



HAL
open science

Production d'équivalents d'aérosols de l'atmosphère de Titan par plasma radio-fréquence

Grégoire Alcouffe

► **To cite this version:**

Grégoire Alcouffe. Production d'équivalents d'aérosols de l'atmosphère de Titan par plasma radio-fréquence. Astrophysique [astro-ph]. Université Versailles Saint Quentin en Yvelines, 2010. Français. NNT: . tel-00597792

HAL Id: tel-00597792

<https://theses.hal.science/tel-00597792>

Submitted on 2 Jun 2011

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.



Thèse présentée pour obtenir le titre de Docteur
de l'Université de Versailles-Saint-Quentin en Yvelines

Production d'équivalents d'aérosols de
l'atmosphère de Titan par plasma radio fréquence

par Grégoire Alcouffe

Soutenue le 18 mars 2010
devant un jury composé de :

Pr Pierre Galtier	président
Pr André Plain	rapporteur
Pr Marie Claire Gazeau	rapporteur
Pr Guy Cernogora	directeur
Dr Cyril Szopa	co-directeur
Pr ass. Carlos Pintassilgo	examineur
Pr Laïfa Boufendi	examineur

Remerciements

La conduite de cette thèse aurait sans doute été impossible seul, aussi tiens-je à remercier tous ceux qui y ont participé, de près ou de loin.

En premier lieu, je tiens à remercier l'ensemble de l'équipe PAMPRE :

Mon directeur de thèse, Guy Cernogora, pour sa présence durant ces trois ans, sa compréhension dans les moments difficiles, son soutien pour ma réorientation après thèse, et pour ce qu'il appelait ses « signaux d'alarme »...

Un grand merci également à mon codirecteur de thèse, Cyril Szopa, pour ses conseils et son investissement dans la rédaction du manuscrit.

A Edith Hadamcik, avec qui travailler a toujours été un plaisir, pour sa franchise et son aide au quotidien. Merci à Nathalie Carrasco, pour sa bonne humeur communicative, son soutien et ses encouragements, à Jean Jacques Correia qui a toujours su me consacrer du temps, et enfin bien sûr à Ella Sciamma O'Brien, sans qui mon moral aurait été abyssal à certains moments... A tous, merci.

Un remerciement tout particulier à Anny Chantal Levasseur Regourd, pour toutes ses remarques et critiques constructives sur l'ensemble de la thèse, et à Jérémie Lasue pour son aide au moment des simulations numériques.

La plupart des travaux ont été effectués en collaboration avec d'autres équipes de recherche : un grand merci à l'équipe du GREMI, Laïfa Boufendi, pour sa sympathie, ses conseils, et sa grande expérience, Maxime Mikikian, Marjorie Cavarroc, Johannes Berndt, et Gaëtan, à qui je souhaite bon courage pour la suite...

Merci à nos collègues du Portugal également, Carlos, Luis et Luis pour leurs excellents accueils lors de mes missions au Portugal et pour les séances de travail ensemble qui resteront un souvenir ineffaçable.

Cette thèse étant expérimentale, une grande partie du travail est manuelle, aussi je remercie tous les membres du LATMOS qui ont mis avec moi les mains dans le cambouis, qui m'ont prêté du matériel et pris le temps de répondre à mes questions de néophyte :

Maurice Maillard, Patrick Poinignon (je te dois toujours une bouteille de champagne), Cyril Pennanech, Bernard Mege, Thomas Foujols, Patrick Lesueur, Sadok Abbaki, Matthieu Salanave, Pascal Zapff, Eric d'Almeida, Jean Pierre Dubois, Jean Luc Maria. Sans eux, jamais la (longue) liste de problèmes rencontrés lors des montages électroniques n'aurait été résolue. Pour la partie optique, le montage a pu voir le jour grâce, notamment, à Jacques Porteneuve, Manuel Pinharanda, Jean François Mariscal, Nicolas Rouanet. Merci également à Jean Christophe Samaké, pour la réalisation de pièces mécaniques et à Christian Malique, pour sa connaissance du labo et des stocks de pièces détachées à l'abandon... Un grand merci aussi à Vincent Guerrini, pour la réalisation de la lampe à Néon, et pour les moments passés en sa compagnie. Merci également aux informaticiens du labo, Olivier Thauvin et Yann Delcambre.

Merci également aux enseignants et techniciens de l'UVSQ, en particulier Claude Chapuis, qui m'a aidé à choisir ma voie pour la suite, et bien sûr Jean Philippe Loisel, Frédéric Mourgues et Olivier Poitoux que j'ai embêtés plus d'une fois avec une certaine bouteille de néon et une alim haute tension...

Je tiens également à remercier chaleureusement les thésards et ingénieurs du LATMOS avec qui j'ai passé des moments mémorables, et qui pour certains sont devenus des amis proches:

La clique du Curien bien sur, c'est-à-dire Nadège, Laurent (mon tout p'tit âmi !), Tof, Kristell, Emilie, Anni, Séverine, Jean-Paul, Eric, Maud, Sulaf, Stéphane, Denis, ainsi que les stagiaires que j'ai côtoyés, Xavier, Jérôme, Sébastien. Merci aux Hooligans Metz1 (Johannes, Jean Luc, Mydragoon, Dédess) que je me sens honteux de ne pas encore avoir vu sur scène... Sans oublier Cyrine, pour son sourire et sa bonne humeur, Cécile, Manu, et Germain et Abdenour, pour des matchs de ping pong d'anthologie...

Je ne remercierai jamais assez mes amis, qui ont supporté mes états d'âme, partagé mes joies pendant un peu plus de trois ans, et qui ont toujours été là : Steven, Maxi (20 ans !!!), Clément, Yoy, Véro, Manu, Mildred, Laurent, Jean, Arnaud, Greg, Vincent, Pépette, Alex, David, Mel, Dafi, Moko. Je pense aussi aux Carlitiens, Jo, Céline, et Tchoutch, ainsi qu'aux « potes de cordée », Caro, Jérem, François, Thom, Elo, Yannick, Guillaume, Anne.

Enfin, je remercie mes parents, pour leur présence, ma sœur Aurélie pour son soutien, et mon frère Martin pour m'avoir aidé à comprendre ce qui est vraiment important. Merci à Nini, Pépé, à mes oncles, tantes (Cathy & Cathy, Sam, Philippe...), et enfin, une pensée pour Pierrot, qui aurait été fier de voir son petit fils docteur...

Table des matières

Introduction.....	9
Chapitre 1 TITAN.....	11
1-1. Présentation générale.....	12
1-2. Résultats d'observation.....	13
1-2-1 Observations depuis la Terre.....	13
1-2-1-a. Composition de l'atmosphère.....	13
1-2-1-b. Observation de la surface.....	14
1-2-1-c. Structure de l'atmosphère.....	15
1-2-2 Sondes spatiales.....	15
1-2-3 La sonde Cassini.....	18
1-2-4 Le module Huygens.....	20
1-2-4-a. ACP-GCMS.....	20
1-2-4-b. DISR.....	25
1-2-4-c. HASI.....	30
1-3. Conclusion.....	33
Chapitre 2 LES THOLINS DE TITAN.....	35
2-1. Production par photochimie.....	36
2-1-1. Expérience de Bar Nun et al. (1988).....	38
2-1-2. Expérience de Clarke et Ferris (1997).....	38
2-1-3. Expérience de Scattergood et al. (1992).....	40
2-1-4. Expérience de Tran et al. (2003).....	41
2-1-5. Expérience de Clarke et al. (2000).....	42
2-1-6. Expérience de Tran et al. (2000).....	42
2-2. Production par plasma.....	43
2-2-1. Expérience de Khare et Sagan (1982 – 1984).....	44
2-2-2. Expérience de Scattergood et al. (1987).....	48
2-2-3. Expérience de Mac Donald et al. (1993).....	48

2-2-4. Expérience de De Vanssay et al. (1999).....	49
2-2-5. Expérience de Coll et al. (1995).....	50
2-2-6. Expérience de Mac Kay et al. (1996).....	51
2-2-7. Expérience de Coll et al. (1999).....	54
2-2-8. Expérience de Imanaka et al. (2004).....	57
2-2-9. Expérience de Ehrenfreud et al. (1995).....	60
2-2-10. Expérience de Nascimento et al. (1998).....	60
2-2-11. Expérience de Sarker et al. (2003).....	61
2-2-12. Expérience de Ruiz- Bermejo et al. (2008).....	62
2-3. Conclusion.....	63
Chapitre 3 DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	67
3-1. Expérience PAMPRE.....	67
3-1-1. Enceinte.....	68
3-1-2. Pompage et injection des gaz.....	69
3-1-3. Décharge RF.....	70
3-2. Diagnostics in-situ.....	71
3-2-1. Densité électronique et ionique.....	71
3-2-2. Spectroscopie optique d'émission.....	73
3-2-3. Spectrométrie de masse.....	73
3-2-4. Diffusion de la lumière.....	73
3-3. Diagnostics ex-situ.....	76
3-3-1. SEM – FEG.....	76
3-3-2. PROGRA ²	76
Chapitre 4 ETUDE DU PLASMA RF.....	77
4-1. Densité électronique et ionique.....	78
4-2. Spectroscopie optique d'émission.....	79
4-2-1. Température de gaz neutre.....	80
4-2-2. Intensités des bandes de N ₂ et des raies d'Ar.....	82
4-3. Modélisations du plasma et discussion.....	86

4-4. Etude du plasma en mode pulsé.....	89
4-5. Conclusion.....	94
Chapitre 5 ETUDE DE LA MORPHOLOGIE ET DE LA CROISSANCE DES THOLINS.....	95
5-1. Protocole expérimental.....	96
5-2. Etude de l'influence du débit de gaz sur la taille.....	96
5-3. Etude de l'influence de la proportion de CH ₄ sur la taille.....	100
5-4. Etude de l'influence de la durée du plasma sur la taille.....	101
Chapitre 6 MESURES DE DIFFUSION DE LA LUMIERE IN SITU.....	105
6-1. Protocole expérimental.....	106
6-2. Spectrométrie de masse de la phase gazeuse.....	107
6-3. Mesure in-situ de diffusion.....	111
6-3-1. Résultats dans l'azote pur.....	111
6-3-2. Résultats dans un mélange N ₂ -CH ₄	112
6-3-2-a. 2% CH ₄	114
6-3-2-b. 4% CH ₄	115
6-3-2-c. 6% CH ₄	116
6-3-2-d. 8% CH ₄	117
6-4. Simulations de diffusion de Mie.....	119
6-4-1. Influence des paramètres d'entrée.....	119
6-4-2. Interprétation des résultats sur PAMPRE.....	122
6-4-2-a. Hypothèses et utilisation du code.....	122
6-4-2-b. 8% CH ₄	124
6-4-2-c. 6% CH ₄	126
6-4-2-d. 4% CH ₄	128
6-4-2-e. 2% CH ₄	129
6-4-3. Vitesses de croissance des tholins.....	131
6-5. Distribution en taille des tholins.....	132

6-6. Discussion.....	134
6-7. Mesures de transmission.....	136
6-8. Mesures ex-situ de diffusion.....	138
6-9. Conclusion et perspectives.....	140
Conclusion.....	143
Références.....	147
Annexe A : Détermination des profils de champ dans la cavité résonante.....	155
Annexe B : Sondes électrostatiques.....	163
Annexe C : Instrumentation pour les mesures de diffusion.....	165
Annexe D : Modélisations du plasma.....	169
Annexe E : Cinétique de N ₂ , processus de peuplement de N ₂ (C).....	181
Annexe F : Polarisation et diffusion de la lumière, diffusion de Mie.....	185
Annexe G : Modèle de Mie.....	197
Annexe H : Hadamcik et al. 2009.....	201
Annexe I : Alcouffe et al. 2010.....	213
Résumé et abstract.....	225

INTRODUCTION

Titan, le principal satellite de Saturne, possède une atmosphère dense composée majoritairement de diazote et de méthane. Cette atmosphère est le siège d'une chimie complexe, amorcée par les photons solaires et les électrons de la magnétosphère de Saturne, et aboutissant à la formation de particules solides appelées tholins. L'étude de cette chimie, faisant intervenir des précurseurs tels que HCN, permettra sans doute de progresser dans la compréhension de la chimie prébiotique. Titan est donc un objet d'intérêt pour la communauté des chercheurs en exobiologie et en planétologie. Titan a été observée à la fois depuis la Terre et par des sondes spatiales. La dernière en date, la sonde Cassini-Huygens, a fourni un grand nombre de données étudiées par de nombreuses équipes au niveau international.

Afin de bien comprendre toute la complexité de la physico-chimie de l'atmosphère de Titan, les observations et les modélisations ne suffisent pas et il faut aussi développer des simulations en laboratoire. C'est l'objectif des travaux présentés dans cette thèse.

Le premier chapitre est consacré à la présentation des connaissances acquises sur Titan par l'observation à distance et les mesures in-situ.

Le retour d'échantillons n'étant pas possible actuellement, de nombreuses études ont porté sur la production en laboratoire d'analogues des aérosols de Titan. Le chapitre 2 porte sur la description des principales simulations effectuées jusqu'à présent.

Il s'est avéré que parmi les techniques employées, une des plus efficaces en terme de production est l'utilisation de décharges électriques dans un mélange gazeux. Les électrons de ces décharges dissocient l'azote et le méthane, permettant de produire efficacement des équivalents de tholins. Nous avons développé au LATMOS une nouvelle technique de production : le plasma radio-fréquence (RF) à couplage capacitif. Ce dispositif, nommé PAMPRE, est décrit dans le chapitre 3.

Les résultats présentés dans cette thèse portent sur l'étude du plasma et des propriétés physiques des tholins formés. Ainsi, dans le chapitre 4, nous étudions le plasma RF, ainsi que l'influence de la formation des tholins sur ce plasma. L'étude porte en premier lieu sur la densité et l'évolution de l'énergie des électrons à l'origine de la chimie. L'influence des paramètres expérimentaux sur la taille des tholins est ensuite étudiée. En étudiant ainsi la corrélation entre les conditions de production et les caractéristiques des tholins, une vue plus fondamentale sur leur processus de formation peut être obtenue en comparaison avec les expériences décrites dans le chapitre 2.

Le chapitre 5 est consacré à l'étude de la taille des tholins par microscopie électronique. Nous avons mis en évidence l'influence des différents paramètres du plasma: le débit total de gaz, la proportion de méthane, et la durée du plasma en mode pulsé. Nous avons ainsi étudié la croissance de ces particules.

Enfin, le chapitre 6 présente l'étude in-situ de la croissance des poudres, par la mesure de la polarisation de la lumière diffusée d'un laser. Cette mesure de diffusion de la lumière a été conçue dans le cadre de cette thèse. L'interprétation des mesures de diffusion a été effectuée en utilisant un code numérique de diffusion de Mie, développé au LATMOS. Nous avons ainsi pu mesurer la vitesse de croissance des particules.

Ces travaux ont été effectués en collaboration avec plusieurs laboratoires français et portugais:

- le GREMI, à Orléans, spécialisé dans l'étude de plasmas poudreux non organiques. Leur maîtrise de certains diagnostics, comme les mesures de densité électronique ou de paramètres électriques du plasma, ainsi que leurs connaissances sur la croissance des poussières dans les plasmas ont permis une interprétation complète des résultats obtenus pendant cette thèse. Le GREMI, en particulier l'équipe de Laïfa Boufendi, a notamment prêté du matériel, et plusieurs campagnes de mesures ont été effectuées avec eux.
- Les universités de Porto et Braga, ainsi que l'Institut Supérieur Technique de Lisbonne, au Portugal, où ont été mis au point les modèles permettant de simuler la chimie d'un plasma d'azote pur ou d'azote – méthane. Les missions que j'y ai effectuées, dans le cadre d'un programme PICS, ont permis d'étudier la densité et l'énergie des électrons dans le plasma, nécessaires à la compréhension des mesures optiques effectuées au LATMOS.
- Le LISE, à Ivry, où ont été effectuées les observations au microscope électronique.
- Le LISA, à Créteil, où ont été effectuées les premières observations au microscope électronique. C'est également au LISA que les ajustements numériques des spectres d'émission de l'azote ont permis de déduire la température du gaz neutre.

Chapitre I

TITAN

Titan, le principal satellite de Saturne, présente un intérêt tout particulier dans le domaine de la planétologie et de l'exobiologie. Son atmosphère dense, majoritairement composée de diazote (N_2) et de quelques pourcents de méthane (CH_4), est le siège d'une chimie organique extrêmement complexe, résultant de l'interaction avec les photons UV solaires ainsi que les particules chargées de la magnétosphère de Saturne. De plus, la présence de liquide à sa surface en fait un corps similaire à la Terre primitive en termes de propriétés physiques. En conséquence, l'étude de Titan pourrait permettre une meilleure compréhension du climat terrestre, et des processus de chimie prébiotique, et donc des conditions d'apparition de la vie sur Terre.

De nombreuses observations ont été réalisées, depuis la Terre dans un premier temps. Dans les années 1980, les sondes Voyager ont fourni de nombreuses informations sur la structure de l'atmosphère. Cette étude a pu être grandement approfondie récemment grâce à des observations in situ. En effet, lancée en octobre 1997, la sonde américaine Cassini est arrivée en orbite autour de Saturne sept ans plus tard, et a largué dans l'atmosphère de Titan la sonde européenne Huygens en janvier 2005.

Ce chapitre est un bilan des principales observations réalisées sur Titan, depuis la Terre, l'espace et in situ ainsi que leur modélisation.

1-1- Présentation générale

Parmi la soixantaine de satellites en orbite autour de Saturne, 19 ont un diamètre de plus de 10 km. Le plus gros d'entre eux, Titan, est également le second plus gros satellite du Système Solaire (le plus gros étant Ganymède). Il est environ 55 fois plus massif que le deuxième plus gros satellite de Saturne, Rhéa. Les principales caractéristiques astronomiques et physiques de Titan sont résumées dans le tableau I.1. Ses propriétés, en particulier sa taille et sa masse, le rapprochent davantage d'une petite planète tellurique qu'un simple satellite : son rayon est intermédiaire entre Mercure et Mars, et sa masse est suffisante pour maintenir une atmosphère dense.

Distance moyenne au Soleil	9,5 Unités Astronomiques
Distance moyenne à Saturne	$1,226 \cdot 10^6$ km
Période orbitale	16 jours terrestres
Rayon	2575 km
Masse	2,2 % de la masse terrestre
Densité moyenne	$1,881 \text{ g.cm}^{-3}$
Flux solaire	1,1 % du flux terrestre
Température de surface	94 K
Pression de surface	1,5 atm
Albédo moyen	0,20
Composition de l'atmosphère	N ₂ (95 à 99%) ; CH ₄ (1 à 5%) ; Traces de H ₂ O, CO, Ar

Tableau I.1 : caractéristiques astronomiques et physiques de Titan

Bien que Titan fût découvert en 1655 (par Christian Huygens), son atmosphère n'a été détectée, sous la forme d'un limbe sombre, qu'en 1908. Ses composants majoritaires ne furent identifiés que quelques dizaines d'années plus tard, et il faudra attendre les années 1980 avec les sondes Voyager pour obtenir les premières mesures à haute résolution. Malgré la faible masse par rapport à celle de la Terre, et donc la faible gravité de Titan, cette atmosphère est épaisse, et s'étend jusqu'à 1600 kilomètres de la surface.

La courte période orbitale de Titan lui fait traverser fréquemment la magnétosphère de Saturne. Il en résulte une interaction entre l'atmosphère et les particules chargées de cette

magnétosphère, qui, combinée à l'impact des photons UV solaires, aboutit à une chimie très complexe, encore mal comprise aujourd'hui.

1-2- Résultats d'observations

1-2-1. Observations depuis la Terre

a. Composition de l'atmosphère

Les premières observations de Titan ont été effectuées depuis la Terre. Bien que la présence d'une atmosphère autour de Titan soit connue depuis le début du XX^{ème} siècle, les premières analyses datent de 1944. Par des mesures de spectroscopie dans le domaine infrarouge, G.P. Kuiper y a détecté du méthane. A partir de raisonnements sur la stabilité du CH₄, il a également démontré que l'atmosphère s'était formée après la formation du satellite, et ne résultait donc pas d'une capture (Kuiper 1944). La couleur apparente (orange) était alors interprétée comme une oxydation de la surface, comparable à celle de Mars.

Comme allait le révéler les sondes Voyager à la fin des années 1980, la couleur uniforme de Titan est en réalité due à la présence d'aérosols dans l'atmosphère, l'opacifiant totalement dans le domaine du visible. Toute observation directe de Titan dans le domaine visible, en dehors des mesures de lumière diffusée ; est donc impossible. C'est pourquoi d'autres diagnostics comme la spectroscopie optique, les observations infrarouge et radar ont été employées pour découvrir les détails de la surface de Titan.

Un obstacle majeur à l'observation de Titan est la turbulence due à l'atmosphère terrestre, empêchant les systèmes optiques classiques d'effectuer des observations à leur limite de diffraction. Afin de s'affranchir des effets de l'atmosphère, il est donc nécessaire d'employer des systèmes à optique adaptative, comme le CFHT (Hawaii, système PUEO), le VLT et le télescope ESO de 3,6 m (Chili, système NACO). Une autre alternative est d'observer Titan à partir de l'orbite terrestre, notamment grâce au télescope spatial Hubble (HST).

De telles mesures ont révélé essentiellement des différences d'albédo à la surface de Titan. Les zones claires sont généralement attribuées à une surface réfléchissante, comme une étendue liquide d'hydrocarbures (Lemmon et al. 95, Coustenis et al. 95, Griffith et al. 98 et 2003, Meier et al. 2000, Smith et al.96, Combes et al. 97, Hirtzig et al. 2005).

b. Observation de la surface

A des longueurs d'onde comprises entre 1 et 2,5 μm , l'absorption par le méthane est faible. L'atmosphère peut alors être sondée, et l'observation de la surface de Titan à ces longueurs d'onde est possible, grâce à des télescopes munis d'une optique adaptative.

Une synthèse des résultats obtenus par les instruments PUEO et NACO a permis de cartographier la quasi-totalité de la surface de Titan (Coustenis et al. 2005). La figure I.1 présente l'ensemble de la surface observée à 1,3 μm par l'instrument NACO.

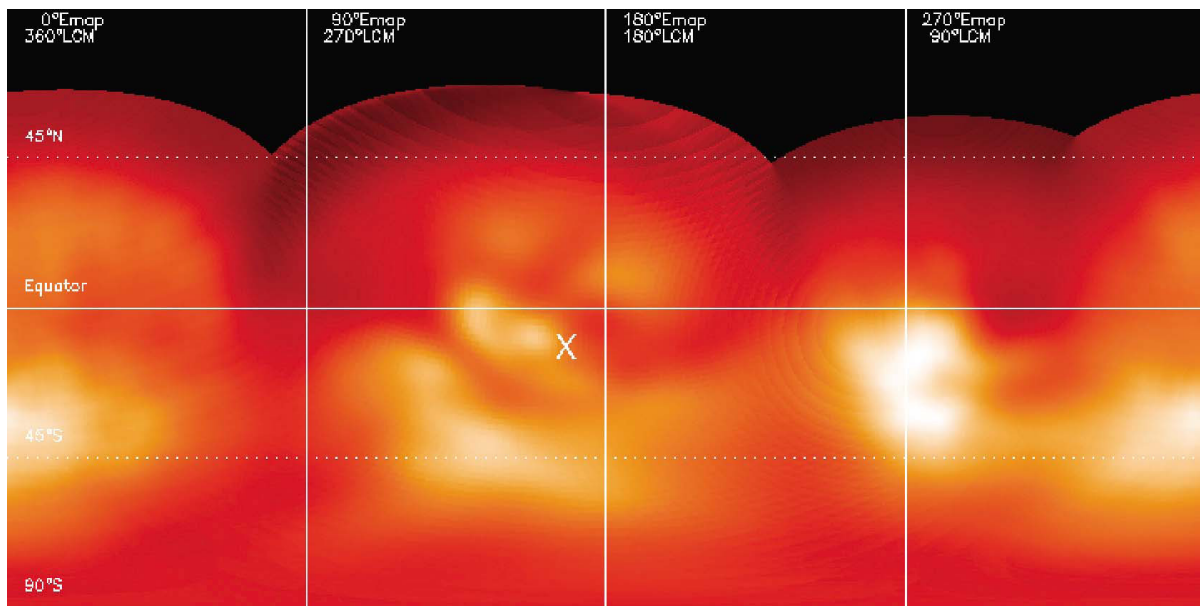


Figure I.1 : Mosaïque des observations de NACO de la surface de Titan à 1,3 μm (Coustenis et al. 2005)

Des zones claires et sombres sont observées. De plus, chaque zone reste brillante ou sombre quelle que soit la longueur d'onde d'observation dans le domaine d'étude. Cette indépendance est explicable soit par des reliefs de la surface, soit par sa nature chimique. L'orbiteur Cassini n'ayant pas détecté de relief suffisant pour expliquer ces contrastes, la composition chimique du sol est privilégiée. Des études spectroscopiques ont montré que les composés pouvant être présents à la surface étaient des hydrocarbures solides et liquides, de la glace d'eau, ou des aérosols (Coustenis et al. 1995, Griffith et al. 2003). Compte tenu des conditions de température et de pression à la surface de Titan, il est probable que les zones brillantes correspondent à des étendues solides d'hydrocarbures (essentiellement C_2H_6) et de poussières. Les zones sombres, quant à elles, sont interprétées comme des étendues d'hydrocarbures liquides et de glace d'eau (Coustenis et al. 2005).

c. Structure de l'atmosphère

En parallèle, les observations d'occultations stellaires ont permis d'étudier la structure de l'atmosphère de Titan. Lors d'une occultation, une étoile disparaît derrière le satellite. Avant sa disparition totale, l'effet de l'atmosphère est visible, comme une atténuation progressive de l'éclat.

Titan a occulté respectivement les étoiles 28 Sgr et GSC5254-00997 en 1999 et 2001 (Sicardy et al. 1999, Tracadas et al. 2001). Les deux séries de mesures infrarouge effectuées sont en accord, et permettent de conclure que dans la zone isotherme de l'atmosphère de Titan (entre 300 et 500 km d'altitude), l'échelle de hauteur est de l'ordre de 50 km. De plus, deux couches d'inversion ont été détectées, à des altitudes de 425 et 450 km environ.

D'autres occultations avaient également été observées par les sondes Voyager.

Si les observations depuis la Terre permettent de suivre l'évolution de Titan dans le temps, elles restent cependant assez limitées, et ne permettent pas d'obtenir une résolution fine. L'envoi de sondes spatiales est donc nécessaire pour des observations plus fines de Titan.

1-2-2. Sondes spatiales

Dans les années 1980, les sondes Voyager 1 et 2 ainsi que Pioneer 11 ont approché Titan, et ont permis d'effectuer des observations plus fines.

La sonde Voyager 1, lors de son survol en novembre 1980, a principalement observé l'atmosphère de Titan dans le domaine infrarouge grâce à l'instrument IRIS. Les analyses de données ont permis de déterminer la composition de l'atmosphère. Par spectroscopie d'absorption entre 200 et 1400 cm^{-1} , différents composants ont pu être identifiés. De cette étude, il ressort que les composants majoritaires sont, outre N_2 et CH_4 , les molécules C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et HCN (Hanel et al., Samuelson et al., Maguire et al. 1981). Sous forme de traces, C_4H_2 et C_2N_2 ont également été détectés (Kunde et al. 1981). Suivant la latitude d'observation, l'abondance de ces composants varie, parfois d'un ordre de grandeur (Cousténis et Bézard, 1995). L'observation de l'atmosphère dans le domaine infrarouge a également permis de déduire des profils verticaux de température et d'abondance de différents composants (Cousténis et al. 1991). Un exemple de profil de température déduit des observations infrarouge du limbe est présenté figure 1.2.

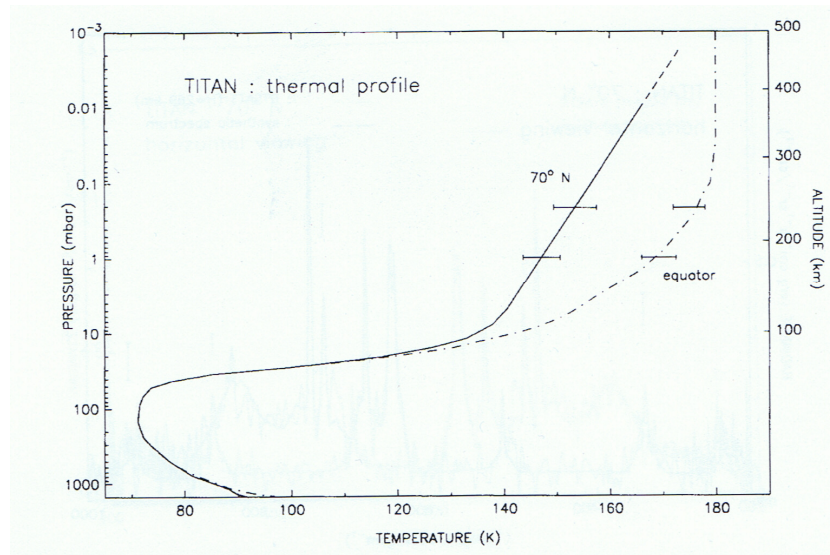


Figure 1.2 : profil thermique de Titan entre 0 et 500 km d'altitude, à l'équateur et à 70°N de latitude (Coustenis et al. 1991).

L'atmosphère de Titan au niveau de l'équateur a également été étudiée par occultation radio (Lindal et al. 1983). Ces résultats ont été ré-analysés quelques années plus tard, et ajustés par un modèle numérique. Des profils de température ont ainsi pu être établis (Lellouch et al. 1989). La figure 1.3 présente les deux profils extrêmes compatibles avec les données. Le refroidissement constaté est attribué aux aérosols, responsables d'un phénomène d'anti-effet de serre.

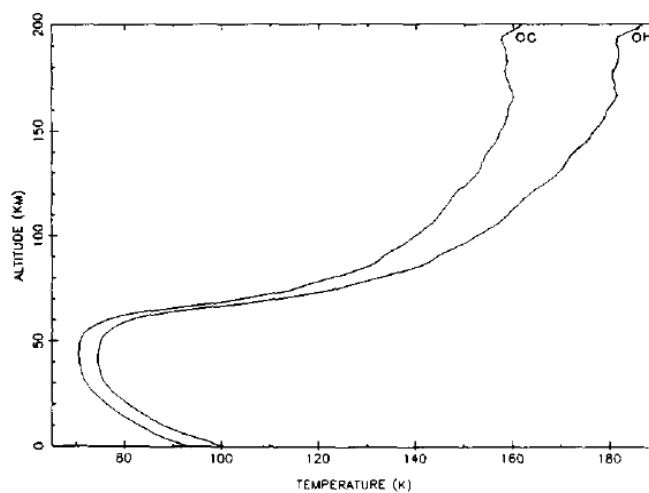


Figure 1.3 : profils de température calculés compatibles avec les mesures à l'équateur de Voyager 1 (Lellouch et al. 1989).

Les survols de Titan par les sondes Voyager 2 et Pioneer 11 en 1981 ont permis d'effectuer des observations polarimétriques du limbe dans le domaine visible, à deux longueurs d'onde (Tomasko et al. 1980). Des mesures d'albédo ont été également effectuées dans l'infrarouge et l'UV (Hanel et al. 1982, Broadfoot et al. 1981).

Les résultats montrent que la polarisation linéaire diffusée à un angle de phase de 90° est très importante, supérieure à 80% aussi bien dans le bleu que dans le rouge). Un tel comportement montre la présence de particules de petite taille, d'un diamètre de l'ordre de 100 nm (Tomasko et al. 1982, West et al. 1983). Au sommet de la brume, les particules auraient un diamètre plus important, de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres (Rages et al. 1983). Afin d'interpréter les mesures, des modèles de diffusion de Mie sont employés. En considérant des particules sphériques isolées, les mesures ne sont pas reproduites. En revanche, une bonne approche est obtenue en considérant des particules irrégulières formant de petits agrégats contenant entre 10 et 20 grains (West 1991). Cependant, l'albédo mesuré dans l'infrarouge est correctement reproduit par des simulations de particules sphériques (Mc Kay 1989).

L'albédo mesuré dans l'UV n'est quant à lui pas reproduit (Lane et al. 1982). En revanche, une bonne corrélation entre les mesures et les calculs est obtenue en considérant des agrégats de type fractal (Cabane et al. 1993, Rannou et al. 1995), composées de particules dont le rayon est inférieur à 200 nm. La figure 1.4 présente le type d'agrégat considéré.

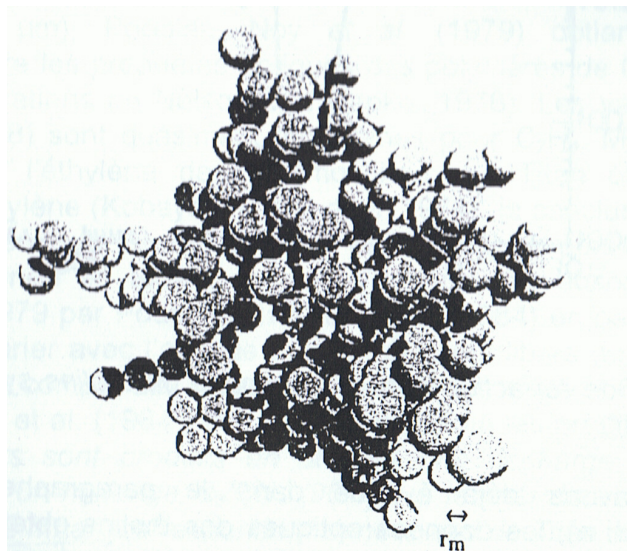


Figure 1.4: agrégat fractal considéré dans les simulations de Cabane et al. (1993) et Rannou et al (1995). Le rayon moyen des particules est désigné par r_m .

Si l'ensemble de ces résultats a permis une première approche, les observations de la sonde Cassini et la descente du module Huygens en 2005 à la surface de Titan ont permis d'obtenir beaucoup plus d'informations sur son atmosphère.

1-2-3. La sonde Cassini

La mission Cassini-Huygens est le fruit d'une collaboration internationale entre l'ESA (Agence Spatiale Européenne) et la NASA (Agence Spatiale Américaine). Lancée en 1997 par le lanceur de la NASA Titan IV, la mission est arrivée au voisinage de Saturne en 2004. Elle est composée de la sonde de la NASA Cassini, en orbite autour de Saturne et de ses satellites, et de la sonde atmosphérique de l'ESA Huygens, larguée à la surface de Titan en janvier 2005.

Outre la détection de nuages de glace aux pôles et de lacs d'hydrocarbure liquide à la surface, la sonde Cassini a permis, notamment grâce aux expériences CIRS et INMS, d'améliorer notre connaissance de la composition de l'atmosphère de Titan.

Initialement conçu pour caractériser la chimie de la haute atmosphère, l'instrument INMS ne permet pas d'effectuer de mesures directement sur les aérosols. En revanche, leur présence peut être mise en évidence, et certaines de leurs propriétés déduites. Le détail de l'instrument est présenté dans Waite et al. (2005).

Les résultats de l'expérience INMS montrent que les processus chimiques dans la haute atmosphère sont plus complexes que ceux prévus. Cette complexité est attribuée aux aérosols en formation : le benzène, et différents PAH (hydrocarbures polycycliques aromatiques), formés à haute altitude à partir des produits de dissociation de N_2 et CH_4 , seraient des précurseurs fondamentaux de la formation des aérosols (Waite et al. 2007). Par des processus d'agrégation, ces hydrocarbures aboutissent à la formation d'ions négatifs lourds, pouvant atteindre un rapport masse sur charge de 8000 Daltons. Or, la charge est directement proportionnelle au rayon de la particule. Par conséquent, en considérant une densité et une charge moyennes de ces ions, un rapport de 8000 Daltons correspondrait à des particules d'une masse de l'ordre de 40000 uma et un rayon de 260 nm. Ces particules sont identifiées comme étant des aérosols.

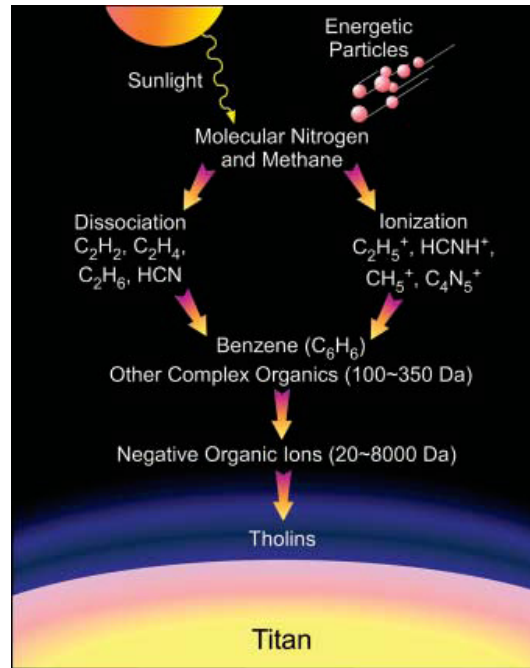


Figure 1.5 : Schéma simplifié de la formation des aérosols dans l'atmosphère de Titan déduit des observations de l'instrument INMS (Waite et al. 2007).

Des processus de formation du benzène ont également été mis en évidence, à une altitude de 900 km (figure 1.5). Une étude détaillée de la chimie de la haute ionosphère est présentée dans Vuitton et al. (2008).

L'instrument CIRS (Composite InfraRed Spectrometer) a été conçu pour mesurer l'émission thermique de Titan, à des longueurs d'onde comprises entre 7 et 1000 μm (Coustenis et al. 2007, Bézard et al. 2009). Comme le montre la figure 1.6, des variations latitudinales de composition en hydrocarbures et nitriles sont détectées, confirmant l'enrichissement aux latitudes élevées observé par Voyager 1 (Coustenis et Bézard 1995).

Il apparaît que lorsque la latitude est plus importante, la proportion en hydrocarbures et en nitriles produits par photochimie croît (Bézard et al. 2009). Cette croissance est plus marquée pour les nitriles (HCN et HC_3N), et est anti-corrélée avec la durée de vie de ces molécules dans la troposphère (Teauby et al. 2009). Ce phénomène est expliqué par des phénomènes de transport dans l'atmosphère (Lebonnois et al. 2009).

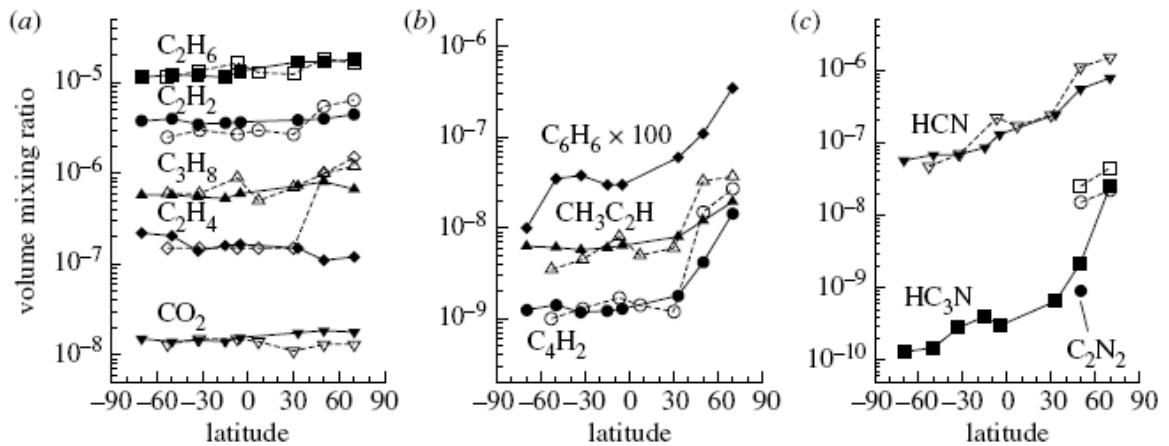


Figure 1.6: Variation de composition de la stratosphère en fonction de la latitude à une altitude de 120 km. Les mesures de Voyager 1 (pointillés) sont confirmés par celles de CIRS (traits pleins, Coustenis et al. 2007)

L'instrument CIRS a permis également de mesurer les rapports isotopiques du carbone C^{13} et C^{12} , confirmant les mesures de l'instrument GCMS sur le méthane (Owen et Niemann 2009, Niemann 2005, voir plus loin).

Une caractérisation plus poussée des aérosols a pu être réalisée grâce au module Huygens, lors de sa descente vers la surface.

1-2-4. Le module Huygens

Le module Huygens comporte des expériences permettant des mesures physico-chimiques lors de la descente dans l'atmosphère et au sol. Parmi elles, ACP-GCMS dédiée à l'analyse chimique des aérosols, DISR, instrument d'imagerie et de spectroscopie, et HASI.

a. ACP-GCMS

L'expérience ACP (Aerosol Collector and Pyrolyser) a été développée au Service d'Aéronomie, sous la responsabilité de G. Israël (Israël et al. 2002). Sa fonction est de prélever dans l'atmosphère des aérosols et de les pyrolyser. Les produits de pyrolyse sont ensuite injectés à un instrument de mesure développé par la NASA : GCMS (Gas chromatograph-Mass Spectrometer), comportant un chromatographe en phase gazeuse couplé

à un spectromètre de masse (voir plus loin). Les deux instruments montés sur le module Huygens sont présentés figure 1.7.

L'échantillonnage des aérosols est assuré par un tube de prélèvement. Son extrémité est scellée jusqu'au début de la descente dans l'atmosphère, et dépasse de 28 mm du bouclier du module pour être située hors de la couche limite (quelques mm d'épaisseur) lors de la descente. Lors du prélèvement, les aérosols sont collectés par un filtre dont la position dans le tube est variable.

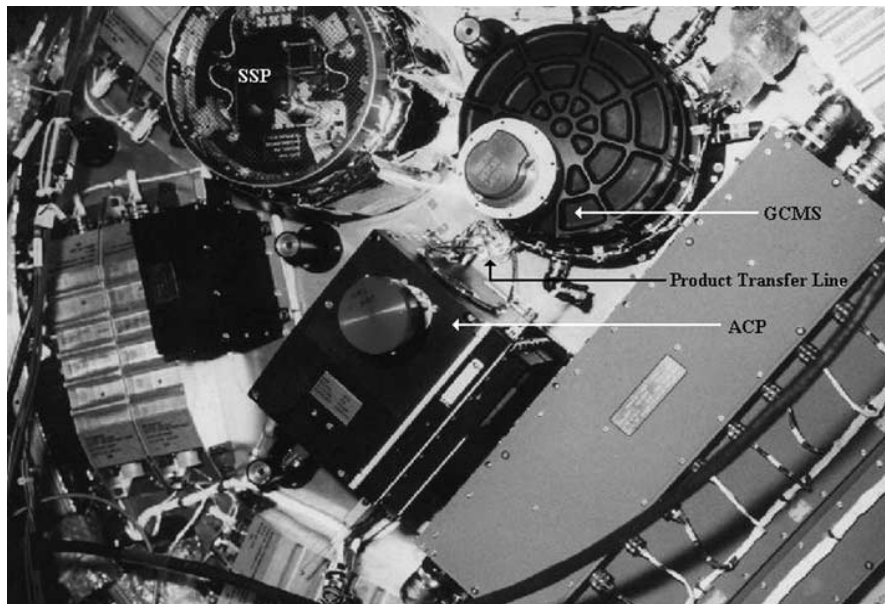


Figure 1.7 : ACP et GCMS montés sur le module Huygens (Israël et al. 2005).

Durant la première partie de la descente, il est situé près de l'extrémité du tube, et les aérosols sont collectés par impaction. Une fois la chute du module ralentie, l'impaction ne suffit plus. Le filtre est alors ramené vers l'intérieur du tube, et l'injection d'aérosols est assurée par un pompage, dont la vitesse dépend de l'altitude. Durant la collecte, le filtre est maintenu à une température voisine de celle de l'atmosphère de Titan. Une fois les aérosols collectés, le filtre pénètre dans un four de pyrolyse d'un volume de 6 cm^3 . Afin d'éviter toute réaction chimique avec les éléments analysés, les parois du four sont recouvertes d'une couche d'or de quelques μm d'épaisseur. La température de chauffe est réglable de 250 à 600 °C. En sortie de four, les produits sont transférés vers l'instrument GCMS. Le gaz vecteur employé est le diazote isotopique $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$, facilement différenciable du N_2 atmosphérique de Titan.

Après analyse, les gaz sont évacués par la face supérieure du boîtier d'ACP, par un tube traversant l'instrument.

Les résultats obtenus par ACP (Israël et al. 2005) montrent que les principaux produits de pyrolyse des aérosols sont l'acide cyanhydrique (HCN) et l'ammoniac (NH_3). La figure 1.8 montre un exemple de spectre de masse d'aérosols après pyrolyse.

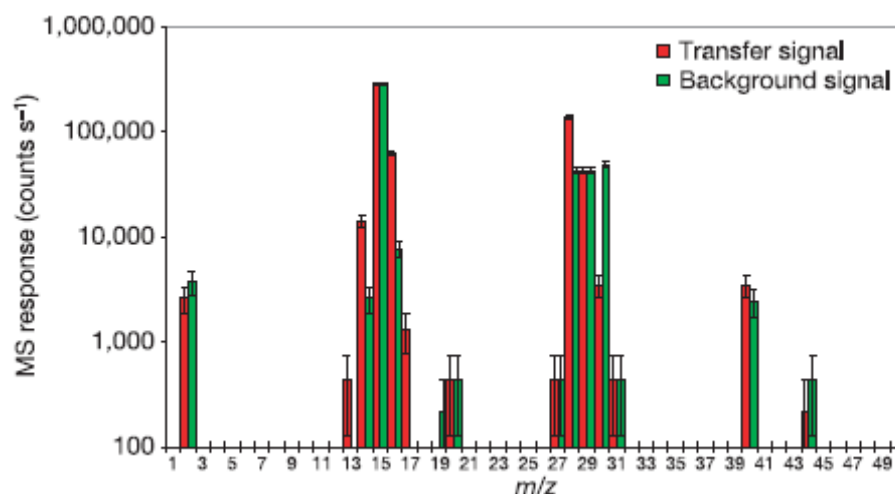


Figure 1.8: Spectre de masse d'un pyrolysats d'aérosols par l'expérience ACP. La signature du rapport m/z de 17 est attribuée à NH_3 , et celle à 27 à HCN (Israël et al. 2005).

Ces produits n'ont été observés que lors des pyrolyses à 600° , ils proviennent donc d'un cœur réfractaire des aérosols (Israël et al. 2005). Outre le fait qu'il écarte l'hypothèse selon laquelle les aérosols sont composés d'hydrocarbures purs, ce résultat donne des informations sur leur formation. Quatre processus sont envisageables : une formation par polymérisation de l'acétylène ou de nitriles, produits de dissociation de N_2 et CH_4 , par formation de molécules poly-aromatiques, ou par copolymérisation.

Une conclusion pourra être apportée à partir d'une étude similaire sur des équivalents d'aérosols produits en laboratoire.

Le schéma de l'instrument GCMS est présenté figure 1.9. En plus d'analyser les produits de pyrolyse de l'instrument ACP, son rôle a été d'analyser la composition de l'atmosphère de Titan lors de sa descente, entre 170 km d'altitude et la surface. Il a également mesuré les rapports isotopiques des principaux constituants.

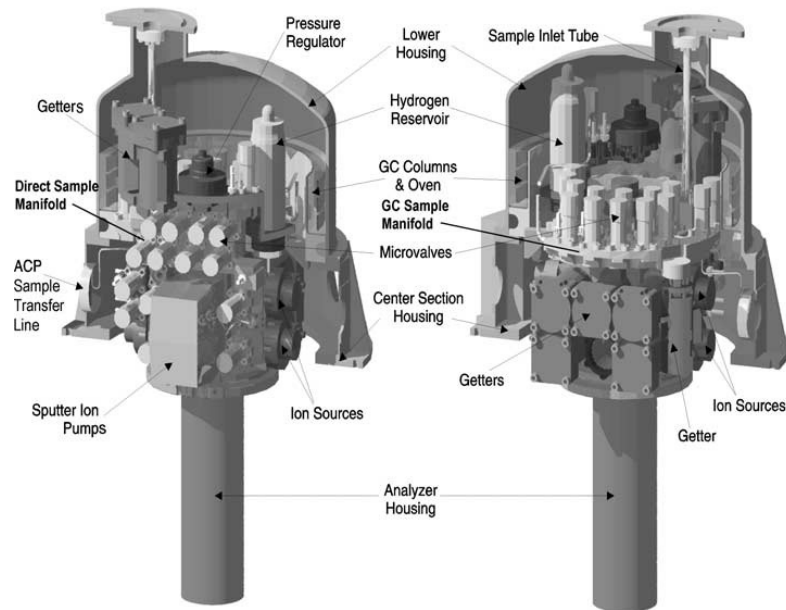


Figure 1.9 : Instrument GCMS (Niemann et al. 2005)

Les principaux constituants de l'atmosphère détectés par GCMS sont le diazote N_2 et le méthane CH_4 , dans des proportions confirmant les mesures des sondes Voyager (voir tableau 1.1.). De plus, le seul gaz rare détecté est l'argon (^{40}Ar) sous forme de traces, quelle que soit l'altitude (figure 1.10). L'absence de Krypton et de Xénon dans l'atmosphère donne des indications sur l'histoire de sa formation. En effet, deux processus peuvent expliquer la formation d'une atmosphère autour d'un planétésimal : l'accrétion d'une partie de la nébuleuse proto-solaire, ou le piégeage suite à une collision avec un autre planétésimal riche en gaz (Niemann et al. 2005). Ces deux hypothèses permettent d'expliquer notamment les différences de composition entre les atmosphères des planètes géantes gazeuses et la Terre. Sur les géantes gazeuses (Saturne, Jupiter), les rapports isotopiques des gaz rares sont voisins de ceux du Soleil. L'atmosphère de ces planètes provient donc de la nébuleuse primordiale, accrétée autour du noyau planétaire. Sur Terre, en revanche, les gaz rares sont sous forme de traces uniquement, indiquant que l'atmosphère est créée par des processus plus complexes, provenant d'une part du dégazage du planétésimal et d'autre part de collisions avec d'autres corps du Système Solaire. La quasi absence de gaz rares lourds dans l'atmosphère de Titan semble privilégier cette seconde hypothèse.

Les mesures de GCMS montrent aussi la présence de CH_4 condensé à la surface, et de benzène (voir figure 1.10).

Des mesures de fraction molaire du CH_4 par rapport à N_2 en fonction de l'altitude ont également été effectuées et sont présentées figure 1.11. Dans la stratosphère, la fraction

moléculaire est constante, autour de $1,41 \cdot 10^{-2}$, confirmant les mesures de CIRS sur l'orbiteur Cassini (Flasar et al. 2005). A partir de 32 km, la fraction de CH_4 augmente puis atteint un plateau à 8 km. Elle atteint une valeur de $4,9 \cdot 10^{-2}$ et reste constante jusqu'à la surface, confirmant le taux d'humidité de presque 50 % mesuré par l'instrument HASI.

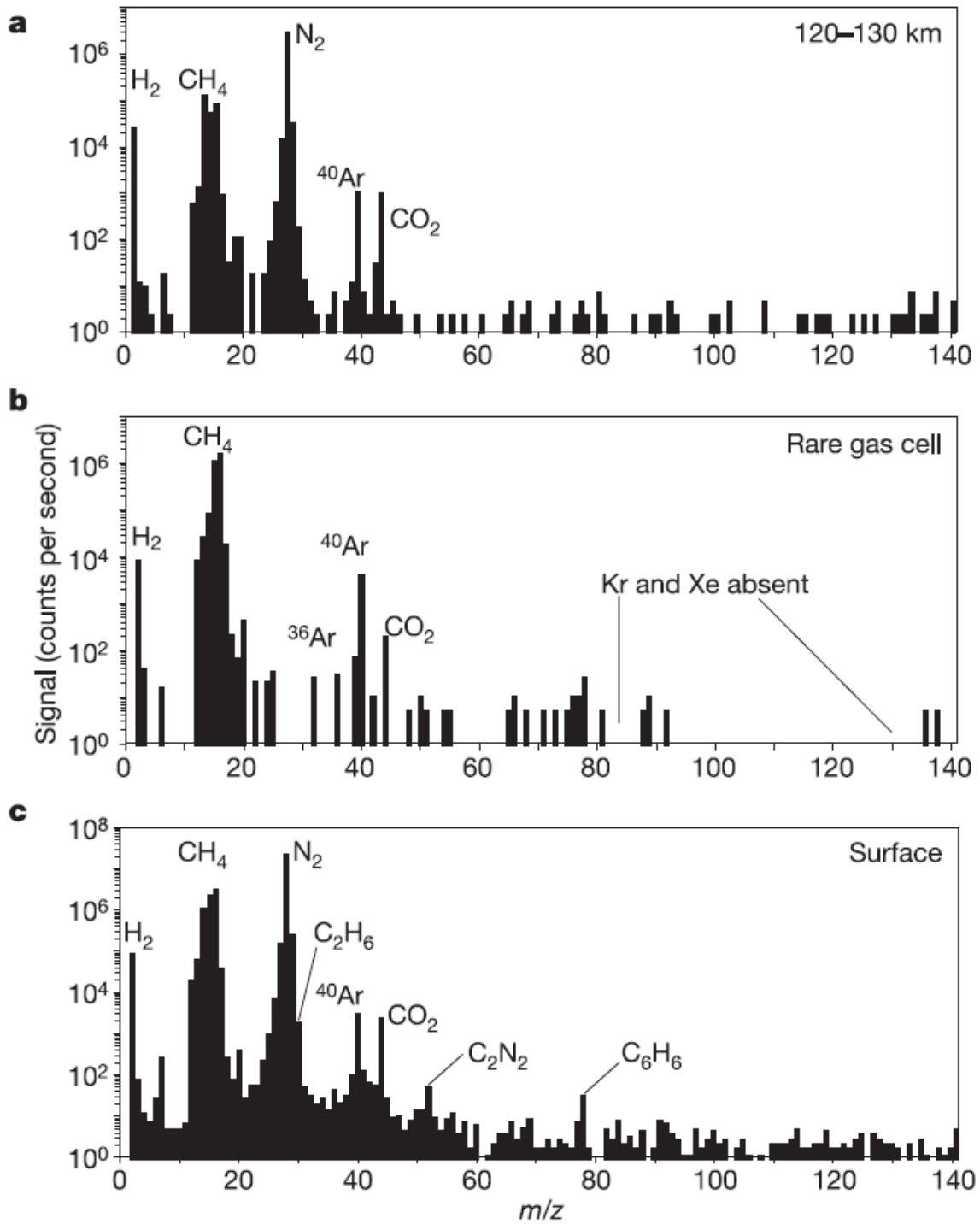


Figure 1.10 : Spectres de masses mesurés par l'instrument GCMS à différentes altitudes : 12° - 130 km (a), dans la cellule de gaz rares (75 – 77 km, b) et au sol (c) (Niemann et al. 2005).

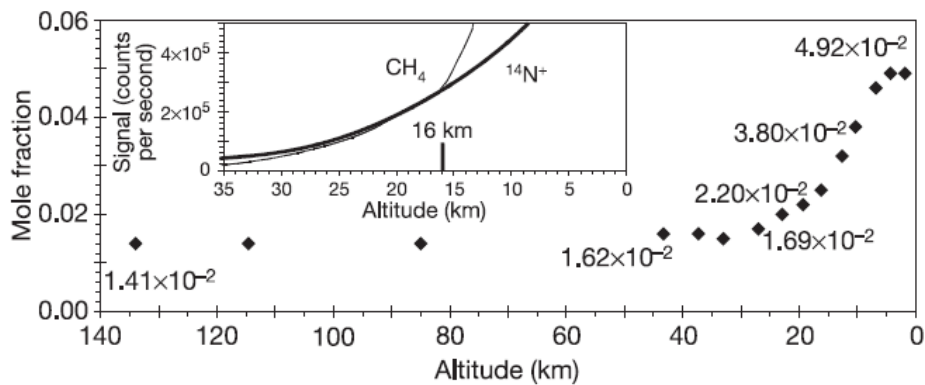


Figure 1.11 : Evolution de la fraction molaire de CH_4 en fonction de l'altitude (Niemann et al. 2005)

b. DISR

L'imagerie de la surface de Titan ainsi que les mesures de spectroscopie dans l'atmosphère ont été réalisées par l'instrument (DISR Descent Imager / Radial Spectrometer) dont le responsable est M.G. Tomasko. Le détail de l'instrument est présenté dans Tomasko et al. (2002). L'instrument DISR comporte quatre spectromètres :

- ULIS (Upward Looking Infrared Spectrometer)
- ULVS (Upward Looking Visible Spectrometer)
- DLIS (Downward Looking Infrared Spectrometer)
- DLVS (Downward Looking Visible Spectrometer)

Les résultats obtenus par l'instrument DISR sont nombreux, et constituent à eux seuls une base de données conséquente sur l'atmosphère et la surface de Titan. Une synthèse de ces conclusions, publiée dans Tomasko et al. 2005, est présentée ici.

En raison de l'opacité de l'atmosphère, seuls les clichés pris en dessous de 50 km d'altitude sont exploitables. La figure 1.12 présente des mosaïques de la surface de Titan à différentes altitudes obtenues par l'instrument DISR lors de sa descente. Elles mettent en évidence des zones claires séparées par des étendues plus sombres (figure 1.12 a). La figure 1.12 b met en évidence des structures dendritiques dans les zones claires. De telles structures, observées sur Terre, suggèrent un écoulement fluide dû à des précipitations plutôt qu'à une source locale. De plus, des analyses stéréo montrent que les zones plus brillantes sont surélevées par rapport aux plaines sombres.

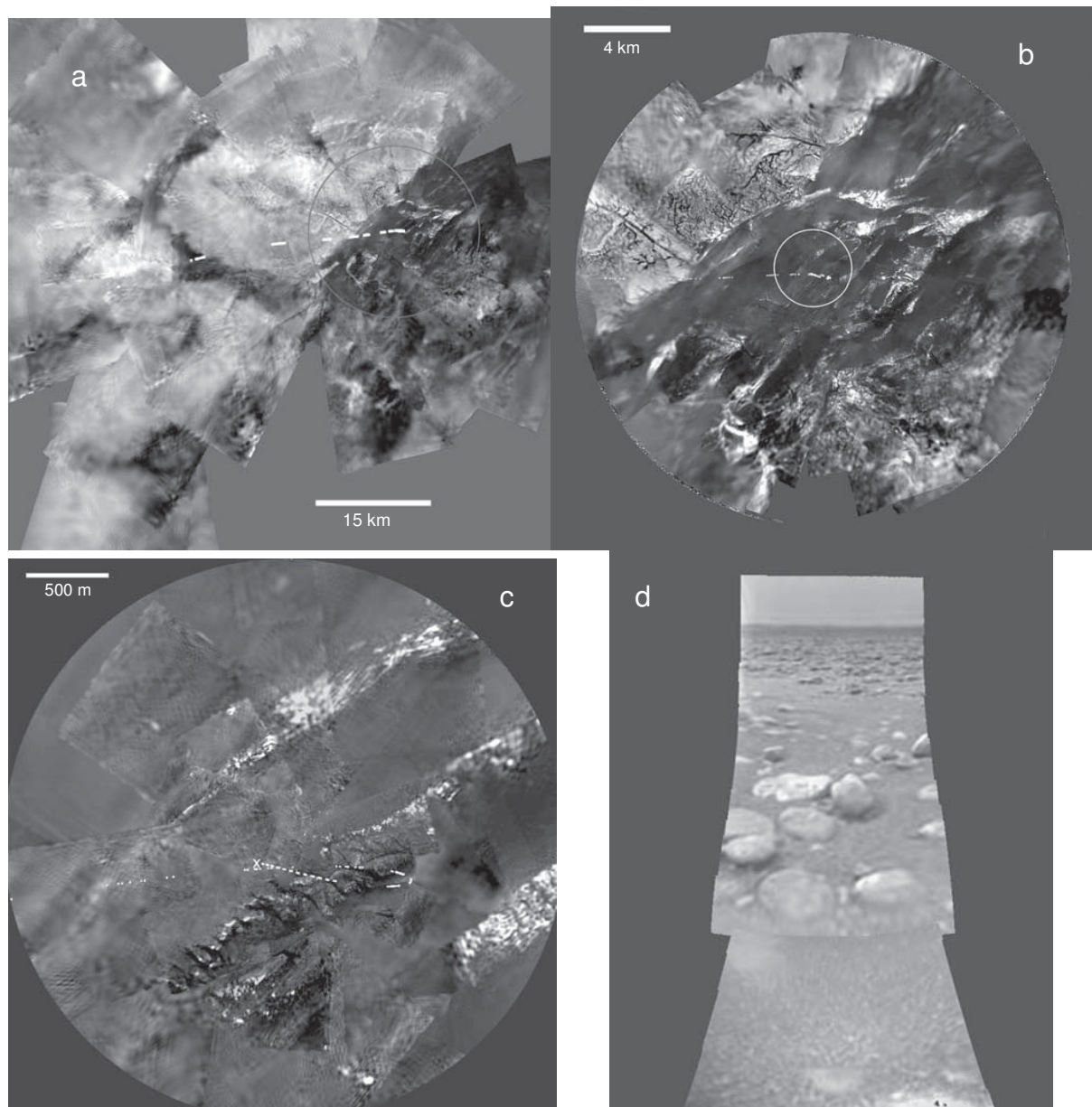


Figure 1.12 : Clichés de la surface de Titan pris par DISR à des altitudes de 34 km (a), 8 km (b), 1.2 km (c) et depuis le sol (d). Le cercle sur la figure a représente le champ du cliché b, et le cercle sur la figure b celui du cliché c (Tomasko et al. 2005).

Les zones sombres sont donc interprétées comme d'anciennes étendues liquides aujourd'hui asséchées, et les zones claires comme des îles, au dessus de la surface. Le module Huygens ayant atterri dans une zone sombre, le cliché pris depuis la surface confirme cette interprétation : les roches visibles sur la figure sont de forme quasi-circulaire, et de tailles homogènes. Les plus petites ont un diamètre de 3 mm environ, et aucune n'a un diamètre supérieur à 15 cm. De plus, elles reposent sur une surface lisse composée de grains fins, rappelant le lit asséché d'un lac ou d'un océan. Toutefois, si les zones sombres sont bien des

lits asséchés, leur étendue est trop importante pour être due uniquement aux réseaux dendritiques observés sur les clichés pris en altitude. L'ancien lac ou océan a donc vraisemblablement été créé par un évènement catastrophique, ou un ancien réseau fluvial plus important.

A 700 m de la surface, une lampe spectrale d'une puissance de 20 W a illuminé la surface de Titan. L'instrument DLIS a alors mesuré des spectres à des longueurs d'onde auxquelles le méthane absorbe la lumière solaire. Entre 700 et 21 m d'altitude, neuf spectres ont été acquis. Les signaux parasites (provenant de la lumière solaire et de la lampe sur l'instrument) ont ensuite été soustraits. La figure 1.13 présente le spectre obtenu à 21 m de la surface. A une telle altitude, les bandes d'absorption de CH_4 ne sont pas saturées. Le spectre représente donc le produit de la réflectivité de surface et de la transmission de CH_4 . Des ajustements numériques sont effectués pour différentes proportions de méthane. Le meilleur ajustement avec les données de DLIS est obtenu en considérant une fraction molaire de 5%. A une température de 93,8 K et une pression de 1467,6 mbar (Fulchignoni et al. 2005), ce rapport de mélange correspond à un taux d'humidité de CH_4 voisin de 50%. Ce taux d'humidité laisse supposer des nappes de brouillard de méthane à la surface de Titan. De plus, ce résultat montre que l'abondance de CH_4 est beaucoup plus élevée à la surface que dans la stratosphère ($\sim 1.5\%$), ce qui confirme les mesures de GCMS (voir figure 1.11), et indique clairement qu'il se condense dans la troposphère.

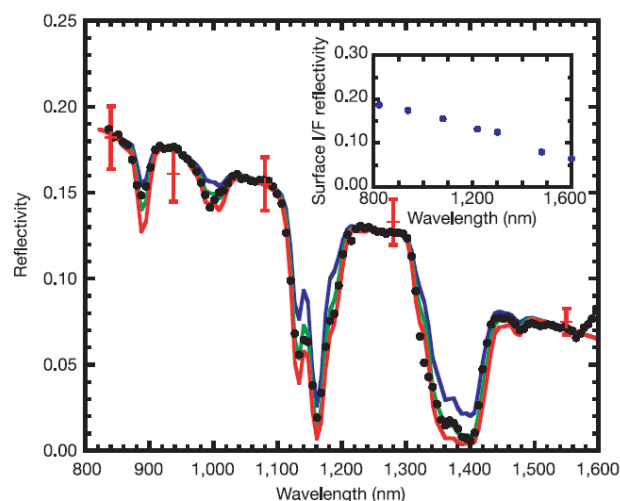


Figure 1.13 : Spectre DLIS de la surface à 20 m d'altitude (points). Les ajustements numériques sont obtenus en considérant des concentrations en CH_4 de 3% (bleu), 5% (vert) et 7% (rouge) (Tomasko et al. 2005).

Les aérosols des brumes de Titan diffusent la lumière solaire, et induisent une polarisation linéaire élevée. Des études préliminaires avaient conclu que ces aérosols étaient constitués d'agrégats fractals de monomères (Cabane et al. 1993). La taille de ces monomères influe directement sur le degré de polarisation, tandis que des paramètres tels que l'opacité ou la rétro diffusion dépendent de la taille totale des agrégats, et du nombre de monomères les composant. Durant la descente du module Huygens, DISR a mesuré le degré de polarisation linéaire de la lumière solaire diffusée à 492 et 934 nm. Les courbes de phase obtenues montrent que la polarisation croît jusqu'à un maximum à un angle de phase de 90° puis décroissent. Les courbes de phase successives montrent que la polarisation décroît lorsque l'opacité de l'atmosphère augmente. Un ajustement de ces mesures avec les valeurs d'un code numérique simulant la diffusion par des agrégats fractals indique que les monomères ont un rayon de l'ordre de 0,05 µm.

La taille totale des agrégats, ainsi que le nombre de grains les composant, peuvent être évalués à partir de mesures d'opacité de l'atmosphère. Des études précédant la descente de Huygens montraient que l'opacité était faible en dessous d'une altitude comprise entre 50 et 70 km. Cet éclaircissement serait dû à la condensation de gaz produits à haute altitude, diffusés vers les couches basses et froides de la stratosphère (Toon et al. 1992). Pour ces basses altitudes, la figure 1.14 montre que l'intensité mesurée par DLVS continue de décroître d'une altitude de 30 km jusqu'à la surface. Aucun éclaircissement n'est donc décelé, et la brume est opaque quelle que soit l'altitude. Les mesures de ULVS (vers les hautes altitudes) dans une direction opposée au Soleil montrent que l'intensité augmente lorsque l'altitude décroît (figure 1.14 b) de 140 à 50 km. En dessous de 50 km, les comportements diffèrent selon la longueur d'onde. Les intensités mesurées à des longueurs d'onde supérieures à 700 nm continuent de croître, tandis que les mesures à courtes longueurs d'onde montrent une décroissance (figure 1.14 .c).

Des simulations numériques, considérant un rayon de monomères de 0,05 µm, permettent de contraindre le profil vertical de l'opacité à partir des résultats des figures 1.14 b et c. Les paramètres pris en compte sont le nombre N de monomères dans chaque agrégat (256 ou 512) et la densité, dépendante de l'altitude. L'algorithme employé est basé sur l'approximation des dipôles discrets et la méthode T-matrix. Les composantes réelles et imaginaires des indices de réfraction complexes sont celles mesurées sur des équivalents d'aérosols produits en laboratoire (Khare et al. 1984). Le rayon total des agrégats, R_T , est donné par la relation $R_T = r\sqrt{(N^{0.925})}$, où r est le rayon des monomères. Les meilleurs ajustements entre

simulations et mesures sont obtenus pour des rayons d'agrégats de $0,65 \mu\text{m}$ et $0,9 \mu\text{m}$, en considérant respectivement des agrégats de 256 et 512 monomères. Les ajustements obtenus en fonction de l'altitude à des longueurs d'onde de 531 nm (bleu) et 829 nm (rouge) sont présentés figure 1.15 a et b. Les modélisations reproduisent fidèlement les variations mesurées.

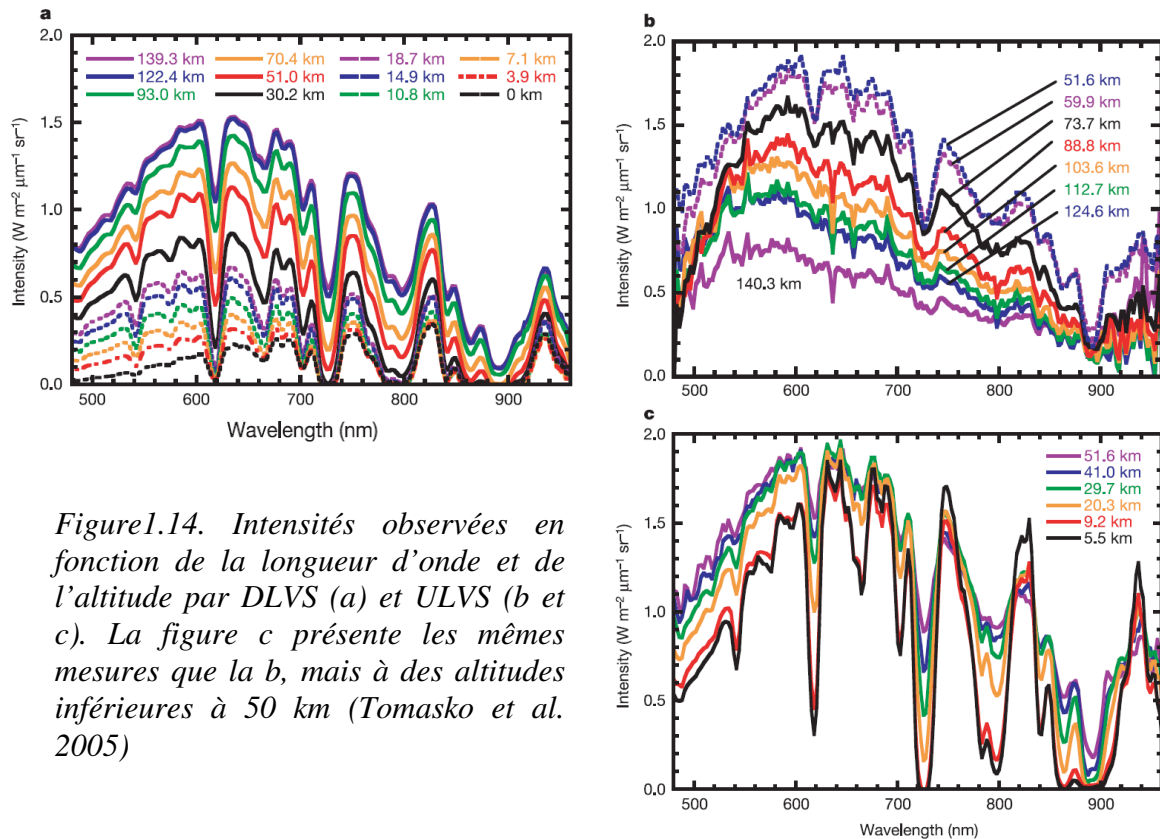


Figure 1.14. Intensités observées en fonction de la longueur d'onde et de l'altitude par DLVS (a) et ULVS (b et c). La figure c présente les mêmes mesures que la b, mais à des altitudes inférieures à 50 km (Tomasko et al. 2005)

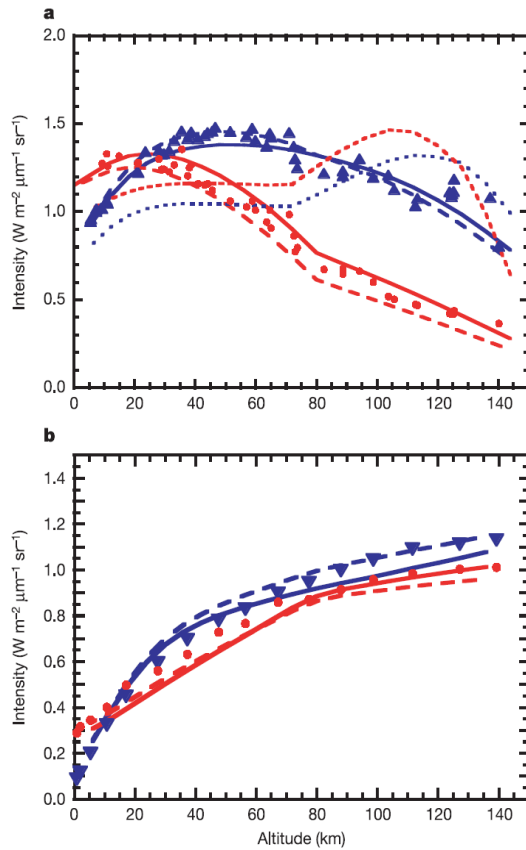
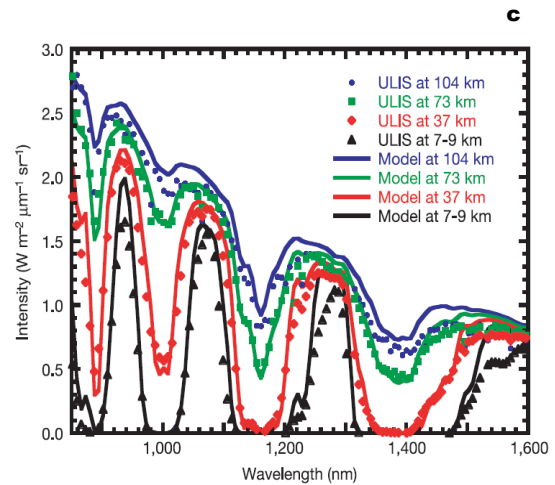


Figure 1.15 : Superpositions des simulations et des mesures de ULVS (a), DLVS (b) et ULIS (c) (Tomasko et al. 2005)



Afin de valider les résultats de simulations numériques obtenus, des calculs sont effectués à d'autres longueurs d'onde : le spectre d'absorption du méthane mesuré par ULIS à différentes altitudes est simulé. Les ajustements sont présentés figure 1.15.c. Là encore, le modèle décrit fidèlement les variations observées : l'absorption à 890, 1000, 1160 et 1380 nm augmente lorsque l'altitude décroît.

c. HASI

L'instrument HASI (Huygens Atmospheric Structure Instrument) a été conçu pour déterminer les propriétés physiques (température, densité,...) et électriques de l'atmosphère de Titan. Les mesures ont été effectuées lors de la descente du module Huygens, d'une altitude de 1400 km jusqu'à la surface (Fulchignoni et al. 2005). L'instrument est présenté en détail dans Fulchignoni et al. (2002).

Les mesures in situ de l'instrument HASI montrent que l'atmosphère de Titan, détectée à partir de 1500 km d'altitude environ, est très stratifiée. Dans un premier temps, à haute altitude (jusqu'à 160 km), la densité de l'atmosphère a été mesurée. Connaissant le rayon et la masse de Titan ainsi que la gravité à sa surface, ces mesures ont permis de déduire un profil de pression en fonction de l'altitude, dans l'hypothèse d'un équilibre hydrostatique. En

dessous de 160 km d'altitude, une fois les parachutes déployés et le bouclier de protection thermique de Huygens expulsé, les capteurs de température et de pression ont été en contact avec l'atmosphère, permettant une mesure directe. L'altitude est alors déduite de ces mesures dans l'hypothèse d'un équilibre hydrostatique à partir de l'équation d'état d'un gaz réel. La masse moléculaire moyenne utilisée est celle mesurée par l'instrument GCMS. Un profil de température a été déduit, et est présenté figure 1.16.

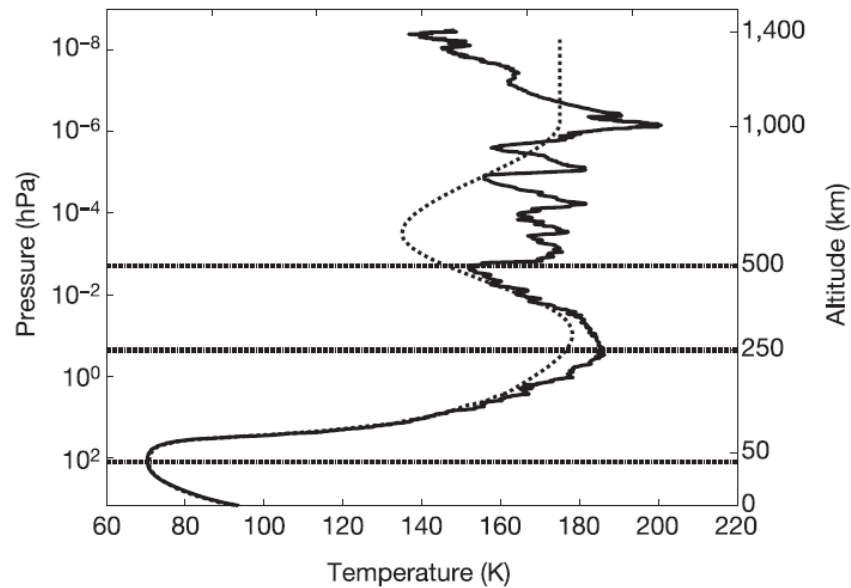


Figure 1.16 : profil de température mesuré par HASI en fonction de la pression et de l'altitude (traits pleins) comparé aux simulations numériques (Yelle et al. 1997) faites à partir des données de Voyager (pointillés). La pression et la température sont déduites des profils de densité au dessus de 160 km, et directement mesurées en dessous de 160 km (Fulchignoni et al. 2005).

Il est à noter que le lien entre les deux types mesures (déduites de la densité et directement mesurées) est imperceptible, validant la déduction de la température et de la pression au dessus de 160 km. La figure 1.16 montre que l'atmosphère est stratifiée. On distingue nettement une troposphère (0 – 44 km), une stratosphère (44 – 250 km) et une mésosphère (250 – 490 km). Au-delà de 490 km d'altitude, la thermosphère est caractérisée par des variations importantes de la température, probablement dues à des phénomènes dynamiques tels que des ondes gravitationnelles (Fulchignoni et al. 2005).

La figure 1.17 superpose le profil de température mesuré par HASI entre 150 km et le profil déduit par Voyager 1 lors de mesures de radio-occultation (Lindal et al. 1983), dans l'hypothèse d'une atmosphère de N₂ pur.

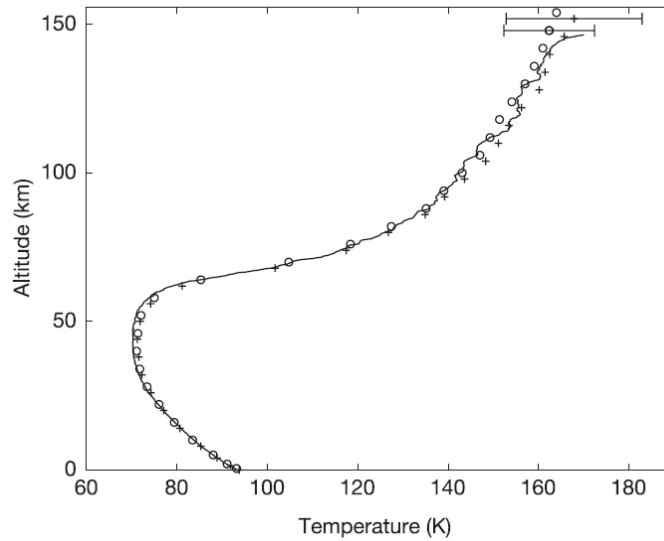


Figure 1.17 : Corrélation entre les profils de température mesurés par HASI (courbe pleine) et déduits des mesures de radio-occultation par Voyager (Fulchignoni et al. 2005)

La corrélation entre les deux profils est excellente, l'accord en température étant obtenu à moins de 2K près. Le minimum de température à la tropopause détecté par Voyager (70.4 K à 44 km) est confirmé par HASI (70.5 K). Dans l'hypothèse d'une atmosphère composée à 98.5 % de N_2 et 1.5 % de CH_4 , une nouvelle déduction à partir des mesures de Voyager permet un accord parfait à 70.5 K (Lellouch et al. 1989).

L'instrument HASI a également effectué des mesures sur les propriétés électriques de l'atmosphère, entre 150 km d'altitude et la surface. La conductivité des électrons est maximale à 60 km, traduisant la présence de charges libres, et donc d'une ionosphère dont la limite inférieure se situerait entre 40 et 140 km d'altitude.

Enfin, avant l'atterrissage du module Huygens, la nature de la surface de Titan était inconnue. L'abondance de méthane détectée dans l'atmosphère laissait supposer sa présence à l'état liquide à la surface, ce qui fut confirmé par observation radar (Campbell et al. 2003). L'impact, 2h27 après le déploiement des parachutes, a montré que la surface d'atterrissage de Huygens était solide, et de consistance proche de celle d'un sable humide. Après impact, l'instrument a continué de fonctionner pendant plus d'une demi-heure, permettant d'effectuer des mesures des propriétés électriques du sol. Ce temps a été également suffisant pour mesurer à la surface de Titan une température de $93,65 \pm 0.25$ K, et une pression de $1,467 \pm 1$ mbar.

1-3. Conclusion

L'ensemble des études effectuées a permis de contraindre la composition de l'atmosphère de Titan avec beaucoup plus de précision que les observations terrestres. L'influence des aérosols est également constatée, par le refroidissement de la stratosphère ou la complexification de la chimie des produits de dissociation de N_2 et CH_4 . Une étude chimique de ces aérosols a montré qu'ils sont composés principalement d'hydrocarbures et de nitriles, que leur taille est de l'ordre de 100 nm de diamètre, et qu'ils seraient agrégés de manière fractale. Cependant, leur processus de formation n'est pas encore bien connu, même si des précurseurs comme HCN ont pu être mis en évidence.

Tout retour d'échantillon étant à ce jour impossible, la compréhension de cette chimie de formation ne peut être complète que grâce à la production en laboratoire d'équivalents d'aérosols.

Chapitre 2

LES THOLINS DE TITAN

Les différentes observations récentes, et en particulier les analyses in situ opérées par la sonde Huygens, ont permis d'améliorer significativement nos connaissances de certaines propriétés physico-chimiques des aérosols de l'atmosphère de Titan, essentiellement leur morphologie et leur composition chimique. Seulement, bon nombre de propriétés d'importance (comme la composition élémentaire) restent inconnues, et les mécanismes de formation et de croissance des aérosols restent obscurs par manque d'informations, notamment par l'absence de suivi temporel. Dans la mesure où aucun retour d'échantillons sur Terre n'est possible dans l'immédiat, l'utilisation d'expériences de laboratoire, dédiées à la production des équivalents d'aérosols de Titan et à l'étude de leurs propriétés et leurs modes de production, est incontournable. En plus d'apporter des informations importantes sur les aérosols de Titan par comparaison des résultats obtenus en laboratoire avec les observations, ces expériences permettent également d'orienter et d'anticiper des observations, comme ce fut déjà le cas pour certains résultats de mesures de la sonde Huygens, prédits par des expériences de laboratoire antérieures qui sont décrites dans ce chapitre.

Le but de ces expériences est de former des matériaux solides, communément appelés tholins de Titan, dont les caractéristiques physiques et chimiques (composition chimique, structure, diamètre, ...) sont les plus proches possibles de celles des aérosols. L'étude en laboratoire de leurs modes de formation et de leur croissance est alors possible, et ce dans des conditions contrôlées, permettant des études de sensibilité. Différentes caractérisations de leurs propriétés physiques et chimiques (taille, propriétés optiques, composition chimique) sont également effectuées in situ et ex situ. Ce chapitre se veut être un bilan des résultats des expériences de production et d'étude de tholins ayant été menées jusqu'à aujourd'hui, permettant d'introduire l'expérience PAMPRE et ses spécificités.

La chimie de formation des aérosols de Titan peut être reproduite en laboratoire essentiellement de deux manières : par photochimie ou/et par plasma réactif. Dans le premier cas, un mélange gazeux est irradié par une source de lumière UV simple. Dans le cas du plasma réactif, il est ionisé par une décharge électrique ou une source laser. L'ensemble de ces dispositifs est recensé dans les tableaux 2-1 (photochimie) et 2-2 (plasma). La suite du chapitre donne une description un peu plus détaillée de chacune de ces expériences, et une synthèse des principaux résultats qu'elles ont permis d'obtenir. Précisons que les expériences recensées ne concernent que les expériences ayant produit des tholins de Titan dont les propriétés ont été étudiées. Bien plus nombreuses, en effet, sont les expériences portant sur la chimie gazeuse de Titan, qui ne sont pas recensées ici, et qui parfois rapportent la présence d'une phase solide mais qui n'a pas été étudiée.

2-1- Production par photochimie

Le tableau 2-1 présente les expériences de production par photochimie. Dans ce cas, l'irradiation solaire est simulée par des lampes UV, généralement une lampe à vapeur de mercure émettant à 185 et 253,7 nm. La source lumineuse de telles lampes est placée derrière une fenêtre de silice, utilisée pour isoler le plasma de la lampe du plasma réactif, qui ne transmet que les photons d'énergie inférieure à 6,21 eV. Or, l'énergie de dissociation de la molécule de N_2 est de 9,7 eV, tandis que le CH_4 est dissocié à partir de 4 eV (Romanzin et al. 2005). En conséquence, ces lampes UV ne permettent pas de dissocier directement N_2 . Des produits primaires de la chimie atmosphérique de Titan contenant de l'azote, tel que HCN, doivent donc être ajoutés au mélange gazeux irradié pour simuler une chimie en présence d'azote, connu pour être présent dans les aérosols de Titan grâce à l'expérience ACP de la sonde Huygens. Ces composés sont choisis par les expérimentateurs, et ils diffèrent donc d'une expérience à l'autre.

Source lumineuse	P/ T	Composition de la phase gazeuse (%)	Méthode de collecte	Analyses	Références
H ₂	?/298 K	C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , HCN	Dépôt sur lame de verre	SEM, IR	Bar Nun et al. 1988
Hg	<450 torr / 298K	HC ₃ N, N ₂ , CH ₄	Dépôt sur substrat de carbone	TGA, AE, RMN, SEM, spectre IR	Clarke & Ferris 1997
Hg	55 / 110 Torr	C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , HCN, N ₂ /He en proportions variables	Dépôt sur lame de verre	SEM	Scattergood et al. 1992
Hg	700 Torr / 298 K	HC ₃ N, HCN, C ₂ H ₃ CN	Film sur lame de silicone	Analyse FT-IR, SEM	Clarke et al. 2000
Hg	700 Torr / 298 K	N ₂ (98), CH ₄ (1.8), H(0.2), C ₂ H ₂ (3.5.10 ⁻⁴), C ₂ H ₄ (3.0.10 ⁻⁴), HC ₃ N (1.7.10 ⁻⁵ %)	Film sur lame de silicone	Analyse FT-IR, XPS	Tran et al. 2003
Hg	700 Torr / 298 K	N ₂ (98), CH ₄ (1.8), H(0.2), C ₂ H ₂ (3.5.10 ⁻⁴), C ₂ H ₄ (3.0.10 ⁻⁴), HC ₃ N (1.7.10 ⁻⁵ %)	Film sur lame de silicone	AE, Analyse FT-IR, XPS, spectroscopie UV-vis (indice k)	Tran et al. 2008

Tableau 2.1. : Résumé de quelques simulations par photochimie de la chimie de l'atmosphère de Titan ayant fourni des informations sur les tholins de Titan. Les abréviations sont explicitées dans le texte.

1. Expérience de Bar Nun et al. (1988)

Les auteurs de ces travaux ont irradié, grâce à une lampe à hydrogène, des précurseurs purs de la chimie atmosphérique de Titan, en mode statique. Des poudres de différentes couleurs se sont formées. Les mesures faites par microscopie électronique montrent que ces particules sont sphériques, de diamètres compris entre 0,1 et 1 μm , en accord avec les tailles d'aérosols déduites des observations de la diffusion de la lumière solaire par les aérosols de Titan. L'analyse par spectroscopie IR montre que les polymères des C_2H_2 ont une absorption semblable à celle de ceux produits à partir C_2H_4 , mais l'absorption est en revanche très différente pour les polymères de HCN. Les auteurs montrent également que le C_2H_2 polymérise 10 fois plus vite que C_2H_4 , et 50 fois plus vite que HCN.

2. Expérience de Clarke & Ferris (1997)

La figure 2.1 présente le dispositif expérimental de photochimie utilisé par Clarke et Ferris.

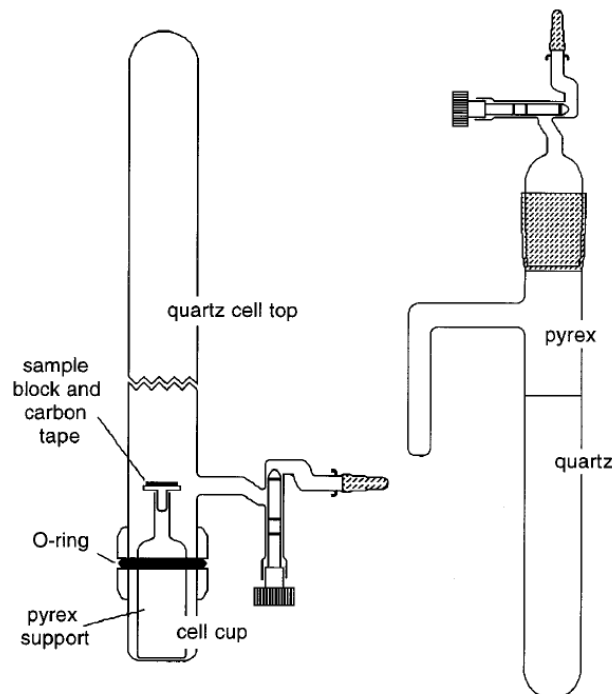


Figure 2.1 : Dispositifs de production et de récolte des tholins (gauche) et cellule de pyrolyse (droite) des échantillons (Clarke et Ferris 1997)

Le mélange gazeux statique soumis à la photolyse est injecté dans deux cellules de quartz d'un volume de 50 ml. Dans les deux cas, les échantillons sont produits après irradiation par une lampe à vapeur de mercure dont les raies UV sont à 185 nm et 254 nm. Les proportions de composés injectés varient, dans un domaine de pressions totales allant de 0 à 450 torr.

La première est destinée à récolter les tholins formés. Sous la cellule de quartz où se produit la photochimie, un substrat de carbone est fixé sur un support amovible. Les tholins ainsi récupérés sont soumis à différents diagnostics : l'analyse élémentaire, l'observation par microscopie électronique (SEM) et la thermogravimétrie analytique (TGA).

La seconde est destinée à la pyrolyse des tholins. Après 6 heures d'irradiation à 185 nm, la partie inférieure de la cellule est démontée, puis chauffée à 673 K durant 3 heures. Les pyrolysats sont ensuite condensés dans le bras coudé de la cellule baignant dans l'azote liquide. La partie condensée est analysée par spectroscopie infrarouge, puis récupérée dans un piège froid pour être analysée par résonance magnétique nucléaire (RMN) du carbone.

L'ensemble de l'étude porte sur l'irradiation de HC_3N seul ou avec C_2H_2 plus d'autres gaz minoritaires. Les résultats de Clarke et Ferris montrent que les tholins formés par photolyse de HC_3N sont des polymères comportant essentiellement des triples liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$, CN , des liaisons CH de vinyle et d'aryle et, plus minoritairement des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ et des fonctions CH_2 . L'ajout d'autres espèces dans le mélange gazeux initial ne modifie que très peu le spectre de manière qualitative, mais des variations quantitatives sont observées en fonction des espèces introduites. Toutes ces espèces, y compris CO comme le prouve l'analyse élémentaire, sont incorporées dans les tholins. Seulement, même si ces premières analyses IR de tholins photochimiques sont très intéressantes, l'intercomparaison des différents copolymères reste limitée par la faible absorption des tholins due à la faible quantité de matériau produit. L'analyse par TGA montre des différences structurelles entre les différents copolymères produits puisque la perte de masse diffère d'un copolymère à l'autre. Cependant, aucune corrélation entre le mélange gazeux initial et ces thermogrammes n'a pu être faite par les auteurs. Les études SEM, enfin, montrent que les polymères forment des agrégats de particules sphériques chargés électriquement. Les particules sphériques atteignent des diamètres de l'ordre de 2 μm mais la majorité d'entre elles ont des diamètres de l'ordre du micromètre et en dessous. L'ajout de certains gaz à HC_3N amène des modifications dans la distribution en taille des particules, montrant ainsi une probable influence de la nature du mélange réactif sur la morphologie des tholins.

3. Expérience de Scattergood et al. (1992)

L'expérience est présentée figure 2.2. Une lampe à vapeur de mercure irradie le mélange gazeux contenu dans un ballon de verre. L'apparition des polymères solides est mise en évidence par diffusion d'un laser He/Ne. Le dépôt est effectué sur un disque de verre servant à l'imagerie SEM placé au fond du ballon. L'irradiation est effectuée pendant une heure, et l'apparition des particules est visualisée au bout de quelques minutes.

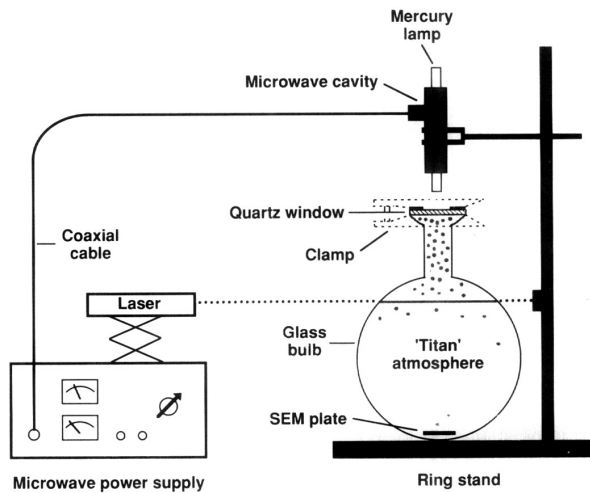


Figure 2.2 : Dispositif expérimental de Scattergood (Scattergood et al. 1992)

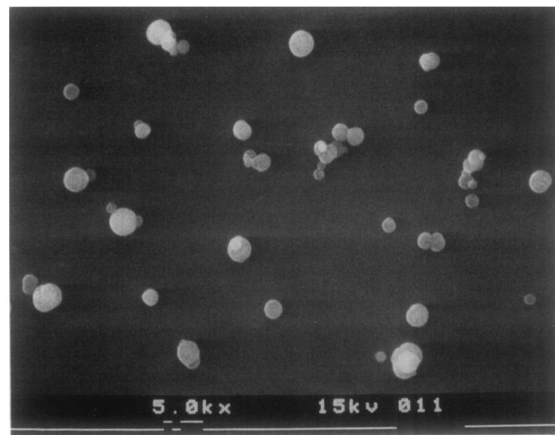


Figure 2.3 : Cliché SEM des particules obtenues dans 55 torr N_2 + 1 torr C_2H_2

Les particules se déposent sur une lame de verre et sont observées par SEM. Pour un mélange (N_2 55 torr + C_2H_2 1 torr), elles sont quasi sphériques, et regroupées en agrégats de plus de 10 monomères (Figure 2.3). Leur distribution en taille est de type Gaussien, avec un diamètre moyen de l'ordre de $0,6 \mu m$. L'azote n'étant pas dissocié par la lampe à vapeur de mercure, pour produire des composés azotés, un mélange de (60 torr He + 1 torr C_2H_2 + 0,5 torr C_2H_4 + 0,1 torr HCN) est utilisé. Les particules obtenues ont un diamètre similaire, mais une distribution en taille plus étroite.

Il est également observé une influence de la quantité de C_2H_2 sur la taille des particules : elles sont plus grosses lorsque la quantité de C_2H_2 dans le mélange gazeux augmente. Dans un mélange (N_2 100 torr + C_2H_2 10 torr), la distribution en taille n'est plus gaussienne, mais semble régie par une loi log-normale. Ce comportement avait déjà été observé dans un mélange (Ar 200 torr + C_2H_2 10 torr) (Bar Nun et al. 1988).

Enfin, les auteurs précisent l'existence de petits agrégats constitués au plus d'une dizaine de particules qui pourraient se former dans la phase gazeuse et non sur le substrat, ce

qui prouverait que les tholins ont un mode de croissance par agglomération plutôt que par la taille individuelle. Malheureusement, aucune mesure effectuée par les auteurs ne peut confirmer cette hypothèse.

4. Expérience de Tran et al. (2003)

Le dispositif expérimental employé est présenté figure 2.4. Il se divise en trois sections cylindriques. La première est un tube de verre permettant l'injection des gaz vers la seconde section. Celle-ci est constituée d'un cylindre d'acier inoxydable dans lequel le gaz est mélangé à un gaz vecteur. Le mélange final est injecté par un contrôleur de débit dans la troisième section, soit la chambre où est réalisée la photochimie. A sa sortie, les gaz sont collectés dans des pièges cryogéniques. Le vide est assuré par une pompe turbomoléculaire, permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-8} torr.

Les composants majoritaires du mélange gazeux étudié sont N_2 (98%), CH_4 (1,8%), et H_2 (0,2%). Sous forme de traces, sont également injectés HC_3N ($1,7 \cdot 10^{-7}$ %), C_2H_4 ($3,10^{-6}$ %) et C_2H_2 ($3,5 \cdot 10^{-6}$ %). La pression est de 700 Torr et la température de 298 K. La source UV est une lampe à mercure à basse pression. Après 82 h d'irradiation, les tholins formés sont recueillis, sous forme de film, sur des fenêtres de quartz ou de silice.

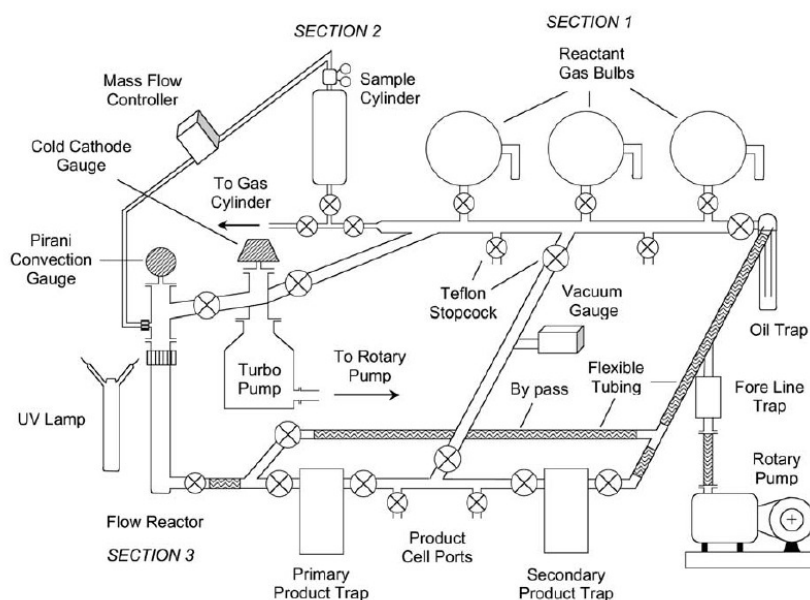


Figure 2.4 : Dispositif expérimental de Tran et al. (Tran et al. 2003)

Le mélange gazeux absorbe seulement 10^{-2} % de la lumière incidente. Aussi, très peu de matière est formée (sous forme de film), limitant les méthodes d'analyse. La composition et la

structure des polymères obtenus peuvent néanmoins être étudiées par spectroscopie X (XPS) et par spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR).

Le film formé est composé principalement de carbone (93,3%), d'azote (5,3%) et d'oxygène (1,4%). Des groupes de CH₃, CH₂ ont été clairement identifiés, de même que des liaisons C=C, C=C-C≡N, éventuellement N-H. Les constantes optiques des polymères obtenus ont également été mesurés dans le domaine 0,5-2,5 μm. Les constantes obtenues sont proches de celles obtenues par méthodes plasma (voir Khare et al., plus bas) et sont compatibles avec les observations de l'atmosphère de Titan. Quelques différences existent d'un polymère à l'autre mais elles ne sont pas très significatives.

5. Etude de Clarke et al. (2000)

Afin de pallier aux problèmes liés aux réacteurs statiques de photochimie, cette équipe a développé un réacteur à flux (voir l'étude de Tran et al., plus haut) permettant d'alimenter en permanence le milieu réactionnel et ainsi, entre autre, de pouvoir produire des tholins en plus grande quantité avec un mélange réactionnel qui ne change pas au cours du temps. Dans cette première étude, les auteurs se sont focalisés sur les polymères produits à partir de nitriles.

Par spectroscopie infrarouge, les auteurs trouvent quel que soit le mélange de départ, l'existence de liaisons NH amines, CH (des groupements CH₃ et CH₂) et CN. Aucune triple liaison CC n'est observée. La microscopie électronique montre quant à elle la formation de particules sphériques similaires à celles observées de manière statique (voir l'étude de Clarke et Ferris plus haut). Le diamètre des particules sphériques est principalement compris entre 0,15 et 0,34 μm.

6. Etude de Tran et al. (2008)

Les auteurs utilisent dans cet article le même dispositif expérimental que celui décrit par eux mêmes en 2003. Ils utilisent cependant des mélanges gazeux initiaux se rapprochant en composition de l'atmosphère de Titan, et plus des mélanges simples de cyanoacétylène.

Les résultats concernant la structure moléculaire déduite de la spectroscopie infrarouge est proche de celle décrite dans l'étude menée en 2003. Une étude semi quantitative basée sur la bande de CN tend à montrer que le HCN présent dans le mélange initial serait faiblement incorporé dans la phase solide, contrairement à HC₃N. L'analyse élémentaire montre quant à elle que le rapport C/N est de l'ordre de 10, ce qui est bien plus élevé que les rapports obtenus

à partir des simulations par plasmas réactifs (voir plus bas). Enfin, les indices optiques déterminés entre 200 et 800 nm sont proches de ceux obtenus en 2003, et ils ne varient pas en fonction de la nature du mélange initial, montrant ainsi le peu d'influence de HCN sur la nature du solide formé.

2-2- Production par plasma

En exobiologie, dans un cadre plus large que l'étude de Titan, les décharges électriques ont déjà été employées pour simuler des processus chimiques. En 1956, Miller a montré que la synthèse d'acides aminés simples était possible à partir d'un mélange liquide simulant la « soupe primitive » terrestre. Cette expérience a été une avancée capitale dans la compréhension de l'apparition de la vie. Elle a également montré l'efficacité d'une source d'énergie telle qu'une décharge électrique pour amorcer une chimie complexe.

Des expériences de production par plasma sont présentées dans le tableau 2-2. Dans un mélange gazeux simulant l'atmosphère de Titan, une décharge électrique génère un plasma, dont les électrons dissocient les molécules de N₂ et CH₄. Ici, contrairement aux expériences de photochimie, la dissociation est directe, et seuls les composés majoritaires de l'atmosphère de Titan suffisent à simuler la chimie des tholins.

Plasma	P / T	Mélange gazeux	Collecte	Analyses	Références
DC	0,2mbar/ 300K	90% N ₂ + 10% CH ₄	Dépôt sur lame de verre	Mesures d'indice par transmission, polarisation, interférence et réflectance, Pyr-GCMS	Sagan & Khare 1982 Khare & Sagan 1984a et b
DC	1-4 mbar/298 K	95% N ₂ + 4,8 % CH ₄ + 0,2 % H ₂ O		IR	Nascimento et al, 1998
DC	~2mbar/ 100 -150 K	98% N ₂ + 2% CH ₄	Film sur les parois du réacteur	Spectro IR, GCMS, MEB, solubilité	Coll et al. 1999
DC	1200 mbar /300K	40% CH ₄ , 30% N ₂ et 30% H ₂	Dépôt sur parois du réacteur	Analyse élémentaire, XPS, spectroscopie IR, RMN, TGA, HPLC, GCMS	Ruiz- Bermejo et al, 2008

ICP	1 Torr	90%N ₂ + 10%CH ₄ 99,9%N ₂ + 0,01% CH ₄	Film sur les parois du réacteur	FTIR, chromato HPLC	Mc Donald et al. 1993
ICP	100 – 150 K	N ₂ +CH ₄	Film sur les parois du réacteur	SEM	De Vanssay et al. 1999
ICP	1,15 mbar / 300K	90% N ₂ + 10% CH ₄	Film sur les parois du réacteur	AE, solubilité, propriétés optiques	Mc Kay et al. 1996
ICP	13-2300 Pa < 300 K	90% N ₂ + 10% CH ₄	Film sur substrat de silice	FTIR, spectro UV/VIS/NIR, Raman, GCMS	Imanaka et al. 2004
Spark Corona	? / 298 K	N ₂ +CH ₄	Dépôt sur les parois du réacteur	Pyr-GCMS	Ehrenfreund et al, 1995
Spark	100 – 150 K	90% N ₂ + 10% CH ₄	Film sur les parois du réacteur	Analyse élémentaire	Coll et al. 1995
AC	10 mbar/195K	0,5 à 8% de CH ₄ dans N ₂	Film sur parois du réacteur	FTIR, Spectrométrie de masse haute résolution	Sarker et al., 2003
Laser		96,8% N ₂ + 3,0 % CH ₄ + 0,2 % H ₂		PyrGCMS	Scattergood 1987

Tableau 2.2. : Résumé de quelques simulations par plasma réactif de la chimie de l'atmosphère de Titan ayant produit des informations sur les tholins de Titan. Les abréviations sont explicitées dans le texte.

1. Expérience de Khare & Sagan (1982 – 1984)

Une des plus anciennes expériences de production de tholins de Titan par plasma a été mise au point aux Etats-Unis au début des années 1980. Le dispositif est présenté figure 2-5. Le but de cette expérience était de déterminer les composantes réelle et complexe des indices

optiques des tholins en fonction de la longueur d'onde. En effet, l'indice optique des particules est un paramètre prépondérant pour déterminer leurs propriétés optiques (absorbance, propriétés diffusantes...) et donc interpréter des mesures d'albédo.

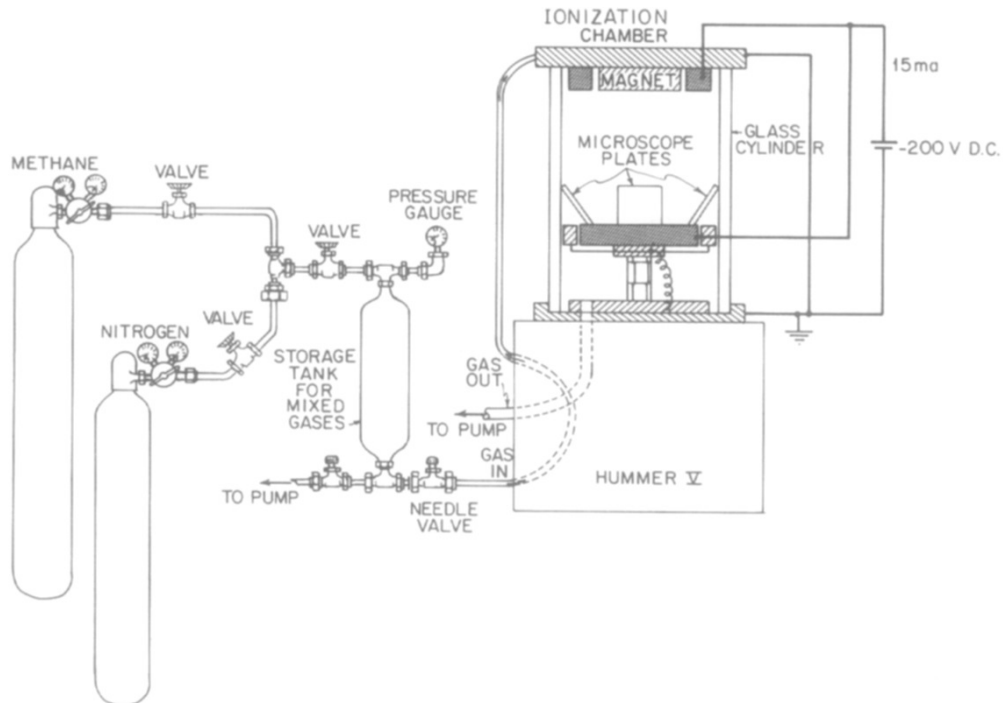


Figure 2.5 : Dispositif expérimental de Khare et Sagan (Khare et Sagan 1984)

Une bonne détermination des indices de réfraction peut être obtenue par des mesures en transmission, si les échantillons sont produits sous la forme de couches minces. L'expérience a donc été conçue en ce sens.

Le mélange gazeux employé est composé de 90% de N_2 et de 10% de CH_4 . La pression de fonctionnement est de 0,2 mbar, qui correspond à l'altitude du sommet du nuage observé par les sondes Voyager. L'expérience n'est pas refroidie.

Les molécules de N_2 et CH_4 sont dissociées par une décharge continue de 200 V (courant de 15 mA). Les électrodes d'aluminium de 7,6 cm de diamètre sont séparées de 5,7 cm, et sont placées dans une enceinte cylindrique de verre de 10 cm de diamètre. A l'intérieur de cette enceinte, des lames de verre accueillent les tholins sous forme de dépôt. En trois jours, une épaisseur moyenne de 20 μm environ est atteinte sur chaque lame. Toutefois, les épaisseurs de tholins ne sont pas constantes sur les lames, et ne sont pas reproductibles d'une lame à l'autre. La couleur des échantillons (marron foncé) est, en revanche, homogène.

Les mesures des indices optiques ont été réalisées, suivant les domaines de longueurs d'onde employées, par transmission, réflectance, ellipsométrie, interférométrie et analyse de

Kramers-Kronig. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2-3. Dans ce tableau, n désigne la partie réelle de l'indice et k sa partie complexe, s'exprimant sous la forme $k = a10^b$. Les incertitudes de mesure sont évaluées à $\pm 3 \%$ sur n et à $\pm 30 \%$ sur k .

Dans le domaine visible, les valeurs de n obtenues ($\sim 1,7$) sont en accord avec les mesures de Voyager, ainsi que les mesures au sol de l'époque (1,65). Les valeurs de k obtenues (de 0,008 à 0,1) sont également en accord avec les observations (de 0,001 à 0,1). Ces résultats permettent d'évaluer, en prévision des mesures de sondes telles que Cassini-Huygens, les indices des aérosols, et donc leurs propriétés optiques comme l'absorption (indice imaginaire k). Ces résultats constituent également la première base de données d'indices optiques des analogues d'aérosols de Titan, et sont encore aujourd'hui utilisés dans la plupart des simulations numériques.

Les auteurs ont également menés une analyse moléculaire des tholins produits par pyrolyse associée à la GCMS. Par cette méthode, ils estiment à environ 1000 le nombre d'espèces moléculaires produites par la décomposition thermique du solide. Une partie de ces espèces ont été identifiées à partir de leurs spectres de masse. La plupart sont des nitriles, des hydrocarbures et des amines. Certaines structures aromatiques sont identifiées dont le benzène et le toluène, mais les structures aromatiques incluant de l'azote comme la pyridine semblent majoritaires. Enfin, les auteurs montrent que l'hydrolyse acide de ces tholins produit des acides aminés en mélange racémique.

λ (μm)	k		n	λ (μm)	k		n
	a	b			a	b	
920.0	3.0	3	2.17	2.938	6.0	2	1.59
850.0	1.0	2	2.17	2.818	2.4	2	1.58
774.9	2.9	2	2.16	2.743	1.1	2	1.59
688.8	4.7	2	2.16	2.695	4.1	3	1.60
563.5	7.0	2	2.15	2.422	1.2	3	1.62
387.4	1.0	1	2.12	2.403	8.5	4	1.62
229.6	1.4	1	2.07	2.393	8.0	4	1.62
172.2	1.6	1	2.04	2.214	8.9	4	1.63
140.9	1.6	1	2.03	2.019	7.2	4	1.63
121.5	1.9	1	2.02	1.873	5.2	4	1.63
81.57	2.1	1	1.93	1.823	4.4	4	1.64
56.35	1.9	1	1.86	1.813	4.2	4	1.64
36.46	1.5	1	1.81	1.802	4.0	4	1.64
31.00	1.4	1	1.81	1.381	4.1	4	1.64
22.14	1.8	1	1.80	1.357	4.2	4	1.64
18.23	2.1	1	1.76	1.192	5.2	4	1.65
17.71	2.1	1	1.74	1.148	6.4	4	1.65
14.42	1.7	1	1.67	1.016	1.0	3	1.65
12.91	1.4	1	1.67	0.8731	2.4	3	1.66
11.70	9.7	2	1.64	0.6888	8.8	3	1.68
11.07	7.9	2	1.66	0.5635	2.3	2	1.70
10.51	7.5	2	1.67	0.4428	6.0	2	1.72
8.731	9.2	2	1.71	0.4133	7.6	2	1.69
7.653	1.3	1	1.72	0.3874	9.1	2	1.66
7.044	1.7	1	1.69	0.3542	1.1	1	1.63
6.666	2.2	1	1.69	0.3263	1.3	1	1.64
6.457	2.6	1	1.64	0.2952	1.5	1	1.66
6.326	2.8	1	1.58	0.2638	1.8	1	1.68
5.961	1.5	1	1.43	0.2384	2.1	1	1.68
5.848	7.0	2	1.44	0.1968	2.2	1	1.66
5.740	2.9	2	1.48	0.1631	2.4	1	1.65
5.438	1.1	2	1.55	0.1362	2.7	1	1.70
5.253	8.7	3	1.58	0.1215	3.7	1	1.74
5.166	7.6	3	1.58	0.1181	4.0	1	1.75
4.881	1.0	2	1.61	0.1159	4.3	1	1.75
4.626	2.7	2	1.62	0.1097	5.0	1	1.72
4.592	2.8	2	1.61	0.1016	5.8	1	1.67
4.492	1.4	2	1.61	0.0925	6.7	1	1.58
4.428	1.1	2	1.61	0.0800	7.7	1	1.37
4.217	1.0	2	1.63	0.0785	7.7	1	1.33
3.948	1.3	2	1.64	0.0588	6.2	1	0.963
3.668	2.1	2	1.65	0.0449	3.8	1	0.812
3.463	3.5	2	1.65	0.0415	3.1	1	0.802
3.246	5.6	2	1.65	0.0312	1.4	1	0.850
3.009	7.5	2	1.61	0.0207	4.9	2	0.920

Tableau 2-3 : indices optiques mesurés par Khare et Sagan (1984)

2. Expérience de Scattergood (1987)

Le dispositif expérimental utilisé est un réacteur irradié par une source laser. La description du dispositif expérimental est sommaire et peu précise. Les auteurs rapportent cependant la production de tholins qu'ils analysent par pyrolyse et chromatographie en phase gazeuse. Les produits obtenus par la décomposition du solide sont essentiellement de petits hydrocarbures et de petits nitriles. Le dispositif analytique ne permet pas cependant d'obtenir une grande sensibilité : l'identification d'espèces plus lourdes, telles que le benzène, n'est pas possible.

3. Expérience de Mc Donald et al. (1993)

L'expérience de Mc Donald et al. emploie une décharge à couplage inductif (ICP) dans des mélanges N_2 - CH_4 afin de créer de tholins proches de ceux de Titan et Triton. Nous nous concentrerons ici sur les analogues d'aérosols de Titan. Le mélange étudié contient 10% de CH_4 et 90% de N_2 à une pression de 1 torr dans un tube de Pyrex de 30 cm de long et 0,4 cm de diamètre interne. La décharge est de type ICP, générée par une bobine de Tesla. La réaction est maintenue pendant 24 h. Les tholins sont analysés par des mesures de solubilité, spectroscopie infra rouge et chromatographie en phase liquide. Leurs rapports élémentaires N/C et leurs poids moléculaires sont également mesurés.

La figure 2.6 présente le spectre infrarouge obtenu entre 4000 et 500 cm^{-1} .

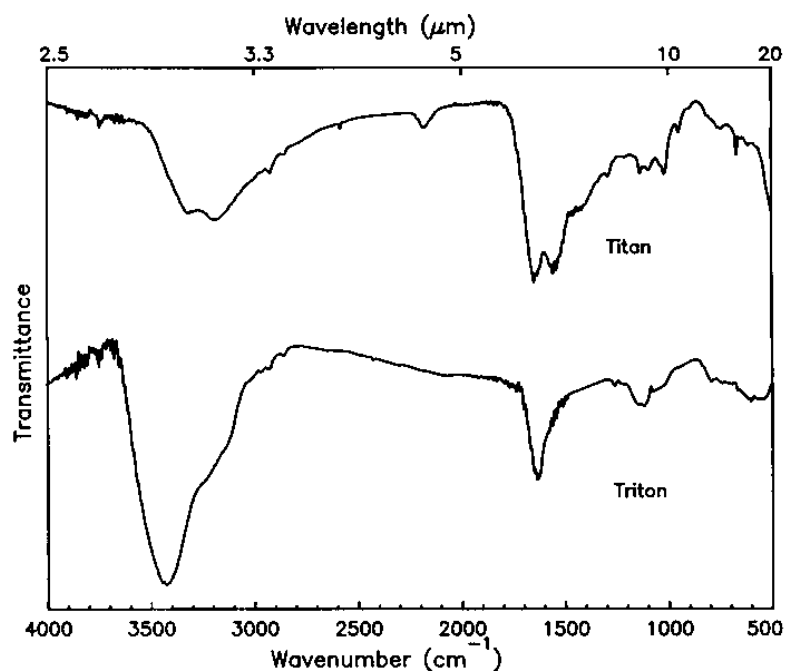


Figure 2.6 : spectre infrarouge des analogues d'aérosols de Titan

Les bandes d'absorption mesurées à 2854 et 2924 cm^{-1} montrent la présence de liaisons C-H impliquées dans des groupements CH_2 et CH_3 . La bande à 3005 cm^{-1} est quant à elle probablement due à des groupements C-H aromatiques ou associés à des doubles liaisons. Les bandes à 2181 et 2200 cm^{-1} pourraient correspondre à une signature de nitriles. Des doubles liaisons C=C sont probablement mises en évidence par les bandes à 1650 et 1560 cm^{-1} , avec une contribution possible de liaisons C=N ou N=N. Le rapport N/C, déterminé par analyse élémentaire, est supérieur à 1, prouvant que l'inclusion de l'azote dans les tholins est efficace dans le cadre de mélanges gazeux de composition analogue à celle de l'atmosphère de Titan. Cela corrobore la détection d'azote dans la structure moléculaire des tholins mesurée par spectroscopie IR ou chromatographie liquide.

Les tholins sont également hydrolysés en milieu acide et analysés par chromatographie liquide. Cette analyse a permis la détection d'acides aminés en mélange racémique, prouvant que les tholins contiennent des précurseurs de ces molécules importantes pour la chimie prébiotique et la biologie.

4. Expérience de De Vanssay et al. (1999)

Cette expérience est menée avec le dispositif de McDonald et al. décrit ci-dessus. Il apparaît que la phase solide existe sous forme de « blocs » associés à quelques sphères. Cette

forme s'apparente à des dépôts en film plus qu'à une production en volume, sans effet de paroi. En utilisant ce même dispositif pour produire des tholins de Triton, les auteurs produisent alors des sphères de quelques dixièmes de micron. Comme ces derniers sont produits à plus basse pression (et une composition gazeuse initiale différente de celle utilisée pour Titan), cela indique l'importance des conditions de production sur la morphologie des tholins.

5. Expérience de Coll et al. (1995)

Peu d'expériences de laboratoires ont été menées à de basses températures proches de celles de l'atmosphère de Titan. L'expérience de Coll et al. rapporte pour la première fois la production de tholins à basse température.

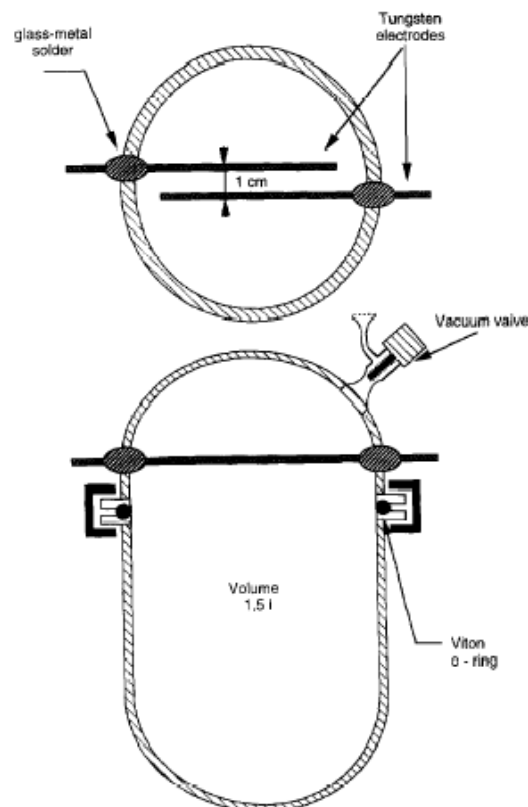


Figure 2.7 : Réacteur en deux parties (Coll et al. 1995)

Le réacteur est présenté figure 2.7. Il est divisé en deux parties, liées entre elles par des joints toriques. La partie supérieure contient des électrodes de tungstène parallèles séparées d'une distance de 1 cm. La partie inférieure du réacteur, d'un volume de 1,5 L est plongée dans l'azote liquide.

Dans les deux cas, une des électrodes est reliée à une bobine Tesla et l'autre à la masse. Le mélange gazeux est constitué à 90% de N₂ et à 10% de CH₄. Le plasma est généré sans débit de gaz, à la pression atmosphérique. Le système de refroidissement permet d'atteindre des températures de l'ordre de 100 – 150 K.

Les auteurs ont ainsi formé une phase solide collectée au fond du réacteur et dont la composition élémentaire a été mesurée. La formule brute de l'oligomère ainsi formé est (H₁₁C₁₁N)_n. Cette composition est très différente de celle généralement déterminée dans les tholins produits par plasmas réactifs pour lesquels le rapport C/N~1. Ici, l'inclusion d'azote est très limitée ce qui tend à montrer que l'effet de la température sur les propriétés des tholins est importante. Malheureusement, ce type d'expérience reste aujourd'hui rare compte tenu des difficultés de mise en œuvre du froid dans les dispositifs expérimentaux.

6. Expérience de Mc Kay et al. (1996)

L'équipe de C.P. Mc Kay et al. a concentré ses recherches sur la composition élémentaire des tholins et sur leurs propriétés optiques. Le dispositif expérimental est proche de celui décrit dans Sagan et al. 1984 : le réacteur de verre contient un mélange de N₂ (90%) et CH₄ (10%). Trois paires d'électrodes de tungstène, distantes de 5 cm chacune, assurent la décharge, grâce à une bobine de Tesla. La pression et la température sont maintenues constantes à des valeurs voisines de 1,15 bar et 300K. Après trois semaines de production continue, plusieurs centaines de milligrammes de tholins sont récupérés en grattant le film formé sur les parois du réacteur. Trois types d'analyses sont effectuées, et répétées afin de confirmer la reproductibilité des résultats.

La première porte sur la solubilité des tholins. Un des solvants utilisés est l'éthane, condensé à partir d'éthane gazeux pur et maintenu à une température entre 95 et 110K. 350 mg de tholins sont ensuite dilués dans 75 mL d'éthane en atmosphère sèche, afin d'éviter toute contamination par de la vapeur d'eau. Le mélange passe ensuite dans un filtre de Teflon de 0,2 µm. Un tel filtre peut retenir les éventuelles impuretés initialement dans l'éthane et contaminer la partie soluble des tholins. En conséquence, les résultats obtenus sur la partie soluble peuvent être surestimés, dans des proportions inconnues. Aucun résidu n'est détecté dans l'éthane filtré, indiquant que les tholins ne sont pas solubles dans l'éthane. Il en est de même pour le benzène. Dans l'hexane, une solubilité a été constatée mais n'a pu être évaluée de manière quantitative. Dans d'autres solvants, en revanche, les tholins sont plus solubles. Dans l'éthylène glycol et le diméthylsulfoxyde, les concentrations de saturation obtenues sont

respectivement de 3 et 1 mg.mL⁻¹. La plus forte solubilité (0,5 mg.mL⁻¹) a été obtenue dans l'eau, le méthanol et l'éthanol. Ces résultats montrent que les tholins sont plus solubles dans des solvants polaires que non polaires (éthane, hexane, benzène). En conséquence, ils ne forment pas de bons noyaux de condensation pour l'éthane et le méthane dans la stratosphère de Titan. En revanche, pour des conclusions plus affirmatives, les expériences doivent être refaites dans des conditions de température et de pression plus représentatives de celles de la stratosphère de Titan.

Les résultats de l'analyse élémentaire des tholins sont présentés dans le tableau 2-4. Chaque échantillon a été divisé en trois afin de vérifier la reproductibilité.

Table 1. Elemental composition by weight of Titan tholin^a

Sample	%C	%H	%N	%O
Tholin # 1	67.2	5.79	14.2	12.0
Duplicate	67.2	5.74	14.2	12.0
Triplicate	67.1	5.74	14.2	12.4
Tholin # 2	66.2	5.46	15.8	9.3
Duplicate	66.4	5.33	15.8	9.8
Triplicate	66.2	5.34	15.8	9.2
Tholin # 3 ^b	61.0	4.38	8.4	11.8
Duplicate	62.0	4.28	8.5	11.7
Triplicate	62.1	4.27	8.4	11.1
Assumed values	66	5.5	15	

Tableau 2-4. Analyse élémentaire des tholins de McKay et al. (1996)

De l'oxygène est détecté dans les tholins, bien qu'absent dans la phase gazeuse initiale. Sa présence est attribuée à une oxydation des tholins lors de leur remise à l'air. L'hypothèse est faite que sa présence ne change rien à la concentration initiale en carbone, azote et hydrogène des échantillons. Cette hypothèse permet d'ôter cette masse additionnelle de la masse totale des échantillons lors de l'interprétation. Par ailleurs, seuls les résultats obtenus sur les échantillons 1 et 2 sont interprétés, l'échantillon 3 ayant donné un résidu plus important que les autres lors de sa combustion.

Les valeurs du tableau 2-4 permettent d'obtenir une stœchiométrie élémentaire des tholins, en divisant chaque pourcentage massique par la masse moléculaire. Ici, une fois l'oxygène négligé, le rapport C/N est de 5,13, donnant la stœchiométrie C₁₁H₁₁N₂, plus grande que celle obtenue par Sagan et al.

Enfin, les propriétés optiques des tholins sont déterminées par absorption. Pour ces mesures, la méthode de production de tholins est identique, mais en injectant des proportions

de CH₄ comprises entre 3 et 100%. Des lames de quartz sont placées dans le réacteur pour recueillir les films de tholins produits. L'absorption est mesurée par un spectromètre (Cary Model 14) entre 0,2 et 0,75 μm. Lors de la récolte, l'épaisseur du film n'est pas déterminée. Aussi, les résultats présentés sont normalisés par rapport aux mesures à 0,75 μm. La calibration est effectuée en mesurant l'absorption d'une lame de quartz propre. Les résultats obtenus sont présentés et comparés aux mesures de Khare et al. sur la figure 2-8.

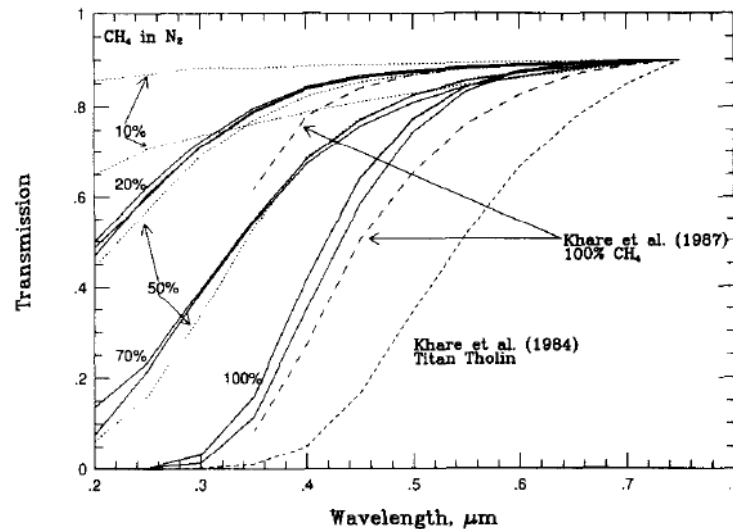


Figure 2-8 : Transmission des films de tholins (10 à 100 % de CH₄)(Mc Kay et al. 1996)

Si certaines conditions de mélange donnent des valeurs de transmission reproductibles (20, 70, 100%), il n'en est pas de même pour les échantillons produits à 10 ou 50%. A de faibles longueurs d'onde (violet et UV), l'influence de la proportion de CH₄ dans la décharge est beaucoup plus importante que dans le rouge et l'infrarouge. De plus, l'absorption est plus importante quand le pourcentage de CH₄ est élevé. Cette variation avec la quantité de CH₄ est probablement due à une variation des abondances de produits de dissociation (HCN, C₂H₂,...).

Le dispositif utilisé par McKay et al. a été couplé en 2004 à un système d'analyse d'aérosols (Trainer et al, 2004). Le réacteur a été couplé directement à ce dispositif, permettant ainsi le transfert direct des tholins depuis le réacteur vers le système d'analyse, composé d'un laser à désorption et d'un spectromètre de masse quadrupolaire. L'analyse des spectres de masse semble indiquer la présence en quantité importante d'hydrocarbures polyaromatiques simples et alkylés (PAHs), ainsi que de terpènes. Les auteurs montrent que la quantité de PAHs diminue lorsque la concentration initiale de CH₄ augmente.

7. Expérience de Coll et al. (1999)

Le réacteur à plasma utilisé est présenté figure 2.9. Il est constitué d'un tube de verre en forme de U de diamètres 1,8 cm (partie de gauche) et 0,9 cm (partie de droite). Aux deux extrémités du tube se trouvent des électrodes, recouvertes d'un film de mica afin d'empêcher la métallisation de la paroi de verre. Entre elles, une décharge continue de ~ 4000 V est appliquée ($I \sim 80$ mA), générant un plasma.

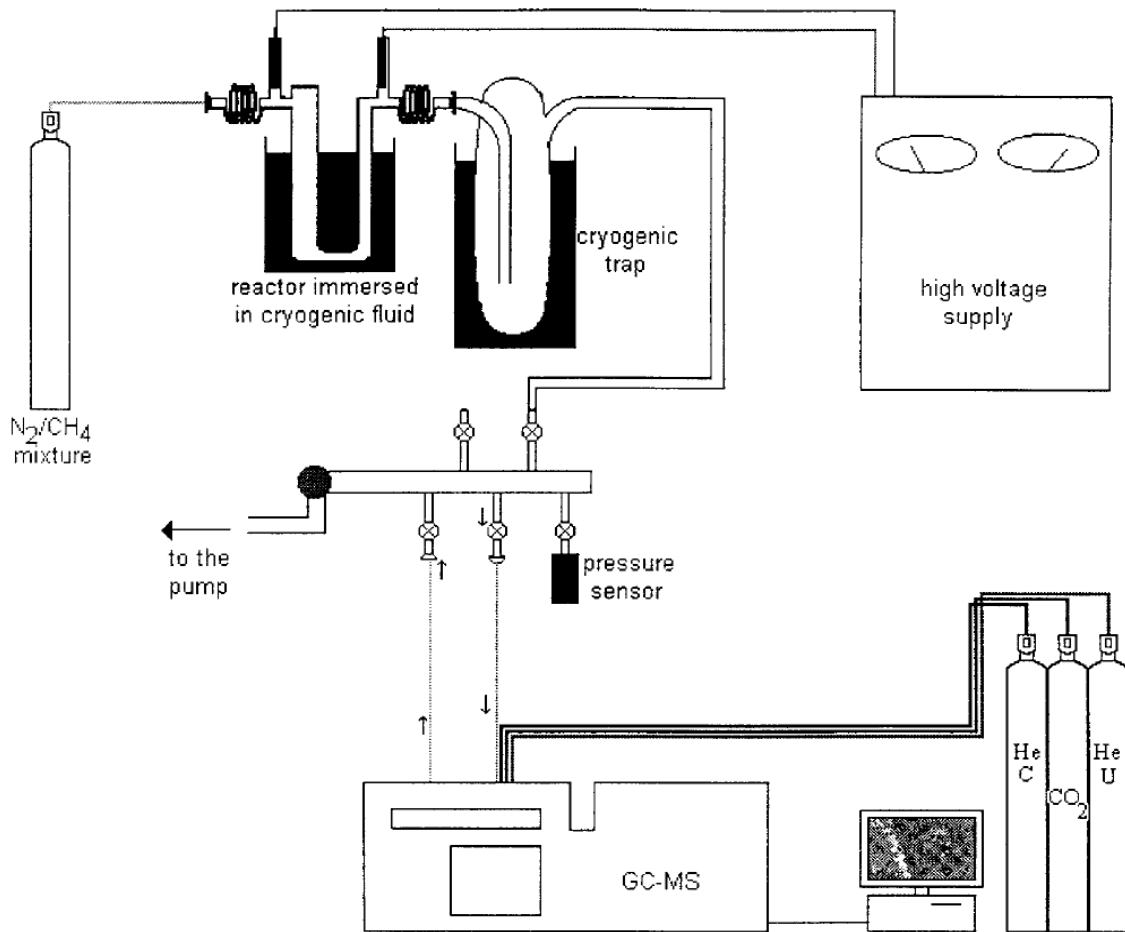


Figure 2.9 : Dispositif expérimental de Coll et al (1999)

Le mélange gazeux étudié contient 2 % de CH_4 pour 98 % de N_2 , à une pression totale de 2 mbar. Lorsque le réacteur est plongé dans un réservoir d'azote liquide, la température de fonctionnement de l'expérience est maintenue constante entre 100 et 150 K. Les équivalents d'aérosols sont produits sur les parois du tube.

Un piège cryogénique placé entre la sortie du réacteur et le groupe de pompage permet de collecter et condenser les gaz présents dans la décharge, pour être analysés par GCMS.

Les composés détectés ainsi que leurs densités sont présentés dans le tableau 2.5.

Gross formula	Species	N_1 (min)	N_1 (max)	X_1 (min)	X_1 (max)
C ₂ H ₂	Ethyne	5.0E+17	2.5E+18	9.9E-08	4.9E-07
HCN	Methanenitrile	8.4E+16	4.2E+17	2.9E-08	1.5E-07
C ₂ H ₆	Ethane	2.8E+16	1.4E+17	3.9E-09	1.9E-08
C ₃ H ₈	Propane	6.9E+15	3.4E+16	1.5E-09	7.7E-09
C ₃ H ₄	Propyne	6.6E+15	3.3E+16	1.4E-09	7.2E-09
C ₂ H ₄	Ethene	1.1E+16	5.3E+16	4.7E-10	2.4E-09
C ₄ H ₁₀	Methylpropane	8.4E+14	4.2E+15	2.4E-10	1.2E-09
C ₃ H ₆	Propene	1.1E+15	5.7E+15	2.2E-10	1.1E-09
C ₄ H ₁₀	Butane	7.0E+14	3.5E+15	2.0E-10	1.0E-09
HC ₃ N	Propynenitrile	4.1E+14	2.1E+15	1.6E-10	8.0E-10
C ₃ H ₄	Propadiene	4.2E+14	2.1E+15	9.1E-11	4.6E-10
C ₃ H ₅ N	Propanenitrile	1.9E+14	9.7E+14	8.1E-11	4.1E-10
C ₆ H ₆	Benzene	1.0E+14	5.2E+14	6.6E-11	3.3E-10
C ₄ H ₂	Buta-1,3-diyne	2.0E+14	1.0E+15	6.4E-11	3.2E-10
C ₅ H ₁₂	Methyl-2-butane	1.5E+14	7.7E+14	6.0E-11	3.0E-10
CH ₃ CN	Ethanenitrile	1.8E+14	9.1E+14	5.7E-11	2.9E-10
C ₄ H ₈	But-1-ene	1.9E+14	9.7E+14	4.7E-11	2.3E-10
C ₃ H ₃ N	Propenitrile	8.9E+13	4.4E+14	4.0E-11	2.0E-10
C ₇ H ₈	Toluene	1.6E+13	8.2E+13	3.4E-11	1.7E-10
C ₂ N ₂	Ethanedinitrile	1.0E+14	5.2E+14	3.0E-11	1.5E-10
C ₆ H ₁₄	Dimethyl-2,2-butane	3.3E+13	1.6E+14	2.9E-11	1.5E-10
C ₇ H ₁₆	Heptane	1.2E+13	5.9E+13	2.5E-11	1.2E-10
C ₅ H ₁₂	Pentane	5.6E+13	2.8E+14	2.2E-11	1.1E-10
C ₆ H ₁₄	Methyl-3-pentane	2.3E+13	1.1E+14	2.0E-11	1.0E-10
C ₆ H ₁₄	Hexane	1.8E+13	9.1E+13	1.6E-11	8.1E-11
C ₄ H ₈	But-1-ene	6.7E+13	3.3E+14	1.6E-11	8.1E-11
C ₆ H ₁₄	Methyl-2-pentane	1.8E+13	8.9E+13	1.6E-11	8.0E-11
C ₄ H ₄	But-1-ene-3-yne	6.1E+13	3.0E+14	1.5E-11	7.3E-11
C ₄ H ₈	Methylprop-2-ene	5.8E+13	2.9E+14	1.4E-11	7.0E-11
C ₄ H ₆	But-2-yne	5.3E+13	2.7E+14	1.4E-11	7.0E-11
C ₄ H ₆	Buta-1,3-diene	5.2E+13	2.6E+14	1.4E-11	6.8E-11
C ₅ H ₉ N	Dimethyl-2,2-propanenitrile	1.5E+13	7.3E+13	1.3E-11	6.6E-11
C ₅ H ₁₂	Dimethylpropane	3.3E+13	1.7E+14	1.2E-11	5.8E-11
C ₄ H ₇ N	Methyl-2-propanenitrile	2.1E+13	1.1E+14	1.1E-11	5.6E-11
C ₄ H ₆	Buta-1,2-diene	3.1E+13	1.5E+14	8.0E-12	4.0E-11
C ₆ H ₁₄	Dimethyl-2,3-butane	8.0E+12	4.0E+13	7.2E-12	3.6E-11
CH ₃ N ₃	Methylazide?	1.5E+13	7.5E+13	6.8E-12	3.4E-11
CH ₃ NC	Isocyanide?	2.0E+13	1.0E+14	6.4E-12	3.2E-11
C ₄ H ₇ N	Butanenitrile	1.1E+13	5.3E+13	5.6E-12	2.8E-11
C ₅ H ₁₀	Pent-2-ene	1.6E+13	8.2E+13	4.5E-12	2.2E-11
C ₄ H ₆	But-1-yne	1.7E+13	8.5E+13	4.4E-12	2.2E-11
C ₃ H ₆	Cyclopropane	2.1E+13	1.1E+14	4.2E-12	2.1E-11
C ₄ H ₅ N	But-2-enitrile	7.9E+12	4.0E+13	4.2E-12	2.1E-11
C ₄ H ₃ N	But-2-yenenitrile	5.5E+12	2.8E+13	2.9E-12	1.4E-11
C ₅ H ₁₀	Methyl-2-but-1-ene	1.0E+13	5.1E+13	2.8E-12	1.4E-11
C ₄ H ₈	Cyclobutane	7.6E+12	3.8E+13	1.8E-12	9.1E-12
C ₅ H ₁₀	Methyl-3-but-2-ene	5.3E+12	2.6E+13	1.4E-12	7.2E-12
C ₅ H ₁₀	Methyl-3-pent-1-ene	5.3E+12	2.6E+13	1.4E-12	7.2E-12
C ₅ H ₁₀	Pent-1-ene	5.1E+12	2.5E+13	1.4E-12	6.9E-12
C ₄ H ₅ N	But-3-enitrile	2.4E+12	1.2E+13	1.3E-12	6.4E-12
C ₅ H ₁₀	Cyclopentane	4.0E+12	2.0E+13	1.1E-12	5.5E-12
C ₄ H ₅ N	Methyl-2-butenenitrile	1.8E+12	9.2E+12	9.6E-13	4.8E-12
C ₅ H ₉ N	Pentanenitrile	1.0E+12	5.2E+12	9.4E-13	4.7E-12
C ₅ H ₇ N	Pent-2-enitrile	1.3E+12	6.5E+12	8.2E-13	4.1E-12
C ₅ H ₇ N	Methyl-2-but-2-enenitrile	9.8E+11	4.9E+12	6.2E-13	3.1E-12
C ₅ H ₇ N	Methyl-3-but-2-enenitrile	9.8E+11	4.9E+12	6.2E-13	3.1E-12
C ₆ H ₂	Hexatriyne	9.8E+11	4.9E+12	6.2E-13	3.1E-12
C ₆ H ₇ N	Unidentified	2.2E+11	1.1E+12	4.7E-13	2.3E-12
C ₅ H ₇ N	Pent-4-enenitrile	6.5E+11	3.3E+12	4.1E-13	2.1E-12

(continued on next page)

C ₅ H ₈	Penta-1,3-diene	1.2E+12	6.2E+12	3.0E-13	1.5E-12
C ₅ H ₈	Penta-2,3-diene	1.1E+12	5.3E+12	2.5E-13	1.3E-12
C ₅ H ₅ N	Penta-2,4-dienenitrile	3.3E+11	1.6E+12	2.1E-13	1.0E-12
C ₅ H ₇ N	Methyl-2-but-3-enenitrile	3.3E+11	1.6E+12	2.1E-13	1.0E-12
C ₅ H ₆	Cyclopentadiene	8.7E+11	4.4E+12	1.9E-13	9.4E-13
C ₅ H ₆	Pent-2-yne-4-ene	8.7E+11	4.4E+12	1.9E-13	9.4E-13
C ₅ H ₆	Pent-1-yne-3-ene	7.3E+11	3.6E+12	1.6E-13	7.9E-13
HC ₅ N	Penta diynenitrile	2.8E+11	1.4E+12	1.3E-13	6.4E-13
C ₅ H ₈	Methyl-3-but-1-yne	5.3E+11	2.6E+12	1.3E-13	6.4E-13
C ₅ H ₇ N	Pent-3-enenitrile	1.6E+11	8.2E+11	1.0E-13	5.1E-13
C ₁ N ₂	Butynedinitrile	6.1E+08	3.1E+09	2.1E-16	1.1E-15

Tableau 2-5 : Composés gazeux piégés en aval du réacteur de Coll et al. (1999)

Les tholins produits ont deux aspects différents suivant la température de fonctionnement. Sans refroidissement, ils sont récoltés sous la forme d'une poudre jaune. Une étude de leur distribution en taille montre qu'ils sont constitués d'agrégats de monomères sphériques de 100 nm de diamètre, d'un diamètre total de l'ordre de 1 μm . Lorsque l'expérience est refroidie, ils se présentent sous une forme semi-liquide et d'une couleur très sombre. Les résultats présentés ci-après concernent les tholins produits à basse température.

Différentes mesures sont effectuées sur les tholins ainsi produits.

Tout d'abord, leur composition élémentaire a été déterminée. Le rapport C/H est compris entre 0,79 et 0,8, et le rapport C/N entre 2,82 et 2,83. En comparaison avec les analyses élémentaires (voir tableau en fin de chapitre), ce résultat a permis de conclure que le rapport C/N augmente si la pression est plus élevée ou la température plus basse. De plus, par spectroscopie infrarouge et par pyrolyse GCMS, il a été possible de détecter la présence de molécules de poly-HCN. Si le rapport de C/N obtenu montre que les tholins ne sont pas des poly-HCN purs, il est en revanche possible que les poly-HCN constituent une structure de base des tholins. Un autre moyen d'étudier la structure des tholins est la pyrolyse. Celle-ci a été assurée par le prototype de l'instrument ACP (voir chapitre 1). Vingt-sept hydrocarbures et 19 nitriles ont été détectés. Le seul composé cyclique identifié est le benzène.

Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont également été réalisées. Pour cela, les tholins ont été préalablement dissous dans de l'acétonitrile. Les clichés obtenus montrent qu'ils sont constitués d'agrégats de sphères de 0,3 μm de diamètre, compatible avec une croissance en deux temps prédite par Cabane et al. (1992) :

- accréation de particules élémentaires de très petite taille
- agglomération de ces particules aboutissant à la formation d'agrégats

Les mesures de solubilité effectuées confirment les résultats de Mc Kay et al. : les tholins ne sont pas solubles dans les hydrocarbures. En revanche, ils le sont dans des nitriles. Les saturations suivantes ont été obtenues dans différents solvants :

- 4,0 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ dans l'acétonitrile
- 6,0 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ dans l'isobutyronitrile
- 5,5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ dans le propionitrile
- 8,0 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ dans le benzonitrile.

Les tholins ont donc probablement des angles de contact faibles avec les nitriles. En conséquence, si les tholins ne sont pas de bons noyaux de condensation des hydrocarbures, ils

peuvent en être d'excellents pour les nitriles, notamment HCN. Ce résultat présente un intérêt certain pour l'étude de la surface des tholins.

Cette expérience a également été utilisée plus tard pour étudier les indices optiques des tholins produits (Ramirez et al, 2002) entre 200 et 900 nm de longueur d'onde. La tendance de l'évolution de l'indice est celle observée par Khare et al. (1984) mais des différences qualitatives et quantitatives existent.

8. Expérience de Imanaka et al. (2004)

Le dispositif expérimental est présenté figure 2-10.

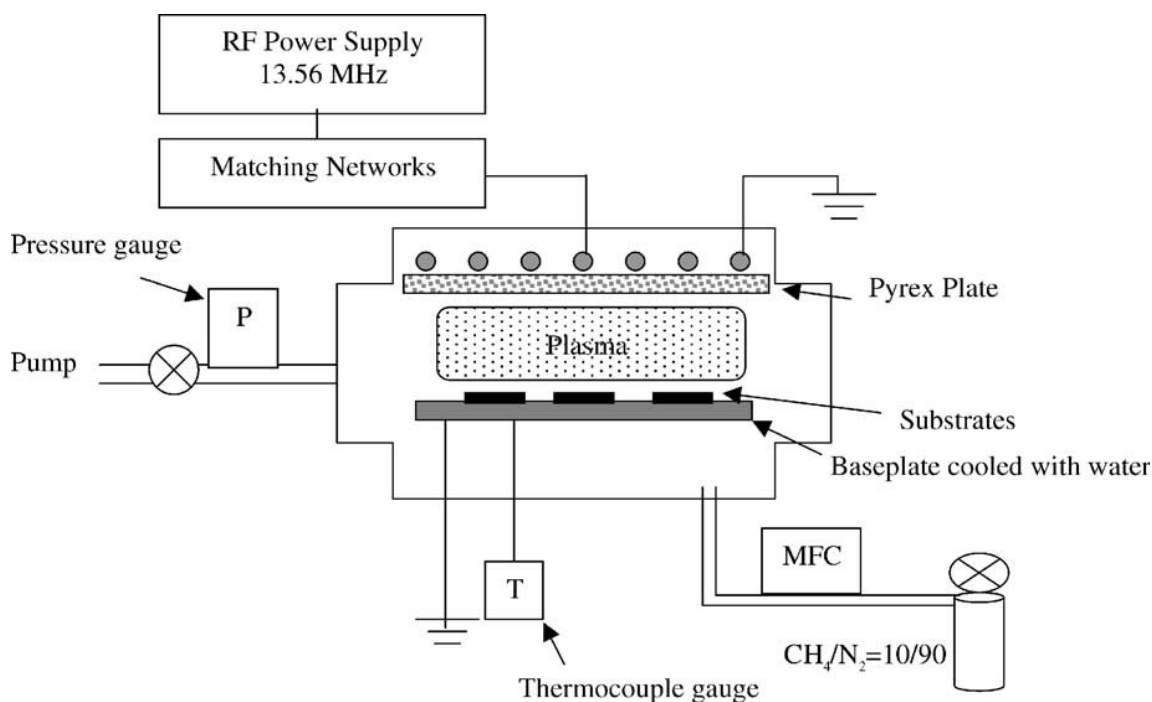


Figure 2.10 : Dispositif expérimental de Imanaka et al (Imanaka et al. 2004)

Le plasma généré ici est un plasma à couplage inductif (ICP). Le réacteur est constitué d'une chambre d'acier inoxydable de 25 x 25 cm. Il contient deux électrodes de 13 cm de diamètre espacées de 3 cm. La cathode est une bobine de six boucles de cuivre. Le couplage inductif est effectué au travers d'une fenêtre de Pyrex. L'anode est reliée à la masse, et refroidie par une circulation d'eau. La décharge appliquée est radio-fréquence (13,56 MHz), d'une puissance de 100 W et réglée par une boîte d'accord. Au fond du réacteur, des substrats sont placés pour recueillir les tholins formés.

Le mélange gazeux injecté est composé de 90% de N₂ et 10% de CH₄. La température reste voisine de 300 K, et les effets de la pression, variable 13 à 2300 Pa sont étudiés.

Plusieurs diagnostics sont employés pour étudier les films formés, et sont détaillés plus loin. L'ensemble des résultats est synthétisé dans le tableau 2–6.

Cold plasma	Deposition pressure (altitude in Titan)	13 Pa (280 km)	26 Pa (250 km)	67 Pa (210 km)	160 Pa (170 km)	2300 Pa (75 km)
IR spectroscopy ^a	Aliphatic hydrocarbons	–	w	m	s	vs
	Amines	vs	vs	s	s	w
	Conjugated C=C with C=N	s	s	s	s	s
	Aromatic rings	s	s	m	w	–
	Nitrogen position	C=N=C, –NC	C=N=C, –NC	C=N=C, –NC	–CN	–CN
UV/VIS spectroscopy	Color & morphology	Brown film	Brown film	Brown film & yellow powder	Yellow film & yellow powder	Yellow/red film
	<i>k</i> value at 0.5 μm	0.031	0.032	0.014	0.0047	0.0018
	optical gap (Eg)	1.9 eV	1.9 eV	2.2 eV	2.6 eV	2.8 eV
μL ² MS ^a	Intensity: amount of aromatics	vs	vs	s	m	–
Raman spectroscopy	<i>I</i> (D)/ <i>I</i> (G): size of ring	large	large	medium	medium	small
Elemental analysis	C/N	1.45	1.78	1.85	1.97	2.76
	C/H	0.75	0.8	0.8	0.79	0.73
Optical emission spectroscopy (UV/VIS)	UV intensity (300–400 nm)	low	middle	middle	middle	high
	N ₂ ⁺ /N ₂	middle	middle	high	high	very low
Gas analysis by GC/MS (Thompson et al., 1991)	Pressure in cold plasma		24 Pa			1700 Pa
	Gas species		unsaturated			saturated
	G _{tot.} product (C + N)/100 eV		0.79			4.0

^a Intensity: very strong (vs), strong (s), medium (m), weak (w).

Tableau 2-6 : Principaux résultats obtenus lors de cette étude. (Imanaka et al. 2004)

Par spectroscopie infrarouge d'absorption (dans l'intervalle 1,43 – 25 μm), plusieurs structures ont été clairement identifiées. Parmi elles, les liaisons N–H (2,86 – 3,13 μm) et C–H (3,23 – 3,57 μm). Des liaisons multiples ont également été détectées : C≡N et –N=C=N– (4,35 – 5 μm), C=C et C=N (6,06 – 6,67 μm). Les autres structures détectées sont présentées dans le tableau 2-9.

Frequency (ν) cm^{-1}	Wavelength (λ) μm	Implied functional group	Intensity ^a				
			13 Pa	26 Pa	67 Pa	160 Pa	2300 Pa
3450	2.90	-NH- stretching (aromatic)	w, sh	w, sh	w, sh	w, sh	w, sh
3324-3366	2.97-3.01	-NH ₂ asymmetric stretching, -NH- stretching	s	s	m	m	w
3320	3.01	-NH ₂ symmetric stretching				w, sh	w, sh
3190-3215	3.11-3.13	-NH- stretching or overtone of -NH ₂ bending	s	s	m	m	w
2954-2972	3.36-3.39	-CH ₃ asymmetric stretching	w	m	s	s	vs
2929-2932	3.41	-CH ₂ - asymmetric stretching	w	m	s	s	vs
2869-2874	3.48-3.49	-CH ₃ symmetric stretching	w, sh	m	s	s	vs
2730	3.66	-N-CH ₃ or -N-CH ₂ - (?)				vw	w
2240	4.46	R-C≡N stretching				m	w
2173-2189	4.37-4.60	Conjugated -C≡N, such as with -C=C(-NH ₂) C-N≡C stretching	m	m	m	m	m
2093-2152	4.65-4.78	-N=C=N-	m	w, sh	sh	m	
1617-1636	6.11-6.18	R-NH ₂ scissors bending C=C stretching conjugated with -C≡N N-C=N- N ₂ C=N- C ₂ C=N- >C=N-N=C< Aromatics (quadrant stretch)	vs	vs	s	s	m
1565-1579	6.33-6.39	Aromatics (quadrant stretch)	vs	vs	m	sh	w, sh
1460	6.85	C-CH ₃ asymmetric bending				s	vs
1440-1450	6.90-6.94	Aromatics (semicircle stretch)	w, b	m, b	s, b		
1424	7.02	=CH ₂ scissors bending				m	w
1375-1379	7.25-7.27	C-CH ₃ umbrella symmetric bending	w, sh	w, sh	m	m	s
1312-1346	7.43-7.62	C-N stretching (aromatic)	w, sh	w, sh	w	sh, b	w
1142-1158	8.64-8.76	C-N stretching (aliphatic)	w, b		sh	w	w
977-986	10.1-10.2	Vinyl C-H bending	m	m	m	w	w
800-900	11.1-12.5	C-N stretching (aliphatic)				m, b	m, b
818	12.2	C-H wag (aromatics)	m	sh	sh		
740-760	13.2-13.5	Aromatics	w, b	m	m		
560-650	15.4-17.9	Aromatics	w, b	w	w, b	w, b	
475	21.1	Aromatics		w			

^a Very strong (vs), strong (s), medium (m), weak (w), broad (b), shoulder (sh).

Tableau 2-7 : Structures détectées par spectroscopie IR d'absorption (Imanaka et al. 2004)

Une étude des tholins par spectroscopie d'absorption dans le domaine UV – Visible a permis de mettre en évidence, à basse pression, des électrons π délocalisés (doublets électroniques mobiles), trahissant la présence de cycles aromatiques. A plus forte pression, ces électrons sont moins abondants.

Les tholins formés sur des substrats d'aluminium ont été analysés par spectrométrie de masse à désorption laser (microprobe laser desorption laser ionization mass spectrometry : $\mu\text{L}^2\text{MS}$). Ce diagnostic permet la détection de molécules aromatiques. A basse pression, des arômes d'une masse allant jusqu'à 300 unités de masse atomique ont été détectés, principalement composés d'un ou deux cycles. Lorsque la pression augmente, les molécules aromatiques sont moins abondantes. Ces résultats confirment les observations d'absorption dans l'UV et le visible.

Enfin, les substrats ont été grattés, afin de récupérer les tholins pour une étude de leur composition. Les résultats d'analyse élémentaire sont présentés figure 2.11. Une analyse élémentaire révèle que le rapport C/N augmente lorsque la pression augmente, tandis que le rapport C/H reste quasiment constant. Ces variations montrent qu'à faible pression, les tholins contiennent plus d'azote qu'à haute pression.

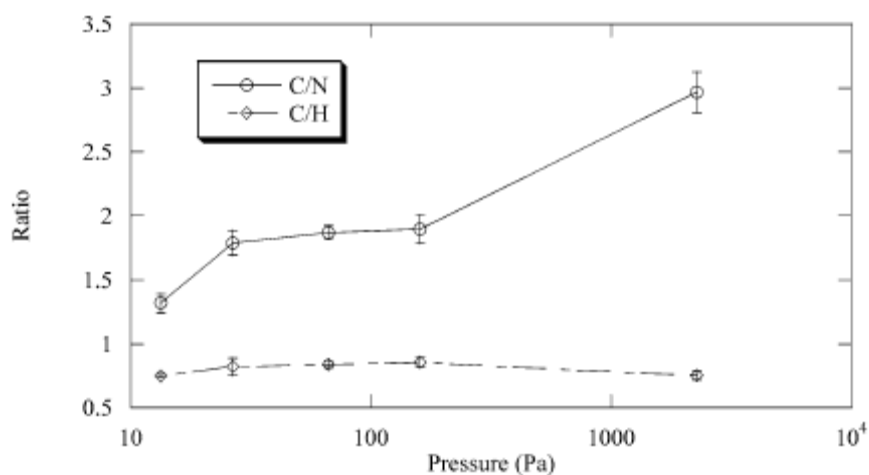


Figure 2.11 : Evolution avec la pression des rapports C/N et C/H (Imanaka et al. 2004)

9. Expérience de Ehrenfreund et al. (1995)

Dans cette expérience, une décharge couronne a été utilisée. Peu de détails expérimentaux sont fournis dans l'article, mais l'objectif était de produire des tholins afin de les utiliser comme matériaux de référence pour calibrer l'expérience ACP développée pour la sonde Huygens en vue de la collecte et l'analyse des aérosols de l'atmosphère de Titan. L'analyse des tholins par pyrolyse-GCMS a permis de mettre en évidence de nombreuses espèces hydrocarbonées, certaines portant des atomes d'azote, dont la masse atteint des valeurs allant jusqu'à environ 700 unités de masse atomique. Excepté l'ammoniac, toutes les espèces azotées identifiées sont des nitriles ou des espèces aromatiques azotées. Le seul hydrocarbure aromatique identifié est le benzène. Ceci a permis d'obtenir la signature d'un tholin produit par décharge couronne, mais beaucoup de pics observés dans le chromatogramme n'ont pas été identifiés, et aucun comparatif avec d'autres analyses n'a été fait, empêchant toute comparaison possible entre méthode de production.

10. Expérience de Nascimento et al. (1998)

Dans cette expérience, les auteurs utilisent un plasma original à courant continu à grandes électrodes planes. Ils produisent ainsi des tholins en grande quantité. L'essentiel de l'étude porte sur l'étude des conditions de formation dans le plasma par spectroscopie optique, mais les auteurs étudient également les tholins produits par spectroscopie infrarouge. Le peu d'eau qu'ils introduisent semble produire des bandes d'absorption par CO, montrant une incorporation possible de l'oxygène sous forme de fonctions carbonyles.

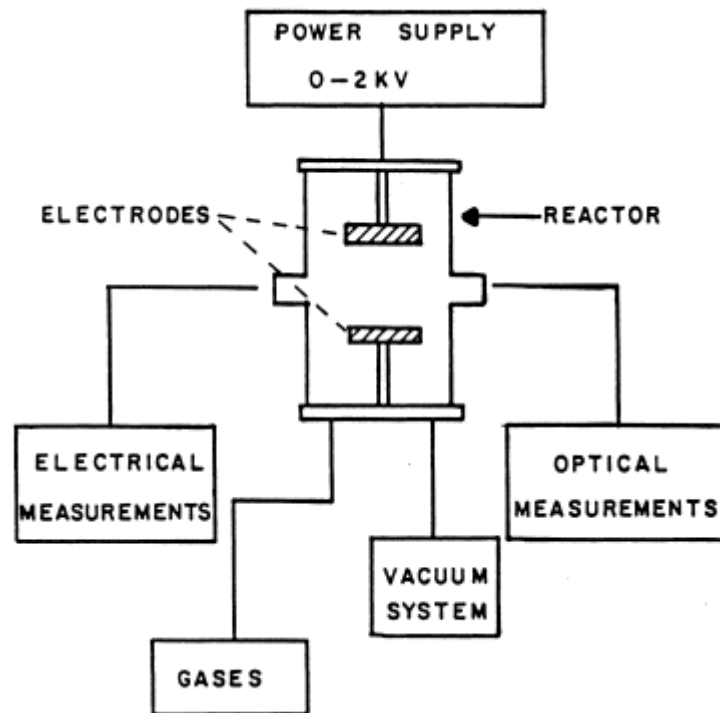


Figure 2.12 : Dispositif expérimental de Nascimento et al (1998)

11. Expérience de Sarker et al. (2003)

Cette expérience est semblable à celle développée par Coll et al., mais à la place d'un courant continu, la décharge plasma est générée par un courant alternatif, plus facile à mettre en œuvre. Les caractéristiques électriques de la décharge sont : 60 Hz AC, tension de 10 kV à 30 mA.

L'analyse par spectroscopie IR des tholins formés montre la présence des groupements habituellement trouvés dans les tholins, à savoir essentiellement les liaisons CC simple ou multiples, triple CN, NH. L'analyse de la phase soluble des tholins par spectrométrie de

masse haute résolution montre que des espèces de poids moléculaire allant jusqu'à 800 unités de masse atomique sont détectées, et que l'on peut séparer les molécules en trois familles principales : $C_6H_8(CH_2)_nN_3$ avec $n=0$ à 9 ; $C_6H_{10}(CH_2)_nN_3$ avec $n=0$ à 7 et $C_6H_{12}(CH_2)_nN_3$ avec $n=0$ à 4 , n étant l'insaturation des molécules. Cette analyse permet donc de préciser l'agencement structurel des groupements fonctionnels détectés par spectroscopie IR.

L'analyse élémentaire montre que la formule brute moyenne des tholins produits est $C_{11}H_{15}N_6$ avec $C/N=1,83$ et $C/H=0,73$. En intercomparant les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales de CH_4 dans N_2 , les auteurs semblent montrer qu'entre 0,5 et 5%, la structure des différents tholins est proche. En revanche, ils observent des différences lorsque la concentration atteint 8% de CH_4 .

12. Expérience de Ruiz-Bermejo et al. (2008)

Récemment, une expérience a été développée pour former des tholins de Titan en présence d'eau. Une telle expérience (Figure 2.13) repose sur une décharge haute tension (50 kV) dans un mélange gazeux dans lequel des gouttes d'eau sont créées par sonication au fond du réacteur. Les auteurs ont mené des expériences avec et sans aérosols et ont comparé les propriétés des tholins ainsi formés pour tenter de mettre en évidence une influence de la présence d'eau.

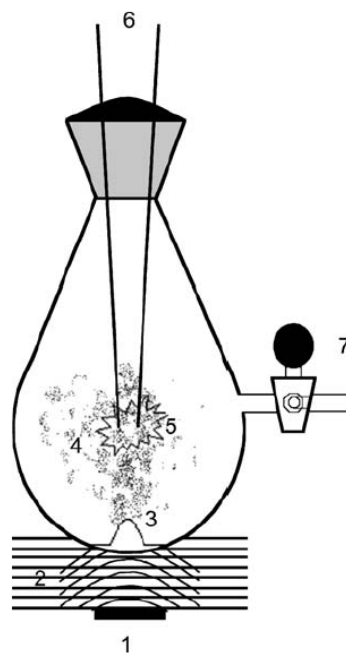


Figure 2.13 : Dispositif expérimental de Ruiz-Bermejo et al. (2008)

Les nombreux diagnostics utilisés par les auteurs pour caractériser les tholins fournissent de nombreuses informations difficiles à rapporter dans leur ensemble. Le résultat essentiel de cette étude est que la présence d'eau sous forme d'aérosols dans le mélange réactionnel favorise l'incorporation de l'oxygène dans les tholins, ce qui favorise par là même la formation de précurseurs d'intérêt pour la chimie prébiotique tels que des acides aminés.

2-3. Conclusion

Les expériences de photochimie décrites dans ce chapitre ne permettent pas de dissocier directement les molécules de N_2 car les radiations atteignant le mélange réactionnel n'est pas représentatif du spectre solaire atteignant l'atmosphère de Titan, pour des raisons expérimentales. En conséquence, des composés primaires de réactions chimiques détectés dans l'atmosphère de Titan sont introduits dans les mélanges réactionnels de photochimie pour produire des tholins. La chimie étudiée et les processus associés peuvent donc être biaisés, et leur étude est rendue complexe par la multiplication des mélanges réactionnels utilisés dans les différentes expériences (gaz purs uniques, mélanges multi-composés...). Mais la plus grande difficulté des expériences de photochimie reste qu'elles ne produisent que de très faibles quantités de tholins, limitant ainsi la caractérisation physico-chimique de ces matériaux. Enfin, la corrélation entre les propriétés de la phase gazeuse et les matériaux solides produits se limite uniquement à la composition chimique. Les expériences de photochimie ont cependant permis d'obtenir des résultats d'intérêt sur les tholins photochimiques, à savoir essentiellement :

- les tholins produits ont une forme quasi sphérique de diamètre maximum de l'ordre du micromètre,
- la structure chimique des tholins est fortement pilotée par la formation de polymères ou de copolymères de polyynes et de cyanopolyynes,
- les propriétés optiques des tholins sont compatibles avec les observations, et se rapprochent, pour le peu de mesures effectuées, de résultats obtenus sur des tholins produits par plasma.

Il reste que les études de tholins photochimiques sont aujourd'hui toujours limitées par les capacités expérimentales et la limitation des rendements de production.

Les plasmas permettent de produire des tholins de Titan directement à partir d'un mélange de N_2 et CH_4 gazeux, l'énergie apportée étant suffisante pour dissocier l'azote. De plus, les décharges électriques dans un mélange gazeux permettent de produire des particules solides en grand nombre, sous forme de film sur des substrats ou les parois du réacteur (DC et ICP). Le principal biais de ces expériences provient du mode de dépôt d'énergie qui s'opère uniquement par collision des électrons des décharges avec les molécules réactionnelles, ce qui diffère substantiellement des mécanismes d'initiation de la chimie effectués à partir de l'absorption de photons. De plus, même si les propriétés énergétiques des électrons de ces décharges se rapprochent de l'énergie des photons solaires, l'énergie déposée n'est pas qualitativement la même ce qui peut introduire des biais dans la chimie réactionnelle par rapport à la chimie de l'atmosphère de Titan. Avec les mesures récentes de la sonde Cassini (Waite et al. 2005), nous savons cependant aujourd'hui que des aérosols solides sont produits aussi dans l'ionosphère de Titan très vraisemblablement par une chimie initiée par les électrons. Ainsi, les tholins formés dans les plasmas à décharge pourraient qualitativement être plutôt représentatifs de ces aérosols de haute altitude, les tholins photochimiques représentant plutôt les aérosols de la stratosphère dans laquelle la photochimie est prépondérante. Une nouvelle expérience, appelée Set-Up (Romanzin et al., 2008), couplant les deux approches (décharge et photochimie) pourra peut être permettre de caractériser l'influence de chacun de ces mécanismes sur la production et la nature des aérosols de Titan, mais en attendant, les plasmas à décharge restent aujourd'hui le principal outil de caractérisation des propriétés des tholins et de leurs modes de formation. En plus de la production en grande quantité de tholins, l'autre avantage essentiel de ces expériences est qu'elles permettent une étude de la phase gazeuse réactionnelle, tant du point de vue chimique que physique. Il est ainsi possible de corréler les propriétés des tholins produits avec les propriétés du milieu dans lesquels ils ont été produits.

Les principaux des nombreux résultats obtenus à partir de ces expériences plasmas sont les suivantes :

- l'analyse de la composition chimique, qui révèle une structure complexe relativement différente de structures polymériques. On est face à des oligomères dans lesquels semblent coexister plusieurs « familles » de molécules. Les structures que l'on retrouve dans ces tholins sont des structures amines, nitrile et des squelettes carbonés plus ou moins saturés, en fonction des conditions expérimentales et des dispositifs utilisés. Cependant, il reste aujourd'hui difficile de déterminer si les tholins contiennent des PAHs. Il semble qu'un

certain nombre de structures aromatiques incluant de l'azote existent, mais des PAHs purs n'ont pas vraiment été mis en évidence,

- les indices optiques des tholins produits par plasma réactifs servent aujourd'hui de référence pour le traitement et l'interprétation des observations de l'atmosphère de Titan. Seulement, ces indices de référence sont essentiellement ceux de Khare et al. déterminés en 1984. Peu d'études ont été menées depuis sur ces indices et il est nécessaire de poursuivre cet effort,

- la morphologie globale des tholins produits par plasma consiste en des sphères de quelques centaines de nanomètres de diamètre,

- certaines études ont pu être menées à de basses températures, ou en présence d'eau, révélant des différences significatives avec les tholins usuellement produits à température ambiante et en absence d'eau.

Ces études montrent donc l'importance d'étendre le champ d'exploration des simulations expérimentales à différentes conditions expérimentales, cette exploration étant aujourd'hui essentiellement limitée dans la variation de la concentration de méthane dans le mélange réactif.

Ce passage en revue de l'ensemble des expériences menées dans le cadre de la production et l'étude des tholins de Titan montre que les informations obtenues ont permis une avancée significative dans la connaissance des propriétés physico-chimiques de ces derniers, certaines informations, tels que les indices optiques, étant aujourd'hui utilisées intensivement pour le traitement et l'interprétation des observations à distance. Seulement, peu de ces expériences ont été utilisées pour étudier la relation qu'il existe entre les propriétés physico-chimiques des tholins pendant leur croissance et leur milieu de formation, la plupart des résultats portant essentiellement indépendamment sur la phase gazeuse d'une part, et les tholins analysés ex situ d'autre part. Ceci est essentiellement lié à la nature des dispositifs expérimentaux utilisés qui soit, ne permettent pas la production de tholins dans des conditions permettant leur étude in situ (e.g. film déposé sur un substrat), soit ne sont pas équipés des diagnostics physico-chimiques adéquats. Or, pour déterminer les modes de production et de croissance des tholins, il est essentiel de pouvoir caractériser ces modes in situ en temps réel, et de pouvoir analyser dans le même temps les propriétés (température, énergie déposée...) du milieu de production afin de pouvoir corrélérer les propriétés des tholins avec les conditions environnementales de production. C'est dans cette optique que se situent mes travaux de thèse, qui visent à caractériser les modes de formation et de production des tholins de Titan, et à les corrélérer à

leurs conditions de production afin d'obtenir une vue plus fondamentale de ces processus que celles obtenues jusqu'à aujourd'hui avec les expériences de laboratoire. Ce travail expérimental a nécessité l'utilisation d'un outil de laboratoire adapté, c'est-à-dire essentiellement permettant de produire des tholins dans des conditions physiques et chimiques reproduisant au mieux les conditions de l'atmosphère de Titan, et également de caractériser in situ et en temps réel des propriétés des tholins produits et les propriétés du milieu de production. Pour ce faire, j'ai mené mes études de thèse avec une expérience de laboratoire originale dans l'étude des aérosols de Titan, appelée PAMPRE (Production d'Aérosols en Microgravité par Plasma REactif), développée et mise en œuvre au LATMOS (anciennement Service d'Aéronomie), qui repose sur un plasma Radio-Fréquence à couplage capacitif. Ce type de dispositif expérimental est communément connu, dans le domaine des sciences de l'ingénieur, pour produire des poudres dans des mélanges gazeux inorganiques (e.g. argon-silane) utilisés dans le génie des procédés plasmas pour la micro-electronique (Bouchoule 1999). J'ai donc pu m'appuyer, dans le cadre de ma thèse, sur l'expérience acquise dans les sciences de l'ingénieur sur ce type de plasma, pour étudier des plasmas de N_2-CH_4 . Le chapitre suivant décrit de manière exhaustive ce dispositif expérimental, et ceux qui suivent, les résultats obtenus au cours de mon travail de thèse.

Chapitre 3

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

3-1. Expérience PAMPRE

L'expérience PAMPRE (Production d'Aérosols en Microgravité par Plasma REactif) a été conçue sur la base d'une expérience déjà existante au GREMI (Bouchoule 1991, Boufendi 1994, Cavarroc 2007), utilisée pour l'étude des plasmas poudreux dans des décharges argon – silane. Le dispositif complet est présenté figure 3.1.

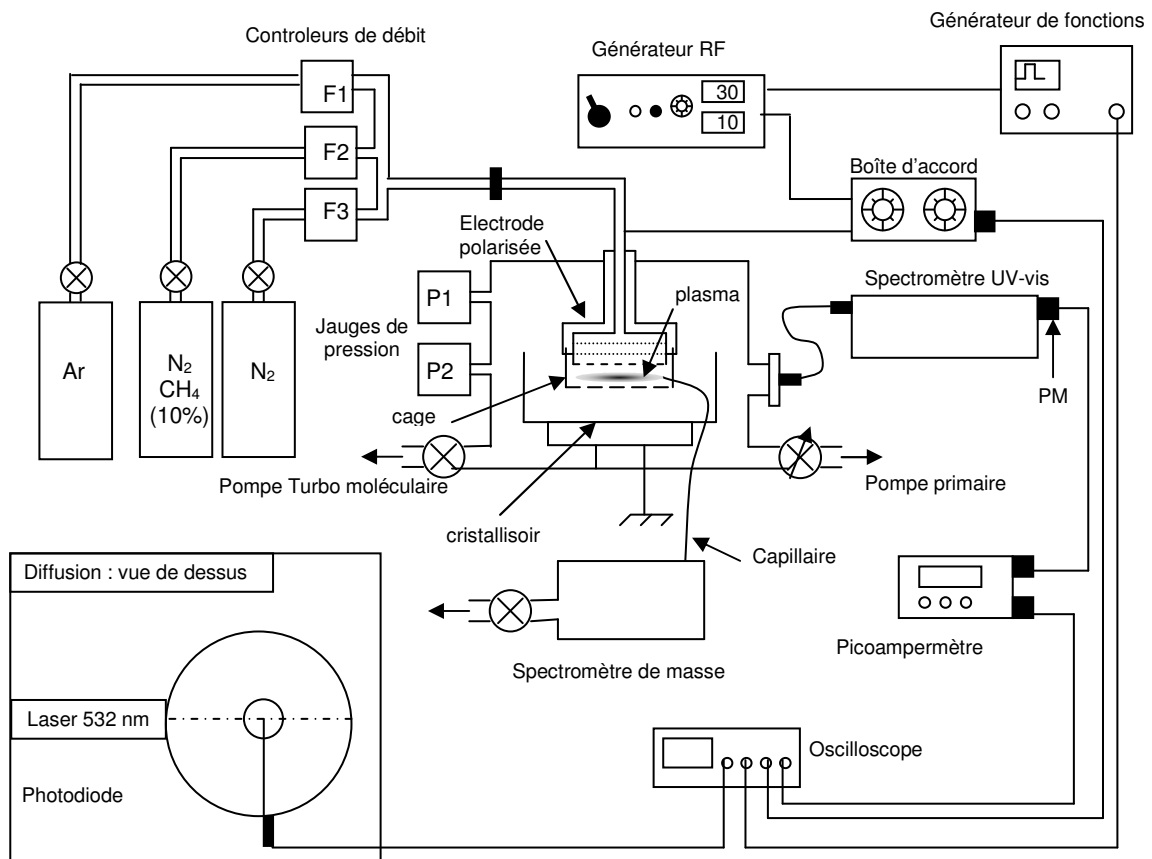


Figure 3.1 : Schéma général de l'expérience PAMPRE

1. Enceinte

La chambre est constituée d'une enceinte cylindrique d'acier inoxydable, de 40 cm de haut et 30 cm de diamètre. La figure 3.2 présente une coupe dans le plan destiné aux mesures optiques.

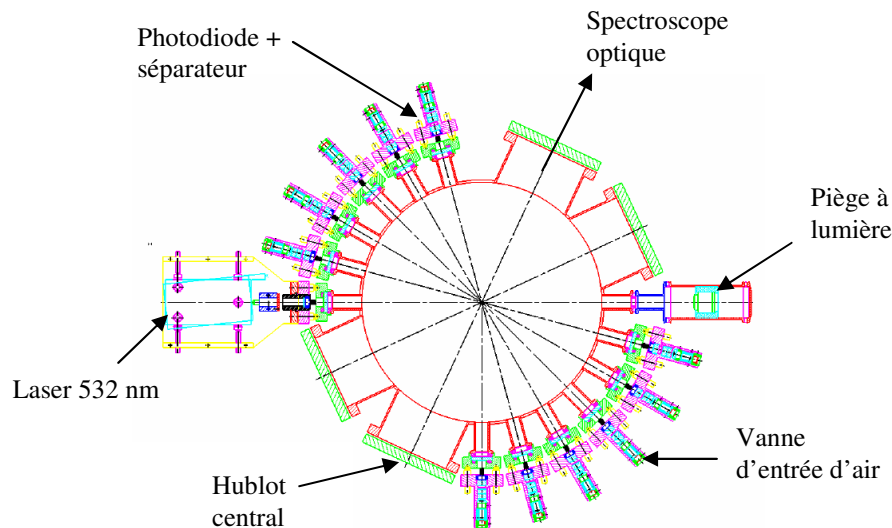


Figure 3.2 : Vue en coupe de la partie supérieure de l'enceinte PAMPRE

Deux ouvertures diamétralement opposées, de 10 cm de diamètre environ, sont fermées l'une par un hublot de verre, permettant un contrôle visuel du plasma, l'autre par une fenêtre de silice orientée vers le spectroscopie optique (voir 3-2-b). L'expérience a été conçue pour effectuer des mesures de diffusion de la lumière simultanément à plusieurs angles de phase. Douze ouvertures ont ainsi été prévues à cet effet. Pour le moment, l'une d'elles est occupée par une vanne d'entrée d'air.

Trois pieds tubulaires d'aluminium soutiennent un plateau relié à la masse et servant de support à un cristalliseur en verre destiné à recueillir les tholins produits. Ce plateau fait office d'anode lorsque le plasma n'est pas confiné.

Au fond de l'enceinte, un trou permet le passage d'un capillaire de prélèvement du plasma vers le spectromètre de masse.

Dans la partie inférieure de l'enceinte, des ouvertures permettent le pompage primaire et secondaire ainsi que les mesures de pression.

2. Pompage et injection des gaz

Deux groupes de pompage indépendants sont utilisés.

Le premier est une pompe primaire à palettes. Elle permet d'obtenir un vide primaire dans l'enceinte, de l'ordre de 10^{-2} mbar. Son rôle est d'établir un vide primaire avant le pompage secondaire à l'aide d'une pompe turbo moléculaire. Cette pompe primaire est aussi utilisée pour évacuer les gaz lorsque l'expérience fonctionne en flux de gaz.. Une vanne à membrane, entre l'enceinte et la pompe primaire, permet de régler la vitesse de pompage.

Le second groupe est une pompe turbo moléculaire (Alcatel ACT 200T), permettant d'obtenir un vide secondaire assurant la propreté de l'enceinte avant les expériences.

Une jauge à pression de type baratron (MKS PR 4000) est utilisée pour mesurer la pression entre 10^{-2} et 100 mbar. Pour mesurer le vide limite dans l'enceinte, une jauge de type Penning (Edwards Penning 505), fonctionnant entre 10^{-2} et 10^{-6} mbar, est utilisée.

Trois voies alimentent l'enceinte en gaz : les gaz employés sont l'argon, le diazote et un mélange de diazote (90%) et de méthane (10%). Par dilution de ce mélange dans le diazote pur, toutes les proportions de CH_4 comprises entre 0 et 10% dans N_2 peuvent être obtenues dans l'enceinte. Chaque voie comporte une bouteille (Air Liquide, pureté 99,999 %), avec à son ouverture un manomètre double détente. Un contrôleur de débit (MKS 247C) permet la régulation des quantités de gaz injectées. Ces contrôleurs étant calibrés pour le diazote, un facteur correctif est à prendre en compte lors de l'utilisation d'autres gaz. Les débits délivrés sont compris entre 2 et 100 sccm ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, à 0°C et pression atmosphérique).

Le mélange gazeux est injecté par un tube d'acier inoxydable, qui joue aussi le rôle de conducteur central du coaxial alimentant la décharge RF. Le gaz est injecté dans l'enceinte par l'électrode polarisée de 12,6 cm de diamètre. Cette électrode en forme de « pomme de douche », composée de trois grilles superposées, permet d'obtenir un flux homogène de gaz dans le plasma (figure 3.3). Autour de l'électrode est placée une cage cylindrique de confinement du plasma (diamètre intérieur 13,7 cm, hauteur de 4 à 5 cm). Deux ouvertures diamétralement opposées de largeur 1 cm, recouvertes d'une grille à maillage fin permettent à la fois une observation du plasma par spectroscopie optique d'émission et un contrôle visuel. Cette configuration est conforme à la « GEC RF reference cell » (Hargis et al. 1994).

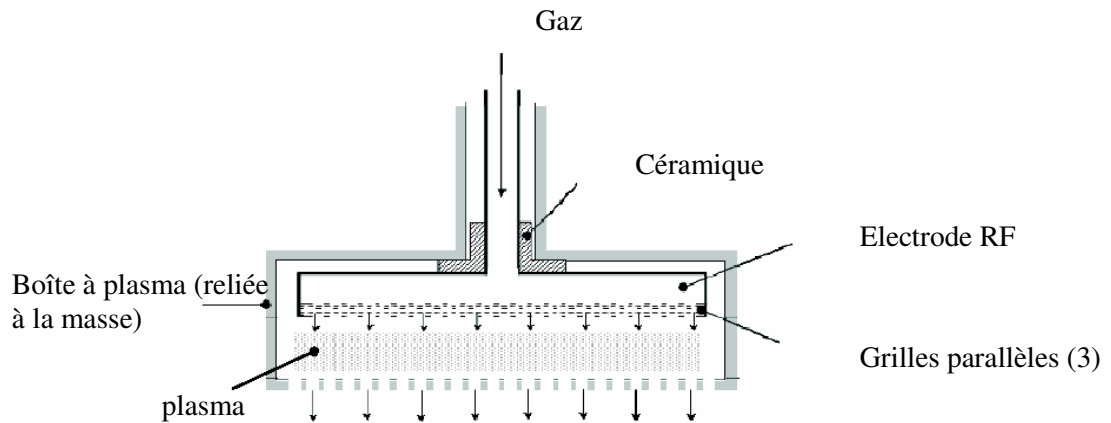


Figure 3.3 : Cathode et cage de confinement

3. Décharge RF

Un générateur radio fréquence SAIREM GRP 01KE à 13,56 MHz génère la décharge. La puissance incidente est réglable de 0 à 100 W. Le plasma est alors généré en mode continu. Il est également possible de l'obtenir en mode pulsé : un générateur de fonctions (TTi TG550) est alors couplé au système. Il délivre une tension crête à crête, avec un taux de symétrie réglable de 10 à 90%. La fréquence des pulses est réglable de 2 MHz à 5 MHz. En considérant une symétrie 90 :10, la durée maximale d'allumage maximale du plasma est donc de 450 s, suivie de 50 s d'extinction.

Dans les deux modes de fonctionnement, le couplage est effectué à travers une boîte d'accord qui permet d'adapter la charge à l'impédance de sortie du générateur RF, qui est de 50Ω . Un tel montage permet de coupler le maximum de puissance au plasma.

La boîte d'accord (Figure 3.4) contient deux condensateurs en parallèle, C_C et C_F , ainsi qu'une inductance L et un condensateur C_B montés en série. Le couple de condensateurs C_C (variable de 7 à 1000 pF) et C_F (500 pF) servent de filtres contre les capacités parasites. Le condensateur C_B , variable de 25 à 500 pF, permet d'obtenir une haute tension dans la branche du circuit alimentant la décharge RF. Cette boîte d'accord comporte également un pont diviseur qui permet de mesurer la tension d'autopolarisation de la cathode.

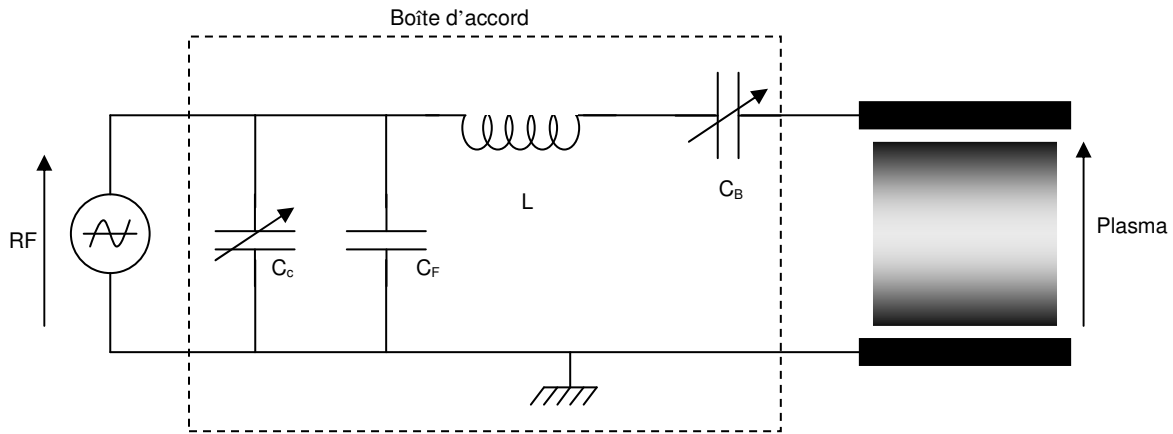


Figure 3.4 : Schéma de la boîte d'accord

3-2. Diagnostics in situ

Plusieurs techniques sont employées pour déterminer les caractéristiques du plasma ainsi que des tholins produits : le plasma est étudié par mesure de densités électronique et ionique et par spectroscopie optique d'émission, et les tholins en formation par diffusion de la lumière.

1. Densités électronique et ionique

Les dimensions de la cage de confinement du plasma (quelques centimètres) induisent une fréquence de résonance dans le domaine micro-ondes. Le calcul des modes de résonance d'une cavité cylindrique est détaillé en annexe A. La mesure de densité électronique par cavité résonante micro-ondes est basée sur le décalage de la fréquence de résonance de la cavité en présence de plasma (Haverlag et al. 1991). Sans plasma, la constante diélectrique ϵ_0 du milieu (vide) est associée à une fréquence de résonance de la cavité f_0 . Lorsque le plasma est allumé, la constante diélectrique ϵ est associée à une nouvelle fréquence de résonance f . Le plasma induit donc un décalage des fréquences de résonance de la cavité $\Delta f = f - f_0$, proportionnel à la densité électronique du plasma (équation 1).

$$n_e = A 8\pi^2 f^2 \frac{\Delta f}{f_0} \frac{m_e \epsilon_0}{e^2} \quad (1)$$

Où n_e est la densité électronique, m_e la masse d'un électron et e sa charge, et A un facteur correctif dépendant des distributions spatiales du champ électrique E et de la densité électronique. Il s'exprime comme suit :

$$A = \left[\frac{\iiint_{rz\phi} E^2(r, z, \phi) f(r) g(z) 2\pi r dr d\phi dz}{\iiint_{rz\phi} E^2(r, z, \phi) 2\pi r dr d\phi dz} \right]^{-1} \quad (2)$$

Où $f(r)$ et $g(z)$ sont les composantes radiale et orthoradiale de la densité électronique. Dans des décharges RF argon-silane, la valeur du facteur A a été calculée : à partir de mesures par spectroscopie optique, la composante radiale de la densité électronique a été déterminée, donnant une valeur de A comprise entre 1 et 1,8 (Haverlag et al. 1991). Dans nos calculs, la valeur de A choisie est 1, ce qui correspond à une valeur moyenne de la densité électronique dans le plasma.

Pour exciter et détecter la résonance dans la cavité, deux boucles magnétiques ont été placées au fond de la cage (et isolées de celle-ci) de manière symétrique par rapport à l'axe de la boîte. La première, reliée à un générateur micro-ondes Rhode & Schwarz, émet une onde électromagnétique. La seconde, reliée à une diode Schottky, détecte la fréquence de résonance de la cavité. Le signal de sortie de la diode est visualisé sur un oscilloscope numérique, avec une résolution de 1 MHz. Trois modes à vide ont ainsi été détectés : les modes TM_{010} , TM_{110} et TM_{210} , de fréquences respectives 1701, 2710 et 3632 MHz. Le calcul de ces fréquences ainsi que les configurations du champ électrique correspondantes sont détaillés dans l'annexe A. Le mode le plus intense étant le TM_{210} , il est utilisé pour déterminer les densités électroniques.

La densité ionique est également mesurée. Pour cela, une sonde électrostatique plane (sonde de Langmuir) est placée sur le fond de la cage, à 3 cm de son axe. L'annexe B rappelle le principe de la mesure, et présente le schéma du montage employé ici.

Cette sonde est une surface circulaire d'acier inoxydable (diamètre 5mm), isolée de la cage, et polarisée par un générateur de tension continue réglable de -50 à +50 V. Son potentiel est mesuré par un multimètre numérique de grande impédance (1 GΩ). La sonde n'étant pas compensée pour une utilisation en radio fréquence, seule la saturation ionique peut être détectée. Le courant de saturation ionique I_i , directement proportionnel à la densité ionique n_i , est donné par la relation (3) :

$$I_i = 0.6 n_i q_i S \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}} \quad (3)$$

Où q_i et m_i sont respectivement la charge et la masse d'un ion, S la surface de la sonde, k_B la constante de Boltzmann et T_e la température électronique (Allen et al. 1995).

Dans la mesure où la saturation électronique ne peut pas être détectée, la température électronique T_e ne peut pas être déduite de nos mesures. En conséquence, les calculs de densité ionique ont été effectués en approximant $T_e = 2$ eV, qui est un ordre de grandeur typique dans ce type de plasmas (Rax 2007).

2. Spectroscopie optique d'émission

La lumière émise par le plasma traverse une fenêtre de silice, puis est focalisée par une lentille convergente (focale 5cm) sur une fibre optique. La section d'entrée de la fibre est circulaire. Pour que l'intensité lumineuse transférée au monochromateur soit maximale, la sortie de la fibre est en forme de fente. Cette fibre est positionnée devant la fente d'entrée du monochromateur à l'aide d'une table de translation à deux axes et d'un support rotatif.. Le monochromateur utilisé a 60 cm de distance focale (Jobin-Yvon HRS). Ce monochromateur est équipé d'un réseau UV-Visible. Pour les mesures dans le proche infra-rouge, un filtre coloré est placé devant la fibre optique, afin d'éliminer le second ordre du réseau.

Un photomultiplicateur (PM) (Hamamatsu R928), alimenté par un générateur haute tension (SRS PS310 1250V 25W)), est placé devant la fente de sortie du monochromateur. Le courant de sortie du PM est amplifié et mesuré par un pico-ampèremètre (Keithley 6485) qui permet d'enregistrer 2500 points. La vitesse de rotation du réseau ainsi que la fréquence d'acquisition du pico-ampèremètre sont réglées de manière à obtenir un spectre sur environ 25 nm pour les 2500 points.

3. Spectrométrie de masse

La mesure in situ de la composition gazeuse du plasma est effectuée par un spectromètre de masse quadripolaire permettant de mesurer des masses de 1 à 100 (Pfeiffer QME 200). L'ionisation s'effectue par impact électronique avec une énergie de 70 eV. Le spectromètre de masse est maintenu à un vide secondaire à l'aide d'un groupe de pompage turbomoléculaire. Le gaz est prélevé par l'intermédiaire d'un capillaire de 0,8 mm de diamètre intérieur dont la longueur est suffisamment importante pour maintenir dans le spectromètre de masse une pression inférieure à 10^{-4} mbar. Ainsi seules les espèces stables peuvent être détectées.

4. Diffusion de la lumière

Les mesures de lumière diffusée impliquent que la cage soit démontée. Le plateau supportant habituellement le cristalliseur fait alors office d'électrode, et le plasma n'est plus confiné. De plus la distance inter-électrode est réduite par l'utilisation de pieds plus hauts sous

le plateau. Les poudres sont toujours produites en volume, et sont maintenues en lévitation jusqu'à leur sédimentation.

Le montage expérimental pour la diffusion de la lumière est présenté figure 3.5.

La source lumineuse utilisée est une diode laser Nd-YAG (classe 3b) émettant à 532 nm. Sa puissance est de 100 mW. Le faisceau laser est polarisé circulairement, à l'aide :

- d'un polariseur (Andover) pour avoir une polarisation totalement linéaire ;
- d'une lame quart d'onde (Micro-contrôle) orientée à 45°, permettant d'obtenir une polarisation circulaire.

Le faisceau traverse la totalité des éléments optiques sous incidence normale, ce qui n'induit aucun changement de son état de polarisation.

Il pénètre dans l'enceinte à travers une fenêtre de verre BaK7 traitée anti-reflets. Un diaphragme de 4 mm de diamètre permet de minimiser le halo de diffusion du laser. Face au faisceau laser, un piège à lumière sous vide élimine toute réflexion parasite.

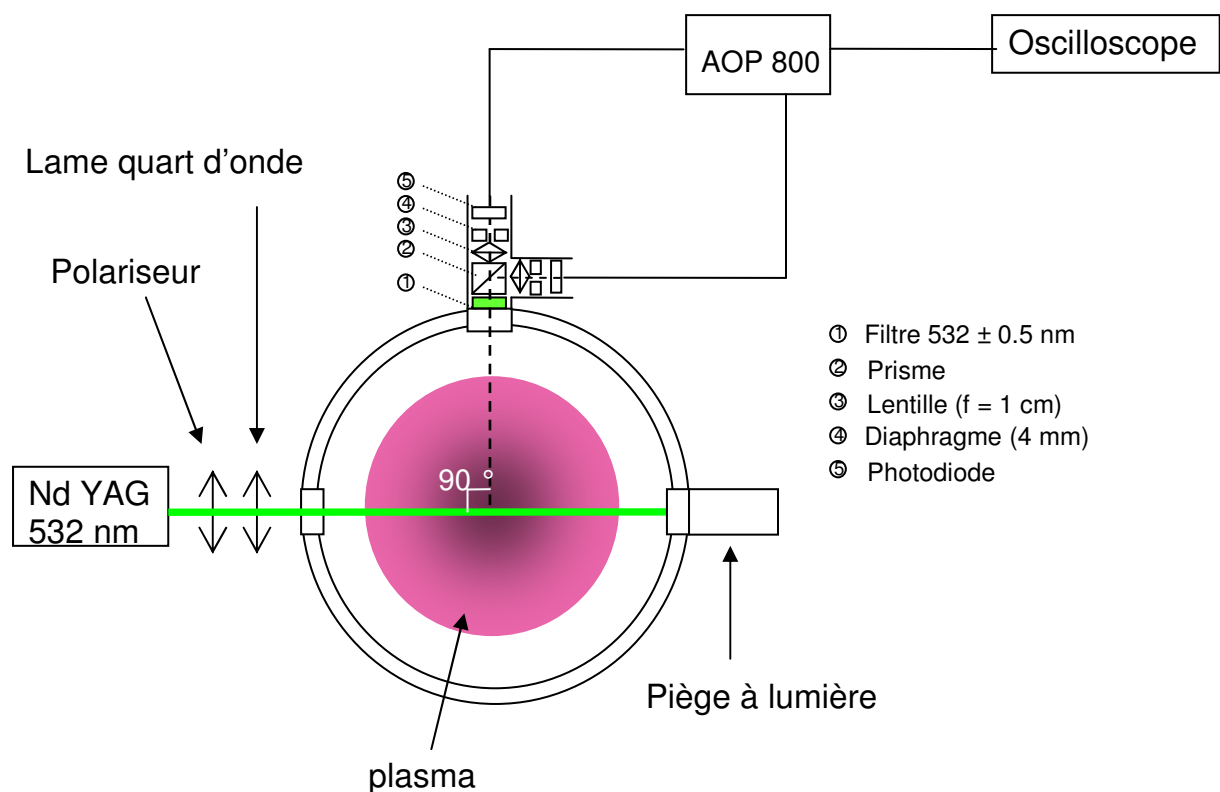


Figure 3.5 : Dispositif expérimental des mesures de diffusion

La lumière diffusée est observée à 90° d'angle de phase à l'aide d'un dispositif réalisé au laboratoire. Tous les éléments de ce dispositif de détection sont noircis afin d'éviter les

réflexions parasites. Tous les éléments optiques (12,7 mm de diamètre) sont positionnés perpendiculairement au faisceau afin de conserver l'état de polarisation de la lumière. Ce dispositif de détection comporte les éléments suivants :

- un diaphragme de 4 mm de diamètre qui limite l'ouverture angulaire d'observation.
- un filtre interférentiel (Andover) à bande passante étroite (1 nm) centré sur 532 nm élimine l'émission du plasma.
- un prisme séparateur (Micro-contrôle) transmet la composante P (parallèle) du faisceau incident (transmission 97 %), tandis que la composante S est réfléchi à 90° (réflexion à 95 %).

Pour chaque composante de la lumière polarisée, la détection s'effectue à l'aide :

- d'une lentille convergente (focale 1 cm) pour focaliser la lumière
- d'un diaphragme de 1 mm de diamètre qui élimine la lumière diffusée dans le dispositif de détection. Sur une des voies, la position de ce diaphragme est fixe. Sur l'autre, elle est ajustable afin que les deux voies observent la même zone du plasma.
- d'une photodiode (Hamamatsu S-8745) à pré-amplification interne de surface collectrice 7.3 mm². La surface, placée en butée contre le diaphragme, est située dans le plan focal de la lentille. Les deux photodiodes sont alimentées sous une tension continue de +15 et -15 V par une alimentation double voie stabilisée (Métrix A502).

Le signal en sortie de photodiode étant très faible, il est nécessaire de l'amplifier. Le montage d'amplification est présenté en annexe C. Ce montage permet de régler indépendamment l'amplification de chacune des voies ainsi que l'offset.

La sortie des deux amplificateurs est observée par deux voies de l'oscilloscope numérique.

La polarisation étant calculée d'après les intensités des polarisations parallèle et perpendiculaire au plan de diffusion, il faut équilibrer les amplifications des deux voies à l'aide d'une source de lumière non polarisée. La source choisie est une décharge en courant continu dans le néon fabriquée au LATMOS. La configuration de cette lampe est présentée en annexe C.

3-3. Diagnostics ex situ

1. SEM – FEG

Les observations des échantillons au microscope électronique (SEM-FEG : Sweeping Electron Microscopy – Field Emission Gun) sont effectuées au LISE par Stefan Borzentajn. Les poudres sont disposées sur un support propre, tamponnées par un substrat adhésif, puis recouvertes d'une couche mince de matériau conducteur (carbone ou or). Le support, une fois recouvert, est placé sous le faisceau d'électrons du microscope. Le faisceau d'électrons rétrodiffusé permet de visualiser les tholins avec une résolution de quelques dizaines de nm.

2. PROGRA²

Le dispositif PROGRA² (PRopriétés Optiques des Grains Astronomiques et Atmosphériques), présenté en détail dans Hadamcik et al. (2009) et Renard et al. (2002), permet d'étudier la lumière diffusée par les poudres en lévitation. Le schéma de principe est présenté figure 3.6. La lévitation du nuage de particules est assurée soit par la microgravité durant des vols paraboliques, soit par un souffle d'air lors des mesures au sol. Deux sources polarisées aléatoirement (lasers à 543,5 et 632,8 nm, faisceau de 3mm de diamètre) illuminent le nuage à étudier. La lumière est transmise par une fibre optique dans un cylindre de verre où sont placées les poudres.

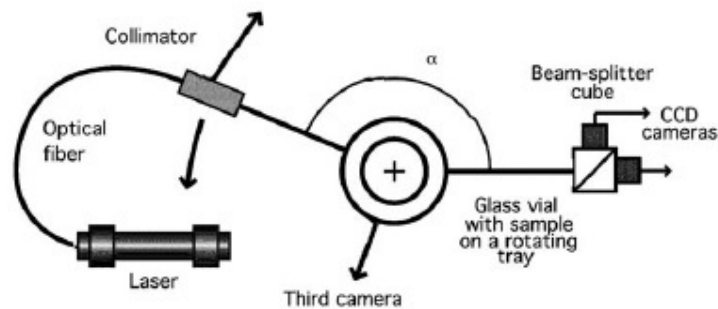


Figure 3.6 : Dispositif expérimental de PROGRA²

La lumière diffusée traverse un prisme séparateur, qui sépare les deux composantes $I_{//}$ et I_{\perp} . Les composantes polarisées sont enregistrées par deux caméras CCD. Cet ensemble prisme séparateur et caméras CCD est fixe. Afin d'observer la diffusion à différents angles de phase, la fibre optique est placée sur un support rotatif. L'observation est effectuée entre 5 et 170° d'angle de phase. Une troisième caméra mesure en permanence l'intensité diffusée à 90° d'angle de phase, permettant de normaliser les intensités diffusées.

Chapitre 4

ETUDE DU PLASMA RF

Dans ce chapitre sont présentés les résultats obtenus dans des conditions expérimentales avec flux de gaz. Dans une première partie, une étude du plasma RF est présentée. La densité électronique est mesurée par cavité résonante en fonction de la pression et de la proportion de CH₄ dans la décharge. Il est ainsi montré que la densité est maximale à une pression de 0,4 mbar, et qu'elle est réduite d'un facteur 2 en présence de CH₄, indépendamment de sa concentration. D'autre part, la spectroscopie optique d'émission (OES) dans l'IR (raie d'argon à 811,5 nm) et l'UV (bandes de N₂) permet d'étudier plusieurs paramètres du plasma : par ajustement des spectres avec des simulations numériques, la température du gaz neutre peut être déterminée. Celle-ci est de l'ordre de 350 K, et diminue de quelques dizaines de Kelvin lorsque la proportion initiale de CH₄ augmente. De plus, en combinant les mesures de spectroscopie et de densité électronique, il est possible d'étudier l'évolution du coefficient d'excitation en fonction de la pression et de la proportion initiale de CH₄. Les résultats montrent qu'en présence de CH₄, la diminution de la densité des électrons peut être compensée par un accroissement de leur énergie afin de stabiliser la décharge.

L'évolution de l'intensité d'une bande d'azote mesurée par OES est également mesurée pendant les quelques minutes suivant l'allumage du plasma. Pour cela, la décharge est générée en mode pulsé. La tension d'auto-polarisation, ainsi que les puissances incidente et réfléchie sont mesurées simultanément. De fortes variations sont constatées, révélant l'apparition de poudres dans le plasma. Différentes phases sont observées, ce qui permet de visualiser différentes étapes de croissance des poudres : l'apparition, l'attachement électronique, et probablement leur expulsion hors de la cage de confinement sont détectés. Ces résultats permettent également d'étudier le temps de formation des poudres en fonction de la pression et du pourcentage de CH₄ : la formation (de quelques secondes à quelques minutes) est d'autant plus rapide que la pression est élevée ou que la concentration de CH₄ est faible. De plus, il est montré que le régime permanent est atteint en quelques minutes.

L'ensemble des résultats sur l'étude du plasma a fait l'objet d'un article (Alcouffe et al. 2010)

4-1. Densité électronique moyenne et densité ionique

Les densités électroniques sont mesurées par la méthode de cavité résonante micro-ondes (mode TM_{210}), et les densités ioniques par une sonde de Langmuir plane (voir le chapitre 3 et les annexes A et B). Les mesures ont été effectuées en collaboration avec le GREMI d'Orléans (L. Boufendi et M. Cavarroc) à des pressions de 0,1 à 2 mbar, dans un plasma d'azote pur et dans différentes proportions de CH_4 (2, 6 et 10%). Pour toutes les conditions, la puissance RF absorbée est de 30 W. Les résultats sont présentés figure 4.1.

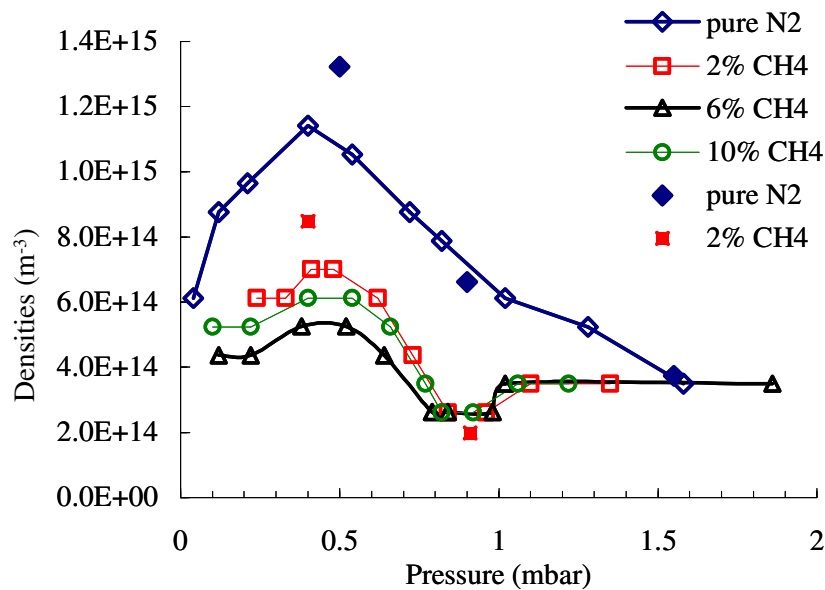


Figure 4.1. Densités électroniques (courbes, symboles creux) et ioniques (symboles pleins) en fonction de la pression pour différentes proportions de CH_4 .

L'incertitude sur les valeurs de densité est de l'ordre de $2 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$. Dans un plasma de N_2 pur, la densité électronique n_e croît pour des pressions de 0,1 à 0,4 mbar. Sa valeur maximale est obtenue à 0,4 mbar ($n_e = 1,2 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$). Pour des pressions plus élevées, elle décroît. Dans un plasma de N_2 - CH_4 , la densité maximale est également atteinte à 0,4 mbar. Toutefois, sa valeur est fortement réduite, même pour une proportion de CH_4 de 2% ($n_e = 7 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$). De plus, la densité atteint un minimum entre 0,8 et 1 mbar. Dans cette gamme de pression, la valeur mesurée de Δf est proche de la limite de détection qui est de 1 MHz. En conséquence, ces valeurs sont entachées d'une incertitude relative importante et ne sont pas forcément bien représentatives de la valeur réelle. Au-delà de 1 mbar, n_e semble constante quelle que soit la proportion de CH_4 ($n_e \approx 3,5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$).

La densité ionique n_i est obtenue à partir de la caractéristique de la sonde. La branche ionique de la caractéristique de la sonde est extrapolée au potentiel nul afin de mesurer le courant de saturation ionique. La valeur de n_i est ensuite calculée en considérant une température électronique

correspondant à une énergie de 2 eV, qui est un ordre de grandeur typique dans ce type de plasma à une pression de 1 mbar. A basse pression, la température électronique est plus élevée. De plus, le libre parcours moyen des électrons ainsi que l'épaisseur de la gaine au voisinage de la sonde, deviennent trop grands pour que les approximations de la théorie des sondes restent valables. On a donc limité les mesures de sondes à trois pressions : 0,5 ; 0,9 et 1,55 mbar. La figure 4.1 montre que n_e et n_i sont proches, ce qui est en accord avec la quasi-neutralité du plasma en volume. Les mesures de sonde montrent aussi que la densité décroît lorsque la pression augmente.

Pour les plasmas dans les mélanges N_2-CH_4 , il se forme un film isolant à la surface de la sonde. Nous n'avons donc pu mesurer la densité électronique que pour un plasma à 2% de CH_4 et seulement à 2 pressions : 0,4 et 0,9 mbar. Les valeurs obtenues pour la densité ionique sont très proches de celles de la densité électronique. Aucune différence ne peut être détectée. Donc, nous ne pouvons pas pour le moment mesurer la densité d'ions négatifs. Toutefois, la diminution de la densité électronique entre l'azote pur et les mélanges azote méthane est nette. Elle peut être interprétée comme étant la signature de l'attachement électronique sur les particules solides.

4-2. Spectroscopie optique d'émission

La figure 4-2 est un spectre acquis dans un mélange N_2-CH_4 (2% CH_4), entre 370 et 395 nm. Plusieurs bandes du second système positif de N_2 (SPS) émises depuis l'état $N_2(C)$ sont identifiées, à 371,0 nm (transition 2-4), 375,5 nm (transition 1-3) et à 380,5 nm (transition 0-2). La bande détectée à 391,4 nm correspond à la transition (0-0) du premier système négatif (FNS) émis depuis le niveau $N_2^+(B)$. Les transitions (1-1) et (0-0) du CN sont également visibles, respectivement à 387,3 et 388,3 nm. Une contribution de la transition (1-1) de N_2^+ à 388,4 nm peut également se superposer à la transition (0-0) de CN (Pearse et Gaydon 1976).

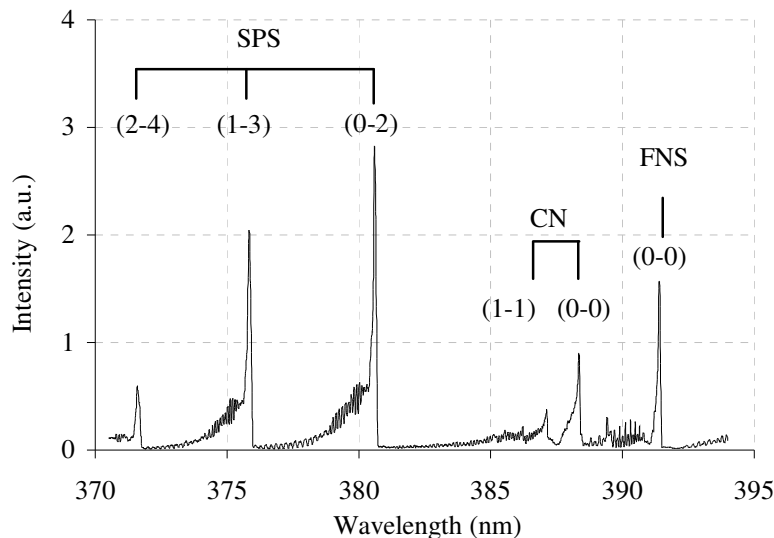


Figure 4-2 : Spectre UV d'un plasma N_2 (98%)- CH_4 (2%)

Les structures rotationnelles du second système positif sont bien résolues et permettent de déterminer la température rotationnelle.

1. Température du gaz neutre

Un modèle développé au LISA par A. Jolly permet de calculer un tel spectre, en considérant la fonction d'appareil et une température rotationnelle T_r . Un ajustement optimal des spectres mesurés et simulés permet donc d'évaluer cette température. Afin de mieux contraindre T_r et d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit, l'ajustement est effectué sur la raie la plus intense, soit la transition (0-0) du second système positif de N_2 à 337,1 nm. Le peuplement de ce niveau étant principalement dû à des collisions électroniques depuis le niveau fondamental $N_2(X)$, la température rotationnelle T_r peut être considérée comme égale à la température de gaz neutre T_{GN} (de Souza et al. 1988). De plus, l'ajustement étant effectué sur les raies rotationnelles les plus intenses, la contribution des niveaux rotationnels élevés donnant une seconde température plus importante (Cernogora 1980) est négligeable avec cette méthode d'ajustement.

La figure 4-3 présente un exemple d'ajustement, obtenu pour une température de 405 K.

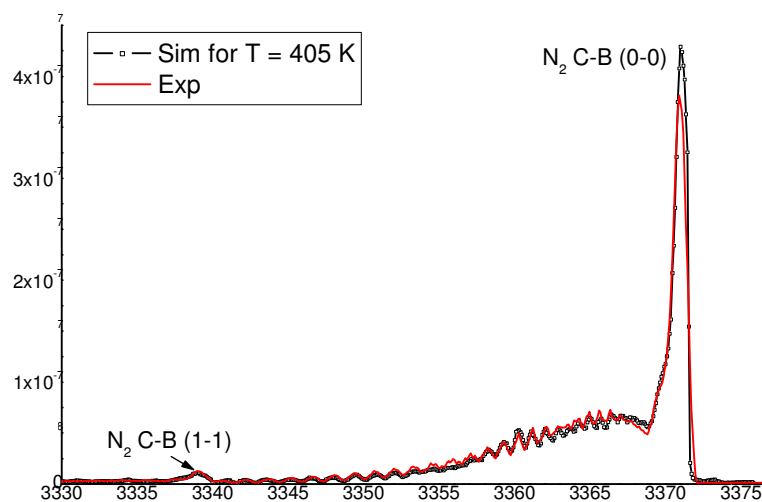


Figure 4-3 : Spectres rotationnels mesuré (noir) et calculé (rouge) de la transition (0-0) du second système positif de N_2

Afin de valider cette méthode de détermination de T_{GN} , une première étude a été effectuée en fonction de la puissance RF couplée. Les résultats sont présentés figure 4-4.

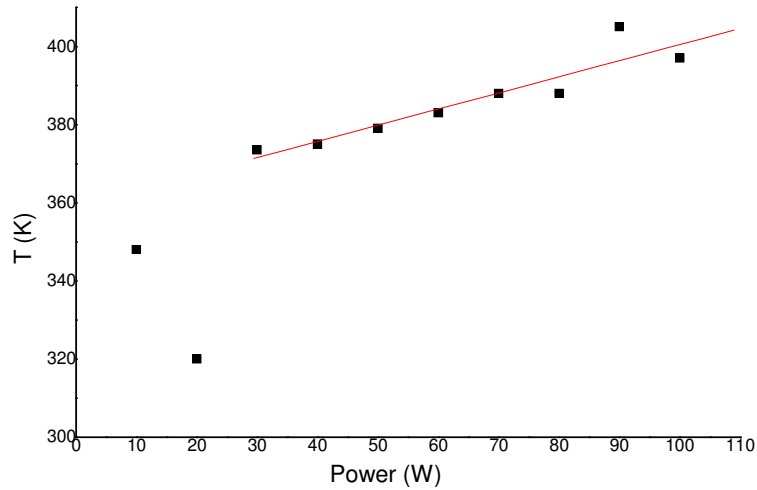


Figure 4-4 : Variations de T_{GN} en fonction de la puissance RF dans un plasma N_2 (98%)- CH_4 (2%) à 0,9 mbar.

Pour des puissances ≤ 30 W, les intensités mesurées sont faibles, ce qui induit des incertitudes élevées sur l'accord entre le modèle et la mesure. Au-delà de 30W, l'augmentation de T_{GN} avec la puissance RF est bien vérifiée, et la croissance est linéaire. De plus, l'échauffement du plasma est limité (400 K à 100 W). Cet effet est probablement dû au fait que, dans cette configuration, le plasma occupe un volume de $7,4 \times 10^2 \text{ cm}^3$, correspondant à une puissance volumique maximale de $0,14 \text{ W.cm}^{-3}$. L'échauffement est également limité par la faible densité de courant dans la décharge, due au grand diamètre de l'électrode.

La figure 4-5 présente les variations de T_{GN} en fonction de la proportion de CH_4 injectée dans la décharge. Les températures sont déduites à ± 10 K près.

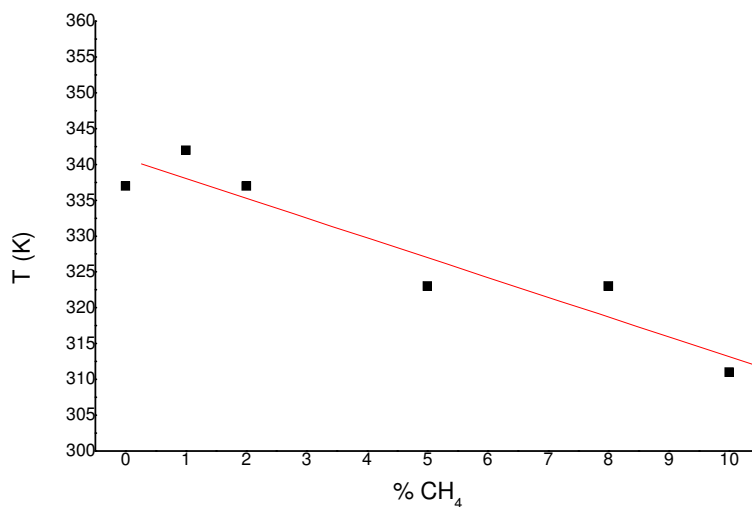


Figure 4-5 : Evolution de T_{GN} avec la proportion de CH_4 (0,9 mbar, 30 W).

La température du gaz décroît lorsque la quantité de CH₄ augmente. Comme dit précédemment, une réduction de la densité électronique est constatée entre un plasma de N₂ pur et de N₂-CH₄ (Figure 4-1). Toutefois, dans un plasma de N₂-CH₄, la densité électronique dépend peu de la concentration en CH₄. Par ailleurs, les mesures de température ont été effectuées dans des conditions de pression pour lesquelles la densité électronique est difficilement mesurable. Une modélisation du plasma est nécessaire pour une interprétation plus poussée.

Il est à noter que pour une même condition, des valeurs légèrement différentes de T_{GN} peuvent être déterminées : dans un plasma N₂ (98%)-CH₄ (2%) à 0,9 mbar à une puissance RF de 30 W, des températures de 370 K (Figure 4-4) et 340 K (Figure 4-5) sont obtenues. Un tel écart, de l'ordre de 10%, est représentatif de la reproductibilité des mesures.

2. Intensités des bandes de N₂ et des raies d'Ar

Les bandes de N₂ présentées dans le paragraphe précédent sont mesurées dans des plasmas de N₂ pur et de mélanges N₂-CH₄. Pour les mélanges N₂-CH₄ l'intensité de la bande (0-0) de CN est également mesurée. L'argon est utilisé comme traceur, et sa proportion dans le mélange est gardée constante pour toutes les conditions étudiées. La proportion d'argon n'excède pas 4%. Pour les mesures d'actinométrie, la raie d'argon à 750 nm est généralement employée (Lee et al. 1983, Jenq et al. 1994, Macko et al. 2004). Toutefois, dans le cas d'une décharge de N₂, celle-ci est superposée à la transition (4-2), du premier système positif de N₂ à 750,4 nm (Pearse et Gaydon 1976). Pour cette étude, notre choix s'est donc porté sur la raie d'émission de l'argon à 811,5 nm. Cette raie, très intense, a une probabilité de transition de $3,31 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, et est émise depuis un état excité à 13,07 eV de l'état fondamental de l'argon (NIST web site). Cet état excité est donc peuplé par des collisions d'électrons provenant de la queue de la fonction de distribution en énergie, soit une énergie similaire aux électrons peuplant l'état N₂(C) ($\approx 11 \text{ eV}$). De plus, l'intensité de la raie à 811,5 nm est suffisante pour être mesurable malgré les pertes engendrées par :

- l'absorption du filtre coloré placé entre la fenêtre de silice et la fibre optique (voir chapitre 3), destiné à éliminer les bandes du second ordre,
- l'efficacité quantique du photomultiplicateur et l'efficacité du réseau qui ne sont pas optimum dans l'infra-rouge.

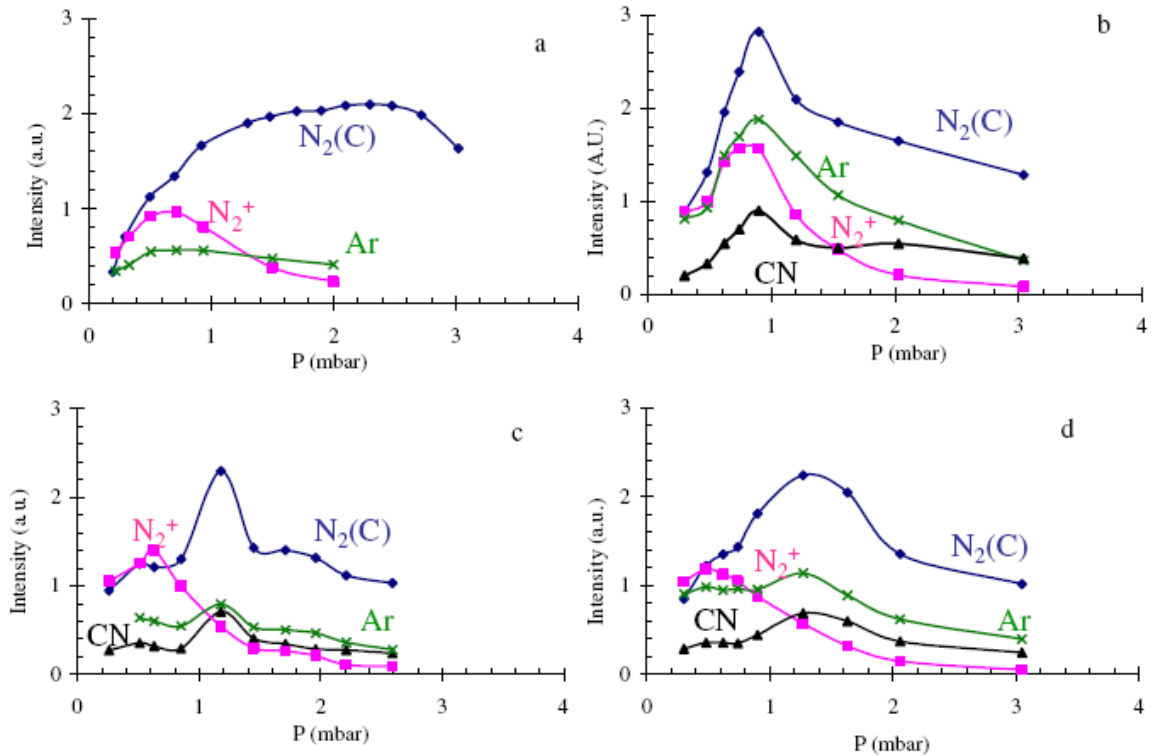


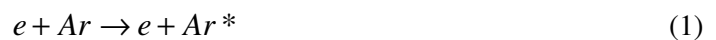
Figure 4-6 : Intensités des bandes de N₂ et de la raie d'Ar en fonction de la pression dans différentes proportions de CH₄: 0% (a), 2% (b), 6% (c) et 10% (d). Les losanges bleus représentent l'intensité du second système positif, les carrés roses N₂⁺, les croix vertes l'Ar et les triangles noirs CN.

La figure 4-6 présente les variations d'intensité (unités arbitraires) en fonction de la pression des bandes de N₂ et de la raie d'Ar, dans des plasmas de N₂ pur (a), et des proportions de CH₄ de 2% (b), 6% (c) et 10% (d).

Toutes les bandes de N₂ présentant la même variation d'intensité avec la pression, seule la plus intense (transition (0-2) à 380,5 nm) est représentée ici.

Dans un plasma de N₂ pur, la bande de N₂(C) présente une intensité maximale à 2,5 mbar. La bande de N₂⁺ et la raie d'Ar sont quant elles plus intenses à 0,7 mbar. Dans un plasma contenant 6 ou 10 % de CH₄, toutes les intensités sont maximales entre 1,2 et 1,5 mbar, sauf celle de N₂⁺, qui est maximale à 0,5 mbar, comme la densité électronique (voir Figure 4-1). Dans un plasma contenant 2% de CH₄, toutes les intensités sont maximales à 1 mbar.

Quelle que soit la proportion de CH₄ dans le mélange, l'émission d'Ar est uniquement due à des collisions électroniques :



Le dépeuplement du niveau étudié est dû uniquement à l'émission radiative. L'intensité de la raie peut donc être exprimée comme suit :

$$I(Ar) = C \frac{n_e [Ar] k_e^{Ar^*}(T_e)}{A_{ij}} \quad (2)$$

où $k_e^{Ar^*}(T_e)$ est le coefficient d'excitation électronique, représentatif de l'évolution de l'énergie des électrons, A_{ij} le coefficient d'Einstein, n_e la densité électronique, $[Ar]$ la concentration d'argon et C un facteur prenant en compte le volume de plasma observé et la réponse spectrale de l'instrumentation.

A_{ij} et C étant constants, il vient :

$$k_e^{Ar^*}(T_e) \propto \frac{I(Ar)}{n_e [Ar]} \quad (3)$$

Il est donc possible de calculer l'évolution de $k_e^{Ar^*}(T_e)$ en fonction de la pression, et donc d'évaluer l'évolution de l'énergie des électrons en fonction de la pression. Les résultats sont présentés figure 4-7, toujours en unités arbitraires.

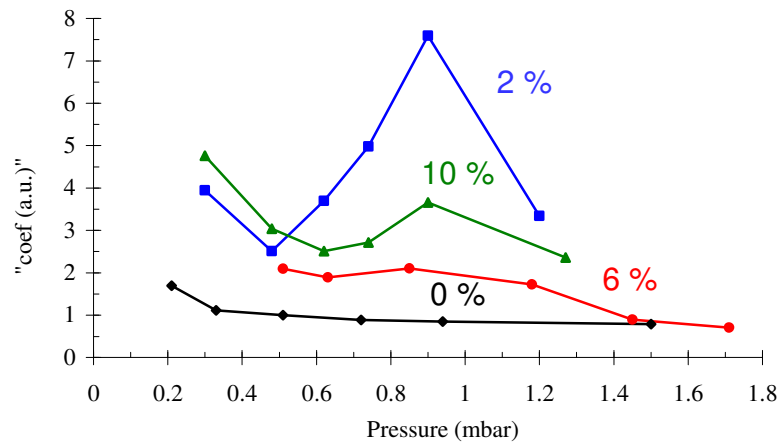


Figure 4-7 : Evolution de $k_e^{Ar^*}(T_e)$ en fonction de la pression pour différentes proportions de CH_4 : N_2 pur (losanges noirs), 2% (carrés bleus), 6% (points rouges) et 10% (triangles verts).

Au-delà de 0,8 mbar, seule la tendance générale peut être étudiée en raison de la grande incertitude sur la densité électronique mesurée.

Lorsque la pression augmente, $k_e^{Ar^*}(T_e)$ décroît dans N_2 pur. Ce résultat est cohérent avec la physique des plasmas de décharge qui prédit une décroissance en énergie des électrons lorsque la pression augmente.

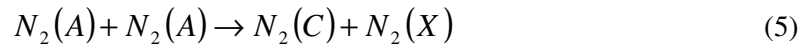
Le coefficient d'excitation $k_e^{Ar^*}(T_e)$ est plus important dans les plasmas de N_2-CH_4 que dans ceux de N_2 pur. Comme montré précédemment, la densité électronique est plus faible. L'augmentation de l'énergie des électrons permet donc de compenser la diminution de leur densité afin de maintenir la

décharge. Les variations de $k_e^{Ar^*}(T_e)$ observées entre 0,5 et 0,8 mbar sont quant à elles interprétées comme un changement de cinétique de formation des poudres, probablement différente suivant la proportion de CH₄. Au-delà de 1,1 mbar, n_e est considérée comme constante (Figure 4-1). Cependant, la décroissance observée de $k_e^{Ar^*}(T_e)$ ne peut être considérée que comme une tendance, car les mesures de la densité électronique sont proches des limites de résolution de la technique utilisée.

Si on suppose que le peuplement de l'état N₂(C) est également dû uniquement aux collisions électroniques, on a :



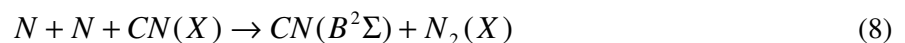
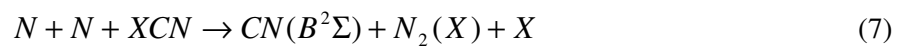
La proportion d'argon étant faible, le peuplement de N₂(C) par transfert à partir de l'état métastable d'argon peut être négligé. De plus, le niveau N₂(C) étant à une énergie proche de celle de l'état d'Ar étudié (environ 11 eV), leurs intensités devraient varier de manière similaire en fonction de la pression. La figure 4-6 montre qu'il n'en est pas ainsi dans un plasma de N₂ pur, puisque les intensités de N₂(C) et Ar sont respectivement maximales à 2,5 mbar et 0,5 mbar. En conséquence, l'équation (4) ne permet pas à elle seule d'expliquer le peuplement de N₂(C) dans un plasma de N₂ pur. Une contribution du peuplement pourrait être dû à des réactions de pooling entre des états métastables N₂(A) (Piper et al. 1988) :



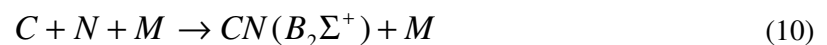
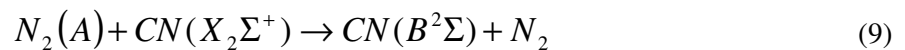
En revanche, dans les mélanges N₂-CH₄ étudiés, les intensités de N₂(C) et d'Ar présentent des variations similaires. Les collisions électroniques seraient alors le processus dominant de peuplement de N₂(C). La disparition des réactions de pooling pourrait être due à la destruction du métastable N₂(A) par quenching avec les molécules de CH₄ (Slanger et al. 1973):



Pour toutes les conditions de mélange, les intensités de CN(B) et d'Ar varient de la même manière. En conséquence, l'intensité de CN(B) ne dépend pas que de la concentration de CN(X) dans le plasma, mais également de processus électroniques. Toutefois, l'interprétation des mesures sur CN(B) reste délicate. En effet, le peuplement de CN(B) peut être également dû à des réactions de chimiluminescence décrites par Iwai et al. en 1967 (réactions 7 et 8), Provencher et al. en 1971 (9), et Washida et al. en 1975 (réaction 10) :



Où X désigne CH₃ ou CN.



Où M désigne un troisième corps.

Une interprétation plus complète des résultats de spectroscopie optique d'émission doit être faite à partir d'une modélisation du plasma en considérant toutes les réactions de peuplement des niveaux radiatifs.

4-3. Modélisation du plasma et discussion

Le code numérique développé à l'IST de Lisbonne et à l'Université de Porto permet de calculer les fonctions de distribution en énergie des électrons dans une décharge DC. Les coefficients d'excitation électronique sont également calculés en fonction du champ électrique réduit, noté E/N, où E désigne la valeur du champ électrique dans la décharge et N la densité du gaz neutre. Le code est décrit en annexe D.

La valeur de N est déterminée à partir de la loi des gaz parfaits, en considérant une pression de 100 Pa (1 mbar) et une température de 400 K, en première approximation. La valeur de E est quant à elle estimée à partir du potentiel radiofréquence V_{RF} , déduit des mesures de tension d'autopolarisation par la formule suivante (Salem et Loiseau 1996):

$$\left(\frac{1 - V_{dc}/V_{RF}}{1 + V_{dc}/V_{RF}} \right) = \left(\frac{A_g}{A_d} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Où A_g est la surface à la masse (contour et fond de la cage),

A_d la surface de l'électrode à laquelle est appliquée la décharge RF.

Le calcul est détaillé dans l'annexe D. Les coefficients d'excitation électronique des états $N_2(A)$, $N_2(B)$ et $N_2(C)$ en fonction de la pression sont également présentés en annexe D. Les plasmas étudiés contiennent 0, 2 et 10% de CH_4 .

A partir des coefficients électroniques calculés et en considérant une cinétique simplifiée de l'état A, il est possible de déduire la densité de $N_2(A)$ dans la décharge. Le détail du calcul et de la cinétique considérée sont présentés en annexe E. Une fois cette densité déterminée, les taux de production de $N_2(C)$ par pooling et par collision électronique (voir équations 4 et 5 de la partie 4-2) peuvent être calculés et comparés. Les résultats dans l'azote pur (a) ainsi que dans des mélanges N_2-CH_4 à 2% (b) et 10% (c) sont présentés figure 4-9.

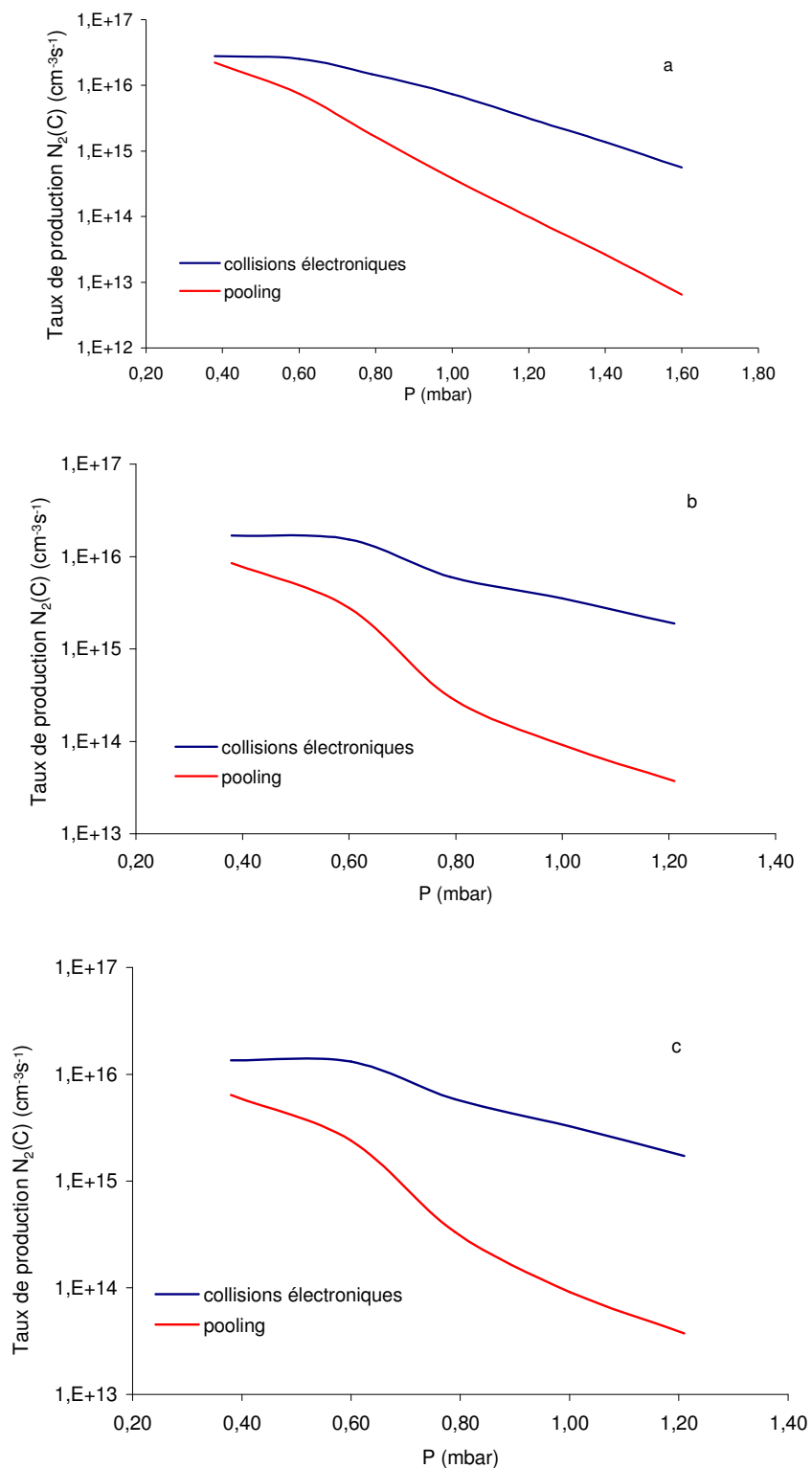


Figure 4-9 : Taux de production de $N_2(C)$ par collisions électroniques (courbes bleues) et par pooling (courbes rouges) en fonction de la pression dans N_2 pur (a), 2% CH_4 (b) et 10% CH_4 (c).

Il apparaît que quelles que soient la pression ou la quantité de CH_4 , le code prédit une prédominance du peuplement par collisions électroniques par rapport à la réaction de pooling. En

conséquence, d'après le modèle, l'effet du pooling serait négligeable dans toutes les conditions, même dans N_2 pur pour des pressions de l'ordre de 1 mbar. Les variations différentes entre les intensités des bandes de $N_2(C)$ et la raie d'Ar ne sont pas représentées par le modèle 0D utilisé.

Les taux de création et de pertes calculés permettent également de déterminer la densité de $N_2(C)$ dans la décharge (voir annexe E). L'intensité du second système positif mesurée par spectroscopie d'émission (figure 4-6) est proportionnelle à cette densité. La figure 4-10 présente les densités de $N_2(C)$ calculées (en cm^{-3}) et les mesures de spectroscopie dans des plasmas contenant 0, 2 et 10% de CH_4 . Les courbes pleines correspondent aux mesures de spectroscopie optique, et les pointillés aux calculs à partir des résultats du modèle. Les courbes bleues représentent les plasmas de N_2 pur, les rouges les plasmas contenant 2% de CH_4 , et les noires 10%.

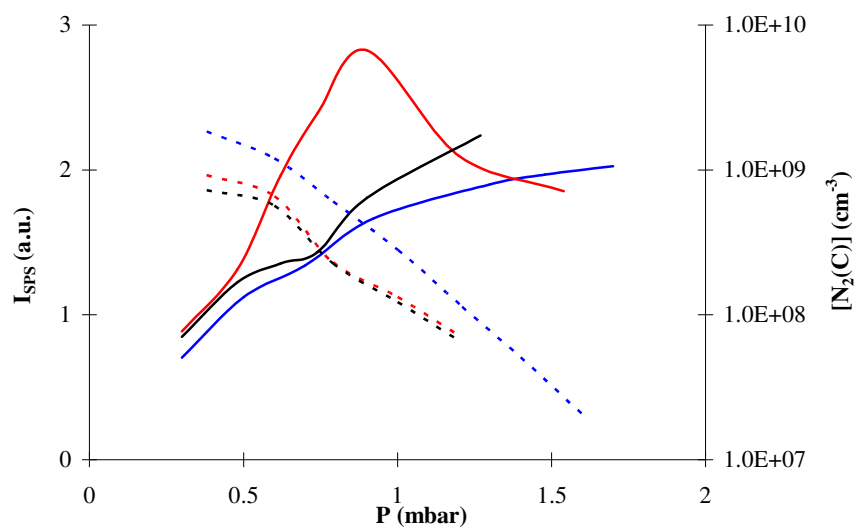


Figure 4-10 : Densités de $N_2(C)$ et intensités du second système positif en fonction de la pression dans des plasmas de 0, 2 et 10% de CH_4 . L'axe de gauche représente les intensités mesurées en unités arbitraires et l'axe de droite les densités calculées en cm^{-3} .

Les résultats du modèle 0D ont montré que l'état $N_2(C)$ est peuplé principalement par collisions électroniques. Les différences de densité de $N_2(C)$ calculées reflètent les différences de densité électronique. Dans l'azote pur, n_e est plus élevée que dans les mélanges N_2-CH_4 , et la figure 4.1 montre que cette densité est du même ordre de grandeur pour 2% et 10% de CH_4 . Quelle que soit la proportion de CH_4 étudiée, la densité calculée de $N_2(C)$ décroît lorsque la pression augmente.

Les résultats du modèle 0D ne permettent donc pas d'interpréter les mesures de spectroscopie optique. D'une part, le champ électrique estimé est une valeur moyenne qui ne correspond pas au champ RF réellement présent dans la décharge. D'autre part, le champ électrique est non uniforme. La simulation doit donc tenir compte de la répartition spatiale de ce champ électrique. Un tel code, en cours de développement au Portugal, a déjà donné des résultats prometteurs dans un plasma d'azote pur (annexe D).

4-4. Etude du plasma en mode pulsé

Afin de mettre en évidence l'apparition des tholins, de déterminer leur temps de formation et de montrer leur influence sur le plasma, celui-ci est généré en mode pulsé. Les quatre voies de l'oscilloscope numérique enregistrent alors les paramètres suivants :

- La tension d'autopolarisation V_{DC}
- La puissance incidente P_i
- La puissance réfléchie P_r
- L'intensité du second système positif I_{SPS}

La puissance incidente P_i est maintenue constante. Les variations de la puissance réfléchie P_r permettent donc de mesurer la puissance absorbée. Lorsque celle-ci augmente, le champ électrique dans la décharge est plus important. Il en résulte une augmentation de la température électronique (Jouanny 2005). La figure 4-6 montre que dans les mélanges N_2-CH_4 , la bande du SPS et la raie d'argon varient de la même manière. On peut donc supposer que dans un mélange N_2-CH_4 , le niveau $N_2(C)$ est principalement peuplé par collisions électroniques. L'intensité observée par OES peut donc être déduite d'une équation similaire à l'équation (2), et dépend de l'énergie et de la densité des électrons. Une mesure de l'évolution de l'intensité permet donc d'obtenir des informations sur les variations de température et de densité électroniques. De même, la tension d'autopolarisation V_{DC} étant proportionnelle au flux d'électrons impactant la cathode, sa valeur dépend de l'énergie et de la densité des électrons.

L'étude présentée ici a été effectuée dans des plasmas N_2-CH_4 de différentes compositions (de 0 à 10% de CH_4), à des pressions de 0,7 à 1,7 mbar. Cette limite en pression est due à l'instabilité du plasma en dessous de 0,7 mbar et au-delà de 1,7 mbar. La boîte d'accord est réglée pour minimiser P_r en régime permanent et n'est pas retouchée pendant la mesure.

Le plasma est allumé pendant 350 à 450 s. L'écart de durée d'allumage d'une condition à une autre est dû au générateur d'impulsions, utilisé à une fréquence à la limite de son fonctionnement, et donc non parfaitement reproductible. Une durée de 350 s est cependant largement suffisante pour visualiser la totalité des variations présentées ci-dessous. Entre deux allumages, une extinction de 50 s permet au gaz de se renouveler totalement dans l'enceinte.

Les figures 4-11 et 4-12 présentent respectivement les oscillogrammes obtenus dans un plasma de N_2 pur et dans un plasma de 98% N_2 - 2% CH_4 . Sur ces deux oscillogrammes, l'intensité étudiée est celle du second système positif de N_2 , notée I_{SPS} . Les axes de gauche représentent les valeurs positives (I_{SPS} , P_i , P_r) et les axes de droite les valeurs négatives (V_{DC}). La tension d'autopolarisation V_{DC} étant négative, les discussions suivantes seront faites en considérant sa valeur absolue $|V_{DC}|$. Par conséquent, une décroissance de V_{DC} signifie une augmentation de $|V_{DC}|$ et réciproquement. Toutes les mesures

sont faites en unités arbitraires. De plus, les zéros des signaux positifs sont décalés pour faciliter la lecture des figures. Le temps $t = 0$ s correspond à l'allumage du plasma.

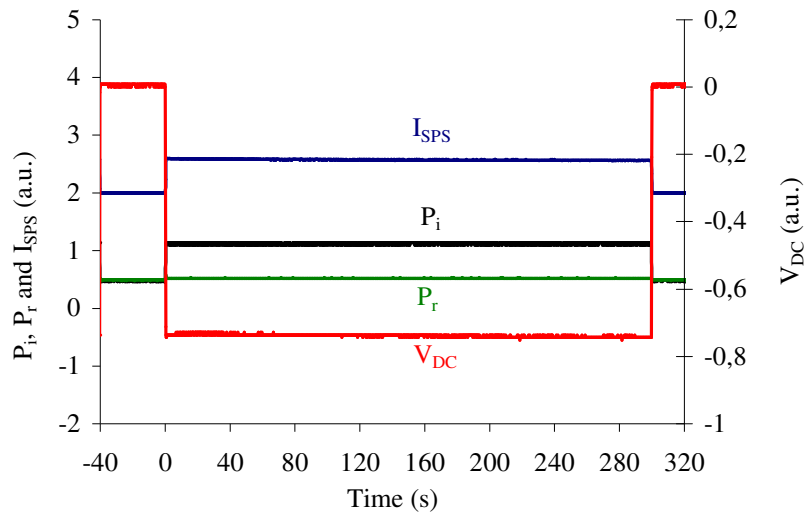


Figure 4-11 : Oscillogramme enregistré dans un plasma de N_2 pur

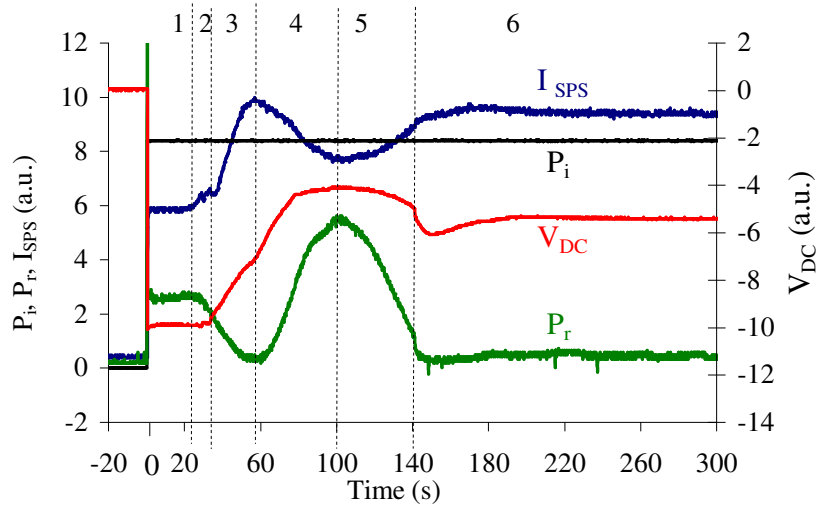


Figure 4-12 : Oscillogramme enregistré dans un plasma N_2-CH_4 . La description de cette figure est détaillée dans le texte.

La figure 4-11 montre que V_{DC} , P_r et I_{SPS} sont constants dans un plasma de N_2 pur. Les variations observées sur la figure 4-12 sont donc dues à la présence de poudres dans le plasma. I_{SPS} et P_r sont fortement corrélées : leurs variations commencent au même moment, et leurs extrema sont atteints simultanément. En revanche, V_{DC} ne commence à varier que plus tard, et ses variations ne semblent pas à première vue bien corrélées à celles de P_r ou I_{SPS} . Sa valeur minimale est toutefois atteinte en même temps que les extrema de I_{SPS} et P_r .

Tous les signaux redeviennent constants lorsque le régime permanent est atteint. P_r est alors stable à sa valeur minimale, et I_{SPS} est plus élevée qu'à l'allumage du plasma. Ce résultat est en accord avec les observations d'OES présentées précédemment, et montre que le coefficient d'excitation est plus élevé dans un mélange N_2-CH_4 , en raison d'une température électronique plus élevée (voir figure 4-7). De même, la valeur de $|V_{DC}|$ est plus faible en régime permanent qu'à l'allumage. Ce résultat montre que le flux électronique sur la cathode est réduit, et confirme la décroissance de n_e observée en présence de CH_4 (figure 4-1).

Les variations observées sur la figure 4-12 peuvent être séparées en six phases. Pendant la phase 1, le plasma est allumé, mais aucun signal ne varie. Une comparaison avec la figure 4-11 permet de conclure qu'aucune poudre n'est encore formée. La puissance réfléchie n'est pas minimale, en raison de l'accord qui n'est optimisé que pour le régime permanent. La durée de cette phase est de quelques secondes.

Le début de la phase 2 est marqué par les premières variations observées : P_r décroît et I_{SPS} augmente. Ce phénomène a déjà été observé dans des décharges $Ar-SiH_4$, et est interprété comme l'apparition de poudres dans le plasma. Des nanoparticules (quelques nm de diamètre) sont formées, et induisent une variation de l'impédance du plasma, le rendant plus résistif. Le couplage est plus efficace, et P_r décroît (Bélenguer et al. 1990). P_i étant constante, une diminution de P_r induit une augmentation de la puissance RF absorbée. Cet excès de puissance est dissipé dans la décharge, et le champ électrique est plus intense. Cela provoque une augmentation de T_e et n_e , expliquant l'augmentation de I_{SPS} . Les contributions respectives de T_e et n_e ne peuvent toutefois pas être distinguées. Durant cette phase, V_{DC} reste constante. Dans la mesure où celle-ci dépend principalement de n_e , cela peut signifier que n_e varie peu. En conséquence, l'augmentation de I_{SPS} serait principalement due à une modification de la fonction de distribution en énergie des électrons, et donc de T_e .

La phase 3 commence lorsque $|V_{DC}|$ commence à décroître, tandis que I_{SPS} et P_r continuent respectivement de croître et décroître. Comme dit précédemment, une décroissance de P_r signifie une augmentation de la puissance absorbée, et donc un meilleur couplage (plus proche du régime permanent). T_e et n_e devraient donc augmenter. Pourtant, la décroissance de $|V_{DC}|$ indique que le flux d'électrons impactant la cathode est réduit, et donc que n_e diminue. Un tel effet a également été étudié dans une décharge capacitive $Ar-SiH_4$ (Jouanny 2005), et correspond à un attachement des électrons par les poudres. L'augmentation de I_{SPS} est donc attribuée à une augmentation de T_e . Ce résultat confirme la compensation des pertes en électrons par un accroissement de leur énergie, déduite de la figure 4-7. A la fin de la phase 3, P_r a atteint sa valeur minimale, et le couplage est maximal.

La phase 4 débute par une augmentation de P_r et s'achève lorsque celle-ci est maximale. Cette variation n'est pas interprétée. Elle induit une diminution de la puissance absorbée, réduisant ainsi le champ électrique. En conséquence, I_{SPS} décroît, de même que T_e et n_e . Cependant, durant cette phase, les poudres croissent toujours, et l'attachement électronique se poursuit. $|V_{DC}|$ décroît plus rapidement

que pendant la phase 3. Ceci est dû à la combinaison de la décroissance de n_e due à la combinaison de l'attachement électronique et celle de la réduction de la puissance absorbée.

Le début de la phase 5 est défini par une décroissance de P_r . Là encore, cette variation n'est pas comprise. Elle entraîne une augmentation de la puissance absorbée, et I_{SPS} augmente. Au début de cette phase, $|V_{DC}|$ est minimale et commence à croître, montrant ainsi que n_e augmente. Ceci est probablement dû en partie à l'expulsion des poudres hors de la cage de confinement. Il est à noter qu'à la fin de la phase, $|V_{DC}|$ augmente plus rapidement, en corrélation avec une chute brutale de P_r . Ce comportement est probablement dû à l'apparition d'une instabilité caractéristique des décharges capacitives, le « void » (Jouanny 2005, Cavarroc 2008). Lorsqu'un void se forme, les poudres sont repoussées du centre de la décharge et confinées près des parois de la cage. Cette phase 5 est donc une combinaison de deux phénomènes : la formation du void et l'expulsion des poudres hors du plasma. Ces résultats ne permettent pas de découpler cet effet de l'expulsion des poudres hors de la cage.

La phase 6 correspond à la stabilisation de tous les signaux, et plus aucune variation n'est observée jusqu'à extinction du plasma. Pendant cette phase, les poudres expulsées de la cage sont remplacées par les générations suivantes. Le flux électronique sur la cathode et l'attachement sur les poudres s'équilibrent : le régime permanent est atteint, et le régime transitoire est terminé. La tension d'autopolarisation est stable, à une valeur inférieure à celle en l'absence de poudres. Un tel effet avait déjà été constaté dans une décharge RF N_2 - CH_4 (Péreira et al. 2005).

Le temps de formation des particules (fin de la phase 1) n'étant pas clairement mesurable pour toutes les conditions, les mesures sont faites à partir de la décroissance de $|V_{DC}|$. Comme dit plus haut, ce temps (noté t_f) correspond au moment où les poudres commencent à attacher les électrons du plasma. Il est égal à la durée de phases 1 et 2, et caractérise la cinétique de formation des poudres. L'influence de la pression et du pourcentage de CH_4 sur t_f est étudiée.

Les résultats sont présentés figure 4-13. La figure 4-13a présente les variations de t_f en fonction de la pression totale pour différentes proportions de CH_4 . La figure 4-13b présente les variations de t_f en fonction de la pression partielle de CH_4 pour différentes pressions totales. Sur chacune des figures, les courbes tracées ne représentent que des tendances pour les variations. Les meilleurs ajustements sont obtenus par une loi puissance sur la figure 4-13a, et par une loi polynomiale (ordre 2 pour 1,5 mbar, 3 pour les autres) sur la figure 4-13b.

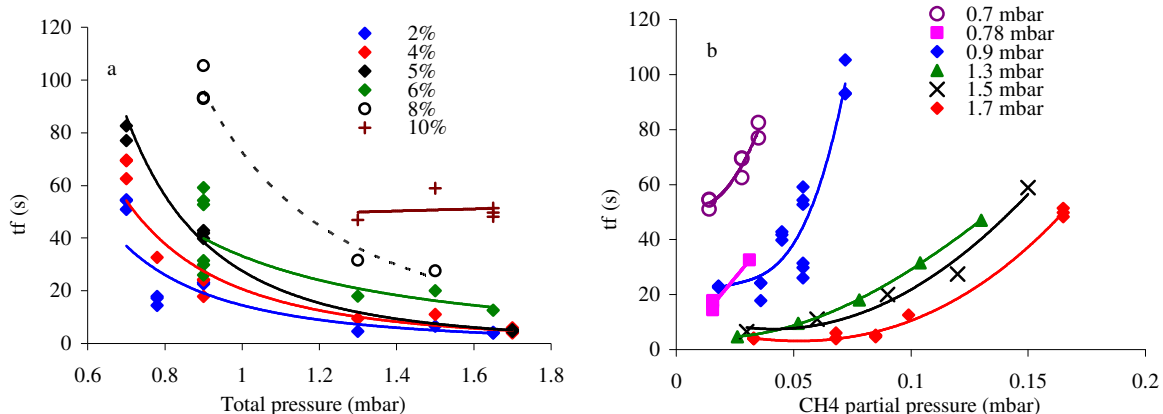


Figure 4-13 : Variations de t_f en fonction de la pression totale (a) et de la pression partielle de CH₄ (b)

Certaines mesures ont été effectuées plusieurs fois, afin d'étudier leur reproductibilité. A 0,9 mbar, les mesures sont peu reproductibles. Par exemple, un facteur 2 est observé sur les mesures de t_f dans un plasma de 6% de CH₄ (60 et 30s, voir Figure 4-13a). En revanche, comme le montre la figure 4-13b, les mesures à haute pression sont reproductibles : les valeurs de t_f obtenues à 1,7 mbar sont très voisines pour une même condition. Il est également intéressant de noter que toutes les mesures à 1,7 mbar n'ont pas été effectuées le même jour. En effet, t_f a d'abord été mesuré dans des plasmas contenant 2, 6 et 10% de CH₄. Ces mesures ont été ajustées par la courbe présentée figure 4-13b. Un mois plus tard, les mesures ont été effectuées dans des plasmas contenant 4 et 5% de CH₄. Ces nouvelles mesures sont parfaitement ajustées par la loi polynômiale.

La figure 4-13a montre que les poudres sont formées plus rapidement pour des pressions totales plus élevées. Ce phénomène n'est pas bien compris : à des pressions supérieures à 1 mbar, en supposant n_e constante comme en régime permanent (Figure 4-1), le coefficient d'excitation électronique semble décroître (Figure 4-7). Les réactions de dissociation devraient donc être moins efficaces, induisant une formation plus lente des poudres. Toutefois, en raison des incertitudes sur les mesures de n_e à de telles pressions, une bonne interprétation ne peut pas être fournie à partir de l'énergie des électrons. D'un autre côté, une augmentation de la pression peut entraîner une augmentation de la température de gaz neutre, et donc modifier la cinétique de formation des poudres (en la considérant régie par des lois d'Arrhenius). Cette hypothèse doit être vérifiée par une étude de la cinétique chimique du plasma.

La figure 4-13a montre que t_f augmente lorsque la proportion de CH₄ est plus importante. Pour étudier cet effet, un paramètre plus parlant est la pression partielle de CH₄, qui donne la quantité réelle de CH₄ injectée dans la décharge. La figure 4-13b confirme ce résultat : plus CH₄ est abondant, plus les poudres tardent à apparaître. Un tel phénomène a déjà été observé dans une décharge similaire, par d'autres diagnostics : en mesurant l'intensité d'un laser diffusé par les poudres en formation dans une

décharge capacitive de N_2-CH_4 , Pereira et al. a montré que les poudres étaient formées plus lentement lorsque la proportion de CH_4 était élevée (de 10 à 90%, Pereira et al. 2008). Cet effet pourrait être dû à la décroissance de T_{GN} quand la concentration de CH_4 augmente (Figure 4-5), ralentissant la cinétique de formation.

Afin d'expliquer davantage la formation des poudres, une étude chimique du plasma, et en particulier des précurseurs présumés des poudres (Pintassilgo et al. 1999), comme HCN, est nécessaire.

4-5. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre mettent en évidence une interaction entre le plasma et les tholins en formation. En effet, l'apparition des poudres peut modifier les caractéristiques du plasma. En premier lieu, la densité d'électrons est divisée par un facteur 2 dans un mélange N_2-CH_4 par rapport à l'azote pur. Des mesures de spectroscopie optique sur l'azote et l'argon (utilisé comme traceur) permettent de caractériser l'énergie des électrons du plasma. Tout d'abord, par ajustement des spectres mesurés avec des spectres modélisés, il est possible de déduire la température du gaz neutre. Ainsi, il a été montré que la température est de l'ordre de 350 K, et décroît lorsque la proportion de CH_4 augmente. Les mesures de spectroscopie optique permettent également d'évaluer le coefficient d'excitation électronique de l'état d'argon observé. Dans un mélange N_2-CH_4 , celui-ci augmente lorsque la densité d'électrons diminue afin de maintenir la décharge.

Des modélisations de la chimie d'une décharge DC de N_2-CH_4 ne permettent pas de reproduire les résultats de spectroscopie optique, montrant la nécessité de prendre en compte les tholins dans le modèle. Un second modèle, en cours de développement, devrait être plus adapté à une décharge RF.

Enfin, les premiers instants du plasma sont étudiés grâce au mode pulsé. Il a été montré que l'apparition des tholins induit des variations de l'intensité du second système positif de l'azote, de la tension d'autopolarisation et de l'impédance du plasma. Une fois le régime permanent atteint, les signaux se stabilisent. Leur valeur finale est cependant différente de leur valeur en l'absence de poudres.

Les conditions de fonctionnement ont également une influence sur la formation des tholins. Il a été montré que lorsque la pression est importante ou la proportion de CH_4 faible, la formation des poudres est plus rapide.

Des influences mutuelles entre le plasma et les poudres ont été mises en évidence. Cette étude a permis de déterminer, par des mesures optiques et électriques sur le plasma, de déterminer le moment d'apparition des poudres.

Chapitre 5

ETUDE DE LA MORPHOLOGIE ET DE LA CROISSANCE DES THOLINS

Les observations au SEM-FEG permettent de mesurer la distribution en taille des tholins. L'objectif de ce chapitre est d'étudier les influences des paramètres du plasma sur la distribution en taille des tholins. En réduisant le débit de gaz injecté, la force de traînée de neutres est réduite, ce qui permet de mettre en évidence la force limitant la croissance des tholins. De plus, dans certaines conditions de débits, un éclatement des particules est constaté, permettant d'étudier leur structure interne.

En générant la décharge en mode pulsé, la durée d'allumage du plasma peut être imposée à des temps compris entre 10 et 120 s. La croissance des tholins est alors interrompue, permettant de déduire une vitesse de croissance. De plus, les tholins produits par des plasmas de 10 s ont un diamètre moyen proche de 100 nm, similaire à celui des aérosols de Titan déterminés grâce aux résultats de DISR (Tomasko et al. 2005).

Une étude est également effectuée en fonction du pourcentage de CH₄. L'ensemble de ces résultats est présenté dans l'article Hadamcik et al. (2009), ajouté en annexe H.

5-1. Protocole expérimental

La production de tholins à bas débit est effectuée à la même pression (0,9 mbar), correspondant au débit de 55 sccm utilisé dans la plupart de nos expériences. Pour cela, les débits sont réduits tout en fermant partiellement la vanne de pompage primaire. La vitesse de pompage est ainsi réduite, et la pression peut être maintenue constante à 0,9 mbar. Les débits totaux ($N_2 + CH_4$) étudiés sont de 10, 17,5, 27,5 et 55 sccm. La proportion de CH_4 est maintenue constante à 2%.

Les durées de plasma sont imposées grâce à un générateur d'impulsions (voir chapitre 3). Entre chaque pulse, une extinction de plusieurs secondes permet le renouvellement complet du gaz dans la cage de confinement. Les durées étudiées sont comprises entre 10 et 120 s. Le débit, maintenu constant à 55 sccm, donne une pression constante à 0,9 mbar. La proportion de CH_4 est de 2 %.

Dans les deux cas, une fois la production terminée, l'enceinte PAMPRE est pompée puis remise à pression ambiante et ouverte. Les tholins sont récoltés et observés au SEM-FEG.

5-2. Etude de l'influence du débit de gaz sur la taille

Un exemple des clichés SEM-FEG obtenus est présenté figure 5.1.

Les tholins produits à 55 sccm sont globalement sphériques et de tailles homogènes. Aucun d'entre eux n'est éclaté ou même fissuré. Lorsque le débit diminue, la sphéricité n'est pas aussi régulière. Certaines particules sont plus irrégulières, et apparaissent très étirées ou de forme ovoïde. Un phénomène de coalescence semble également être observé, mais n'est toutefois pas interprété.

De plus, à faible débit, certaines particules, dont le diamètre peut parfois atteindre plusieurs μm , sont éclatées. L'origine de cet éclatement est encore non comprise. Il pourrait être dû à une répulsion électrostatique, les tholins étant électriquement chargés. En effet, la charge est proportionnelle au rayon de la particule. Au-delà d'un certain rayon, la charge peut aboutir à l'éclatement des tholins. Une autre possibilité d'éclatement pourrait être l'impact du faisceau d'électrons du SEM-FEG sur les particules chargées, ou encore une conséquence du mode de récolte. Si la cause de l'éclatement reste inexpliquée, il permet cependant d'observer la structure interne des tholins. Celle-ci semble filamentaire, indiquant probablement une croissance radiale à partir d'un noyau nanométrique. La formation de tels noyaux a déjà été constatée dans des décharges RF d'argon silane (Cavarroc 2006, Boufendi et Bouchoule 1999). La résolution du SEM-FEG est cependant insuffisante pour les observer directement.

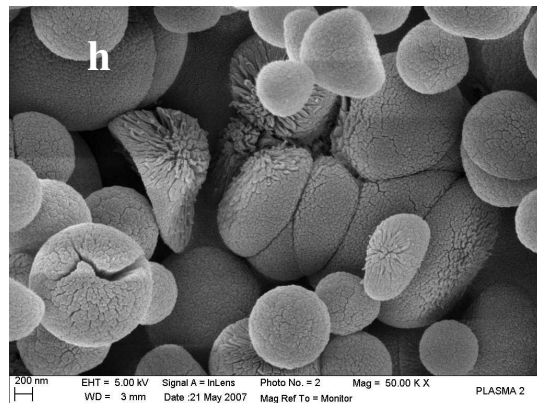
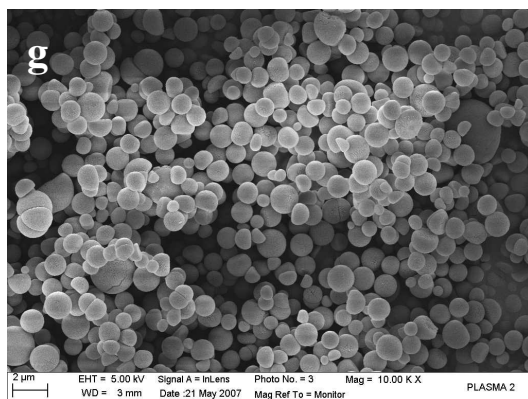
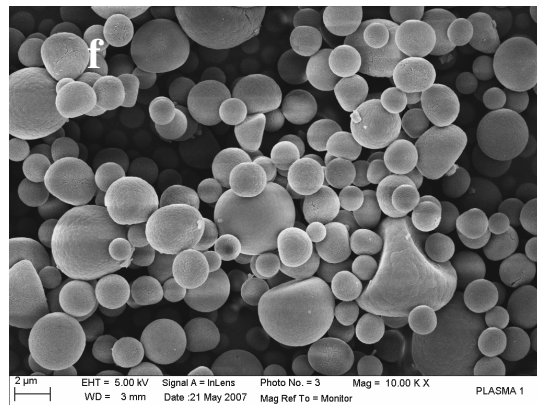
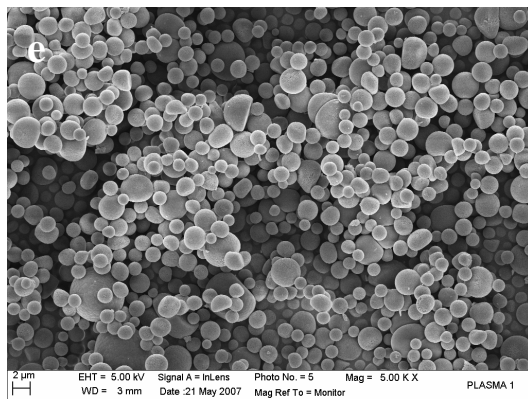
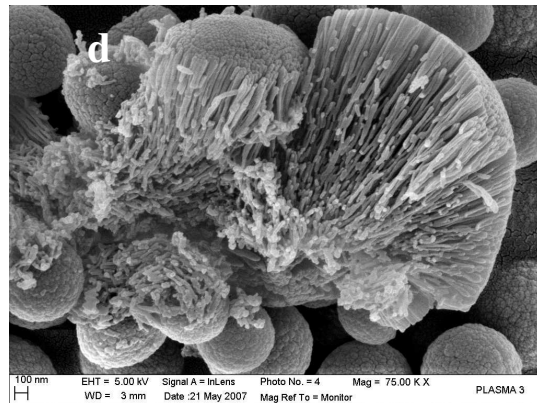
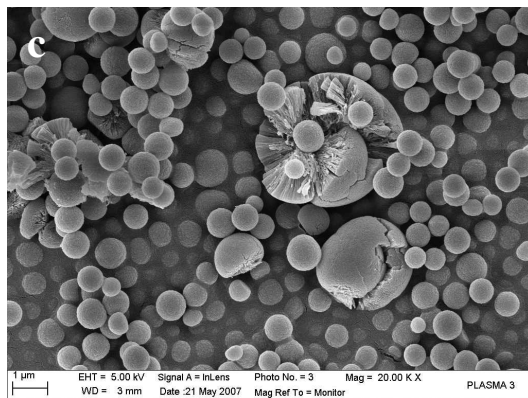
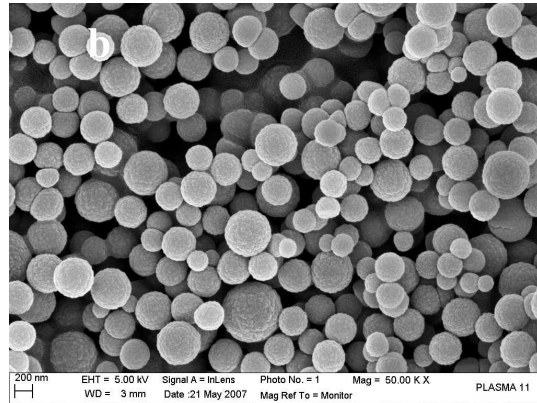
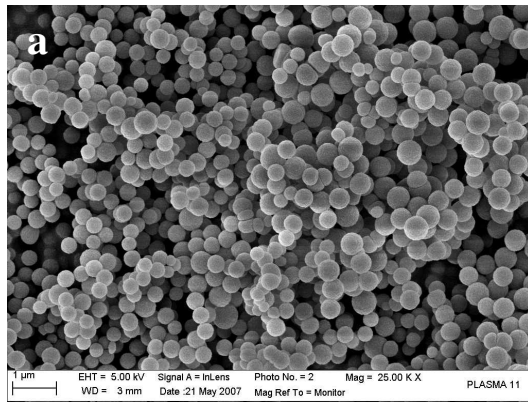


Figure 5.1 : clichés SEM-FEG d'échantillons produits à des débits de gaz de 55 sccm (a,b), 27,5 sccm (c,d), 17,5 sccm (e,f) et 10 sccm (g,h).

A partir de ces clichés, en prenant en compte une population supérieure à 1000 grains, les distributions en tailles peuvent être mesurées. Les distributions en taille obtenues pour différents débits sont présentées figure 5.2. Les distributions correspondant à des débits de 10, 27,5 et 55 sccm sont ajustées par des lois de type gaussien afin de déterminer le diamètre moyen. Les résultats sont présentés figure 5.2.

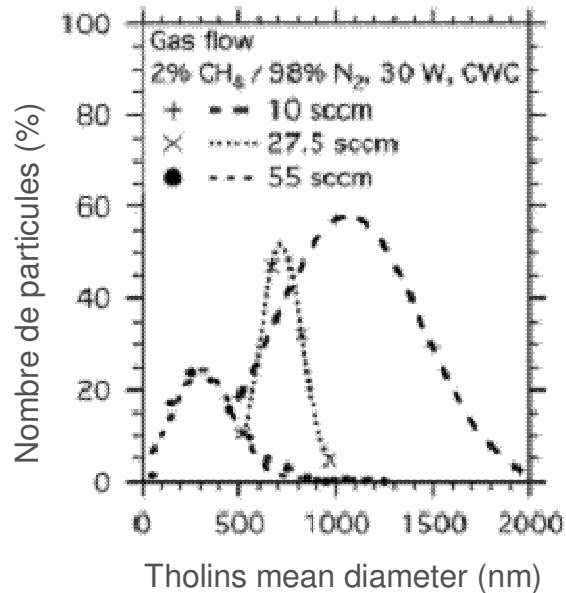


Figure 5.2: Distributions en taille des tholins produits à des débits de 10, 27,5 et 55 sccm en plasma non pulsé (continuous working conditions).

Dans le cas de la distribution en taille obtenue à 17,5 sccm, la distribution n'est pas ajustée par une loi gaussienne : les grains les plus nombreux sont les plus petits, et ont un diamètre compris entre 1 et 2 μm . Dans ce cas, le diamètre moyen considéré est le plus représenté, à savoir $1,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$.

Les diamètres moyens en fonction du débit de gaz sont présentés figure 5.3. L'ajustement présenté est une loi en $1/Q$ où Q est le débit de gaz. Pour chaque diamètre moyen, la barre d'erreur présentée correspond à la largeur à mi-hauteur de la distribution gaussienne. Pour le point obtenu à 17,5 sccm, la moyenne ne correspond pas à une distribution en taille gaussienne.

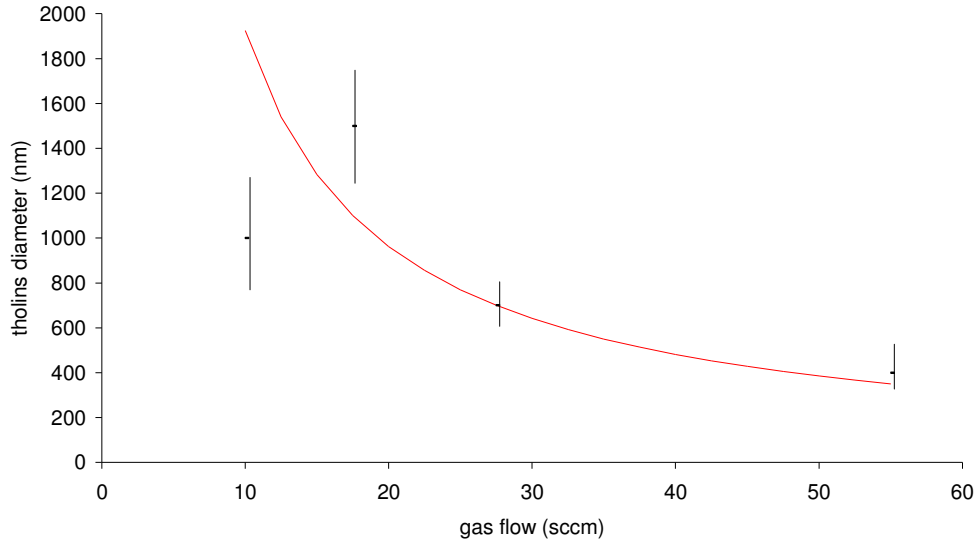


Figure 5.3 : diamètres moyens des tholins en fonction du débit de gaz.

Dans les conditions classiques (55 sccm), le diamètre moyen des tholins est de l'ordre de 300 nm. Pour un débit deux fois plus faible (27,5 sccm), il est de 750 nm environ. Les plus grosses particules, d'un diamètre moyen de 1500 nm, sont obtenues pour un débit de 17,5 sccm. Les particules obtenues avec un débit de 10 sccm ont un diamètre voisin de 1 μm .

En première approximation, l'évolution du diamètre peut être ajustée par une fonction inverse du débit. Cela tendrait à montrer que la force de traînée des neutres est la principale force à l'origine de l'expulsion des poudres hors de la cage de confinement. En effet, si l'on considère que la lévitation des tholins dans la cage est maintenue grâce à la compensation de la force électrostatique F_e par la traînée de neutres F_t , il vient :

$$\|\vec{F}_t\| = \|\vec{F}_e\|$$

Suivant la valeur du nombre de Knudsen, l'expression de F_t peut différer. Le nombre de Knudsen est défini comme le rapport entre le libre parcours moyen des molécules, noté l , et le rayon des particules. Le libre parcours moyen est défini comme suit :

$$l = \frac{1}{n_0 \sigma}$$

Où n_0 est la densité de neutres, de l'ordre de $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

σ est la section efficace des particules, de l'ordre de 10^{-16} cm^2

Dans un plasma à une pression voisine de 1 mbar, le libre parcours moyen est donc de l'ordre de quelques millimètres. Les poudres ayant un diamètre de quelques centaines de

nanomètres, on a donc $K_n \gg 1$. En se plaçant dans un régime où le nombre de Knudsen est élevé et où la vitesse relative des poudres dans le gaz est faible, l'approximation d'Epstein (Bouchoule 1999, Epstein 1924) permet d'exprimer la force de traînée comme suit :

$$F_t = -\frac{4}{3}\pi a^2 m_N n_N v_{th,N} (u_D - u_N) \quad (1)$$

- Où
- a est le rayon des particules
 - m_N la masse des molécules de gaz
 - n_N la densité de gaz
 - $v_{th,N}$ la vitesse thermique du gaz
 - u_D la vitesse moyenne des particules
 - u_N la vitesse moyenne du gaz

La différence ($u_D - u_N$) est donc la vitesse relative des poudres par rapport au gaz neutre.

D'après l'équation (1), la force de traînée F_t est donc proportionnelle au carré du rayon de la particule et à la vitesse du gaz. La force électrostatique, elle, est proportionnelle à la charge des particules, qui varie comme le rayon. L'équilibre des forces peut donc s'exprimer :

$$C V_g a^2 = C' a \quad \text{avec } C \text{ et } C' \text{ deux constantes.}$$

$$\text{D'où } a = C'' \frac{1}{V_g} \quad \text{avec } C'' \text{ une constante.}$$

La vitesse du gaz étant directement proportionnelle au débit, noté Q , il vient donc $a \propto \frac{1}{Q}$

Les diamètres mesurés en fonction du débit étant ajustés au mieux par une fonction inverse, c'est bien l'influence de la traînée de gaz neutre qui est mise en évidence ici.

5-3. Etude de l'influence de la proportion de CH_4 sur la taille

Des échantillons de tholins produits à différents pourcentages de CH_4 ont été observés par le SEM-FEG. La pression et la puissance RF sont maintenues constantes respectivement à 1mbar et 30W pour toutes les conditions de mélange. Les distributions en taille obtenues pour des proportions de 2, 4, 6 et 10% de CH_4 en régime permanent (noté CWC : continuous working conditions) sont présentées figure 5.4.

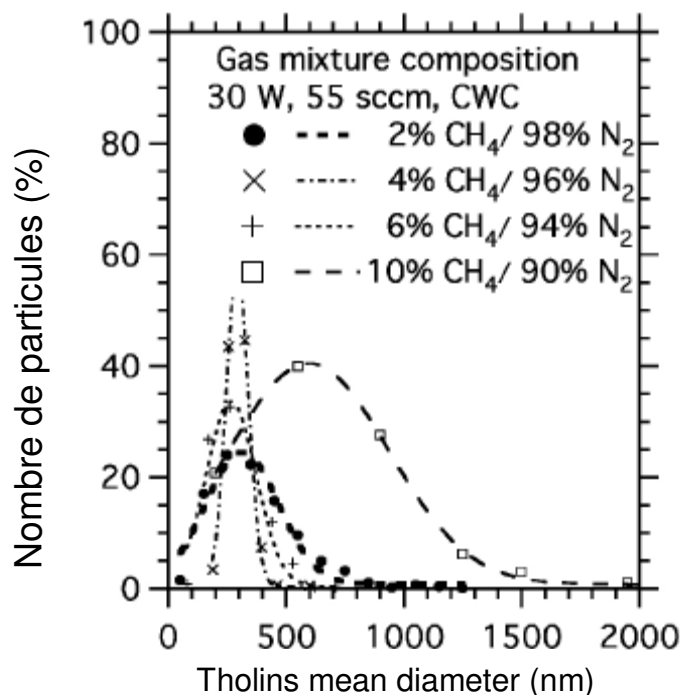


Figure 5.4 : distributions en taille des tholins produits à 2, 4, 6 et 10% de CH₄

La taille des tholins augmente lorsque la proportion de CH₄ est plus élevée : le diamètre moyen est de 300 nm environ à 2% et atteint presque 700 nm à 10%. Cet effet n'est pas interprété. La quantité de méthane étant différente d'un échantillon à l'autre, les processus chimiques de formation peuvent différer. Une interprétation plus poussée des effets de la proportion de CH₄ pourra être faite à l'aide d'une étude chimique de la formation des tholins.

Il est à noter qu'indépendamment de la taille, la proportion de méthane a un autre effet sur les tholins : les échantillons produits à 10% présentent une couleur jaune clair, tandis que les échantillons à 2% sont brun sombre. L'étude chimique envisagée plus haut pourrait peut-être permettre d'interpréter également cet effet.

5-4. Etude de l'influence de la durée du plasma sur la taille

Dans les conditions « standard » de production (2% CH₄, 55 sccm, 0,9 mbar, 30 W), les tholins formés ont un diamètre moyen de l'ordre de 300 nm. Les aérosols de l'atmosphère de Titan ayant un diamètre plutôt de 100 nm environ (Tomasko et al., voir chapitre 2), les tholins produits par PAMPRE doivent donc être plus petits afin d'être plus représentatifs des propriétés optiques des aérosols. Pour cela, le plasma est généré en mode pulsé. Pour différentes durées de plasma, la croissance des tholins peut être interrompue à différents

moments. Des durées de 10, 30, 50, 90 et 110 s sont imposées. Entre chaque pulse, une extinction de quelques secondes permet le renouvellement du gaz. Les autres paramètres sont fixes à 2% CH₄, Q=55 sccm, P=0.9 mbar et P_{RF}=30W.

Le taux de production varie beaucoup avec la durée de plasma : avec des pulses de 10 s, la production dure trois jours tandis qu'une journée est suffisante avec des pulses de 110 s.

La figure 5.5 présente des clichés SEM-FEG obtenus pour différentes durées de fonctionnement du plasma.

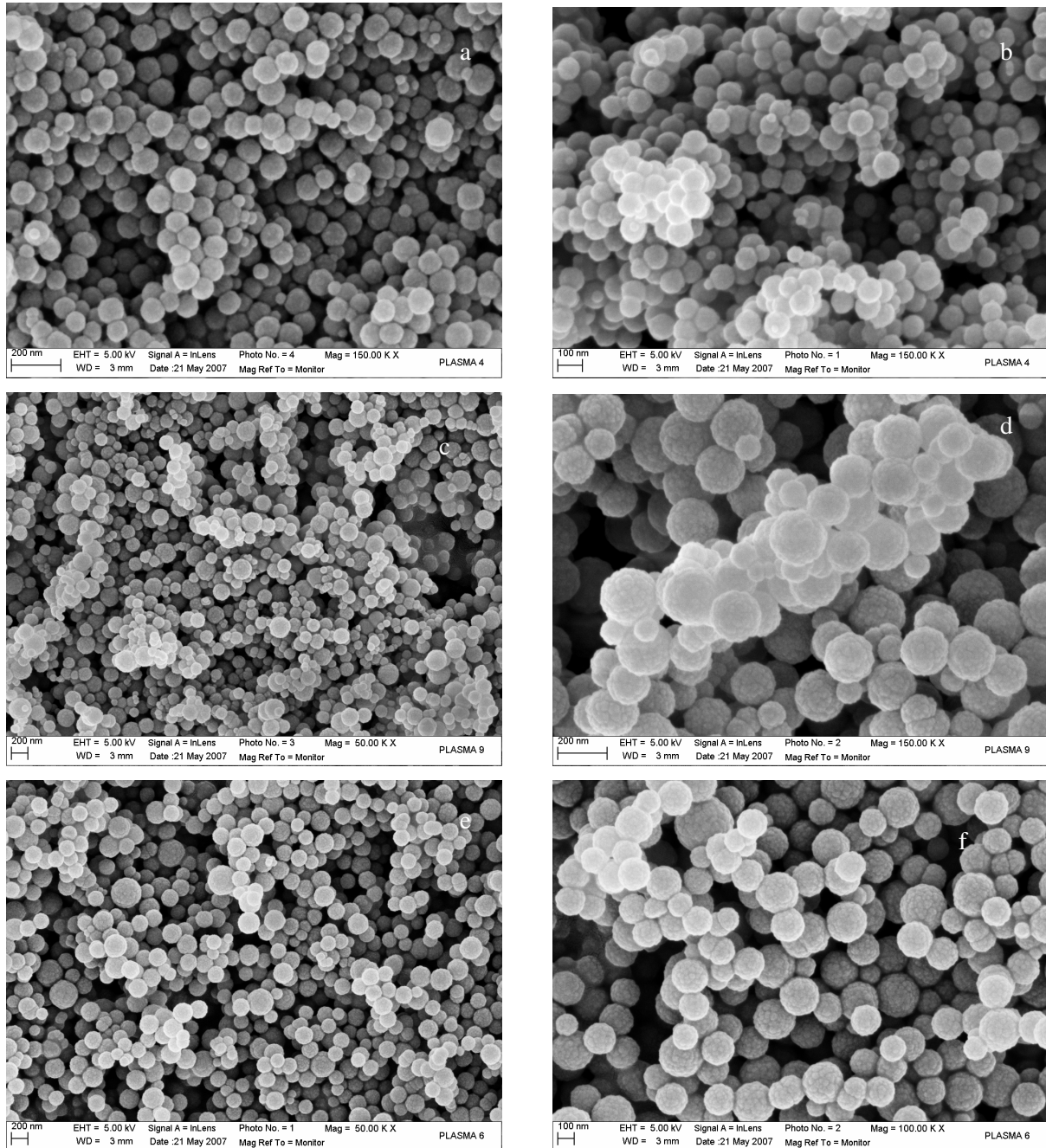


Figure 5.5 : clichés SEM-FEG de tholins produits pour différents temps de fonctionnement du plasma : 10s (a,b) ; 30s (c,d) ; 50s (e,f).

Les particules formées sont globalement sphériques, et forment parfois des agrégats de plusieurs dizaines de grains (b, d, f). Les distributions en taille obtenues sont présentées figure 5.6. La distribution obtenue en régime permanent (CWC) est également présentée.

Le diamètre moyen des tholins augmente effectivement avec la durée de fonctionnement du plasma. De plus, la largeur de la distribution n'est pas constante. Elle est très fine au bout de 10s, et est plus large au bout de trente secondes. La distribution obtenue au bout de 50 s est de nouveau fine, et plus large au bout de 110 s. Ces élargissements successifs sont probablement dus aux apparitions des générations successives de poudres. En effet, lorsque la première génération de poudres apparaît, seules des poudres de petite taille sont présentes dans le plasma. Le diamètre moyen est donc faible, et la distribution peu large. Lorsque cette génération croît en taille, la distribution se décale vers les diamètres plus importants. Cependant, une seconde génération apparaît, augmentant la population de très petites particules. La distribution est donc élargie. Les deux générations croissent simultanément, et donc la distribution s'affine de nouveau. Une troisième génération, en apparaissant, élargit de nouveau la distribution, et ainsi de suite jusqu'au régime permanent. La distribution mesurée en régime permanent est la plus large de toutes.

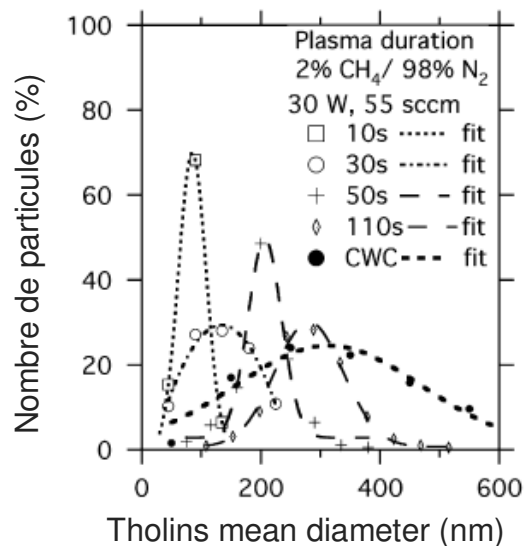


Figure 5.6: Distributions en taille des tholins en fonction de la durée du plasma

La figure 5.6 montre également que le diamètre moyen croît au cours du temps. L'évolution du diamètre moyen des particules en fonction du temps est présentée figure 5.7.

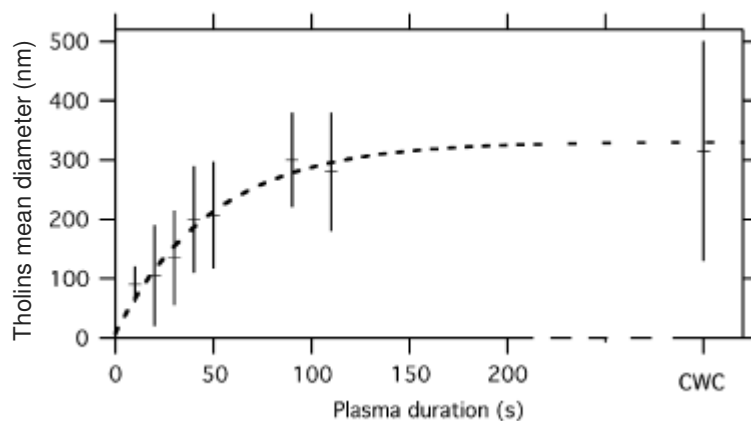


Figure 5.7 : diamètre moyen des tholins au cours du temps

La figure 5.7 montre que la croissance n'est pas linéaire. Les résultats sont bien ajustés par une loi exponentielle. Au bout de 120 s environ, le diamètre atteint une valeur asymptotique. Au delà, plus de croissance n'est constatée, et le plasma est en régime permanent.

De plus, les tholins produits avec des temps d'allumage de 10 s ont un diamètre de 90 nm environ, soit un diamètre voisin des aérosols de Titan. Une étude plus détaillée de ces tholins est faite grâce au dispositif PROGRA² et est présentée plus loin (Hadamcik et al. 2009, voir chapitre 6 et annexe H).

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre constituent une première étude de la croissance des tholins produits par PAMPRE, et sont une étape indispensable à la compréhension des mesures de diffusion in situ.

Chapitre 6

MESURES DE DIFFUSION DE LA LUMIERE IN SITU

A partir de la lumière diffusée par les tholins, il est possible de déduire certaines de leurs caractéristiques optiques. Lors de la descente du module Huygens dans l'atmosphère de Titan, les mesures polarimétriques de l'instrument DISR ont permis de déterminer la taille des aérosols (et qu'ils sont formés d'agrégats). En effet, des paramètres tels que la taille des particules, leur distribution en taille, leur albédo et leur indice optique ont une influence sur le degré de polarisation linéaire de la lumière diffusée. De plus, les mesures polarimétriques présentent l'avantage d'être totalement indépendantes de la densité de particules dans le nuage observé.

Un diagnostic de mesure de polarisation a donc été mis en place sur l'expérience PAMPRE pour étudier in-situ la croissance des tholins et caractériser leurs propriétés optiques. Ces mesures n'ont pu être effectuées que dans des conditions particulières de fonctionnement du plasma : sans flux de gaz et pour une gamme de pressions très limitée. Par ajustement des mesures avec en première approximation des calculs numériques de diffusion de Mie, il est possible de déterminer la taille des tholins, et de mettre en évidence une croissance au cours du temps. En parallèle des mesures optiques, des mesures électriques et de spectrométrie de masse sont réalisées. De fortes corrélations sont observées.

De plus, pour une condition particulière (2% CH₄, 0,9 mbar), une récolte des échantillons a été effectuée. Une observation par SEM-FEG a révélé que les tholins sont toujours sphériques, de taille légèrement plus importante qu'en système avec flux de gaz.

6-1. Protocole expérimental

Le dispositif de mesure de diffusion est présenté en détail dans le chapitre 3. Pour détecter la lumière diffusée, la cage de confinement est démontée. Le plateau qui soutenait le cristalliseur pour la récolte des poudres est monté sur des colonnes plus hautes afin de limiter la distance inter électrodes. Ce plateau est relié à la masse et sert ainsi de contre électrode. Afin de limiter l'expulsion des poudres du centre de la décharge, le flux de gaz est coupé. La mesure est donc effectuée en système dit « fermé » : l'enceinte de PAMPRE est remplie à la pression souhaitée, puis le plasma est allumé. Entre deux acquisitions, l'enceinte est pompée jusqu'à un vide secondaire à l'aide de la pompe turbo moléculaire.

En plus des mesures d'intensités des 2 composantes de polarisation de la lumière diffusée à 90° d'angle de phase, l'émission du second système positif de l'azote (I_{SPS}) et la tension d'autopolarisation de l'électrode (V_{dc}) sont enregistrées par l'oscilloscope numérique à 4 voies. De même qu'en mode pulsé (voir chapitre 4), I_{SPS} et V_{dc} nous permettent de détecter l'apparition des poudres et l'attachement électronique.

L'évolution de la quantité de méthane dans le plasma au cours du temps est suivie par spectrométrie de masse (SM). Dans le spectromètre de masse les molécules sont ionisées et on mesure le courant qui correspond aux différents ions. CH_4 donne ainsi l'ion CH_4^+ à la masse 16. Pour s'assurer que la mesure à la masse 16 n'est pas perturbée par la présence d'oxygène due à la présence possible d'eau, la masse 15 qui correspond au fragment CH_3 du méthane est aussi enregistrée. Afin de suivre les réactions chimiques qui se produisent dans le plasma, nous enregistrons aussi la masse 27, correspondant à la molécule HCN. Enfin nous avons aussi choisi la masse 14 qui correspond à l'azote atomique afin de voir si l'azote consommé pour produire les tholins était mesurable.

Afin de vérifier que les variations des paramètres mesurés sont bien dues aux poudres créées dans la décharge et non à des produits pulvérisés depuis l'électrode, une mesure complète (spectre de masse et mesure de diffusion) est faite en début et en fin de journée dans un plasma d'azote pur. De plus, en début de journée, l'équilibrage de l'amplification des deux voies de mesure de la lumière diffusée ainsi que le réglage des offsets sont réalisés avec la lampe à néon. Ces réglages sont vérifiés en fin de journée, et les mesures sont validées si aucune dérive n'est constatée.

La gamme de pressions utilisables est limitée entre 0,9 et 1,3 mbar. En effet, à des pressions inférieures à 0,9 mbar, aucune formation de poudres n'est constatée en système

«fermé». Au-delà de 1,3 mbar, des instabilités plasmas empêchent toute mesure. Dans le domaine de pression accessible, différents pourcentages sont étudiés, à savoir 2%, 4%, 6%, 8% et 10%. Toutes les mesures ont été effectuées à une puissance RF absorbée de 30W.

En même temps que l'enregistrement sur les 4 voies de l'oscilloscope numérique, plusieurs spectres de masse sont acquis. Le premier est enregistré après pompage de l'enceinte, afin de contrôler la qualité du vide. Un second est acquis après injection du gaz, un troisième juste après l'allumage du plasma. Quelques spectres (4 ou 5 généralement) sont enregistrés pendant la formation et la croissance des poudres. Enfin, un spectre après extinction du plasma mais avant le pompage est enregistré afin d'étudier la phase gazeuse restante. L'enregistrement de chacun des spectres jusqu'à la masse 27 dure plusieurs secondes. Ainsi la masse 27 est mesurée environ 30 secondes après le déclenchement du balayage en masse du SM.

Il faut noter qu'une dérive de la réponse du spectromètre de masse d'un jour à l'autre ayant été constatée, seule une étude relative des intensités des courants ioniques peut être effectuée.

Pour vérifier la reproductibilité des résultats, toutes les mesures ont été effectuées au minimum deux fois pour chaque condition de pression et de proportion de CH₄.

Afin de comparer la taille des tholins déduite des mesures de diffusion de la lumière à des mesures au SEM, une récolte de poudres a été effectuée. Dans la configuration en système « fermé », le cristalliseur de récolte des tholins n'est pas mis en place. On a observé que des poudres se trouvaient déposées sur les parois du réacteur. Celles-ci ont été récoltées sur un support adhésif (voir chapitre 3) pour être ensuite observées par SEM.

6-2. Spectrométrie de masse de la phase gazeuse

Les résultats obtenus par spectrométrie de masse sont similaires quelle que soit la condition de pourcentage ou de pression. La figure 6.1 présente un exemple de spectre de masse obtenu en système fermé, dans un plasma contenant 2% de CH₄ à 1,3 mbar. Le spectromètre n'étant pas étalonné, les variations sont indicatives.

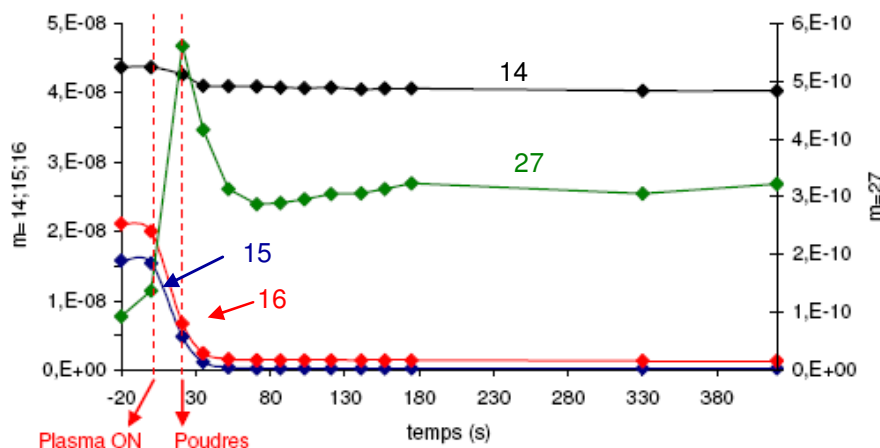
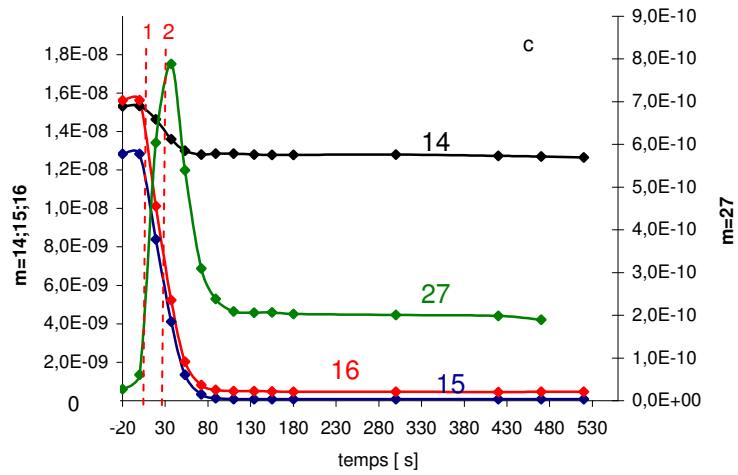
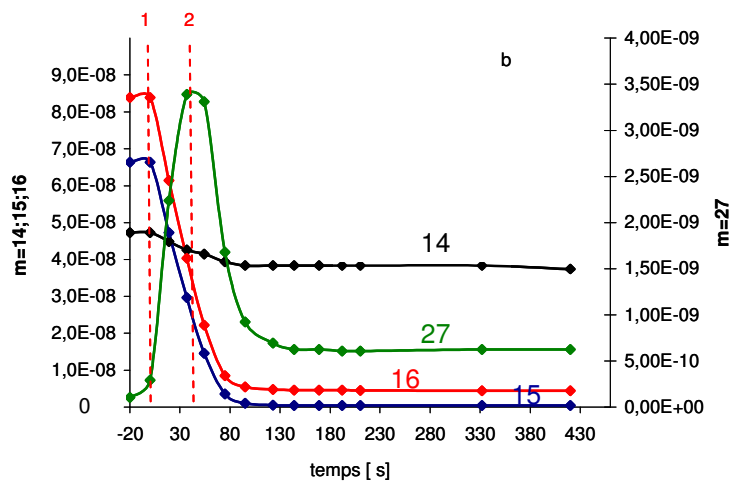
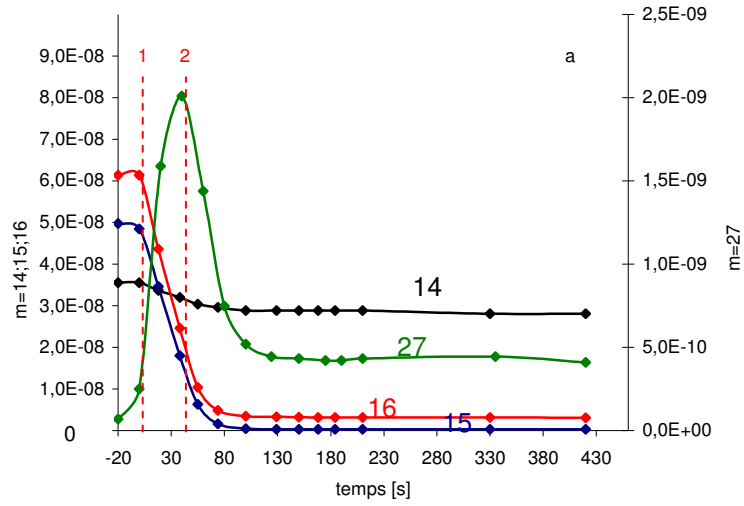


Figure 6.1 : spectre de masse de la phase gazeuse (2% CH_4 , 1,3 mbar). La courbe noire représente l'évolution de la masse 14 (N), la bleue et la rouge respectivement 15 et 16 (CH_4), et la verte la masse 27 (HCN). L'axe de gauche représente les concentrations en N_2 et CH_4 et l'axe de droite la concentration en HCN.

Sur la figure 6.1, le temps $t = 0\text{s}$ correspond à l'allumage du plasma. Avant l'allumage, les masses 14, 15 et 16 sont constantes. A l'allumage, la masse 14 décroît légèrement. Cet effet peut être dû soit à la consommation de N_2 par les poudres en formation, soit à un effet thermique. En effet, la longueur de 2m du capillaire de prélèvement du gaz entraîne une perte de charge importante liée à la viscosité du gaz. L'échauffement du gaz lorsque le plasma est allumé augmente en effet la viscosité et peut induire une augmentation de la perte de charge dans le capillaire de prélèvement. En revanche, les masses 15 et 16 décroissent jusqu'à une valeur quasi nulle. Cela montre qu'au bout de 30 s environ, la quasi-totalité du méthane dans l'enceinte est consommé. Pendant ce temps, la proportion de HCN, révélée par le suivi de la masse 27, augmente très fortement. Au bout de 20 s environ, la formation de poudres est constatée. Il s'ensuit une décroissance forte de HCN, alors que le méthane n'a pas totalement disparu. Cette corrélation montre que lorsque des poudres apparaissent dans le plasma, la proportion de HCN décroît. La molécule HCN serait donc un précurseur prépondérant de la formation des tholins, en accord avec le schéma proposé par Pintassilgo et al. (1999).

Ce comportement est vérifié pour toutes les conditions étudiées, comme le montre la figure 6.2. Le code couleur est identique à celui employé sur la figure 6.1 : les courbes noires représentent la masse 14, les bleues la masse 15, les rouges la masse 16 et les vertes la masse 27. Les marqueurs 1 et 2 indiquent respectivement le début du plasma et l'apparition des poudres.



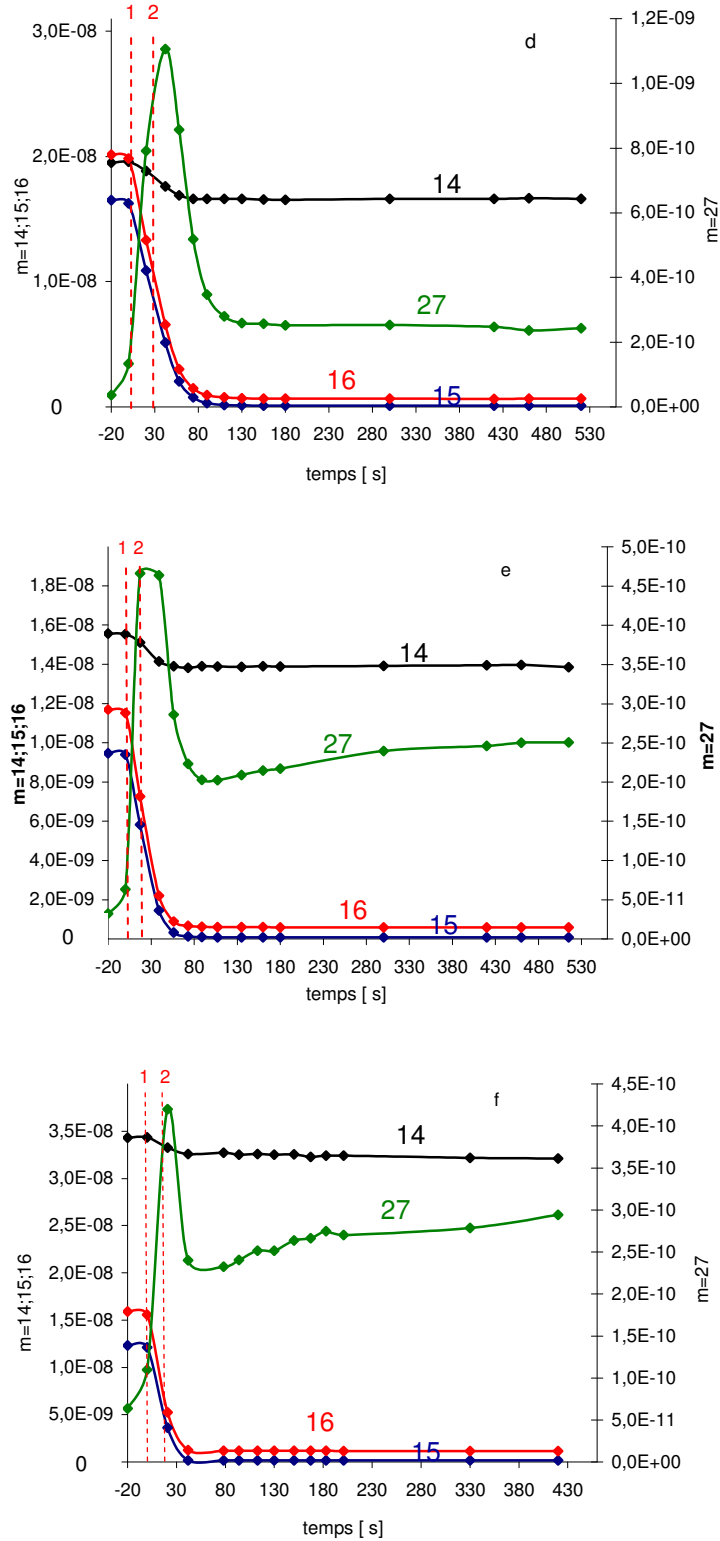


Figure 6.2 : suivi des masses 14, 15, 16 et 27 uma dans la phase gazeuse. Les conditions étudiées sont 8% de CH₄ à 0,9 mbar (a) et 1,1 mbar (b), 6% de CH₄ à 1,1 mbar (c) et 1,3 mbar (d), 4% de CH₄ à 1,1 mbar (e) et 2% de CH₄ à 1,1 mbar (f).

Pour toutes les conditions étudiées, HCN diminue lorsque les tholins apparaissent. HCN serait donc un des précurseurs de la formation des tholins. La concentration de HCN reste quasiment constante pour des proportions de CH_4 de 6% et 8%. Par contre, on observe que pour des proportions de 2% et 4%, la concentration de HCN augmente légèrement au cours de la croissance des poudres. Ce phénomène ne peut être interprété que par une étude plus précise des réactions chimiques ayant lieu dans le plasma.

6-3. Mesure in-situ de diffusion

6-3-1. Résultats dans l'azote pur

Pour toutes les conditions de pression étudiées, les mesures ont donné les mêmes résultats. Un oscillogramme typique est présenté figure 6.3.

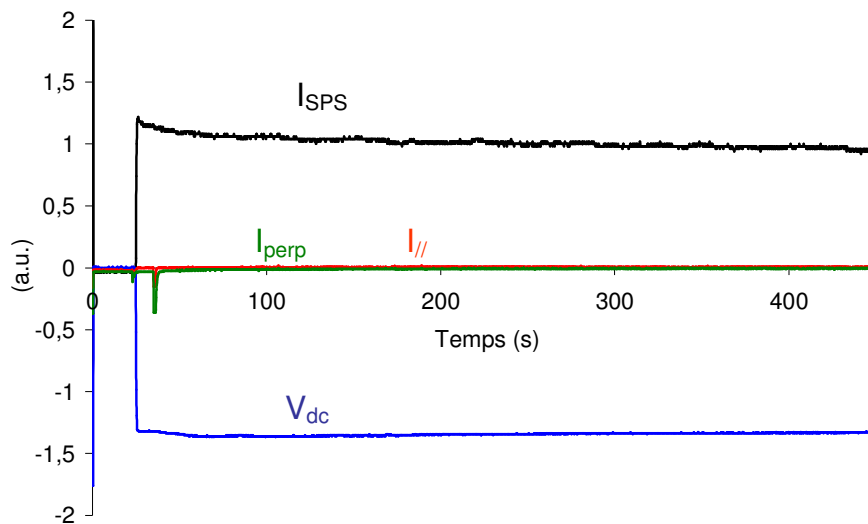


Figure 6.3: Oscillogramme dans l'azote pur

L'oscillogramme obtenu est similaire à ceux obtenus en régime transitoire dans l'azote pur (voir chapitre 4). Aucune variation de l'intensité de la bande d'azote ou de la tension d'autopolarisation n'est détectée, indiquant l'absence de poudres dans la décharge. De plus, les intensités parallèle et perpendiculaire au plan de diffusion restent constantes et proches de zéro, montrant ainsi que :

- la tension d'offset ne dérive pas pendant la mesure,
- la contribution parasite du plasma à 532 nm est négligeable.

Les variations temporelles d'intensité mesurées sont donc bien dues uniquement aux poudres. De plus, les tensions d'offset étant stables, les variations relatives d'intensité peuvent être étudiées.

Il est à noter toutefois qu'un pic d'intensité est observé au bout de 40 s environ. Ce comportement est dû à une perturbation électrique extérieure au système, et n'est ni systématique ni reproductible. En conséquence, il n'est pas pris en compte dans le dépouillement des données et dans l'interprétation des résultats.

6-3-2. Résultats dans un mélange N_2-CH_4

Dans un mélange N_2-CH_4 , des poudres sont formées et grossissent dans le plasma. Des variations de la tension d'autopolarisation et l'intensité de la bande de $N_2(C)$ sont donc enregistrées, comme le montre l'oscillogramme en figure 6.4. Le comportement de ces deux signaux au cours du temps est similaire à ceux observés en régime pulsé (voir chapitre 4).

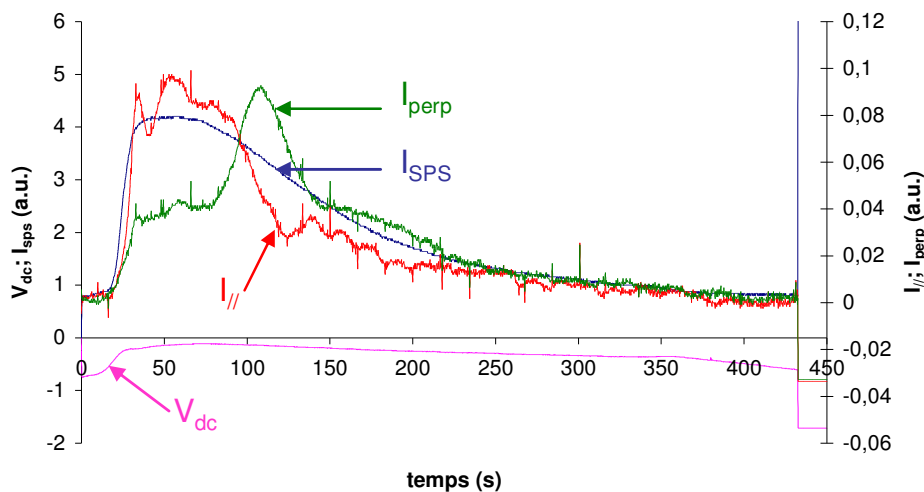


Figure 6.4 : oscillogramme obtenu dans un mélange à 2% de CH_4 , à une pression de 1,1 mbar. Le temps $t=0s$ correspond à l'allumage du plasma.

Comme vu précédemment, à l'allumage du plasma, I_{SPS} et V_{dc} augmentent et restent stables jusqu'à apparition des poudres. Puis très rapidement, la valeur de I_{SPS} commence à croître. Cela indique, au vu des conclusions du chapitre 4, un temps de formation rapide des poudres, de l'ordre de quelques secondes. Les variations de V_{dc} , traduisant l'attachement électronique, apparaissent plus tard.

Des variations d'intensités diffusées parallèle et perpendiculaire sont également enregistrées, et permettent de déduire les paramètres suivants.

- Le degré de polarisation linéaire Pol de la lumière diffusée, défini comme suit (voir annexe F):

$$Pol = \frac{I_{perp} - I_{//}}{I_{//} + I_{perp}} \times 100$$

La valeur de Pol dépend principalement de la taille des particules diffusantes et de leur indice optique complexe $m=n+ik$

- L'intensité totale diffusée I_{tot} , définie comme $I_{tot} = I_{//} + I_{perp}$.

L'intensité totale étant proportionnelle au nombre de particules diffusant la lumière incidente, une baisse de l'intensité jusqu'à une valeur nulle permet de constater la disparition des poudres du champ de vision de la photodiode. Cette disparition peut être attribuée soit à la sédimentation des poudres une fois leur croissance terminée, soit à d'autres mouvements les expulsant du centre de la décharge comme l'apparition d'un « void ». Le phénomène de « void » est fréquemment observé dans les plasmas RF poudreux. Il apparaît au centre du plasma et caractérise l'absence de poudres, alors que le plasma est lui toujours présent. C'est d'ailleurs à cause de ce « void » que le domaine de conditions expérimentales d'observation de la diffusion de la lumière est limité, le montage ayant été prévu pour observer le centre du plasma.

Par ailleurs, plus l'intensité totale est faible, plus l'incertitude sur la valeur déduite de Pol est élevée. Au moment de l'apparition des poudres, celles-ci sont peu nombreuses, de petites tailles et observables en périphérie de la décharge. La section efficace de diffusion, dépendant du nombre de particules et de leur rayon à la puissance 6 (voir annexe F) est donc très faible. Les mesures sont donc inexploitablement lors des premiers instants. Dans les résultats présentés ci-après, les valeurs de Pol calculées sont déduites des intensités mesurées avec un rapport signal sur bruit de 10. Les courbes n'ont été tracées qu'à partir de l'instant où cette condition de rapport signal sur bruit est vérifiée.

L'étude est effectuée sur des plasmas contenant 2, 4, 6, 8 et 10% de CH₄. Cependant, les mesures effectuées à 10% n'étant pas reproductibles, l'interprétation n'est faite que pour les plasmas contenant 2, 4, 6 et 8% de CH₄. Sur tous les graphiques, le temps $t=0s$ correspond à l'allumage du plasma. Les intensités sont présentées en unités arbitraires (u.a.).

6-3-2-a. 2% CH₄

Les résultats obtenus à 0,9 mbar présentent des problèmes de reproductibilité. La figure 6.5 présente les résultats obtenus à une pression de 1,1 mbar.

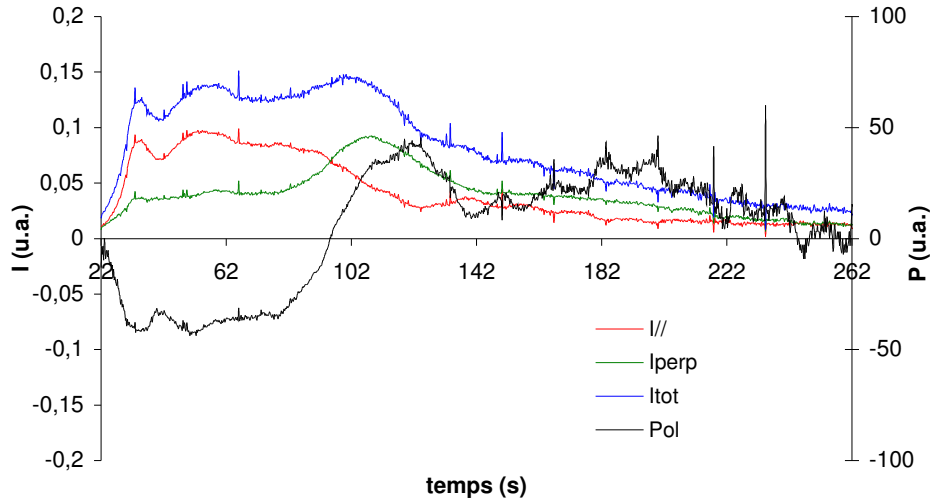


Figure 6.5 : Intensités parallèle (rouge), perpendiculaire (vert), totale (bleu) et degré de polarisation (noir) dans un plasma de 2% de CH₄ à 1,1 mbar.

Les poudres sont détectées par la photodiode 22s après l'allumage du plasma. L'intensité I_{SPS} ainsi que V_{dc} ont déjà commencé à varier, indiquant que la croissance a débuté. Lorsque le signal devient exploitable ($t=22$ s), la polarisation de la lumière diffusée est quasi nulle. Puis elle décroît pour atteindre un plateau et a alors une valeur de l'ordre de -40%. Elle croît ensuite jusqu'à un maximum de +50% environ puis décroît de nouveau pour se stabiliser, à quelques fluctuations près, à une valeur voisine de 30%.

Les variations observées à une pression de 1,3 mbar sont assez semblables comme le montre la figure 6.6.

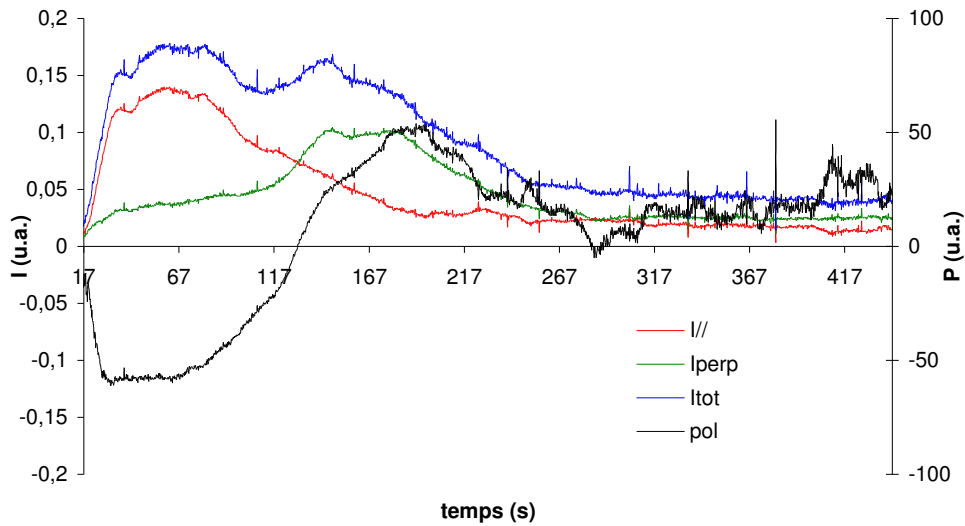


Figure 6.6 : intensités et degré de polarisation (2% CH_4 , 1,3 mbar).

Pour cette pression, les poudres sont détectées au bout de 17s. La polarisation est quasi nulle puis décroît jusqu'à un minimum plus important, de l'ordre de -60%. Le plateau observé précédemment est toujours présent, et le degré de polarisation croît jusqu'à un maximum de 50% environ. Là encore, une décroissance est observée puis le degré de polarisation se stabilise autour de 20%, toujours à quelques fluctuations près, jusqu'à la fin de la mesure. Il est à noter qu'à cette pression, le temps de présence des poudres est presque deux fois plus long qu'à 1,1 mbar.

6-3-2-b. 4% CH_4

Dans un plasma contenant 4% de CH_4 , seules les mesures à 1,1 mbar sont reproductibles. Les résultats sont présentés figure 6.7.

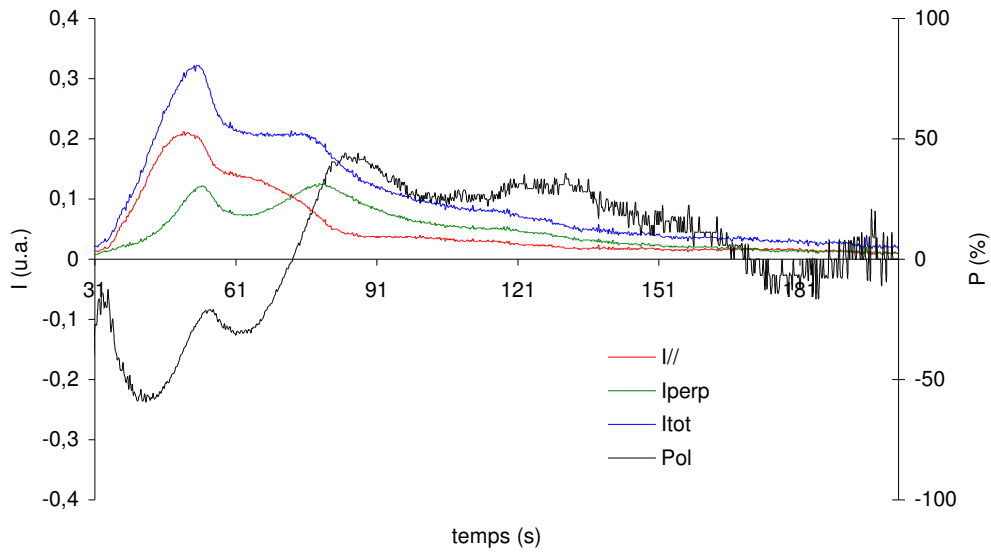


Figure 6.7 : intensités et degré de polarisation (4% CH_4 , 1,1 mbar).

Tout d'abord, la polarisation est négative et décroît jusqu'à un minimum proche de -60%. Elle croît légèrement jusqu'à atteindre un maximum local, puis décroît légèrement avant de recroître jusqu'à un maximum de +50%. Là encore, une légère décroissance suivie d'une stabilisation autour de 30% est observée et au bout de 150s une décroissance et enfin la polarisation tend vers 0 vers 200s. Au moment de la disparition des poudres, le degré de polarisation décroît jusqu'à une valeur quasi nulle.

6-3-2-c. 6% CH_4

Là encore, les mesures acquises à une pression de 0,9 mbar ne sont pas reproductibles. La figure 6.8 présente les résultats à 1,1 mbar.

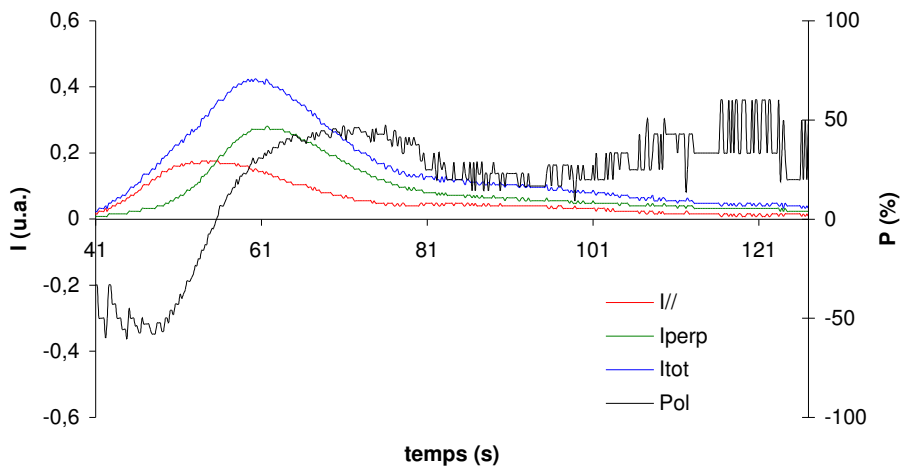


Figure 6.8 : intensités et degré de polarisation (6% CH_4 , 1,1 mbar).

Il est à noter qu'à cette pression, les poudres sont visibles plus tard qu'à 2 et 4% (41 s) et sur un intervalle de temps plus court, de l'ordre de 80s. Lorsqu'elles sont détectées par la photodiode, le degré de polarisation est négatif, et décroît jusqu'à un minimum de l'ordre de -50%. Pendant presque 10s, des fluctuations du degré de polarisation sont enregistrées.. S'ensuit une croissance rapide jusqu'à environ 50%, puis une décroissance suivie d'une nouvelle augmentation, à quelques fluctuations près, autour de +50%.

Les mesures à 1,3 mbar sont très différentes, comme le montre la figure 6.9.

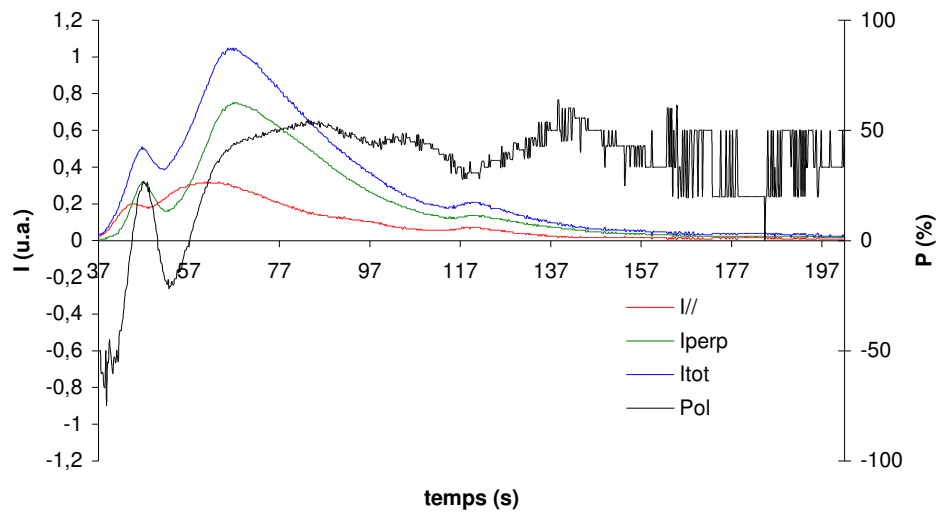


Figure 6.9 : intensités et degré de polarisation (6% CH₄, 1,3 mbar).

Le degré de polarisation est là aussi négatif au moment où les poudres sont observées puis croît rapidement pour atteindre un maximum de 25% environ. Il s'ensuit une décroissance aussi rapide jusqu'à un minimum de -20%, puis une nouvelle croissance jusqu'à une stabilisation autour de 50%. A t=117 s, la valeur de Pol atteint un nouveau minimum de l'ordre de +35%, puis un nouveau maximum à 50% lorsque t=140s. Elle décroît ensuite et se stabilise autour de +40% jusqu'à disparition des poudres.

6-3-2-d. 8% CH₄

Pour cette proportion de CH₄, les mesures à une pression de 1,3 mbar ne sont pas reproductibles. La figure 6.10 présente les résultats obtenus à 0,9 mbar.

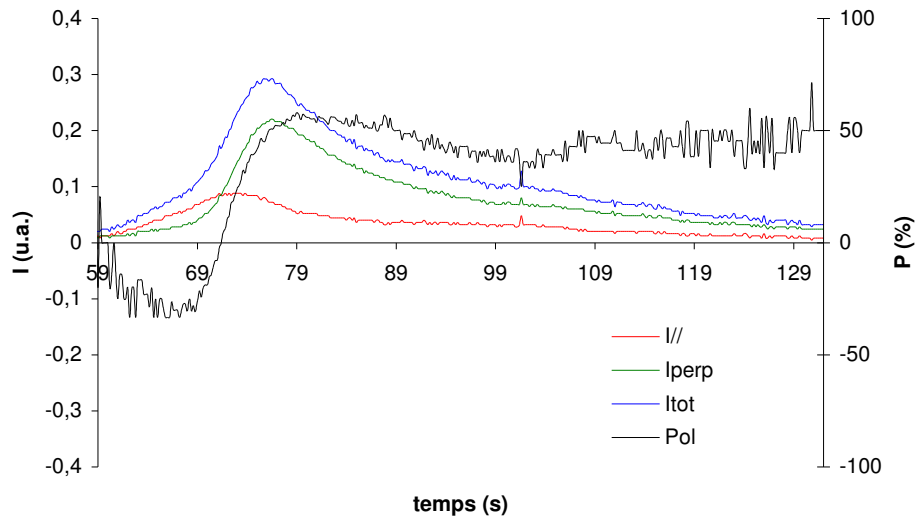


Figure 6.10 : intensités et degré de polarisation (8% CH₄, 0,9 mbar).

Les résultats obtenus sont très proches des mesures à 1,1 mbar pour 6% de CH₄. Les poudres sont visibles très peu de temps, de l'ordre de 80s. Lorsqu'elles deviennent détectables, le degré de polarisation est quasi nul, puis décroît jusqu'à un minimum de l'ordre de -30%. S'ensuit une croissance rapide puis une lente et faible décroissance jusqu'à une stabilisation autour de +50% jusqu'à disparition des poudres du champ de vue.

La figure 6.11, enfin, présente les résultats à 1,1 mbar. Les variations du degré de polarisation au cours du temps sont très proches, la seule différence étant que la décroissance précédant la stabilisation finale est plus marquée.

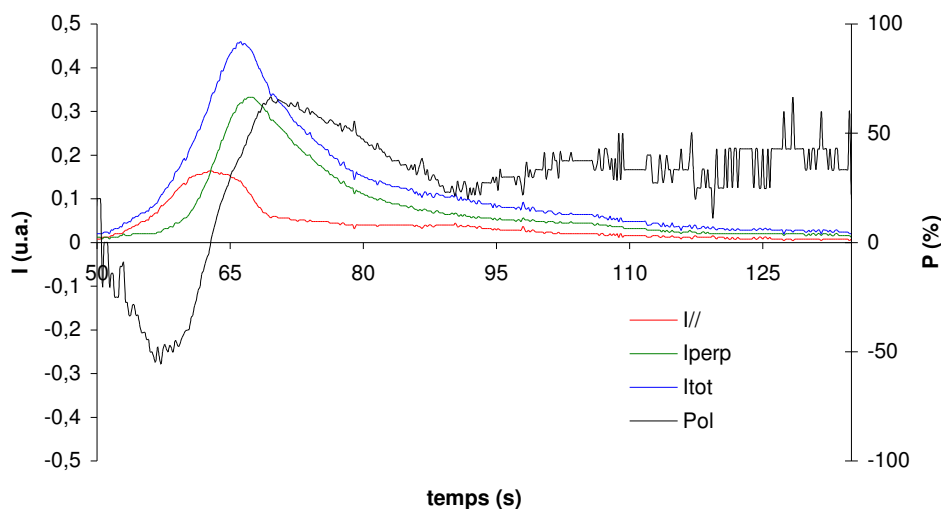


Figure 6.11 : intensités et degré de polarisation (8% CH₄, 1,1 mbar).

Nous venons de voir que pour certaines pressions et plusieurs pourcentages de méthane, nous avons pu mesurer l'évolution du degré de polarisation de la lumière diffusée en fonction du temps, entre l'allumage du plasma et la disparition des particules solides du champ d'observation. Afin de déterminer si ces variations de la polarisation sont dues à l'évolution de la taille des tholins, nous avons calculé le degré de polarisation en nous basant sur le modèle de Mie.

6-4. Simulations de diffusion Mie

Le programme utilisé est une adaptation aux mesures de laboratoire du code de Mie de Bohren et Huffman (1998), développée au SA (devenu le LATMOS en 2009) par Jérémie Lasue (Lasue 2006). Le modèle est détaillé en annexe G. Ce code permet de simuler la diffusion de Mie (voir annexe G) en calculant les composantes S_{11} et S_{12} de la matrice de diffusion. Les intensités parallèle et perpendiculaire au plan de diffusion en sont déduites, ce qui permet de calculer le degré de polarisation. L'étude ex situ des tholins présentée au chapitre 5 a montré que l'on pouvait assimiler la répartition en taille des tholins à une distribution gaussienne. Dans la simulation, une distribution en taille des particules de type gaussien est donc prise en compte. Afin de s'affranchir du nombre de particules diffusantes, les intensités sont normalisées. En conséquence, les variations d'intensité mesurées ne peuvent être reproduites, la densité de particules étant inconnue. Seul le degré de polarisation, indépendant du nombre de particules, peut donc être étudié.

Le calcul est effectué pour tous les angles de phase de 0 à 180°. Ici, seule la valeur de Pol à 90° est considérée, en tenant compte de l'ouverture angulaire d'observation (environ 3°). L'ouverture angulaire ici est fixe, et due aux diaphragmes présents dans le dispositif optique (voir annexe C).

6-4-1. Influence des paramètres d'entrée

Dans un premier temps, l'influence des paramètres d'entrée du code est étudiée. En considérant des rayons de 50 nm (cas limite de diffusion de type Rayleigh) à 450 nm,

l'influence de différentes valeurs des composantes réelle (n) et imaginaire (k) de l'indice optique ($m=n+ik$), ainsi que l'influence de la largeur de la distribution sont étudiées.

La figure 6.12 présente les résultats obtenus pour différentes valeurs de la partie imaginaire k (absorption) de l'indice optique pour un indice réel $n = 1,8$ et une largeur de distribution en taille de 10%. On précisera plus loin comment est définie cette largeur de la distribution en taille. Pour le moment, aucune mesure de l'indice imaginaire des tholins produits par PAMPRE n'étant disponible, des ordres de grandeur provenant de la littérature sont considérés (Coll et al.(1999), Khare et al.(1984), voir chapitre 2). Dans le domaine visible qui correspond à la longueur d'onde du laser utilisé, Coll a trouvé $k = 0,13$ et Khare une valeur de l'ordre de 0,02 (voir chapitre 2).

La figure 6.1 présente les résultats de ces calculs pour k variant de 0,01 à 0,5.

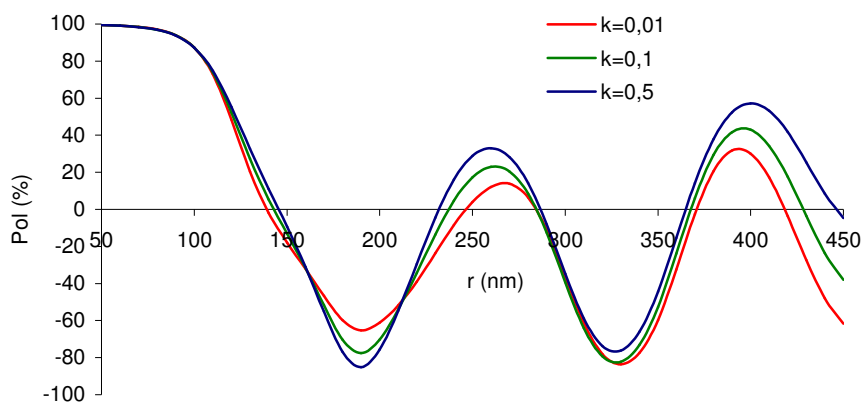


Figure 6.12 : polarisation à 90° en fonction du rayon pour différentes valeurs de k

On remarque la partie imaginaire de l'indice modifie la valeur des maxima de polarisation observés à 90° d'angle de phase. Néanmoins, la valeur de $k=0,5$ est largement surestimée. Dans la suite des simulations, la partie imaginaire sera fixée à $k=0,1$, valeur proche de celle déterminée par Coll et al.

Comme la valeur réelle de l'indice de nos tholins n'est pas non plus connue nous avons simulé la polarisation de la lumière diffusée à 90° pour 3 valeurs d'indice encadrant la valeur $n=1,6$ obtenue par Coll et al. En fixant $k = 0,1$ une largeur de distribution de 10%, la figure 6.13 présente les résultats pour $n=1,4$; 1,6 et 1,8 et des rayons moyens de 50 à 450 nm.

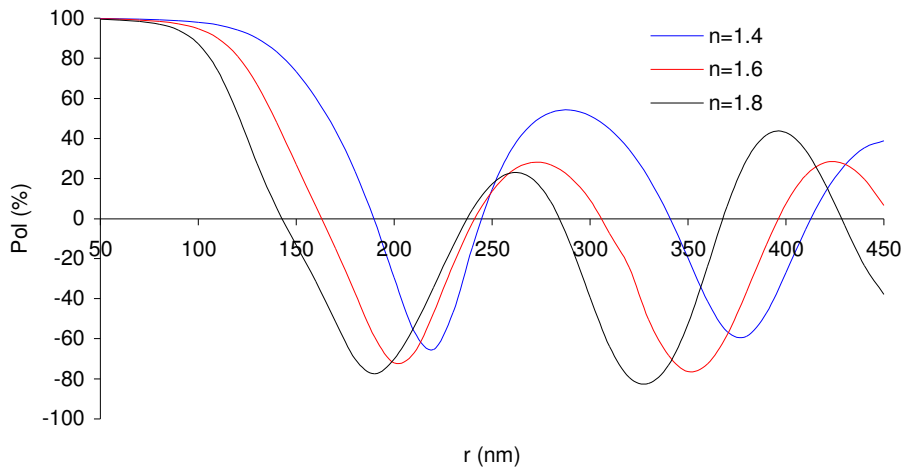


Figure 6.13 : polarisation à 90° en fonction du rayon pour différentes valeurs de n

Lorsque n augmente, les extrema de polarisation sont décalés vers des rayons plus petits. Les rayons pour lesquels la polarisation change de signe sont également plus faibles lorsque n augmente. Si $n=1,8$, la polarisation s'annule pour un rayon de 140 nm environ, tandis que le premier changement de signe de la polarisation intervient à $r=190$ nm pour $n=1,4$ et à $r=160$ nm environ pour $n=1,6$. Entre $n=1,8$ et $n=1,6$, pour des rayons compris entre 50 et 250 nm, les amplitudes des extrema de polarisation sont similaires et ne sont que très légèrement décalés (de l'ordre de 10 nm). Au delà de 300 nm de rayon, seules les simulations effectuées avec une valeur de n de 1,8 permettent d'atteindre un second maximum de polarisation de +50%, observées lors des mesures in situ présentées dans le paragraphe 6.4. Cette valeur est en accord avec l'indice réel vers une longueur d'onde de 550 nm déterminée pour des composés carbonés absorbants (Edoh 1983, Jenniskens 1993, Greenberg et al. 1995). Cette valeur de $n=1,8$ a donc été retenue dans le code de Mie.

La largeur de distribution en taille, notée s et donnée en pourcentage, s'exprime comme suit :

$$s = \frac{\Delta r}{\langle r \rangle} \times 100$$

Où Δr est la largeur à mi-hauteur de la distribution en taille

$\langle r \rangle$ est le rayon moyen de la distribution

La valeur minimale considérée ici est $s = 0,01\%$. Cette valeur correspond à une distribution dans laquelle les particules ont pratiquement toutes une même taille, et ne

correspond pas à nos observations. Le code ne pouvant prendre ne compte des largeurs supérieures à 66 %, la valeur maximale étudiée est $s = 60\%$. La figure 6.14 présente les courbes de polarisation à 90° calculées pour différentes largeurs de distribution. L'indice est fixé à $n=1,8$ et $k=0,1$.

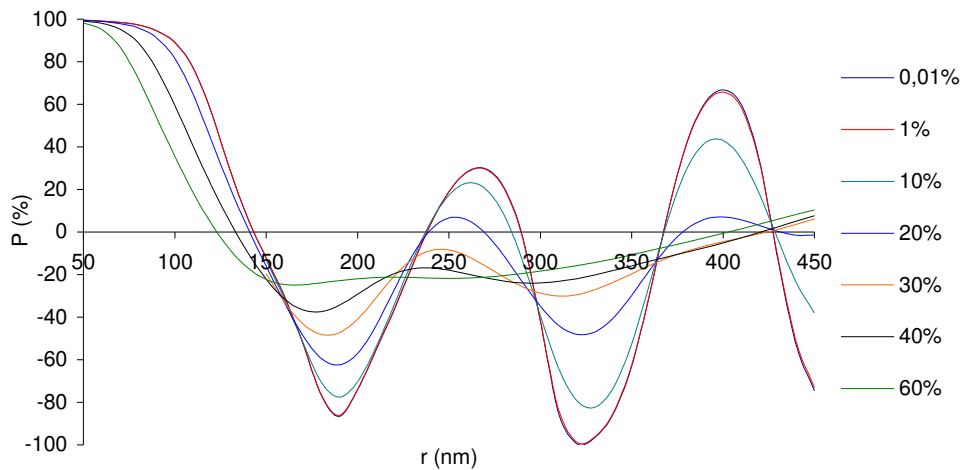


Figure 6.14 : polarisation à 90° en fonction du rayon pour différentes largeurs de distribution en taille

Au voisinage de 50 nm, quelle que soit la distribution, la polarisation est proche de 100% à 90° d'angle de phase. Ce comportement illustre le cas limite de la diffusion de Mie pour des particules petites devant la longueur d'onde. Pour ces faibles rayons, la diffusion de Rayleigh est caractérisée par un degré de polarisation de 100% à 90° d'angle de phase. Au delà de 100 nm, la polarisation oscille en fonction du rayon. Les courbes obtenues pour des distributions très étroites (0,01 et 1%) sont confondues et présentent, pour des rayons supérieurs à 150 nm, des oscillations d'amplitude importante, de -100% à +60%. Lorsque la largeur de la distribution augmente, l'amplitude des oscillations est atténuée et les maxima sont légèrement décalés. A partir d'une largeur de 40%, plus aucune oscillation n'est constatée, et la polarisation varie lentement au-delà de 150 nm de rayon. On remarque ainsi que l'élargissement de la distribution en taille « lisse » les variations de la polarisation.

6-4-2. Interprétation des résultats sur PAMPRE

6-4-2-a. Hypothèses et utilisation du code.

L'étude de la taille des tholins produits en mode pulsé a permis de montrer qu'une génération de poudres est formée en environ deux minutes (voir chapitre 5). D'autre part, il a

été montré que la largeur de la distribution en taille dépendait de la durée de l'impulsion. Pour une impulsion de 10s, la distribution est étroite, elle s'élargit pour des impulsions de 30s puis s'affine à nouveau pour des pulses de 50s. Ce phénomène a été attribué aux différentes générations de formation de poudres (voir chapitre 4).

Ces résultats nous permettent de faire les hypothèses suivantes.

- Les intervalles de temps étudiés pouvant s'étendre sur plusieurs minutes, on suppose que plusieurs générations de poudres ont le temps de se former lors de l'acquisition.
- Il est probable que la largeur de la distribution en taille des particules varie au cours du temps.
- On suppose également que l'indice optique des tholins ne varie pas au cours du temps. Cela revient à considérer que la composition chimique ne varie pas lors de la croissance.
- On suppose aussi qu'au bout d'un certain temps, la croissance des tholins est interrompue et qu'aucune nouvelle génération n'est formée. Cette hypothèse est basée sur les résultats de spectrométrie de masse qui montrent que quelle que soit la condition de mélange ou de pression, le méthane disparaît en quelques dizaines de secondes après le début de la décharge. Cette disparition doit donc être un facteur limitant pour la formation de nouvelles poudres.

Pour la plupart des conditions étudiées, les figures 6.15 à 6.21 montrent qu'au moment où les tholins deviennent détectables, la polarisation est négative. De plus, lors des expériences, il a été constaté que les poudres se forment en périphérie de la décharge puis apparaissent au centre en plusieurs secondes. Elles sont donc détectées par le dispositif de mesure de la lumière diffusée alors que la croissance a déjà débuté. Au vu des simulations effectuées pour différentes largeurs de distribution (voir figure 6.12), cela permet de conclure que le seuil de détectabilité des tholins serait pour un rayon supérieur à 150 nm.

Afin de comparer les résultats des mesures de polarisation au code de Mie, nous avons procédé de la manière suivante. Nous avons considéré des rayons de particules à partir de 150nm et nous avons calculé la polarisation correspondant à des accroissements de ce rayon de 10nm en 10nm. Nous avons ensuite cherché le meilleur accord entre la polarisation mesurée et celle calculée en faisant varier la largeur de la distribution en taille. On a considéré aussi que le rayon ne pouvait qu'augmenter en fonction du temps.

6-4-2-b. 8% CH₄

Les ajustements des résultats obtenus à 8% de CH₄ et à une pression de 0,9 mbar sont présentés figure 6.15. La courbe noire représente le degré de polarisation, déduit des mesures des intensités parallèle et perpendiculaire. Chaque symbole creux représente le résultat de simulation obtenu pour une valeur du rayon des sphères. Les rayons sont considérés entre 240 nm et 400 nm.

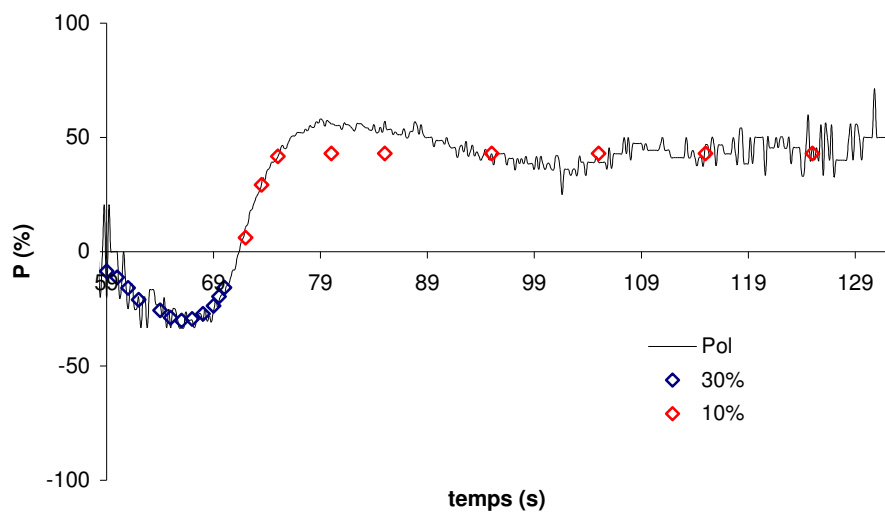


Figure 6.15 : Ajustement des variations du degré de polarisation (8%, 0,9 mbar)

Les meilleurs ajustements sont obtenus en considérant une croissance faisant intervenir deux largeurs différentes de distributions. Pour des rayons de 240 à 360 nm, une distribution de 30% de largeur permet de reproduire la branche négative, puis la polarisation positive est ajustée par une distribution plus fine (10%). Le maximum (>+50%) n'est pas reproduit par la simulation (voir figure 6.14). Au delà de 90s, la polarisation varie très peu, et sa valeur moyenne finale, de l'ordre de 50%, est reproduite par les simulations.

Les résultats obtenus à 1,1 mbar sont similaires, comme le montre la figure 6.16.

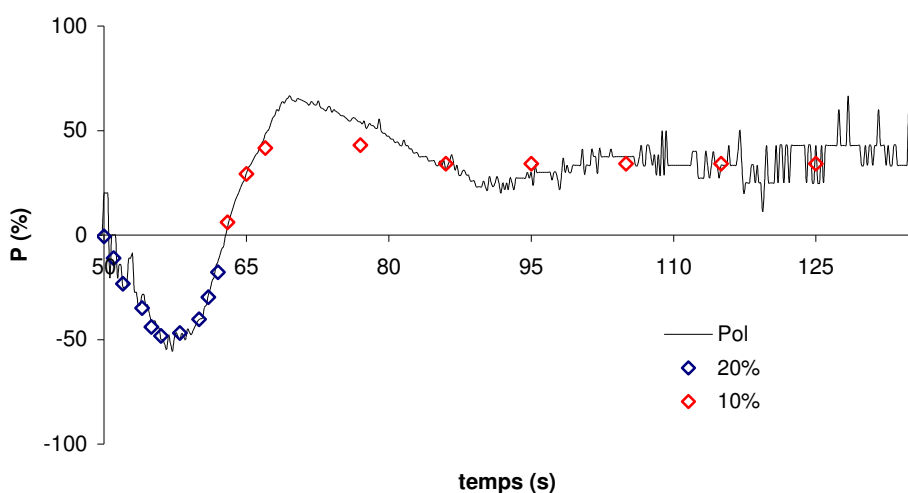


Figure 6.16 : Ajustement des variations du degré de polarisation (8%, 1,1 mbar

Les rayons pris en compte sont compris entre 260 et 410 nm. La branche négative est reproduite par une distribution plus étroite qu'à 0,9 mbar (20% de largeur pour des rayons de 260 à 360 nm). Pour la partie positive, une distribution de 10% a été considérée. Le maximum de +65% n'est pas reproduit par simulation, mais au delà de 90s, l'accord est correct.

A partir de cette comparaison entre les mesures et les simulations, nous pouvons déduire la variation du rayon des tholins au cours du temps. Pour les conditions à 8% de CH₄, ces croissances sont présentées sur la figure 6.17. Une étude plus détaillée de la croissance des tholins en fonction des conditions de plasma est faite dans la partie 6-4-3.

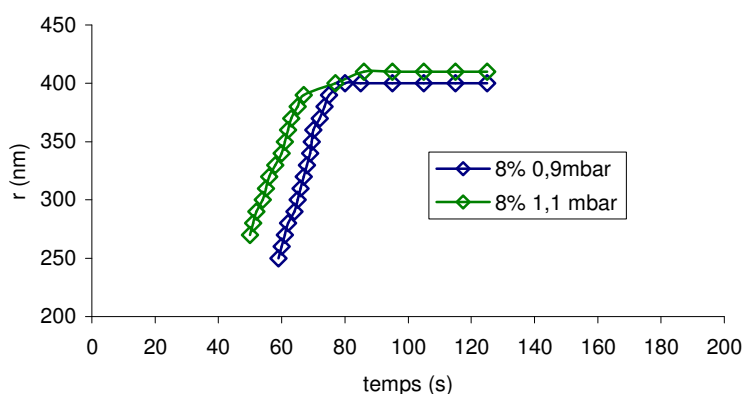


Figure 6.17 : courbe de croissance des tholins (8% CH₄)

Au-delà de 80s, la polarisation mesurée est en moyenne de l'ordre de +50 %, avec des fluctuations de l'ordre de 10%. Dans les simulations, le rayon des tholins est supposé avoir atteint sa valeur maximale et reste constant, ce qui se traduit par un plateau sur la figure 6.26. Les fluctuations observées de polarisation peuvent être interprétées comme des mouvements aléatoires de particules, de tailles différentes, dans l'axe de visée.

Les rayons finaux des tholins sont très proches (400 et 410 nm), ce qui correspond à des diamètres de 800 et 820 nm. De plus, les pentes des deux courbes obtenues sont identiques, indiquant que la vitesse de croissance est identique, de l'ordre de $7 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

6-4-2-c. 6% CH_4

La figure 6.18 présente les meilleurs ajustements des résultats à 6% de CH_4 à 1,1 mbar.

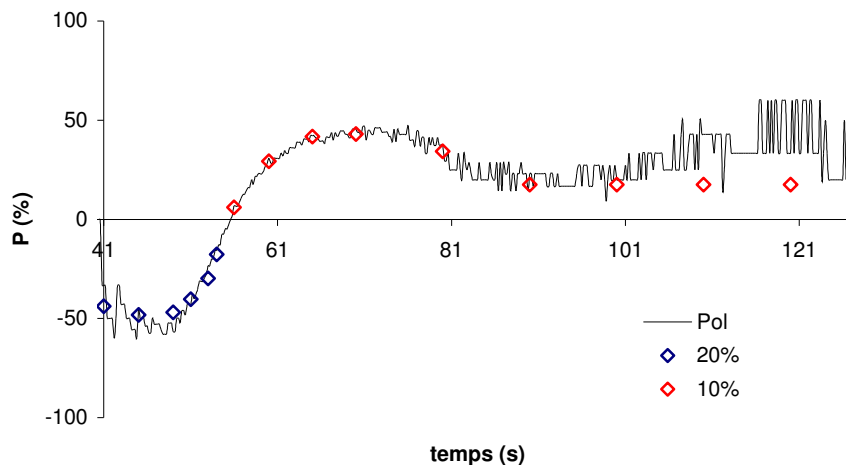


Figure 6.18 : Ajustement des variations du degré de polarisation (6%, 1,1 mbar)

Cet ajustement a été obtenu en considérant des rayons plus importants, de 300 à 410 nm. La partie négative est ajustée par une distribution de 20% de largeur pour des rayons moyens r de 300 à 350 nm, et la partie positive par des distributions de 10% de largeur, pour des rayons moyens de 350 à 410 nm. La tendance observée précédemment se retrouve donc ici aussi : la distribution s'affinerait au cours du temps. Le maximum de polarisation, légèrement inférieur à 50%, est cette fois reproduit par la modélisation, et l'écart entre les mesures et les simulations ne devient plus important qu'en fin d'acquisition, au-delà de 100s.

Les résultats obtenus pour une pression de 1,3 mbar (figure 6.19) sont très différents de ceux que nous venons de voir. Dans cette condition, la polarisation est négative lors de l'apparition des poudres, et croît jusqu'à un premier maximum de +25%. Elle décroît ensuite jusqu'à -25% puis croît de nouveau pour se stabiliser à une valeur proche de +50%.

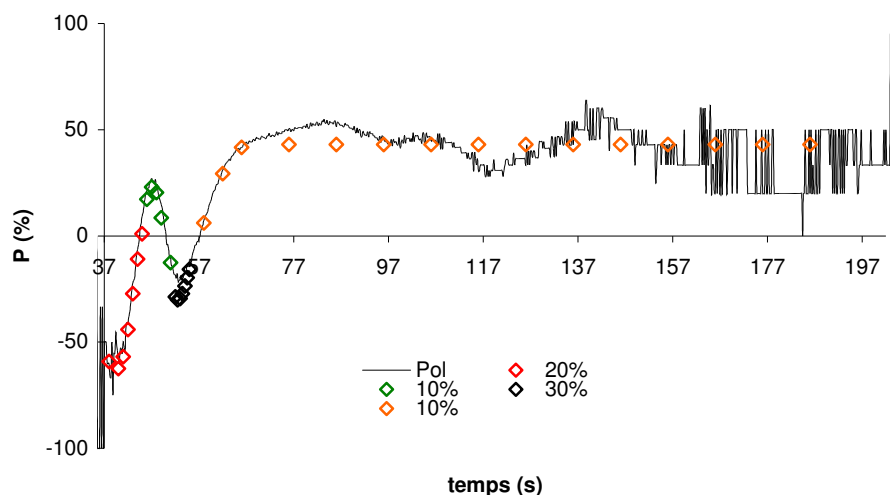


Figure 6.19 : Ajustement des variations du degré de polarisation (6%, 1,3 mbar)

Les ajustements pour cette condition de pression sont obtenus pour des rayons de 180 à 400 nm. De plus, ils nécessitent de considérer quatre largeurs de distributions différentes. Au début de la détection des tholins, les valeurs du degré de polarisation sont ajustées au mieux en considérant une distribution de 20% de largeur. La valeur maximale de polarisation d'environ 25% et la décroissance qui suit est correctement ajustée en considérant des distributions plus étroites (10%). Le minimum de polarisation suivant (-25%, $t=55s$) est reproduit par une distribution de 30% de largeur. La largeur de la distribution en taille se réduirait ensuite de nouveau (10%) jusqu'à stabilisation du rayon. Pour cette condition, la tendance observée pour un mélange à 8% de CH_4 n'est pas retrouvée, car ici la distribution s'élargit avant de s'affiner de nouveau.

De la comparaison mesure simulation, on déduit les courbes de croissance pour ces deux pressions avec 6% de CH_4 (figure 6.20).

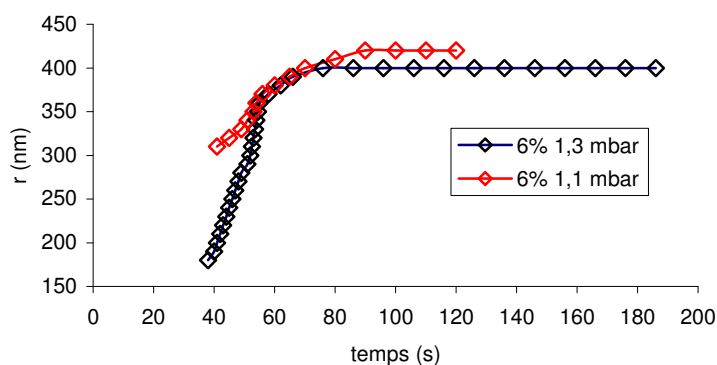


Figure 6.20 : courbes de croissance des tholins (6% CH_4)

La remarque sur le plateau observé sur les courbes de croissance à 8% est également valable ici : la polarisation n'est pas réellement constante, et fluctue légèrement autour d'une valeur moyenne. Le rayon des tholins est alors supposé constant, et les fluctuations sont attribuées à des mouvements de particules de différentes tailles.

Si les rayons finaux sont voisins (400nm à 1,3 mbar et 420 nm à 1,1 mbar), les pentes sont en revanche très différentes. A 1,1 mbar, la pente est très douce et indique une croissance plus lente (de l'ordre de $6 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$), tandis que la pente à 1,3 mbar indique une croissance plus rapide (environ $9 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$).

6-4-2-d. 4% CH₄

Les ajustements des résultats obtenus à 4% de CH₄ et à une pression de 1,1 mbar sont présentés figure 6.21.

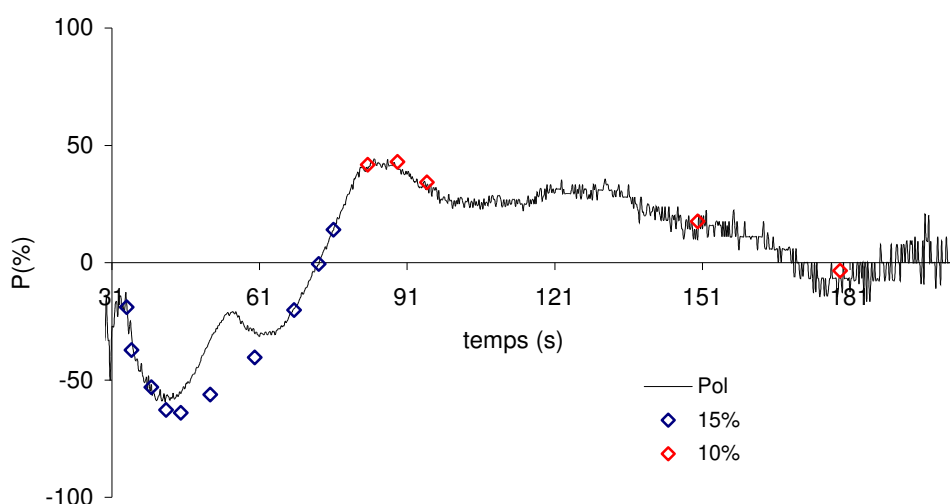


Figure 6.21 : Ajustement des variations du degré de polarisation (4%, 1,1 mbar)

Là encore, deux largeurs de distribution doivent être employées pour reproduire les variations mesurées, en considérant des rayons de 290 à 430 nm. La branche négative est mieux simulée en considérant une distribution d'une largeur de 15% ($r = 290$ à 380 nm), et la partie positive par une distribution plus fine (10%). Le maximum relatif à $t=55\text{s}$ n'est pas reproduit par les simulations.

La courbe de croissance des tholins dans cette condition de production a été déduite, et est présentée figure 6.22.

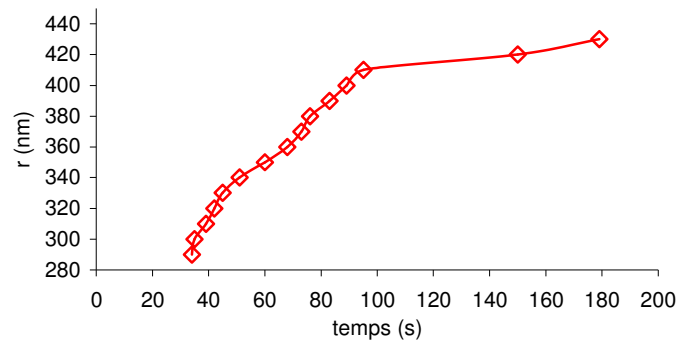


Figure 6.22 : variation du rayon moyen des tholins en fonction du temps (4% CH_4 , 1,1 mbar)

Dans cette condition où la comparaison mesure modèle est relativement correcte, même pour des temps longs, on peut mettre en évidence une légère augmentation du rayon des tholins au delà de 100s. Au bout de 180 s, le rayon atteint une valeur de 440 nm, soit un diamètre de 880 nm. En raison de la non-reproductibilité des résultats, aucune étude de la croissance pour une autre pression ne peut être effectuée pour ce pourcentage de CH_4 .

6-4-2-e. 2% CH_4

La figure 6.23 présente le meilleur ajustement obtenu pour un mélange contenant 2% de CH_4 à 1,1 mbar.

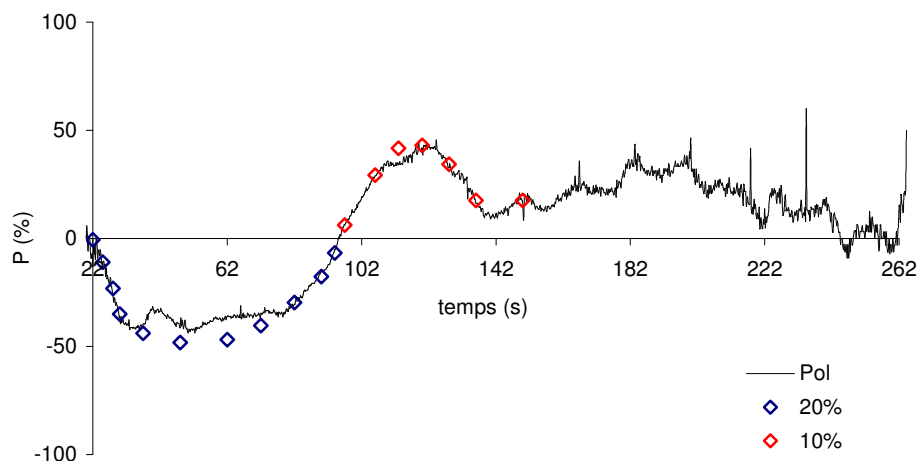


Figure 6.23 : Ajustement des variations temporelles du degré de polarisation (2%, 1,1 mbar) par une simulation de Mie. Différentes largeurs de distribution sont prises en compte (10 et 20%).

Pour cette condition, l'intervalle de rayons étudié s'étend de 260 à 420 nm. La branche négative de la polarisation (de l'apparition des poudres jusqu'à environ 100s) est en grande partie reproduite en imposant une largeur de distribution de 20%. Passé 90s, les simulations donnant les meilleurs ajustements correspondent à une distribution qui s'affine au cours du temps. Au-delà de 100s, des distributions en taille de 10% de largeur permettent de reproduire l'amplitude maximale mesurée, de l'ordre de $\text{Pol} = +50\%$.

La figure 6.24 présente les ajustements obtenus pour une pression de 1,3 mbar. Les rayons considérés sont compris entre 290 et 430 nm.

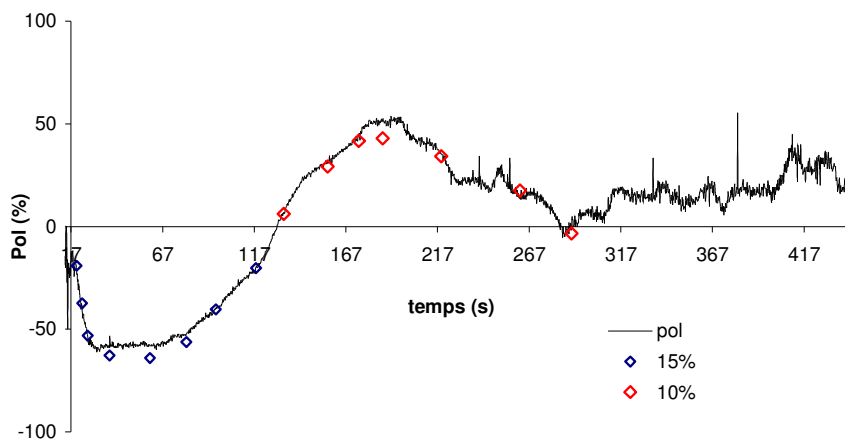


Figure 6.24 : Ajustement des variations du degré de polarisation (2%, 1,3 mbar)

Pour cette condition, deux largeurs de distribution sont nécessaires : la partie négative est bien reproduite par une distribution de 15% de largeur (pour des rayons moyens de 290 à 360 nm), tandis que la partie positive est ajustée par une distribution de 10% de largeur. La tendance observée sur la largeur de distribution est la même qu'à 1,1 mbar : la distribution semble s'affiner au cours du temps.

Des deux courbes précédentes, il est possible de déduire une évolution du rayon en fonction du temps. Les résultats sont présentés figure 6.25.

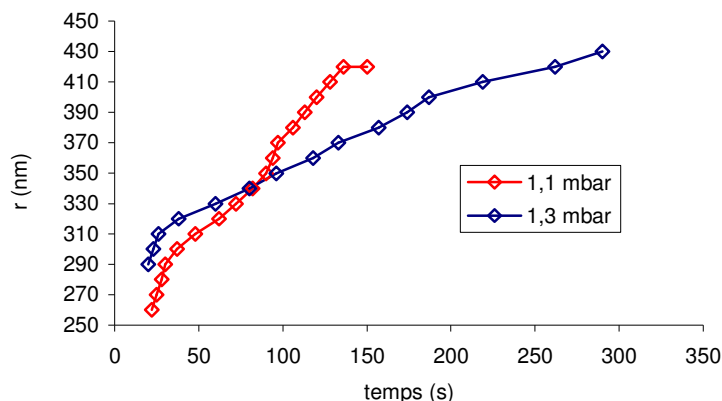


Figure 6.225 : Evolution du rayon moyen des tholins au cours du temps pour deux conditions de pression (2% de CH₄)

Les deux variations comportent plusieurs pentes, indiquant des vitesses de croissance différentes. A 1,1 mbar, quatre pentes sont visibles. A 1,3 mbar, trois pentes sont visibles, et la croissance semble plus lente. On n’observe pas de maximum de rayon dans l’intervalle de temps considéré. Dans les deux cas, la croissance est plus rapide au début lors de l’apparition des poudres, puis elle ralentit.

Quelles que soient la pression ou la proportion de CH₄ injecté dans la décharge, les rayons maximum déterminés dans les intervalles de temps considérés, sont compris entre 400 et 440 nm, soit des diamètres de 800 à 880 nm. Par comparaison avec les résultats du chapitre 5, il ressort que les tholins produits en système fermé auraient un diamètre proche des tholins produits avec un débit de 10 sccm. Ce résultat est cohérent puisque l’effet de la traînée de gaz neutre est ici totalement annihilé.

Nous allons maintenant étudier plus en détails la vitesse de croissance des tholins.

6-4-3. Vitesses de croissance des tholins

Les évolutions de la taille des particules en fonction du temps présentent soit une seule pente, soit plusieurs. Nous allons présenter les vitesses de croissance qui correspondent aux premières parties des courbes de croissance, c’est-à-dire la première pente. De cette pente, il est possible de déduire une vitesse de croissance des tholins. L’étude est faite en fonction de la proportion de CH₄ à la seule condition de pression commune aux quatre proportions étudiées, à savoir 1,1 mbar. Les résultats sont présentés figure 6.26.

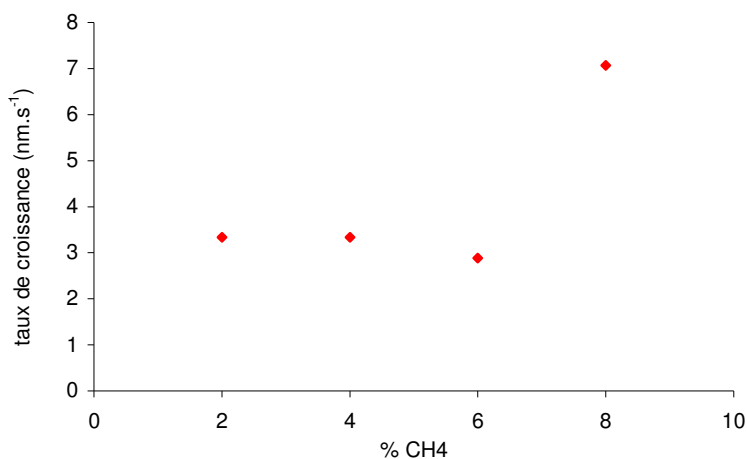


Figure 6.26 : vitesse de croissance des tholins lors de leur apparition en fonction de la proportion de CH₄ à une pression de 1,1 mbar.

Rappelons que l'on a représenté que la vitesse correspondant à la première partie de la croissance lorsque les poudres se trouvent dans l'axe de visée. La vitesse de croissance des tholins est de l'ordre de 3 nm.s⁻¹ dans des plasmas à 2, 4 ou 6% de CH₄. Dans des plasmas à 8% de CH₄, la croissance est plus rapide, de l'ordre de 7 nm.s⁻¹. La valeur moyenne de la vitesse de croissance est de l'ordre de 4 nm.s⁻¹.

Nous pouvons comparer ce résultat avec ce que l'on a obtenu en régime pulsé avec débit de gaz. Pour un mélange à 2% de méthane et une durée d'impulsion de 10 s, nous avons obtenu un diamètre moyen des tholins égal à 90nm (Hadamcik et al. 2009 et chapitre 5). Ceci correspond à une vitesse moyenne de croissance pour le rayon de 4,5 nm s⁻¹. Cette valeur est du même ordre de grandeur que ce que nous obtenons avec la mesure in-situ de la lumière diffusée.

6-5. Distribution en taille des tholins

Pour comparer les résultats sur la taille des particules obtenus par mesure in-situ de la lumière diffusée, nous avons récolté des tholins produits dans une des conditions de fonctionnement de la décharge sans flux : P=0,9 mbar avec 2% de CH₄. Cette condition n'a pas été utilisée pour les mesures de diffusion de la lumière, mais correspond à une condition en flux de gaz où les distributions en taille ont été mesurées. Les particules formées dans le plasma se trouvaient « collées » sur les parois de l'enceinte, sur une couronne au niveau du plasma. Elles ont été récoltées directement sur le support adhésif utilisé pour le SEM-FEG.

Afin d'avoir une quantité de matière suffisante pour l'observation au microscope électronique, plusieurs phases de remplissage, décharge, et purge ont été effectuées.

Des exemples de clichés SEM-FEG obtenus sont présentés figure 6.27.

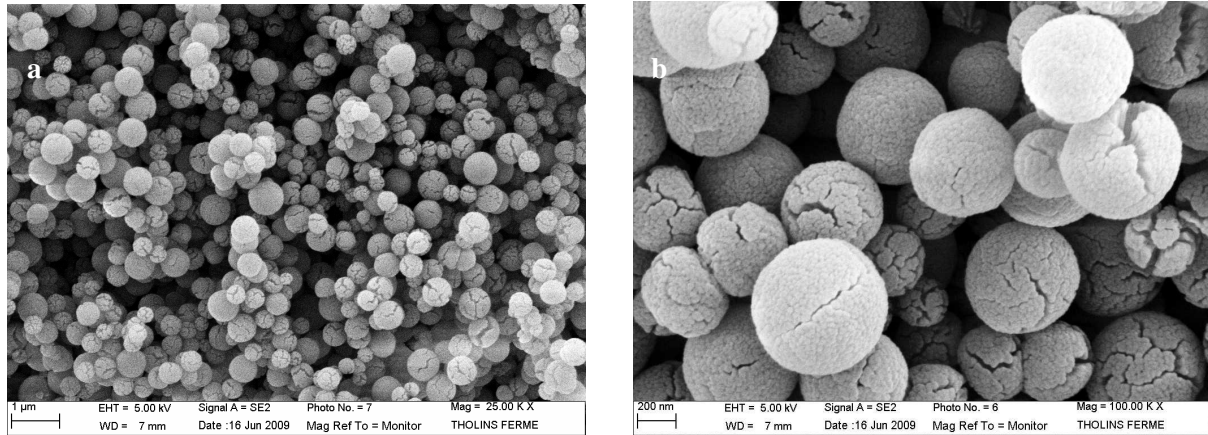


Figure 6.27 Clichés SEM-FEG d'échantillons produits en système fermé (2%, 0,9 mbar)

a) Vue générale de l'échantillon

b) Zoom du même échantillon, montrant que les particules sont pour la plupart éclatées

Les poudres obtenues sont globalement sphériques. Beaucoup d'entre elles sont éclatées, ce qui peut conduire à une surestimation de leur diamètre. Des irrégularités de surface plus importantes que pour les particules obtenues en flux de gaz peuvent influencer sur la polarisation de la lumière diffusée et expliquer des différences entre modèle et observations.

La distribution en taille a été faite sur l'ensemble des images de manière à obtenir une statistique sur plus de 1800 grains. La figure 6.28 présente l'histogramme de la distribution en taille ainsi obtenue.

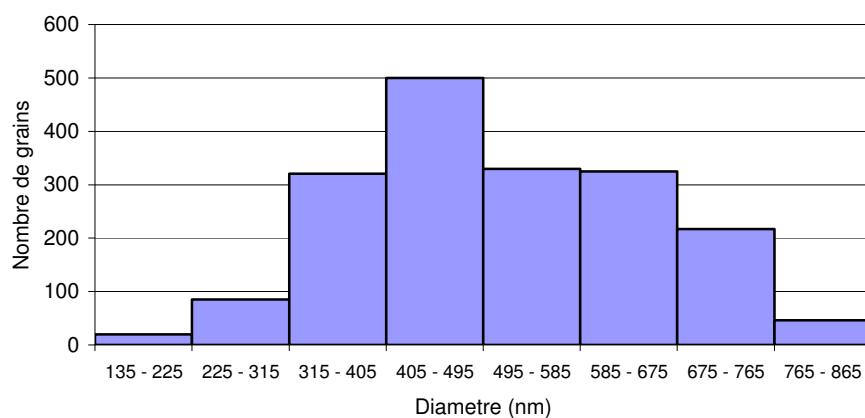


Figure 6.28 : distribution en taille des tholins récoltés.

Le diamètre des particules est donc compris entre 135 nm et 865 nm et ont un diamètre moyen proche de 450 nm, c'est-à-dire un rayon moyen voisin de 225nm. Cette taille moyenne des particules collectées est légèrement plus grande que celle collectées lorsque la décharge fonctionne avec un débit de gaz de 55 sccm (diamètre moyen de 315 nm, voir Hadamcik et al. 2009 et paragraphe 5). Cette taille moyenne est cependant inférieure aux 1100 nm obtenus avec le plus faible débit de gaz de 10 sccm.

La largeur à mi-hauteur de la distribution est de l'ordre de 250 nm, soit une largeur de 56 % environ. Cette valeur est inférieure aux largeurs de distribution obtenues avec les tholins produits à bas débit, de l'ordre de 100%.

La taille moyenne des tholins récoltés sur les parois du réacteur est donc inférieure à la taille déduite des mesures par diffusion de la lumière au centre de la décharge. On a déjà signalé que les poudres commençaient à être détectées vers les parois du réacteur et seulement plus de 10s plus tard au centre du plasma, dans l'axe de visée du dispositif de mesure de la polarisation. Il est possible que ce soit ces premiers tholins qui se soient collés à la paroi du réacteur. On remarque que la distribution de la figure 6.28 comporte des particules jusqu'à près de 900nm de diamètre, donc 450nm de rayon. Cette taille est celle déduite des mesures de diffusion. Il se peut donc que les particules présentes au centre du plasma, observées par diffusion et qui sont mesurées pour des délais de 150 à 400s après l'allumage du plasma, correspondent aux plus grosses particules mesurées sur les échantillons collectés sur la paroi du réacteur.

6-6. Discussion

Les rayons des particules à la fin de la décharge sont de l'ordre de 400 nm, quelle que soit la proportion de CH₄. Ce résultat est à comparer au rayon moyen de 550 nm obtenu pour le plus faible débit de gaz étudié 10 sccm (voir chapitre 4). Contrairement aux résultats obtenus en flux de gaz, la taille des tholins produits en système fermé ne semble pas dépendre de la proportion de CH₄ dans le plasma.

Les résultats obtenus à 1,1 mbar pour différentes proportions de CH₄ montrent que les tholins produits par PAMPRE croissent à une moyenne de 4 nm.s⁻¹ environ. Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus en mode pulsé avec flux de gaz : en effet, au bout de 10 s

de fonctionnement du plasma avec flux de gaz à 0,9 mbar, les tholins récoltés ont un diamètre de l'ordre de 90 nm, soit un rayon de 45 nm. Cela correspondrait à un taux de croissance de l'ordre de $4,5 \text{ nm.s}^{-1}$. Les deux pressions étant très proches, les mécanismes de croissance des tholins seraient donc similaires dans des plasmas avec ou sans flux de gaz.

Les vitesses de croissance obtenues varient peu dans des plasmas à 2, 4 ou 6% de CH_4 , et sont alors de l'ordre de 3 nm.s^{-1} . Dans des plasmas à 8% de CH_4 , la croissance est plus rapide, de l'ordre de 7 nm.s^{-1} . Par une étude similaire dans un plasma RF d'argon-silane, Courteille et al. (1996) ont obtenu des résultats voisins : durant la phase d'agglomération des particules, des vitesses de croissance variant de 6 à 27 nm.s^{-1} ont été déterminés par observation de la lumière diffusée combinée à des mesures de transmission. Des vitesses de croissance similaires ont également été déterminées dans un plasma RF de 10% de CH_4 par Pereira et al. (2007), et dans une décharge RF d'Ar- CH_4 (Hong 2006). Les résultats sont également comparables aux taux de croissance de poussières obtenues par pulvérisation de la cathode dans une décharge d'argon, compris entre 2,2 et $12,5 \text{ nm.s}^{-1}$ (Arnas et al. 2009).

Pour chaque condition, la courbe négative de polarisation est bien reproduite, et peut être attribuée à une augmentation de taille seulement. En revanche, lorsque la polarisation croît et repasse dans le positif, il est souvent nécessaire de simuler, en plus de l'augmentation du rayon, différentes largeurs de distribution en taille pour reproduire les polarisations mesurées. En fin de décharge, la polarisation semble se stabiliser, tandis que l'intensité totale décroît. La polarisation étant indépendante du nombre de particules, cela semble indiquer que la taille des tholins ne varie plus, et donc que la croissance est terminée. La diminution de l'intensité indique que le nombre de particules visibles diminue, et donc que les tholins disparaissent du champ de la photodiode. Dans certains cas, des variations de polarisation sont mesurées en fin de décharge. L'amplitude de ces variations de polarisation n'est pas toujours bien reproduite. Elles sont attribuées à des mouvements de poudres de différentes tailles devant la photodiode plutôt qu'à une croissance.

De plus, les évolutions de la largeur de la distribution pour des proportions de CH_4 de 2%, 4%, 6% et à 8% à 1,1 mbar suivent la même tendance: la distribution s'affine au cours du temps. La largeur finale de la distribution est de l'ordre de 10% environ, soit une largeur beaucoup plus étroite que celles mesurées par SEM-FEG en système fermé. Ce résultat est cohérent si on considère, comme dit plus haut, que seules les particules les plus petites sont récoltées sur les parois du réacteur. Par contre, au centre de la décharge, il est possible que

seules les particules en fin de croissance soient détectées et qu'il n'y ait plus de petites particules au centre.

A 6% de CH₄ à 1,3 mbar, la polarisation passe par un maximum puis oscille de nouveau. Le meilleur ajustement obtenu pour cette condition correspond à une distribution qui s'affine au cours du temps, puis s'élargit, avant de s'affiner de nouveau.

Les variations de polarisation observées à 4% au bout de 55 s ne sont pas reproduites par les simulations.

De plus, les particules considérées dans le modèle sont des sphères dures. Les clichés SEM-FEG montrent que les tholins sont en réalité des particules quasi-sphériques, mais éclatées. Leur surface n'est pas lisse, et leur structure interne n'est pas isotrope. La prise en compte de cette structure dans les prochaines simulations permettrait d'affiner l'étude de la croissance des tholins.

Il est également à noter que dans ces simulations, aucun changement d'indice n'est pris en compte. Or, l'observation des échantillons produits à différents pourcentages de CH₄ montre que leur couleur varie du brun foncé au jaune clair. Il en résulte probablement un changement du coefficient d'absorption, et donc de l'indice imaginaire k suivant la proportion de méthane étudiée. Les simulations pourront donc être affinées lorsque des mesures d'indice seront réalisées pour chaque échantillon.

6-7. Mesures de transmission

Nous avons observé que les poudres commençaient à se former en dehors de la zone inter électrodes. Afin de mettre en évidence la formation des poudres depuis le début, nous avons testé des mesures de transmission de la lumière du laser. Pour cela, une photodiode est placée face au rayon laser incident, à la place du piège à lumière (voir chapitre 3). Un filtre à bande étroite centré sur la longueur d'onde du laser (532 ± 1 nm) est placé devant la photodiode afin d'éliminer les contributions du plasma. On appelle I_T l'intensité laser transmise indiquée en unités arbitraires. De même qu'en mode pulsé, l'intensité du second système positif de l'azote (I_{SPS}), la tension d'autopolarisation (V_{dc}) sont mesurées afin de mettre en évidence l'apparition des poudres dans le plasma. La figure 6.29 présente un exemple d'acquisition, dans un plasma à 0,9 mbar contenant 2% de CH₄ et sans débit de gaz.

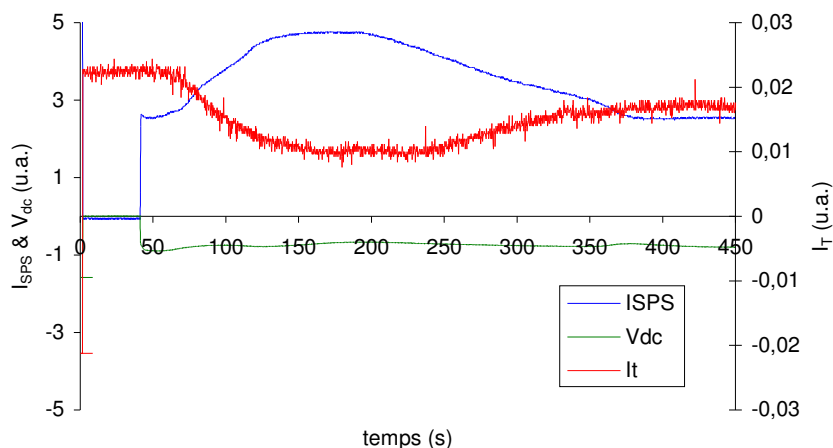


Figure 6.29 : mesures en fonction du temps de l'intensité du second système positif de N_2 (I_{SPS}), de la tension d'autopolarisation (V_{dc}) et de l'intensité transmise I_T dans un plasma en système fermé (2% CH_4 , 0,9 mbar). L'axe de gauche représente I_{SPS} et V_{dc} , l'axe de droite I_T .

L'enregistrement commence avant l'allumage du plasma (de 0 à 40 s). I_{SPS} et V_{dc} sont bien nuls. L'intensité laser transmise I_T est constante. Elle ne varie toujours pas lorsque le plasma est allumé. A l'allumage du plasma I_{SPS} et V_{dc} restent constant pendant environ 40s.. I_{SPS} et V_{dc} varient mettant ainsi en évidence l'apparition des poudres (voir chapitre 4). Quelques secondes plus tard, une variation de V_{dc} indique le début de l'attachement électronique par les tholins. Au même moment, I_T commence à décroître. La figure 6.29 montre qu'au bout de 160 s, I_T est minimale, et vaut environ 50% de l'intensité maximale, notée $I_T(max)$. Elle croît ensuite de nouveau. En fin d'acquisition, à $t=450s$, I_T se stabilise à une valeur légèrement inférieure à $I_T(max)$.

Seules quelques mesures préliminaires de transmission ont été effectuées. En effet, une dérive importante du laser a été rapidement constatée, faussant les mesures suivantes. Cependant, les premières acquisitions montrent qu'une absorption de l'ordre de 50% est mesurable.

Par des mesures de transmission dans un plasma (90% N_2 + 10% CH_4) couplées à des mesures de microscopie électronique, Pereira et al. (2008) a montré que plusieurs générations de poudres apparaissaient dans la décharge et étaient détectables par transmission.

La technique de mesure d'absorption est prometteuse. Pour la développer, il faut s'affranchir des dérives de l'intensité du laser, en contrôlant en permanence cette intensité.

6-8. Mesure ex-situ de diffusion

Des mesures ex-situ de diffusion sont effectuées par le dispositif expérimental PROGRA² (voir chapitre 3). Les résultats ainsi obtenus ont été publiés dans Hadamcik et al (2009). Cet article se trouve en annexe. Nous donnons ici un résumé des résultats obtenus. L'objectif de cette étude est de comparer les propriétés optiques des analogues produits par PAMPRE à celles des aérosols de Titan.

Des tholins produits dans différentes conditions ont été étudiés. Dans l'expérience, les particules sont soulevées par un souffle d'air et la mesure est effectuée pendant qu'elles flottent. Sur les images des caméras de l'instrument, les agglomérats soulevés ont des dimensions de l'ordre de 50 μm . Les plus gros se déposent en quelques dizaines de secondes. Il a été montré que la polarisation mesurée dépend principalement de la dimension des particules constitutives de l'agglomérat. Pour chaque condition expérimentale de production, une courbe de phase a été déduite. Les agglomérats étant irréguliers, la forme de ces courbes de phase est lisse et 'en cloche' avec un maximum de polarisation entre des angles de phase 90° à 100°. Chaque valeur de polarisation est déterminée par la mesure sur plus de 100 agglomérats. Des échantillons produits dans les mêmes conditions donnent la même courbe de phase. Les courbes de phase représentent donc bien les propriétés optiques correspondant à chaque condition de production. Afin de comparer aux résultats obtenus pour les observations de l'atmosphère de Titan les maxima de polarisation en fonction du diamètre des particules sont déduits pour tous les échantillons. Comme prévisible par les études précédentes, sur d'autres échantillons (Hadamcik et al. 2002), à savoir que :

- le maximum de polarisation décroît lorsque la dimension des particules constitutives des agglomérats augmente si ces particules sont inférieures à la longueur d'onde
- et il croît pour des particules plus grandes que la longueur d'onde.

Dans chaque domaine de longueur d'onde, la courbe correspondant aux tholins produits avec 2% de CH₄ mais en régime pulsé est ajustée par une fonction exponentielle. Des particules de diamètre proche de 100 nm sont nécessaires pour obtenir les degrés de polarisation observés au cours des missions spatiales sur Titan. D'après l'étude présentée dans le chapitre 5, les tholins produits par un plasma en mode pulsé avec un temps de fonctionnement de 10s ont une taille moyenne adéquate. D'autre part, si sur un même graphique, on place tous les résultats pour tous les tholins sans distinction de conditions de

production, on vérifie que la dimension des particules est le paramètre le plus important. En effet, dans le domaine de longueur d'onde étudié, les variations d'indice de réfraction entre les divers échantillons ont un rôle négligeable en première approximation.

Les mesures effectuées sur PROGRA² montrent que le maximum de polarisation de ces tholins, noté P_{max} , est de $53 \pm 3 \%$ à une longueur d'onde de 543,5 nm, et de $38 \pm 2 \%$ à 632,8 nm. Ces résultats sont comparés aux mesures spatiales de l'instrument DISR et des sondes Voyager 2 et Pioneer 11. Ces deux sondes ont mesuré des valeurs de P_{max} à des longueurs d'onde différentes : 440 nm et 640 nm pour Pioneer 11, 264 et 750 nm pour Voyager 2. Remarquons que non seulement les valeurs de P_{max} mais également les courbes de phase complètes sont compatibles pour les deux longueurs d'onde. L'instrument DISR, lui, a permis de mesurer in-situ le degré de polarisation des tholins à une altitude de 140 km (voir chapitre 1). Une extrapolation linéaire de ces résultats permet de déterminer une valeur de P_{max} aux longueurs d'onde de PROGRA². La comparaison des valeurs de P_{max} est présentée figure 6.30.

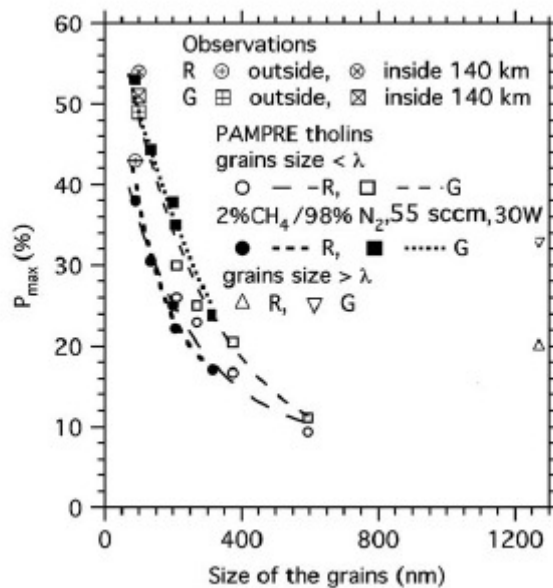


Figure 6.30 : comparaison des valeurs de P_{max} à 543,5 nm (V) et 638,2 nm (R) mesurées sur les tholins de PAMPRE et extrapolées à partir des mesures de Pioneer 11 et Voyager 2 (outside) et de l'instrument DISR à nord du module Huygens (inside).

La figure 6.30 montre un bon accord entre les mesures spatiales et les mesures de laboratoire. Il a été également montré que l'accord avec les résultats de DISR est meilleur pour de petits agglomérats de quelques micromètres que pour des plus gros. Ces mesures de

diffusion indiquent que les propriétés optiques des analogues produits par le dispositif PAMPRE sont voisines de celles des aérosols de Titan.

6-9. Conclusion et perspectives

Les variations mesurées du degré de polarisation ont été reliées à une croissance en taille des tholins. Pour obtenir des valeurs plus fiables des tailles ainsi obtenues, il nous faut connaître avec précisions les valeurs des parties réelle et complexe de l'indice optique des tholins. La simulation par le code numérique a en effet montré l'influence de l'indice réel sur la polarisation pour une taille donnée de particules.

L'élargissement ou l'affinement de la distribution en taille, observé en mode pulsé avec flux de gaz, serait également visible d'après les mesures de diffusion in-situ.. En effet, la distribution en taille de la génération de poudres observée s'affinerait au cours du temps.

Enfin, une étude de la vitesse de croissance des tholins a pu être effectuée. A une pression de 1,1 mbar, les tholins croissent de quelques nanomètres par seconde environ, en accord avec les résultats obtenus en mode pulsé.

L'absence de flux de gaz semble donc jouer assez peu sur la croissance des tholins dans le plasma.

L'étude présentée ici portait sur un unique angle d'observation, à savoir 90° . Pour une étude plus approfondie de la croissance in situ, l'observation simultanée sur plusieurs angles de phase est nécessaire. Ces angles doivent être choisis de telle sorte que le degré de polarisation varie de manière importante suivant le rayon des particules. Pour cela nous avons effectué des simulations de la courbe de phase, c'est-à-dire de la polarisation en fonction de l'angle d'observation. Nous avons choisi un indice $m = 1.8 + 0,1i$ et une largeur de la distribution en taille de 10%. Les simulations ont été effectuées pour des rayons de tholins compris entre 50 et 410 nm. La courbe obtenue est présentée figure 6.31. On observe qu'à 15° et 140° , la polarisation atteint des extrema positifs et négatifs lorsque le rayon des tholins croît. Ajouter des mesures à 15° et 140° serait donc judicieux car l'amplitude des variations de polarisation ainsi que les changements de signe pour des valeurs particulières du rayon permettrait d'affiner les résultats obtenus uniquement à 90° .

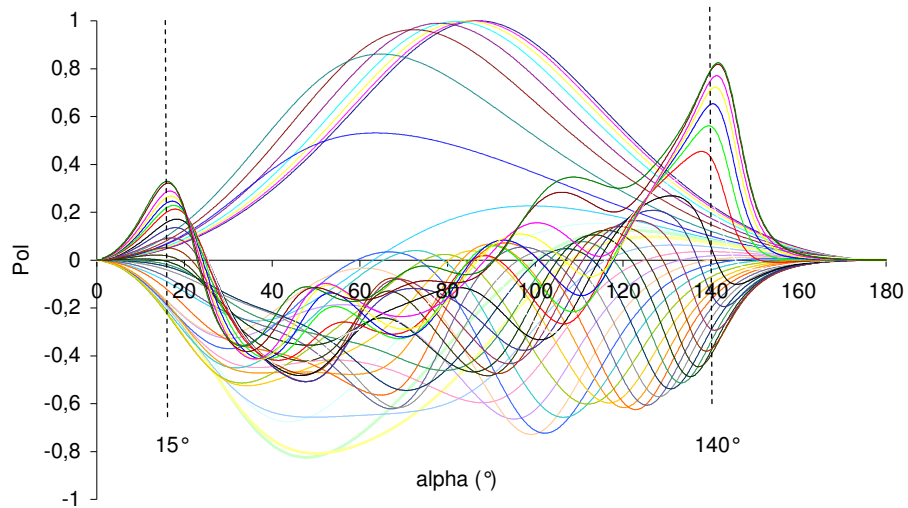


Figure 6.31 : Courbes de phase de tholins de rayons de 50 à 410 nm.

De nouvelles mesures de diffusion, à différents angles de phase, pourraient également être couplées à des mesures de transmission. Des mesures préliminaires ont montré que l'absorption était suffisante pour être mesurable. Par l'intermédiaire de la loi de Beer-Lambert, il serait alors possible de déduire la variation de la densité de particules au cours du temps, ainsi que l'apparition de différentes générations de poudres.

Enfin, une comparaison des mesures des sondes spatiales et de l'instrument DISR avec les mesures de laboratoire a été effectuée. Les valeurs de P_{\max} obtenues avec les tholins formés avec des temps de fonctionnement du plasma de 10s sont similaires à celles déterminées au voisinage de Titan. Afin de s'assurer que les propriétés optiques des tholins produits par PAMPRE sont comparables à celles des aérosols de Titan, des mesures complémentaires sont nécessaires. En effet, la valeur de l'indice optique en particulier, estimée à $1,8 + 0,1i$, doit être vérifiée par des mesures d'indice.

CONCLUSION

Les travaux présentés dans cette thèse portent sur les analogues de tholins de Titans produits par le plasma radio-fréquence de l'expérience PAMPRE. Ce dispositif expérimental, développé en 2003 au Service d'Aéronomie (devenu le LATMOS en janvier 2009) par des chercheurs en planétologie et ingénieurs de l'équipe IMPEC (Instrumentation, Modélisation en Planétologie, Exosphère et Comètes), a pour objectif de simuler la physico-chimie de l'atmosphère de Titan qui est à l'origine de la formation des aérosols solides, et d'étudier la formation et la croissance de ces aérosols. En effet, si plusieurs données sont disponibles sur leur composition et leur structure grâce à différentes missions spatiales, aucun retour d'échantillon n'est possible à l'heure actuelle. Ils doivent donc être recréés en laboratoire pour une étude complète. Dans le cas de l'expérience PAMPRE, un plasma radio-fréquence est généré dans un mélange N_2 - CH_4 et provoque la dissociation des molécules, engendrant une chimie complexe.

Le premier objectif de cette thèse a été, d'étudier le plasma afin de caractériser la source d'énergie permettant d'amorcer cette chimie. Les mesures de la densité électronique, mesurée par cavité résonante micro ondes, ont montré que dans le plasma N_2 CH_4 , la densité électronique est fortement réduite par rapport à l'azote pur. Cette diminution de la densité électronique a été attribuée à l'attachement des électrons sur les particules solides. Par actinométrie sur l'argon et spectroscopie optique d'émission, nous avons montré que cette diminution de densité électronique était compensée par une augmentation de leur énergie afin de maintenir la décharge.

Nous avons tenté d'interpréter les résultats de spectroscopie optique d'émission sur les bandes de l'azote en utilisant le code 0D développé pour les décharges DC par les équipes de l'IST de Lisbonne et de l'Université de Porto. Ce code ne permet pas de reproduire les résultats de spectroscopie optique. Il faut donc développer un nouveau modèle, adapté aux décharges RF. Ce code doit prendre en compte la répartition spatiale du champ électrique. Les résultats de ce code 2D appliqué à un plasma d'azote pur montrent que la densité électronique est fortement inhomogène. Ce code est actuellement en développement, à la fois à Lisbonne, Porto, et aussi à l'Université de Braga.

Le plasma a aussi été étudié en mode pulsé, afin de mettre en évidence la formation des poudres et leur influence sur la décharge. Pour cela les paramètres suivants ont été mesurés en fonction du temps: l'intensité d'une bande du second système positif de l'azote, la tension d'autopolarisation, ainsi que les puissances incidente et réfléchie. Le premier effet constaté des tholins en formation est une modification de l'impédance du plasma, caractérisée par une variation de la puissance réfléchie.

L'apparition des tholins a été mise en évidence par des variations rapides de la tension d'autopolarisation ainsi que de l'intensité de la bande du second système positif de l'azote. Nous avons ainsi pu montrer que le temps d'apparition des tholins est d'autant plus rapide que la pression est élevée et que la proportion de CH₄ est faible.

L'observation des tholins par microscopie électronique a montré que leur taille dépend des conditions de fonctionnement du plasma : débit de gaz, proportion de CH₄ et durée de la décharge. Nous avons ainsi trouvé une condition de fonctionnement de la décharge permettant de produire des tholins dont la taille est représentative des aérosols de Titan : plasma de 10 s de durée.

D'autres mesures ex-situ ont été effectuées à l'aide du dispositif PROGRA². Il s'agit de la mesure de la polarisation de la lumière diffusée à deux longueurs d'onde : 543 nm et 638 nm. Un bon accord a été obtenu avec les mesures des sondes Voyager, Pioneer, ainsi que de l'instrument DISR de la sonde Huygens. Ces résultats montrent que les tholins produits par PAMPRE pourraient être de bons analogues des aérosols de Titan.

Un des objectifs de cette thèse était l'étude in-situ de la croissance des tholins par diffusion de la lumière. Le réacteur a été conçu pour observer suivant plusieurs angles de phase la lumière diffusée par les particules au centre du plasma. Dans le cadre de cette thèse, la technique a été testée sur un seul angle de phase : 90°. Nous avons mis au point toute la chaîne de mesure ainsi qu'un dispositif de calibration des voies de détection des deux composantes de la lumière polarisée. La lumière diffusée est celle d'un laser que l'on a polarisé circulairement, pour simuler une polarisation aléatoire. Nous nous sommes affranchis de l'émission du plasma en utilisant un filtre interférentiel à bande étroite. Le dispositif expérimental permet de mesurer pendant la croissance des particules le degré de polarisation de la lumière diffusée.

Malheureusement, un phénomène parasite a limité les études de diffusion de la lumière : le « void ». Ce « void » correspond à une absence de poudres au centre de la décharge. Néanmoins, nous avons trouvé quelques conditions de fonctionnement sans « void ». Pour ces conditions, le plasma est généré sans flux de gaz.

La composition gazeuse du plasma est suivie par spectrométrie de masse au cours de la croissance des tholins. Nous avons observé la consommation de CH_4 ainsi que la formation de HCN à l'allumage du plasma. A l'apparition des tholins, nous avons constaté que la concentration de HCN diminue, montrant ainsi que HCN est bien un précurseur de la formation des tholins.

Les variations du degré de polarisation à 90° ont été simulées par un code numérique de diffusion de Mie prenant en compte l'ouverture angulaire d'observation de la lumière diffusée ainsi que la largeur de la distribution en taille des particules. Pour obtenir un bon accord entre la modélisation et les mesures, nous avons dû ajuster la largeur de cette distribution en taille. Nous avons aussi étudié la vitesse de croissance des particules. Nous obtenons un taux de croissance de l'ordre de $4,4 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Ce taux de croissance est en bon accord avec le taux moyen de croissance des tholins produits en plasma pulsé.

D'autre part, nous avons testé des mesures d'absorption. Celle-ci est relativement importante, pouvant atteindre 50%. Cette technique, qui n'est pas perturbée par le « void », pourrait donc être développée pour mesurer la concentration des particules solides.

L'étude in-situ de la croissance des particules par diffusion de la lumière pourrait aussi être améliorée en observant plusieurs angles de phase. Les simulations par le code de Mie montrent qu'il serait judicieux d'observer la lumière diffusée à 15° et 140° d'angle de phase. Ces deux angles de phase présenteraient en effet des variations importantes de polarisation entre des extrema positifs et négatifs.

Dans nos simulations de Mie, nous avons utilisé des valeurs estimées de l'indice optique des tholins. Des mesures de ces indices sont indispensables à la longueur d'onde du laser (532 nm). De plus, les tholins étaient considérés dans une première approche comme des sphères lisses et non agrégées. L'utilisation d'un nouveau modèle, permettant de considérer des particules rugueuses et les phénomènes d'agrégation, permettrait d'affiner l'étude in situ de leur croissance.

Les travaux présentés dans cette thèse n'ont porté que sur l'étude du plasma ainsi que sur certaines propriétés physiques des tholins : taille, diffusion de la lumière. Tous ces travaux doivent être complétés par une étude de leurs propriétés chimiques : composition élémentaire et moléculaire.

Enfin, un des principaux objectifs à venir pour PAMPRE est la mise au point d'un système de refroidissement, afin de produire des tholins à une température proche de celle de Titan. Les tholins produits seront alors davantage représentatifs des aérosols.

Références

- Alcouffe et al. 2010 Capacitively coupled plasma used to simulate Titan's atmospheric chemistry *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 015008.
- Allen 1995 Probe theories and applications: modern aspects *Plasma Sources Sci. Technol.* **4** 234
- Arnas et al. 2009 Carbon dust formation in a cold plasma from cathode sputtering *Journal of nuclear material* **390 – 91** 140
- Bar Nun et al. 1988 Shape and optical properties of aerosols formed by photolysis of acetylene, ethylene, and hydrogen cyanide *J. Geophys. Res.* **93** (D7) 8383
- Bélenguer et Boeuf 1990 Transition between different regimes of rf glow discharges *Phys. Rev. A* **41** 8
- Bezard 2009 Composition and chemistry of Titan's stratosphere *Phil. Trans. R. Soc. A* **367** 683
- Bohren et Huffman 1998 Absorption and Scattering of Light by Small Particles éd. Wiley Interscience
- Bouchoule 1999 Dusty Plasmas: Physics, Chemistry and Technological Impacts in Plasma Processing éd. New York:Wiley
- Boufendi et Bouchoule 1994 Particle nucleation and growth in a low-pressure argon–silane discharge *Plasma Sources Sci. Technol.* **3** 262
- Boulbry 2002 Mise en place d'un polarimètre de mueller achromatique dans le domaine du visible en régime laser impulsionnel, *Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale*
- Broadfoot et al. 1981 Extreme Ultraviolet Observations from Voyager 1 Encounter with Saturn *Science* **212** (4491) 206
- Brown et al. 2002 Direct detection of variable tropospheric clouds near Titan's south pole *Nature* **420** 795
- Cabane et al. 1992 Formation and growth of photochemical aerosols in Titan's atmosphere *Icarus* **96** 176
- Cabane et al. 1993 Fractal aggregates in Titan's atmosphere *Planet. Space Sci.* **41** 257

- Campbell et al. 2003 Radar Evidence for Liquid Surfaces on Titan *Science* **302** 431
- Cavarroc 2007 Nucléation, croissance et comportement de poussières dans les plasmas réactifs radiofréquences basse pression: des nanocristaux aux grains submicroniques polycristallins *thèse de doctorat, Université d'Orléans*
- Cavarroc 2008 Successive generations of dust in complex plasmas: a cyclic phenomenon in the void region *Phys. Rev. Lett.* **100** 045001
- Cernogora 1980, Etude des états métastables de l'azote atomique dans des décharges luminescentes, these d'état.
- Clarke & Ferris 1996 Titan Haze: Structure and Properties of Cyanoacetylene and Cyanoacetylene–Acetylene Photopolymers *Icarus* **127** 158
- Clarke & Ferris 1995 Photodissociation of Cyanoacetylene: Application to the Atmospheric Chemistry of Titan *Icarus* **115** 119
- Clarke et al. 2000 The design and use of a photochemical flow reactor: a laboratory study of atmospheric chemistry of cyanoacetylene on Titan *Icarus* **147** 282
- Coll et al. 1995 Organic chemistry in Titan's atmosphere: New data from laboratory simulations at low temperature *Adv. Space Res* **16** 93
- Coll et al. 1999 Planet. Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere: aerosols and gas phase *Planet. Space Sci.* **47** 1331–40
- Combes et al. 1997 Spatially Resolved Images of Titan by Means of Adaptive Optics *Icarus* **129** 482
- Courteille et al 1996 Particle agglomeration study in rf silane plasmas: In situ study by polarization-sensitive laser light scattering *J. Appl. Phys.* **80** (4) 2069
- Coustenis et al. 1991 Titan's atmosphere from Voyager infrared observations: III. Vertical distributions of hydrocarbons and nitriles near Titan's north pole *Icarus* **89** 152
- Coustenis et Bezard 1995 Titan's atmosphere from Voyager infrared observations. IV. Latitudinal variations of temperature and composition *Icarus* **115** 126
- Coustenis et al. 1985 Titan's Surface: Composition and Variability from the Near-Infrared Albedo *Icarus* **118** 87
- Coustenis et al. 2003 Titan's atmosphere from ISO mid-infrared spectroscopy *Icarus* **161** 383
- Coustenis et al. 2005 Maps of Titan's surface from 1 to 2.5 μm *Icarus* **177** 89
- Coustenis et al. 2007 The composition of Titan's stratosphere from Cassini/CIRS mid-infrared spectra *Icarus* **189** 35

- De Souza et al. 1988 Temperature measurements in a glow discharge from the rotational spectra of excited N₂ molecules *M. A. Sagiuro, S. Pádua, and F. M. Matinaga* **3** 53
- De Vanssay et al. 1999 Evidence from scanning electron microscopy of experimental influences on the morphology of Triton and Titan tholins *Planet Space Sci.* **47** 433
- Edoh 1983 Optical properties of carbon from the far infrared to the far ultraviolet. Ph.D. dissertation, *University of Arizona*
- Ehrenfreund et al. 1995 Analytical pyrolysis experiments of Titan aerosol analogues in preparation for the Cassini Huygens mission *Adv. Space Res.* **15** 335
- Epstein 1924 On the Resistance Experienced by Spheres in their Motion through Gases *Phys. Rev.* **23** 710
- Flasar et al. 2005 Titan's Atmospheric Temperatures, Winds, and Composition *Science* **308** 975
- Fulchignoni et al. 2002 The characterization of Titan's atmospheric physical properties by the Huygens Atmospheric Structure Instrument (HASI) *Space Sci. Rev.* **104** 395
- Fulchignoni et al. 2005 In situ measurements of the physical characteristics of Titan's environment *Nature* **438** 785
- Gendron et al. 2004 VLT/NACO adaptive optics imaging of Titan *Astron. Astrophys.* **417** L21
- Greenberg et al. 1995 Approaching the Interstellar Grain Organic Refractory Component *ApJ* **455** L177
- Griffith et al. 1998 Transient clouds in Titan's lower atmosphere *Nature* **395** 575
- Griffith et al. 2003 Evidence for the Exposure of Water Ice on Titan's Surface *Science* **300** 628
- Guerra et Loureiro 1995 Non-equilibrium coupled kinetics in stationary N₂-O₂ discharges *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** 1903
- Guerra et Loureiro 1997 Electron and heavy particle kinetics in a low-pressure nitrogen glow Discharge *Plasma Sources Sci. Technol.* **6** 361
- Hadamcik et al. 2002 Polarimetric study of levitating dust aggregates with the PROGRA² experiment *Planet. Space Sci.* **50** 895
- Hadamcik et al. 2009 Laboratory light-scattering measurements with Titan's aerosols analogues produced by a dusty plasma *Planet. Space Sci.* **57** 1631
- Hanel et al. 1982 Infrared Observations of the Saturnian System from Voyager 2 *Science* **215** (4532) 544

- Haverlag et al. 1991 Measurement of electron densities by a microwave cavity method in 13.56-MHz RF plasmas of Ar, CF₄, C₂F₆, and CHF₃ *Plasma Chem. Plasma Process* **11** 357
- Hirtzig et al. 2005 Near-infrared study of Titan's resolved disk in spectro-imaging with CFHT/OASIS *Planet. Space Sci.* **53** 535
- Hong 2006 Size dependence of optical properties and internal structure of plasma grown carbonaceous nanoparticles studied by in situ Rayleigh-Mie scattering ellipsometry *J. Appl. Phys.* **100** 064303
- Imanaka et al. 2004 Laboratory experiment of Titan tholins formed in cold plasma at various pressures: implications for nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze *Icarus* **168** 344
- Israël et al. 2002 Huygens Probe Aerosol Collector Pyrolyser Experiment *Space Sci. Rev.* **104** 435
- Israël et al. 2005 Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from in situ pyrolysis and analysis *Nature* **438** 796
- Iwai et al. 1967 Mechanisms of populating electronically excited CN in active nitrogen flames *J. Chem. Phys.* **47** 861
- Jenniskens 1993 Optical constants of organic refractory residue *A&A* **274** 653
- Jenq et al. 1994 Absolute fluorine atom concentrations by RIE and ECR CF₄ plasmas measured by actinometry *Plasma Sources Sci. Technol.* **3** 154
- Jouanny 2005 Etude et contrôle de la phase initiale de formation de poudres nanométriques dans les plasmas froids, basse pression en dilution argon-silane et hydrogène-silane *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*
- Khare & Sagan 1984a Optical constants of organic tholins produced in a simulated titanian atmosphere: from X-ray to microwave frequencies *Icarus* **60** 127
- Khare et al. 1984b The organic aerosols of Titan *Adv Space Res* **4** 59
- Khare et al. 1993 Production and Optical Constants of Ice Tholin from Charged Particle Irradiation of (1:6) C₂H₆/H₂O at 77 K *Icarus* **103** 290
- Kuiper 1944 Titan : a satellite with an atmosphere *Astrophys. J.* **100** 378
- Kunde et al. 1981 C₄H₂, HC₃N and C₂N₂ in Titan's atmosphere *Nature* **292** 686
- Lane et al. 1982 Photopolarimetry from Voyager 2: Preliminary Results on Saturn, Titan, and the Rings *Science* **215** (4532) 537

- Lasue 2006 Diffusion de la lumière par des agrégats irréguliers : simulations numériques et expérimentales, applications aux petits corps dans le système solaire *Thèse de doctorat, Université Pierre et Maris Curie-Paris 6*
- Lebonnois et al. 2009 The coupling of winds, aerosols and chemistry in Titan's atmosphere *Phil. Trans. R. Soc. A* **367** 665
- Lee et al. 1983 Silicon etching mechanism and anisotropy in CF₄+ O₂ plasma *J. Appl. Phys.* **54** 5966 i
- Lellouch et al. 1989 Titan's atmosphere and hypothesized ocean: A reanalysis of the Voyager 1 radio-occultation and IRIS 7.7- μ m data *Icarus* **79** 328
- Lemmon et al. 1995 Titan's Rotational Light-Curve *Icarus* **113** 27
- Lindal et al. 1983 The atmosphere of Titan: An analysis of the Voyager 1 radio occultation measurements *Icarus* **53** 348
- Mc Donald et al. 1994 Chemical Investigation of Titan and Triton tholins *Icarus* **108** 137
- Maguire et al. 1981 C₃H₈ and C₃H₄ in Titan's atmosphere *Nature* **292** 683
- Mc Kay et al. 1989 The Thermal Structure of Titan's Atmosphere *Icarus* **80** 23
- Mc Kay et al. 1996 Elemental composition, solubility, and optical properties of Titan's organic haze *Planet. Space Sci.* **44** 741
- Macko et al. 2004 Study of oxygen atom recombination on a Pyrex surface at different wall temperatures by means of time-resolved actinometry in a double pulse discharge technique *Plasma Sources Sci. Technol.* **13** 251
- Majumdar et al. 2005 Chemical reactions studies in CH₄/Ar and C₂H₂/N₂ mixtures of a dielectric barrier discharge *J. Chem. Phys. A* **109** 9371
- Marques e t al.2008a AIPCP1041 Multifacets of dusty plasmas *Fifth Int. Conf. on the Physics of Dusty Plasma*
- Marques et al. 2008b Modeling of nitrogen CCRF discharges used to study Titan's atmosphere *19th European Conf. on the Atomic and Molar Physics of Ionized Gases*
- Meier et al. 2000 The Surface of Titan from NICMOS Observations with the Hubble Space Telescope *Icarus* **145** 462
- Nascimento et al. 1998 An N₂:CH₄:H₂O DC glow discharge plasma probed by optical and electrical techniques : significance to the radiation chemistry of Titan's upper atmosphere in the presence of meteoritic water *Planetary and Space Science* **46** 969
- Navarro-Gonzalez et Ramirez 1997 Corona discharge of Titan's troposphere *Adv. Space Res.* **19** 1121

- Navarro-Gonzalez et al. 2001 Production of hydrocarbons and nitriles by electric processes in Titan's atmosphere *Adv. Space Res.* **27** 271
- Niemann et al. 2005 The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe *Nature* **438** 779
- Owen et Niemann 2009 The origin of Titan's atmosphere: some recent advances *Phil. Trans. R. Soc. A* **367** 607
- Pearse et Gaydon 1976 *The Identification of Molecular Spectra* éd. London: Chapman and Hall
- Péreira et al. 2005 CH and CN radical contribution in the particle formation generated in a radiofrequency CH₄/N₂ plasma *Plasma Proc. Polym.* **2** 633
- Péreira et al. 2008 Nitrogen effect on the dust presence and behaviour in a radio frequency CH₄/N₂ discharge *J. Appl. Phys.* **103** 033301
- Pintassilgo et al. 1999 Methane decomposition and active nitrogen in a N₂-CH₄ glow discharge at low pressures *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** 463
- Pintassilgo et al. 2001 Spectroscopy study and modelling of an afterglow created by a low-pressure pulsed discharge in N₂-CH₄ *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** 147
- Piper. 1988 State-to-state N₂(A 3₊ u) energy-pooling reactions: I. The formation of N₂(C 3₊ u) and the Herman infrared system *J. Chem. Phys.* **88** 231
- Provencher et al. 1971 CN emission in active nitrogen: II. The role of energy transfer and atom transfer reactions in CN(X 2₊) excitation *Can. J. Chem.* **50** 2527
- Rages et al. 1983 Vertical distribution of scattering hazes in Titan's upper atmosphere *Icarus* **55** 50
- Ramirez et al. 2002 Complex Refractive Index of Titan's Aerosol Analogues in the 200–900 nm Domain *Icarus* **156** 515
- Ramirez et al. 2005 Organic chemistry induced by corona discharges in Titan's troposphere: Laboratory simulations *Adv. Space Res.* **36** 274
- Rannou et al. 1995 Titan's Geometric Albedo: Role of the Fractal Structure of the Aerosols *Icarus* **118** 221
- Rax 2007, *Physique des plasmas*, éd. Dunod
- Roe et al. 2002 Titan's Clouds From Gemini1 And Keck2 Adaptive Optics Imaging *Astrophys. J.* **581** 1399
- Romanzin et al. 2005 Methane photochemistry: a brief review in the frame of a new experimental program of Titan's atmosphere simulations *Adv. Space Res.* **36** 258

- Romanzin et al. 2008 Photolytic behaviour of methane at Lyman- α and 248 nm: Studies in the frame of a simulation program of Titan's atmosphere (S.E.T.U.P.) *Adv. Space Res* **42** 2036
- Ruiz-Bermejo et al. CH₄/N₂/H₂ spark hydrophilic tholins: A systematic approach to the characterization of tholins *Icarus* **198** 232
- Sagan et Khare 1979 Tholins: organic chemistry of interstellar grains and gas *Nature* **277** 102
- Sagan et Khare 1982 The organic clouds of Titan *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **12** 280
- Sagan & Thompson 1984 Production and condensation of organic gases in the atmosphere of Titan *Icarus* **59** 133
- Salem et Loiseau 1996 Experiments to sort out theoretical models concerning the aera ratio law for plasma reactors *J.Phys.D: Appl. Phys.* **29** 1181
- Samuelson et al. 1981 Mean molecular weight and hydrogen abundance of Titan's atmosphere *Nature* **292** 688
- Sarker et al. 2003 Titan's aerosol analogues: analysis of the non-volatile tholins *Astrobiology* **3** 719
- Scattergood et al. 1992 Titan's aerosols I. Laboratory investigations of shapes, size distributions, and aggregation of particles produced by UV photolysis of model Titan atmospheres *Icarus* **99** 98
- Sicardy et al. 1999 The Structure of Titan's Stratosphere from the 28 Sgr Occultation *Icarus* **142** 357
- Slanger et al. 1973 Temperature-dependent N₂(A³ Σ_u^+) quenching rate coefficients *J. Photochem* **2** 63
- Smith et al. 1996 Titan's Surface, Revealed by HST Imaging *Icarus* **119** 336
- Szopa et al. 2006 PAMPRE: A dusty plasma experiment for Titan's tholins production and study *Planet. Space Sci.* **54** 394
- Teanby et al. 2009 Dynamical implications of seasonal and spatial variations in Titan's stratospheric composition *Phil. Trans. R. Soc. A* **367** 697
- Tomasko et al. 1980 Preliminary Results of Polarimetry and Photometry of Titan at Large Phase Angles from Pioneer 11 *J. Geophys. Res.* **85** (A11) 5937
- Tomasko et al. 1982 Photometry and polarimetry of Titan: Pioneer 11 observations and their implications for aerosol properties *Icarus* **51** 65

- Tomasko et al. 2002 The Descent Imager/Spectral Radiometer (DISR) Experiment on the Huygens Entry Probe of Titan *Space Sci. Rev.* **104** 469
- Tomasko et al. 2005 Rain, winds and haze during the Huygens probe's descent to Titan's surface *Nature* **438** 765
- Toon et al. 1992 A physical model of Titan's aerosols *Icarus* **95** 24
- Tracadas et al. 2001 Probing Titan's Atmosphere with the 1995 August Stellar Occultation *Icarus* **153** 285
- Trainer et al. 2004 Chemical composition of Titan's haze: Are PAHs present? *J Geophys. Res. Lett.* **31** L17S08
- Tran et al. 2003 The photochemical formation of a titan haze analog. Structural analysis by x-ray photoelectron and infrared spectroscopy *Icarus* **162** 114
- Tran et al. 2003 Simulation of Titan haze formation using a photochemical flow reactor. The optical properties of the polymer *Icarus* **165** 379
- Tran et al. 2008 Titan's atmospheric chemistry: Photolysis of gas mixtures containing hydrogen cyanide and carbon monoxide at 185 and 254 nm *Icarus* **193** 224
- Van de Hulst 1981 Light Scattering by Small Particles *éd. New York: Dover Publications, Inc.*
- Vuitton et al. 2008 Formation and distribution of benzene on Titan *J. Geophys. Res.* **113** E05007
- Waite et al 2005 Ion neutral mass spectrometer results from the first flyby of Titan *Science* **308** 982
- Waite et al. 2007 The process of tholin formation in Titan's upper atmosphere *Science* **316** 870
- Washida et al. 1975 Experimental study of the $C(^3P)+N(^4S)+M \rightarrow CN(B^2\Sigma^+)+M$ recombination *J. Chem. Phys.* **63** 4230
- West et al. 1983 Voyager 2 photopolarimeter observations of Titan *J Geophys. Res.* **88** 8699
- West et al. 1991 Evidence for aggregate particles in the atmospheres of Titan and Jupiter *Icarus* **90** 330
- Yelle et al. 1997 The Yelle Titan Atmosphere Engineering Models *ESA SP-1177: Huygens: Science, Payload and Mission*, 243
- NIST Atomic spectra database <http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl>

ANNEXE A

DETERMINATION DES PROFILS DE CHAMP DANS LA CAVITE RESONANTE

Le but de cette démonstration est d'établir, à partir des équations de Maxwell, les profils de champ électrique E et magnétique H dans la cage de confinement du plasma et de calculer les fréquences des modes de résonance micro-ondes.

L'onde électromagnétique étudiée est guidée dans la cage de confinement, de géométrie cylindrique. Une première étape de calcul consiste donc à déterminer les profils de champ d'une onde guidée dans un cylindre. La seconde étape consistera à poser les conditions aux limites propres à la configuration de PAMPRE pour obtenir les profils de E et H .

L'hypothèse de départ est la suivante : l'onde étudiée se propage suivant la direction Oz (longueur du cylindre) dans un milieu non absorbant, et les oscillations ne sont pas amorties. L'origine $z=0$ est la plaque d'où est émise l'onde électromagnétique.

Dans un repère cylindrique, la composante suivant z du champ électrique E est défini comme suit :

$$E = E_0(r, \theta) e^{i(\omega t - k_g z)} \quad (1)$$

Où E_0 est un terme d'amplitude, ω la pulsation et k_g le vecteur d'onde guidée.

On a alors :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} = i\omega \\ \frac{\partial}{\partial z} = -ik_g \end{cases}$$

$$\text{Il vient alors : } \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} = -k_g^2 E_z \quad (2)$$

La résolution de l'équation de propagation de l'onde permet d'obtenir rapidement l'expression de la composante E_z .

L'équation de propagation $\Delta E_z = \frac{1}{V_\phi} \frac{\partial^2 E_z}{\partial t^2}$ s'exprime comme suit :

$$\Delta E_z = \frac{-\omega^2}{V_\phi^2} E_z = -k_\phi^2 E_z \quad (3)$$

Où V_ϕ est la vitesse de phase de l'onde, et k_ϕ le vecteur d'onde associé.

En cylindriques, l'expression du Laplacien de E_z est la suivante :

$$\Delta E_z = \frac{\partial^2 E_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial E_z}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 E_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2}$$

D'après les expressions (2) et (3), il vient :

$$r^2 \frac{\partial^2 E_z}{\partial r^2} + r \frac{\partial E_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial \theta^2} + k_c^2 r^2 E_z = 0 \quad (4)$$

Avec $k_c^2 = k_\phi^2 - k_g^2 =$ vecteur d'onde de coupure de l'onde.

Une méthode de résolution de l'équation (4) consiste à effectuer une séparation de variables, et d'exprimer la composante E_z comme suit :

$$E_z = E_0 f(r)g(\theta)$$

L'équation (4) devient alors :

$$r^2 g(\theta) \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + r g(\theta) \frac{\partial f}{\partial r} + f(r) \frac{\partial^2 g(\theta)}{\partial \theta^2} + k_c^2 r^2 f(r) g(\theta) = 0 \quad (5)$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{r^2}{f(r)} \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{r}{f(r)} \frac{\partial f}{\partial r} + k_c^2 r^2 \right) g(\theta) + \frac{\partial^2 g(\theta)}{\partial \theta^2} = 0$$

$$\Leftrightarrow m^2 g(\theta) + \frac{\partial^2 g(\theta)}{\partial \theta^2} = 0 \quad (6)$$

$$\text{Où } m^2 = \left(\frac{r^2}{f(r)} \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{r}{f(r)} \frac{\partial f}{\partial r} + k_c^2 r^2 \right)$$

L'équation (6) admet une solution de la forme : $g(\theta) = A \cos(m\theta) + B \sin(m\theta)$

Puisque $g(\theta)$ est périodique de période (2π) , il vient : $m \in \mathbb{N}$

L'équation (5) devient alors :

$$r^2 \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + r \frac{\partial f}{\partial r} + f(r) \frac{\partial^2 g(\theta)}{\partial \theta^2} + (k_c^2 r^2 - m^2) f(r) = 0 \quad (7)$$

La solution de l'équation (7) est une fonction de Bessel, et est de la forme :

$$f(r) = A' J_m(k_c r)$$

Où J_m est une fonction de Bessel de première espèce et d'ordre m et A' une constante.

D'où l'expression de E_z :

$$E_z = E_0 \cos(m\theta) J_m(k_c r) \quad (8)$$

Où E_0 est la constante correspondant à l'amplitude du champ.

Une fois l'expression de la composante E_z déterminée, les équations de Maxwell suivantes permettent de déduire les composantes radiales et orthoradiales des champs E et H .

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu i \omega \vec{H} \quad (9)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \epsilon i \omega \vec{E} \quad (10)$$

En écrivant le produit vectoriel en coordonnées cylindriques, l'équation (8) donne le système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{r} \frac{\partial E_z}{\partial \theta} - \frac{\partial E_\theta}{\partial z} = -\mu i \omega H_r \\ \frac{\partial E_r}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial r} = -\mu i \omega H_\theta \end{array} \right. \quad (11)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial E_r}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial r} = -\mu i \omega H_\theta \end{array} \right. \quad (12)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} (r E_\theta) - \frac{\partial E_r}{\partial \theta} \right) = -\mu i \omega H_z \end{array} \right. \quad (13)$$

De même, l'équation (9) donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{r} \frac{\partial H_z}{\partial \theta} - \frac{\partial H_\theta}{\partial z} = \epsilon i \omega E_r \end{array} \right. \quad (14)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial H_r}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial r} = \epsilon i \omega E_\theta \end{array} \right. \quad (15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} (r H_\theta) - \frac{\partial H_r}{\partial \theta} \right) = \epsilon i \omega E_z \end{array} \right. \quad (16)$$

En combinant ces équations entre elles, il est possible d'exprimer les composantes radiales et orthoradiales de E en fonction de E_z et H_z . Ainsi, l'équation (11) donne une expression de H_θ que l'on réinjecte dans (13), ce qui donne :

$$E_r = -i \left(\frac{k}{\mu \omega} \frac{\partial E_z}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial H_z}{\partial \theta} \right) \frac{\mu \omega}{k_c^2}$$

De même, en déterminant H_r grâce à l'expression (10) et en la réinjectant dans (14), on a :

$$E_\theta = -i \left(\frac{k}{\mu \omega r} \frac{\partial E_z}{\partial \theta} - \frac{\partial H_z}{\partial r} \right) \frac{\mu \omega}{k_c^2}$$

Le mode étudié ici est un mode transverse magnétique, ce qui impose la condition $H_z = 0$.

La composante E_z étant donnée par l'équation (8), l'expression du champ E devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_r = -i \frac{k}{k_c^2} \frac{\partial E_z}{\partial r} \quad (17) \\ E_\theta = -i \frac{k}{k_c^2 r} \frac{\partial E_z}{\partial \theta} \quad (18) \\ E_z = E_0 \cos(m\theta) J_m(k_c r) \quad (19) \end{array} \right.$$

Afin de déterminer l'expression finale de chaque composante et de déterminer les fréquences de chaque mode, il est nécessaire d'étudier les conditions aux limites :

- Sur les parois du guide cylindrique, en $r=a$, la composante orthoradiale du champ électrique est nulle.
- Le guide cylindrique est fermé par une paroi conductrice à chaque extrémité

La première condition aux limites impose $E_\theta = 0$ en $r = a$, soit :

$$i \frac{k}{k_c^2 a} E_0 \sin(m\theta) J_m(k_c a) = 0$$

D'où $J_m(k_c a) = 0$, ce qui donne

$$k_c = \frac{U_{m,n}}{a}$$

$U_{m,n}$ étant la $n^{\text{ième}}$ racine de $J_m(x) = 0$.

Cette contrainte sur le vecteur d'onde de coupure implique également que $E_z = 0$ sur la paroi en $r=a$.

Les autres conditions aux limites correspondent aux bases conductrices du cylindre perpendiculaires à l'axe Oz en $z=0$ et $z=L$. L'onde est réfléchiée, et l'onde résultante est une superposition des ondes incidente ($+kz$) et réfléchiée ($-kz$). L'amplitude est conservée, il vient donc, en $z = 0$:

$$E_z = E_{z_{inc}} + E_{z_{ref}} = E_z e^{ik_g z} + E_z e^{-ik_g z} = 2 \cos(k_g z) E_z$$

De même, on aura en $z=0$ et $z=L$:

$$\begin{aligned}
E_{r,\theta \text{ inc}} + E_{r,\theta \text{ ref}} &= 0 \\
\Leftrightarrow E_{r,\theta \text{ inc}} &= -E_{r,\theta \text{ ref}} \\
D'où \quad E_{r,\theta} &= -2iE_{r,\theta} \sin(k_g z) \\
\sin(k_g L) &= 0 \\
\Leftrightarrow k_g &= \frac{p\pi}{L}
\end{aligned}$$

p étant un entier, la valeur de k_g est imposée et constitue la condition de résonance de l'enceinte.

L'expression finale des champs est donc donnée par :

$$\left\{ \begin{aligned}
E_r &= \frac{-2k}{k_c} E_0 \sin(k_g z) \cos(\alpha\theta) J'_\alpha(k_c r) & (20) \\
E_\theta &= \frac{2k}{k_c^2 r} E_0 \alpha \sin(k_g z) \sin(\alpha\theta) J_\alpha(k_c r) & (21) \\
E_z &= 2E_0 \cos(k_g z) \cos(\alpha\theta) J_\alpha(k_c r) & (22)
\end{aligned} \right.$$

De plus, la contrainte sur k_g permet de déterminer les fréquences de résonance des modes $TM_{m,n,p}$.

En réinjectant les expressions de k_g et k_ϕ dans la définition du vecteur d'onde de coupure k_c , on a :

$$\begin{aligned}
k_c^2 &= k_\phi^2 - k_g^2 \\
\Leftrightarrow \left(\frac{U_{m,n}}{a} \right)^2 &= \left(\frac{2\pi v_{m,n,p}}{V_\phi} \right)^2 - \left(\frac{p\pi}{L} \right)^2
\end{aligned}$$

La fréquence de résonance du mode $TM_{m,n,p}$ est donc donnée par

$$v_{m,n,p} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \sqrt{\left(\frac{U_{m,n}}{2a\pi} \right)^2 - \left(\frac{p}{2L} \right)^2} \quad (23)$$

Les indices correspondent aux solution suivantes :

- m est l'ordre de la fonction de Bessel ;

- n est le nieme zéro de cette fonction de Bessel ;
- p correspond aux variations du champ suivant l'axe de la cavité.

Dans le vide , c'est-à-dire sans plasma, cette relation donne

$$v_{m,n,p}^0 = c \sqrt{\left(\frac{U_{m,n}}{2a\pi}\right)^2 - \left(\frac{p}{2L}\right)^2}$$

Les valeurs des racines $U_{m,n}$ sont données dans le tableau ci dessous.

n \ m	0	1	2
1	2,405	3,832	5,136

Tableau A.1: Racines des fonctions de Bessel

Connaissant les racines $U_{m,n}$, les fréquences à vide théoriques des modes TM_{010} , TM_{110} et TM_{210} peuvent être calculées. Elles sont données dans le tableau A.2

Sachant que le diamètre intérieur de la cage de confinement est de 13,7 cm, il vient :

Mode	TM_{010}	TM_{110}	TM_{210}
Fréquence (MHz)	1701,2	2710,58	3632,98

La mesure des fréquences à vide lors de la détermination de la densité électronique montre que les fréquences à vide diffèrent quelque peu des fréquences théoriques. Cette différence est due à la géométrie de la cage de confinement, qui n'est pas un cylindre parfait.

La figure A.1. est une représentation des profils du champ électrique dans la cage de confinement. Les points noirs représentent les boucles électromagnétiques, placées sur le fond de la cage.

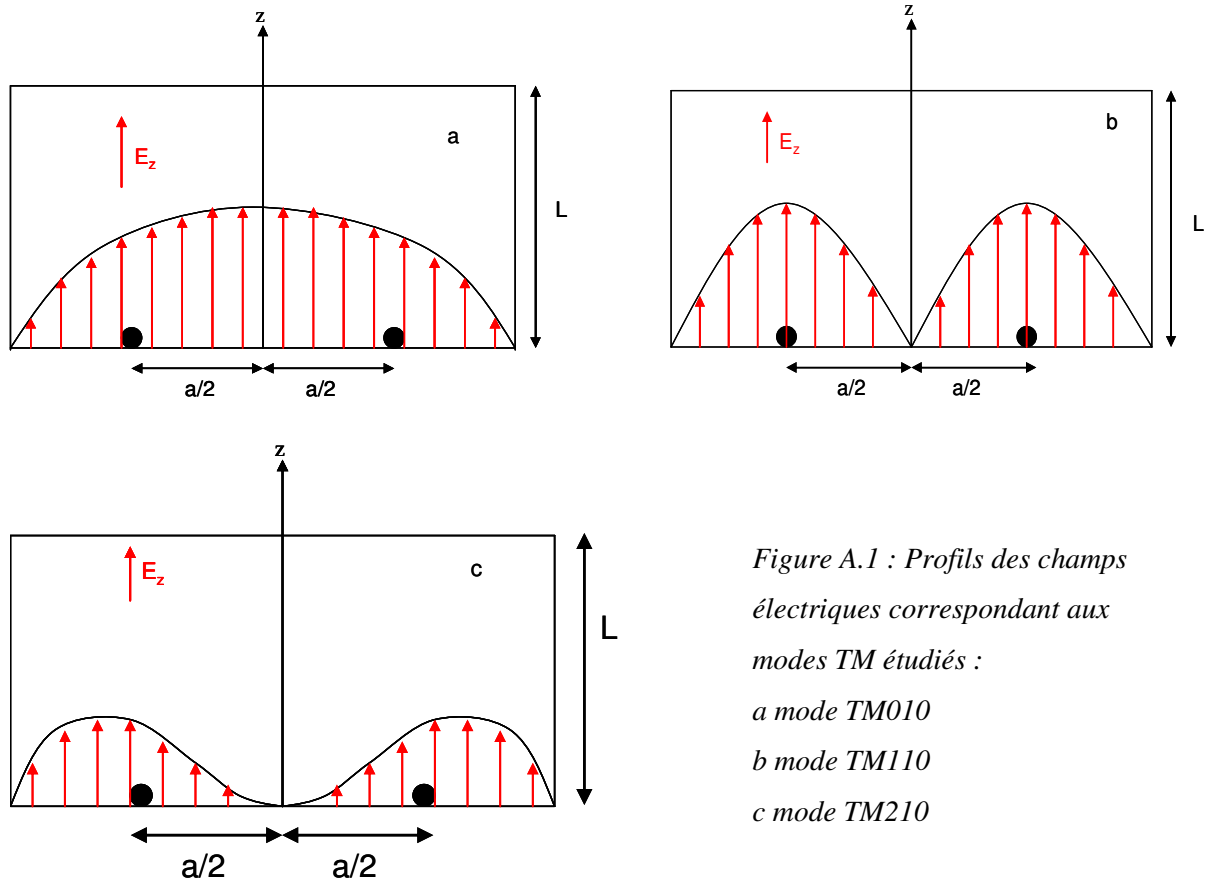


Figure A.1 : Profils des champs électriques correspondant aux modes TM étudiés :
 a mode TM_{010}
 b mode TM_{110}
 c mode TM_{210}

Annexe B

SONDES ELECTROSTATIQUES

Une sonde électrostatique, ou sonde de Langmuir, est une surface conductrice que l'on polarise afin de recueillir un courant. Dans un plasma, l'intensité recueillie par la sonde est donc dépendante de la densité d'espèces chargées présentes (électrons et ions) et de leur énergie. C'est un diagnostic simple d'utilisation, qui permet de déduire plusieurs paramètres caractéristiques du plasma.

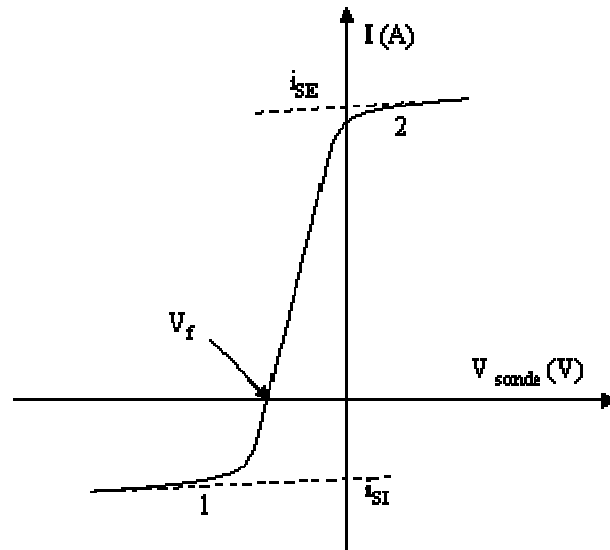


Figure A.1 : Caractéristique théorique courant tension d'une sonde de Langmuir

La figure A.1 représente une caractéristique théorique de sonde, obtenue dans un plasma : le courant collecté à la surface de la sonde est représenté en fonction de sa polarisation (imposée). Lorsque la polarisation est fortement négative, les ions sont attirés, et les électrons repoussés. Le courant, négatif, arrive alors à saturation, ce qui se traduit par le plateau 1 sur la figure. Par extrapolation de ce plateau, on obtient le courant de saturation ionique i_{SI} , directement relié à la densité d'ions n_i (voir chapitre III.2.b).

En augmentant la polarisation de la sonde, les électrons sont de moins en moins repoussés et le courant collecté croît rapidement, en passant par une valeur nulle : les courants d'électrons et d'ions sont alors égaux. La sonde est alors au potentiel flottant, noté V_f .

Lorsque la polarisation de la sonde continue à augmenter, les électrons sont de moins en moins repoussés alors que les ions ne sont plus collectés. Comme seuls les électrons dont l'énergie permet de franchir le potentiel répulsif de la sonde sont collectés, cette partie de la caractéristique de la sonde joue le rôle d'un filtre en énergie. De la pente de cette partie de la caractéristique il est possible de déduire la température des électrons.

Lorsque l'on arrive au potentiel plasma, tous les électrons sont collectés et on obtient un plateau : la saturation ionique. Une extrapolation de ce plateau jusqu'au potentiel plasma permet d'obtenir le courant de saturation électronique i_{SE} .

Comme nous travaillons en plasma RF la partie électronique de la caractéristique n'est pas utilisable car la sonde n'est pas compensée. Nous n'allons exploiter que la partie ionique de la caractéristique.

Dans notre cas, la sonde plane utilisée (empruntée au GREMI à Orléans) est un disque d'acier inoxydable de 5 mm de diamètre. La figure A.2 présente le montage employé pour les mesures de courant. La polarisation de la sonde est assurée par une alimentation continue, réglable de -50 à $+50$ V à l'aide d'un potentiomètre de $10\text{ k}\Omega$.

Le courant collecté par la sonde passe dans une résistance de sonde $10\text{ k}\Omega$. Le courant sonde est déduit de la mesure de la tension aux bornes de cette résistance. Un voltmètre numérique de (1 ou 10) $\text{M}\Omega$ d'impédance est utilisé à cet effet. Comme nous mesurons le courant ionique qui est de l'ordre de $10\text{ }\mu\text{A}$, il ne faut pas que le voltmètre utilisé pour la mesure de la polarisation de la sonde ne dérive le courant ionique. Pour cela nous utilisons un voltmètre de $1\text{ G}\Omega$ d'impédance d'entrée.

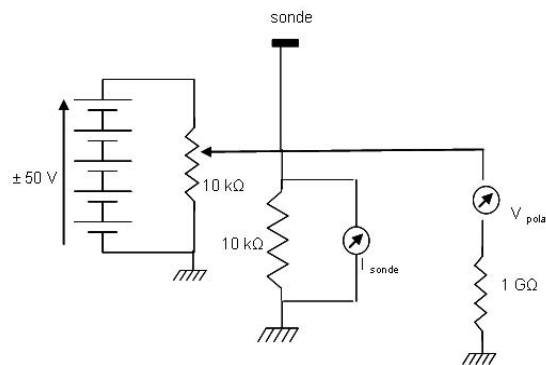


Figure A.2 : Montage de mesure de la densité ionique par sonde de Langmuir.

Les densités obtenues sont donc des densités ioniques exclusivement, et la température électronique ne peut pas être déduite. C'est pourquoi une valeur typique (2 eV) a été choisie pour les calculs.

Enfin, lors des mesures dans nos mélanges $\text{N}_2\text{ CH}_4$ un film de polymères se dépose sur la sonde la rendant rapidement isolante.

Annexe C

INSTRUMENTATION POUR LES MESURES DE DIFFUSION

C-1. Source de lumière pour la calibration des photodiodes

Afin de mesurer le degré de polarisation de la lumière diffusée par les tholins, l'amplification doit être réglée sur chaque voie en employant une source de lumière non polarisée.

La source choisie est une décharge lumineuse de néon, qui émet en particulier une raie à 532,6 nm, qui se trouve dans la bande passante du filtre interférentiel.

La figure C.1 présente un spectre de néon au voisinage de 532 nm.

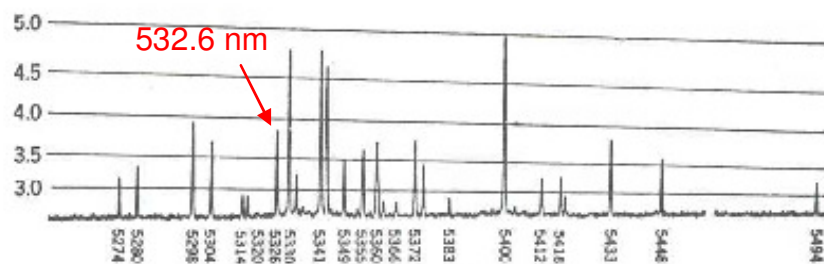


Figure C.1 : spectre du néon entre 527 et 549 nm. La flèche indique la position de la raie observée, à 532,6 nm. (Handbook de physique et chimie)

Cette raie a été choisie car elle se situe dans la bande passante du filtre comme le montre la figure C2.

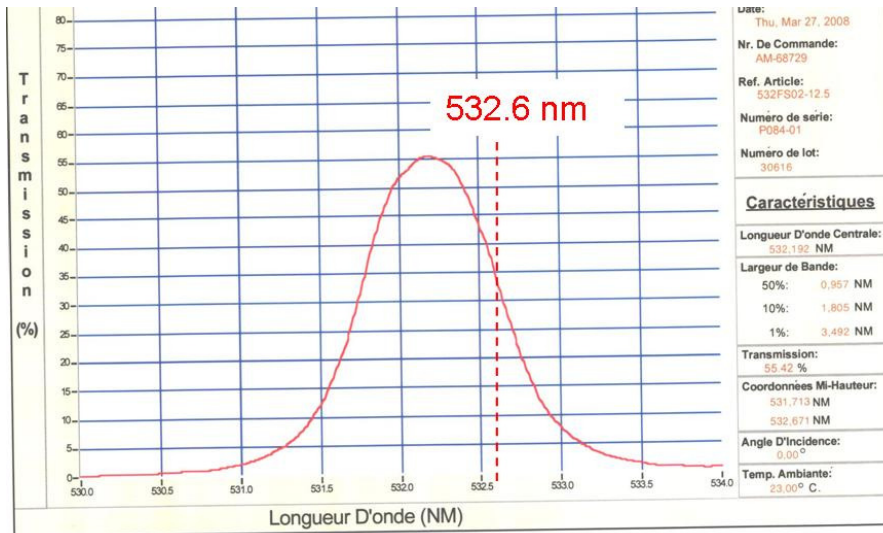


Figure C.2 : bande passante du filtre Andover employé lors des mesures de diffusion. La position de la raie de néon observée est marquée.

Le tube à décharge (figure C 3).1a été réalisé par l’atelier de verrerie du LATMOS à Verrières le Buisson.

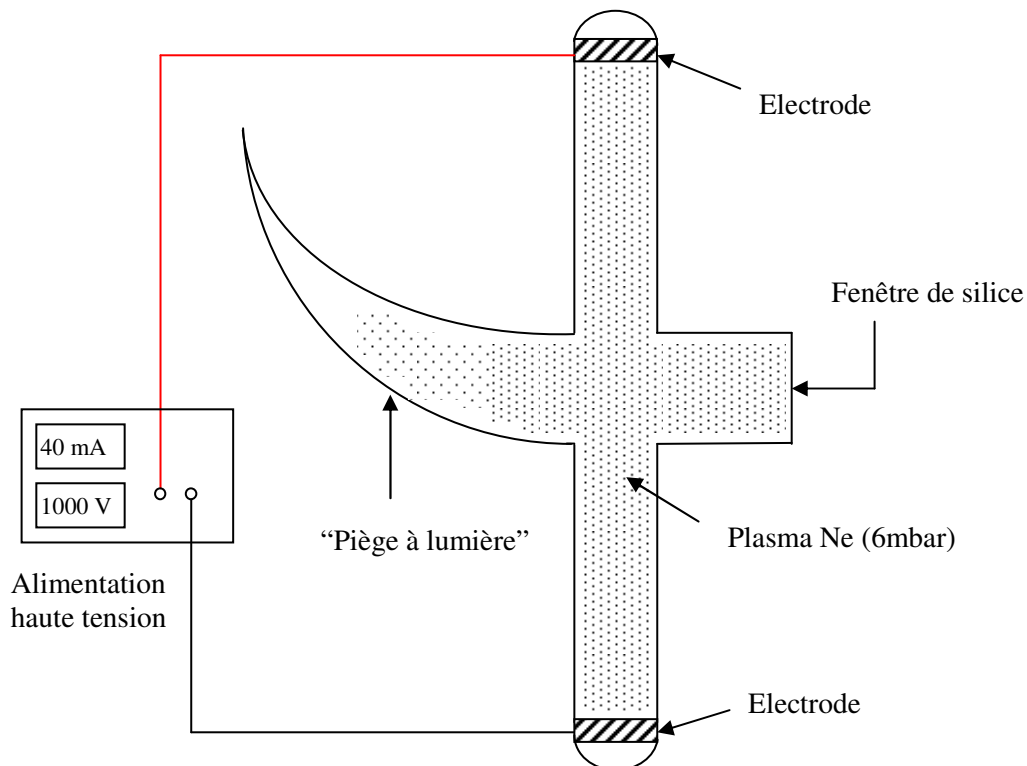


Figure C.3: Lampe à néon utilisée pour l’équilibrage des deux voies

Les électrodes sont des électrodes d'enseigne lumineuse. Le tube a été préalablement pompé et étuvé puis rempli de 6 mbar de néon. C'est en effet à cette pression que l'émission lumineuse est la plus intense. L'émission lumineuse étant due à l'excitation du néon par les électrons de la décharge, cette émission est isotrope, incohérente et non polarisée.

Une fenêtre plane de silice permet l'observation de cette décharge sous incidence normale, afin de ne pas induire de polarisation. Pour éviter les réflexions parasites, qui entraînerait la superposition de lumière polarisée par réflexion, une « corne » de verre fait office de piège de lumière.

La décharge est produite par une alimentation haute tension pouvant délivrer des courants jusqu'à 80mA

C-2. Amplification des photodiodes

Les détecteurs utilisés sont des photodiodes Hamamatsu S8745-01, possédant une amplification interne. Toutefois, le signal de sortie est encore trop faible, et il est nécessaire de l'amplifier une seconde fois.

Le montage électronique permettant d'amplifier le signal des photodiodes et d'équilibrer les deux voies d'acquisition est présenté Figure C.4. Il a été réalisé par les électroniciens du LATMOS.

Il est soudé sur plaquette et installé dans un boîtier métallique à la masse. L'alimentation employée, la même que celle des photodiodes, fournit une tension continue de +15/-15 V.

L'amplification est assurée par un amplificateur opérationnel (Analog Device AOP 800) non inverseur. Une résistance de 100 k Ω en série avec un potentiomètre de 1 M Ω est placée en contre-réaction. La résistance de ligne choisie étant de 10 k Ω , le gain est ainsi variable de 10 à 100. En parallèle de la contre-réaction est placée une capacité de filtrage de 67 nF. Un tel montage permet de calibrer les photodiodes par équilibrage des voies sur une lumière naturelle.

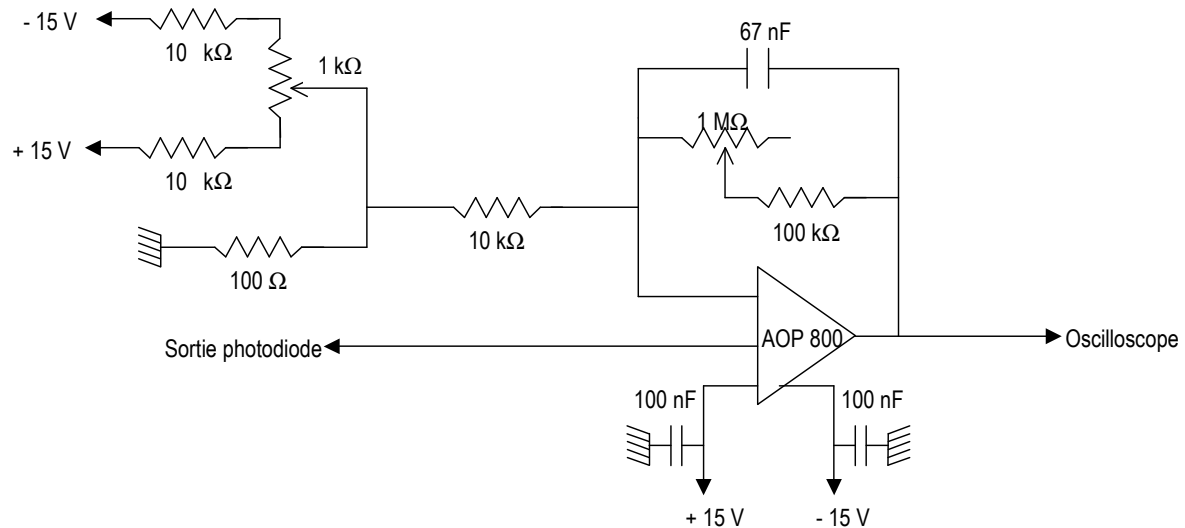


Figure C.4: Montage d'amplification en sortie de photodiode.

La résistance de ligne est reliée à une résistance de $100\ \Omega$, reliée à la masse. En parallèle est placé un potentiomètre de $1\ \text{k}\Omega$, dont chacune des bornes fixes est reliée à une résistance de $10\ \text{k}\Omega$. L'une de ces résistances est reliée à la borne de l'alimentation en $+15\ \text{V}$ et l'autre au $-15\ \text{V}$. Ce montage permet de régler l'offset du signal de sortie de chaque photodiode et doit être pris en compte au moment de l'équilibrage des deux voies.

Après réglage des offsets sur les deux voies, la lampe est allumée à $50\ \text{mA}$ puis se stabilise en 15 minutes environ. En réglant la position des potentiomètres en contre-réaction des amplificateurs, les deux signaux sont équilibrés. Le maintien de l'équilibrage est vérifié en faisant varier l'intensité de la lampe. La vérification de l'équilibrage n'est possible qu'après ouverture de l'enceinte PAMPRE, et est donc effectuée avant et après chaque série de mesure. Les mesures sont validées lorsqu' aucune dérive n'est constatée dans la journée.

Annexe D

MODELISATIONS DU PLASMA

En parallèle des mesures de spectroscopie optique et de densité électronique dans les plasmas N_2-CH_4 de PAMPRE, deux codes numériques développés au Portugal (Universités de Porto et de Braga, Institut Supérieur Technique de Lisbonne) permettent d'interpréter les résultats obtenus. L'un est un code 0D adapté aux décharges continues (DC), permettant de calculer la distribution en énergie des électrons d'où sont déduits les coefficients d'excitation électronique. Le second, un code 2D, en cours de développement, est adapté aux décharges radio-fréquences et permet de calculer, à partir de la tension RF appliquée à l'électrode polarisée, la répartition spatiale de la densité électronique, de la concentration de l'état métastable $N_2(A)$ ainsi que la tension d'autopolarisation. Pour le moment ce code ne s'applique que pour une décharge d'azote pur.

D-1. Code DC

D-1-1. Présentation du code

Le code numérique développé au Portugal par J.Loureiro et C.D. Pintassilgo simule une la physico chimie de décharges en courant continu dans un plasma de diazote et de méthane. Les plasmas sont considérés comme exempts de poudres et en régime permanent.

Par résolution de l'équation de Boltzmann, la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) peut être calculée en fonction de la valeur de E/N , E étant le champ électrique dans la décharge et N la densité de neutres. Les coefficients d'excitation et de transport électronique en sont ensuite déduits.

Les paramètres d'entrée sont les suivants :

- Le paramètre E/N (champ électrique « réduit »)
- La proportion de CH_4 dans le mélange gazeux
- La température de gaz neutre
- La température vibrationnelle de l'état fondamental de l'azote.

Le modèle cinétique 0D (Pintassilgo et al. 1999, 2001, Guerra et Loureiro 1995, 1997) détermine les solutions de l'équation de Boltzmann, le calcul étant couplé à un système d'équations-bilans faisant intervenir les espèces neutres et ioniques considérées. Ces espèces comportent principalement les états vibrationnels et excités de la molécule N_2 , les atomes N (4S), les neutres produits par

dissociation du CH₄ (CH₃, CH₂, H₂, H) ou par réaction avec N₂ (HCN, H₂CN, CN, NH) et les ions dominants (N₂⁺, N₄⁺, CH₃⁺, CH₄⁺ et CH₅⁺). D'autres espèces mineures telles que C₂H₄, C₂H₅ ou C₂H₆ sont également considérées dans le seul but d'obtenir une solution unique.

Les réactions considérées dans une décharge d'azote pur sont présentées dans le tableau D.1. Le tableau D.2 présente les réactions considérées en présence de CH₄. Dans ces tableaux, les valeurs de coefficient de réaction entre espèces neutres proviennent de la littérature. Par contre, les coefficients de réaction électronique qui sont présentés comme des fonctions de E/N sont calculés par le code. Ces tableaux se trouvent à la fin de ce paragraphe.

L'équation de Boltzmann homogène, dans un gaz monoatomique, décrit l'évolution de la fonction de distribution en énergie des électrons. (Ferreira et Loureiro 2000):

$$-\frac{2}{3} \frac{d}{du} \left[u^{3/2} \nu_c \left(u_c \frac{df}{du} + \frac{3m}{M} f \right) \right] = (q - \nu_x - \nu_i) f \sqrt{u} \quad (1)$$

Où f la fonction de distribution en énergie

u est l'énergie cinétique des électrons.

ν_c la fréquence de collisions élastiques électrons-neutres, proportionnelle à la densité des neutres (N)

ν_i la fréquence d'ionisations directes par collisions inélastiques

ν_x la fréquence d'excitations électroniques par collisions inélastiques

m la masse des électrons

M la masse des neutres

q un terme de réintroduction d'électrons après collision inélastique

u_c est l'énergie cinétique électronique moyenne résultant de l'apport d'énergie par le champ électrique E et la part dues aux collisions électroniques:

$$u_c = \frac{(eE)^2}{2m\nu_c^2} \quad (2)$$

u_c est donc fonction de E/N.

Dans un gaz moléculaire comme l'azote, les collisions entre électrons et les états vibrationnels de l'état fondamental sont prises en compte. L'expression de l'équation de Boltzmann est donc plus complexe :

$$\begin{aligned}
& -\frac{2}{3} \frac{d}{du} \left[u^{3/2} v_c \left(u_c \frac{df}{du} + \frac{3m}{M} f \right) + 6B_0 u^{1/2} v_0 f \right] \\
& = \sum_{i,j} \left[u^{1/2} f(u) v_{ij}(u) - (u + V_{ij})^{1/2} f(u + V_{ij}) v_{ij}(u + V_{ij}) \right] \\
& + \sum_{j,i} \left[u^{1/2} f(u) v_{ji}(u) - (u - V_{ij})^{1/2} f(u - V_{ij}) v_{ji}(u - V_{ij}) \right]
\end{aligned}$$

Où v_{ij} est la fréquence de collisions électroniques excitant l'état vibrationnel moléculaire i vers l'état j , proportionnelle à la concentration des niveaux vibrationnels

V_{ij} la différence d'énergie entre les états vibrationnels i et j

B_0 la constante rotationnelle de N_2

Cette équation montre que la distribution en énergie des électrons est couplée à la distribution vibrationnelle de l'état fondamental de N_2 . Il est à noter que le paramètre dont va dépendre cette fonction est le champ réduit E/N , par définition de u_c .

Une fois que la FDEE est déterminée, les coefficients d'excitation, de dissociation et d'ionisation peuvent être calculés. Les résultats présentés dans ce chapitre sont les fonctions de distribution calculées dans différentes conditions, ainsi que les coefficients d'excitation d'états excités de N_2 . Les influences de différents paramètres, comme la quantité de CH_4 , la température vibrationnelle et E/N sont également présentés.

D-1-2. Résultats du code DC

a. Fonctions de distribution en énergie des électrons

Une première série de simulations a été effectuée dans l'azote pur, afin d'étudier l'influence sur la FDEE de paramètres tels que E/N ou la température vibrationnelle.

Les résultats sont présentés figures D.1 et D.2. Les fonctions de distribution présentées ici sont normalisées en énergie. Le passage d'une distribution en vitesse à une distribution en énergie se fait par la relation suivante :

$$f(v) 4\pi v^2 dv = f(u) \sqrt{u} du$$

Où v est la vitesse des électrons

u leur énergie cinétique

Les fonctions de distribution $f(u)$ représentées ici sont donc exprimées en $eV^{-3/2}$. Elles sont normalisées par la relation : $\int_0^{\infty} f(u) \sqrt{u} du = 1$

Les simulations ont été faites en considérant des valeurs de E/N comprises entre 10^{-17} et 2.10^{-15} Vcm^2 . Aucune mesure de la température vibrationnelle n'étant disponible, un ordre de grandeur typique de ce type de décharge (entre 3000 et 6000 K) est considéré. Sur la figure D.1, la température vibrationnelle est de 4000 K.

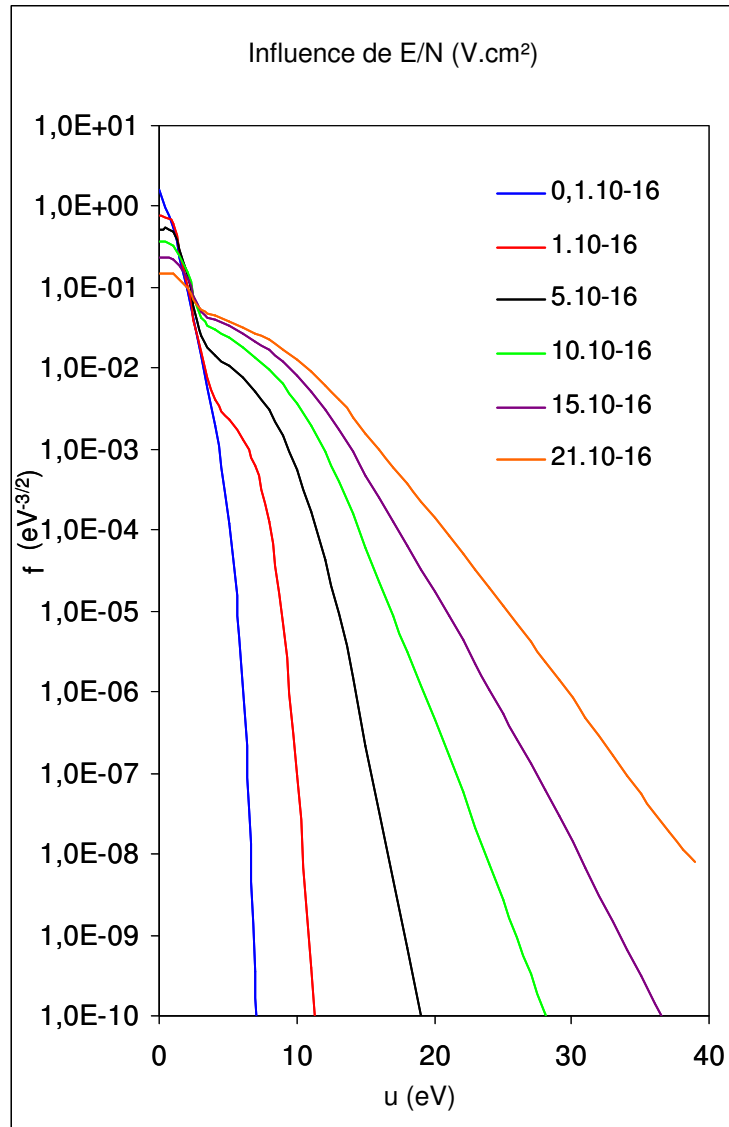


Fig .D.1: FDEE pour différentes valeurs de E/N pour $T_v=4000K$

On remarque que ces distributions ne sont pas maxwelliennes. En effet, avec cette représentation, une distribution maxwellienne donnerait une droite dont la pente correspondrait à la température. Lorsque E/N augmente, les distributions sont plus larges, et donc plus riches en électrons de haute énergie. Ce comportement est du à l'augmentation de l'amplitude du champ E : plus le champ électrique imposé est élevé, plus l'énergie des électrons augmente. De plus, on constate que la valeur de la distribution décroît rapidement jusqu'à une énergie de 2,5eV. Ceci correspond à la « barrière vibrationnelle », c'est-à-dire à une section efficace très forte d'excitation des premiers niveaux

vibrationnels de l'état fondamental de l'azote. Pour les faibles valeurs de E/N , cette « barrière » dépeuple complètement la queue de la distribution en énergie. Il faut que E/N augmente pour compenser cette « barrière ».

La figure D.2 présente l'influence de la température vibrationnelle pour une valeur de E/N donnée ($2 \cdot 10^{-15} \text{ V.cm}^2$).

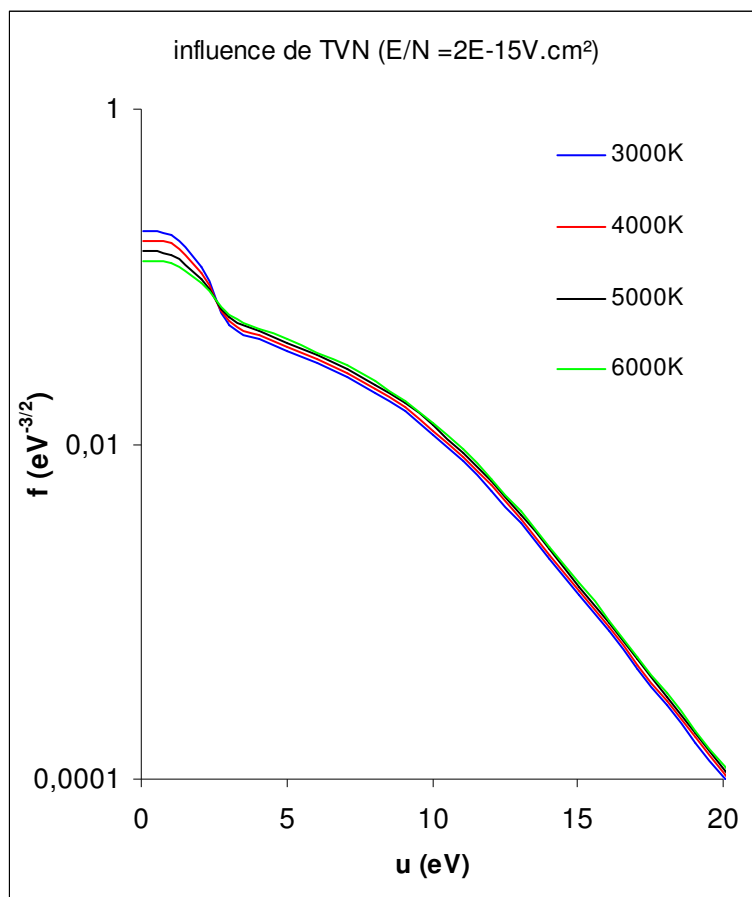


Figure D.2: influence de la température vibrationnelle sur FDEE pour $E/N=2 \cdot 10^{-15} \text{ V.cm}^2$.

On remarque que la température vibrationnelle de l'état fondamental a un effet limité sur la FDEE. On note toutefois que lorsque la température vibrationnelle augmente, la chute de $f(u)$ à 2,5 eV est moins brutale. En effet, lorsque T_v augmente, les collisions superélastiques sont favorisées, accroissant l'énergie des électrons. Pour cette même raison, la queue de la distribution en énergie est légèrement plus peuplée lorsque T_v croît. Nous avons choisi de prendre une température vibrationnelle de typique de 6000K, pour les simulations

Les simulations présentées dans la suite ont été effectuées en considérant une température de neutres de 400 K.

Les FDEE sont calculées pour différentes proportions de méthane. La figure D.3 donne un aperçu des fonctions de distribution calculées pour un rapport E/N de 10^{-15} V.cm^2 , une température de neutres

de 400 K et une température vibrationnelle de 6000 K. Les calculs ont été effectués pour des proportions de CH₄ jusqu'à 10%.

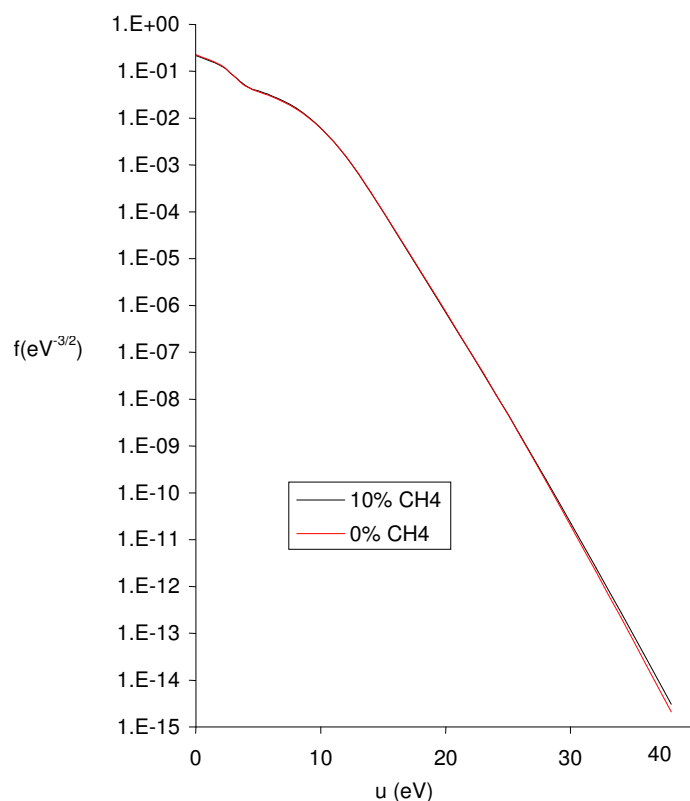


Figure D.3 : fonctions de distribution des électrons dans des plasmas de N₂ pur (rouge) et de N₂ 90% - CH₄ 10% (noir).

Entre 0% et 10% de CH₄, la FDEE n'est pratiquement pas sensible aux variations de proportion de méthane dans le mélange. La seule différence notable est une population légèrement supérieure des électrons de haute énergie.

Rappelons que toutes ces simulations correspondent à un mélange gazeux sans présence de poudres et sans couplage avec la chimie.

b- Calcul des coefficients d'excitation électronique

Afin de déterminer si le pooling ou les collisions électroniques sont les processus dominants de peuplement de l'état $N_2(C)$, il est nécessaire de faire une étude cinétique des états excités A, B, et C. Le détail de cette cinétique est présenté dans l'annexe suivante.

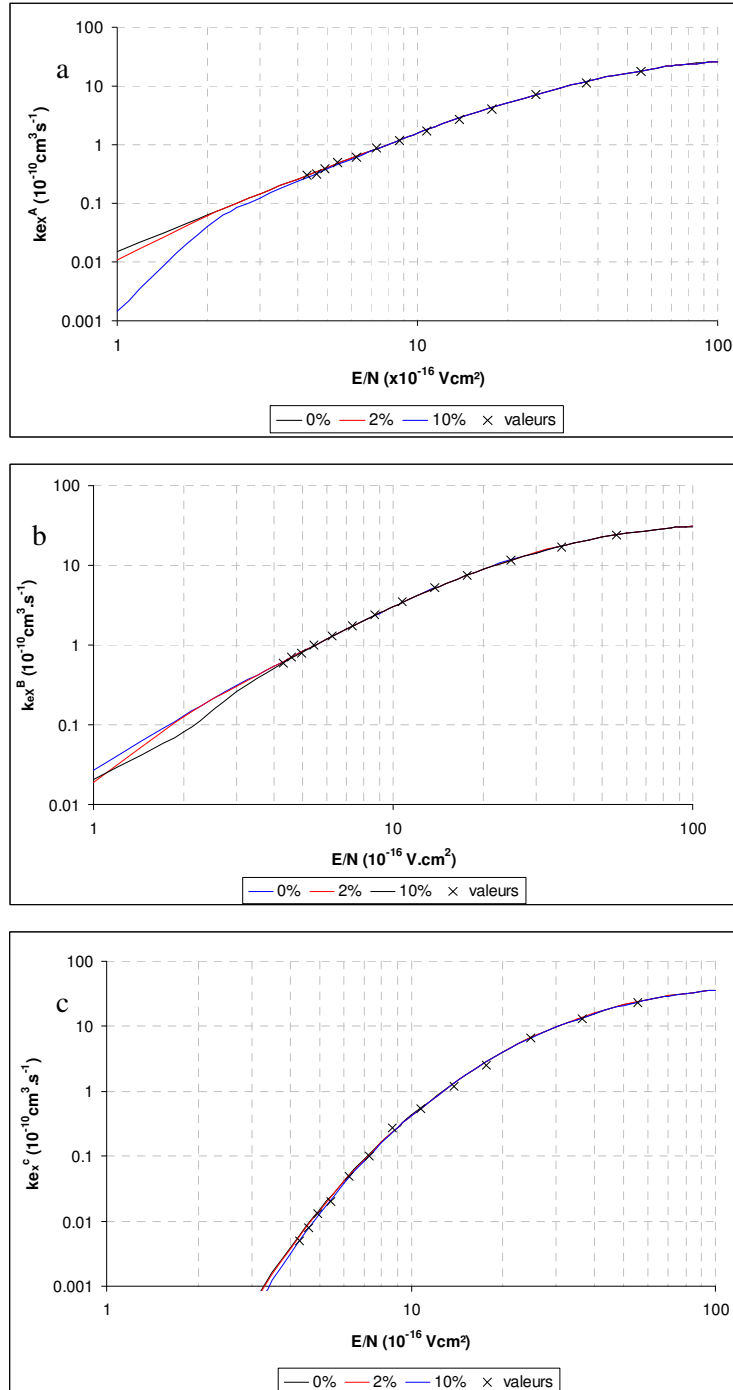


Figure D.4 : coefficients d'excitation électronique des états A (a), B (b) et C (c) de N_2 dans l'azote pur (courbe noire), et dans des plasmas contenant 2% (courbe rouge) et 10% de CH_4 (courbe bleue). Les croix sont les valeurs expérimentales estimées de E/N

Les coefficients d'excitation électronique vers les états A, B et C par collisions électroniques depuis l'état fondamental de N₂ interviennent dans cette cinétique et doivent donc être calculés. Pour des valeurs de E/N comprises entre 10⁻¹⁶ et 10⁻¹⁴ V.cm², ces coefficients sont calculés par le code DC. Les résultats sont présentés figure D.4.

Les coefficients de réaction électronique, étant déterminés en fonction de E/N, il nous faut calculer ce paramètre pour les conditions de fonctionnement de la décharge étudiée.

La première étape est de calculer la densité de gaz neutre N, en partant de l'équation des gaz parfaits : N=P/kT.

La seconde étape est d'estimer le champ électrique E qui peut se calculer d'après la tension RF appliquée V_{RF}. Ce paramètre n'est pas mesuré, mais nous pouvons tout de même l'estimer à partir de la tension d'autopolarisation mesurée V_{dc}. Nous utilisons la relation 1 (Salem et Loiseau 1996):

$$\left(\frac{1 - V_{dc}/V_{RF}}{1 + V_{dc}/V_{RF}} \right) = \left(\frac{A_g}{A_d} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1)$$

Où A_g est la surface est la masse (parois et fond de la cage de confinement)

A_d la surface de l'électrode où est appliquée la tension RF

Connaissant les dimensions de la cage de confinement, V_{RF} est déduite des mesures de tension d'autopolarisation en fonction de la pression.

La tension RF est ensuite divisée par la distance inter électrode (4 cm) et par $\sqrt{2}$ ce qui donne une valeur efficace. Les valeurs de E/N correspondant aux pressions étudiées sont présentées dans le tableau D.3.

P (mbar)	E/N (V.cm ²)
0.38	1.05E-14
0.60	5.55E-15
0.79	3.65E-15
1.00	2.47E-15
1.21	1.77E-15
1.40	1.38E-15
1.60	1.07E-15

Tableau D.3 : valeurs de E/N calculées

Pour ces valeurs calculées de E/N, les coefficients de réaction électroniques correspondants sont représentés par des croix sur les figures D4.

Ce sont ces coefficients de réaction qui ont été utilisés dans le chapitre 4 pour calculer les contributions des différents processus de peuplement de l'état N₂ (C).

$e + N_2(X, v = 0) \longrightarrow e + N_2(A)$	$f(E/N)$
$e + N_2(X, v = 0) \longrightarrow e + N_2(B)$	$f(E/N)$
$e + N_2(X, v = 0) \longrightarrow e + N_2(C)$	$f(E/N)$
$N_2(A) \xrightarrow{\text{diffusion}} N_2(X, v = 0)$	$ND = 5 \times 10^{18} \sqrt{\frac{T_g(K)}{300}} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$N_2(A) + N_2(A) \longrightarrow N_2(B) + N_2(X, v = 0)$	$k = 7.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2(A) + N_2(A) \longrightarrow N_2(C) + N_2(X, v = 0)$	$k = 1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2(B) + N_2 \longrightarrow N_2(A) + N_2$	$k = 0.95 \times 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2(B) + N_2 \longrightarrow N_2(X, v = 0) + N_2$	$k = 0.05 \times 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2(A) + N_2(X, 5 \leq v \leq 14) \longrightarrow N_2(B) + N_2(X, v = 0)$	$k = 2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2(B) \longrightarrow N_2(A) + h\nu$	$\nu = 2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$N_2(C) \longrightarrow N_2(B) + h\nu$	$\nu = 2.74 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
$N_2(A) + N(^4S) \longrightarrow N_2(X, 6 \leq v \leq 9) + N(^2P)$	$k = 4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$e + N_2(X, v = 0) \longrightarrow e + N_2(B')$	$f(E/N)$
$N_2(B') \longrightarrow N_2(B) + h\nu$	(see text)
$e + N_2(X, v = 0) \longrightarrow e + N_2(a')$	$f(E/N)$
$e + N_2(X, v = 0) \longrightarrow e + N_2(a)$	$f(E/N)$
$e + N_2(X, v = 0) \longrightarrow e + N_2(w)$	$f(E/N)$
$N_2(a') + N_2 \longrightarrow N_2(B) + N_2$	$k = 1.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2(a) + N_2 \longrightarrow N_2(a') + N_2$	$k = 2.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2(a) \longrightarrow N_2(X, v = 0) + h\nu$	$\nu = 1.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
$N_2(a) \longrightarrow N_2(a') + h\nu$	$\nu = 1.91 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
$N_2(w) \longrightarrow N_2(a) + h\nu$	$\nu = 6.5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
$N_2(a') \xrightarrow{\text{diffusion}} N_2(X, v = 0)$	as for $N_2(A)$
$N_2(a) \xrightarrow{\text{diffusion}} N_2(X, v = 0)$	as for $N_2(A)$
$N_2(w) \xrightarrow{\text{diffusion}} N_2(X, v = 0)$	as for $N_2(A)$
$e + N_2(X, v = 0) \longrightarrow e + N_2(a'')$	$f(E/N)$
$N_2(a'') + N_2 \longrightarrow (\text{products})$	$k = 2.3 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$e + N_2(X, v = 0) \longrightarrow e + N(^4S) + N(^4S)$	$f(E/N)$
$e + N_2(X, v = 0) \longrightarrow e + N(^4S) + N(^2D)$	$f(E/N)$
$e + N(^4S) \longrightarrow e + N(^2D)$	$f(E/N)$
$e + N(^4S) \longrightarrow e + N(^2P)$	$f(E/N)$
vibrational dissociation according to table 1	
$N(^4S) + N(^4S) + N_2 \longrightarrow N_2(B) + N_2$	$K = 8.27 \times 10^{-34} \exp\left(\frac{500}{T_g(K)}\right) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
$N(^4S) + \text{wall} \longrightarrow \frac{1}{2} N_2(X, v = 0)$	$\gamma_1 = 10^{-4}$
$N(^2D, ^2P) \longrightarrow N(^4S)$	$\gamma_2 \lesssim 1$
$N(^2D, ^2P) \longrightarrow \frac{1}{2} N_2(X, v = 0)$	$1 - \gamma_2$

^a Preferred value in this paper (see text).

Tableau D.1 : Réactions considérées pour la molécule N_2 (Guerra et Loureiro et al. 1997)

$e + \text{CH}_4 \longrightarrow e + \text{CH}_3 + \text{H}$	$f(E/N)$
$e + \text{CH}_4 \longrightarrow e + \text{CH}_2 + \text{H} + \text{H}$	$f(E/N)$
$e + \text{CH}_4 \longrightarrow e + \text{CH}_4^+ + e$	$f(E/N)$
$e + \text{CH}_4 \longrightarrow e + \text{CH}_3^+ + \text{H} + e$	$f(E/N)$
$e + \text{H}_2 \longrightarrow e + \text{H} + \text{H}$	$f(E/N)$
$\text{N}_2(\text{X}, v) + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{X}, v - 1) + \text{H}_2$	see text
$\text{N}_2(\text{X}, v) + \text{H} \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{X}, v - 1) + \text{H}$	see text
$\text{N}_2(\text{A}) + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{N}_2(\text{X}, v = 0) + \text{CH}_4$	$k = 3.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{B}) + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{N}_2(\text{A}) + \text{CH}_4$	$k = 0.95 \times 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{B}) + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{N}_2(\text{X}, v = 0) + \text{CH}_4$	$k = 0.05 \times 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{N}_2(\text{X}, v = 0) + \text{CH}_4$	$k = 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{a}) + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{N}_2(\text{X}, v = 0) + \text{CH}_4$	$k = 5.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{A}) + \text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2(\text{X}, v = 0) + \text{H} + \text{H}$	$k = 2.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{A}) + \text{H} \longrightarrow \text{N}_2(\text{X}, v = 0) + \text{H}$	$k = 2.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{B}) + \text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2(\text{A}) + \text{H}_2$	$k = 2.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{a}') + \text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2(\text{X}, v = 0) + \text{H} + \text{H}$	$k = 2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{a}') + \text{H} \longrightarrow \text{N}_2(\text{X}, v = 0) + \text{H}$	$k = 2.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	$k = 1.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{CN} + \text{H}$	$k = 6.2 \times 10^{-11} + 2.2 \times 10^{-9} \exp(-1250/T_g(\text{K})) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N} + \text{CH}_2 \longrightarrow \text{HCN} + \text{H}$	$k = 5 \times 10^{-11} \exp(-250/T_g(\text{K})) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N} + \text{CH}_2 \longrightarrow \text{CN} + \text{H}_2$	$k = 1.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N} + \text{CH}_2 \longrightarrow \text{CN} + \text{H} + \text{H}$	$k = 1.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N} + \text{H}_2\text{CN} \longrightarrow \text{HCN} + \text{NH}$	$k = 6.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N} + \text{NH} \longrightarrow \text{N}_2(\text{X}, v = 0) + \text{H}$	$k = 8.6 \times 10^{-12} \times T_g^{0.5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$k = 2.14 \times 10^{-11} \times T_g^{0.5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_5^+$	$k = 1.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$k = 7.95 \times 10^{-11} \times \exp(-127/T_g(\text{K})) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{H} + \text{N}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{N}_2$	$k = 6 \times 10^{-29} (T_g(\text{K})/300)^{-1.8} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$k = 4 \times 10^{-10} \times T_g^{-0.4} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	$k = 1.3 \times 10^{-9} \exp(-13\,275/T_g(\text{K})) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$k = 7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	$k = 1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$k = 6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$k = 2.5 \times 10^{-31} \times T_g^6 \exp(-3730/T_g(\text{K})) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + (\text{M}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + (\text{M})$	$k_0 = 2.15 \times 10^{-29} \exp(-349/T_g(\text{K})) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ $k_\infty = 4.39 \times 10^{-11} \exp(-1087/T_g(\text{K})) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CN} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HCN} + \text{CH}_3$	$k = 10^{-11} \exp(-857/T_g(\text{K})) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{HCN} + \text{H} + (\text{M}) \longrightarrow \text{H}_2\text{CN} + (\text{M})$	$k_0 = 6.4 \times 10^{-25} \times T_g^{0.5} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ $k_\infty = 9.2 \times 10^{-12} \exp(-1200/T_g(\text{K})) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	$k = 3.3 \times 10^{-11} \times T_g^{0.5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	$k = 1.2 \times 10^{-11} \exp(-540/T_g(\text{K})) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_5$	$k = 1.8 \times 10^{-11} \times T_g^{0.5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$k = 2.4 \times 10^{-15} \times T_g^{1.5} \exp(-3730/T_g(\text{K})) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_4 + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$	$k = 2.2 \times 10^{-20} \times T_g^3 \exp(-4045/T_g(\text{K})) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_4 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$k = 1.7 \times 10^{-11} \exp(-11\,500/T_g(\text{K})) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{H} + \text{H} + \text{N}_2 \longrightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2$	$k = 1.5 \times 10^{-29} \times T_g^{-1.3} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
$\text{NH} + \text{H} \longrightarrow \text{N} + \text{H}_2$	$k = 1.7 \times 10^{-12} \times T_g^{0.68} \exp(-950/T_g(\text{K})) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{NH} + \text{NH} + (\text{M}) \longrightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2(\text{X}, v = 0) + (\text{M})$	$k = 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
$\text{H}_2\text{CN} + \text{H} \longrightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	$k = 2.9 \times 10^{-11} \times T_g^{0.5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	$k = 3.34 \times 10^{-11} \times T_g^{0.5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N}_2^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{CH}_3^+ + \text{H}$	$k = 1.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Ambipolar diffusion of electrons and N_2^+, N_4^+, CH_3^+, CH_4^+ and CH_5^+ ions	
$\text{H} + \text{wall} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$	$\gamma_H = 5 \times 10^{-3}$
$\text{CH}_3 + \text{wall} \longrightarrow \text{CH}_4 - \eta\text{H} - \frac{1}{2}(1 - \eta)\text{H}_2$	$\gamma_{\text{CH}_3} = 0.003$
$\text{CH}_2 + \text{wall} \longrightarrow \text{CH}_4 - 2\eta\text{H} - (1 - \eta)\text{H}_2$	$\gamma_{\text{CH}_2} = 0.026$
$\text{HCN} + \text{wall} \longrightarrow \text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{X}, v = 0) - 3\eta\text{H} - \frac{3}{2}(1 - \eta)\text{H}_2$	$\nu_{\text{dep.}}$
$\text{H}_2\text{CN} + \text{wall} \longrightarrow \text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{X}, v = 0) - 2\eta\text{H} - (1 - \eta)\text{H}_2$	$\nu_{\text{dep.}}$

^a Three-body reactions: $k = k_0 k_\infty M / (k_0 + k_\infty M)$.

^b $\eta = ([\text{H}]/2) / ([\text{H}]/2 + [\text{H}_2])$ is the fractional concentration of dissociated H_2 in the discharge (see text).

^c $\nu_{\text{dep.}}$ is given in the text.

Tableau D.2 : Réactions considérées dans un mélange $\text{N}_2\text{-CH}_4$ (Pintassilgo et al. 2001)

D-2. Code RF

a- Présentation du modèle

Le code RF est en cours de développement. C'est un code 2D (r,z) qui prend en compte la géométrie de la cage de confinement du plasma. Il calcule localement le rapport E/N en modélisant la décharge RF. A partir de ce rapport E/N, la FDEE est calculée localement et on en déduit la répartition spatiale des électrons et des différentes espèces excités de l'azote. Ce code est en cours de développement au Portugal et nous ne présentons que des résultats préliminaires.

b- Résultats

Un profil de densité électronique calculé pour une puissance RF de 30 W et une pression de 0.5 mbar est présenté figure D.5. Sur cette figure, r est le rayon de l'électrode et z la hauteur de la cage de confinement du plasma.

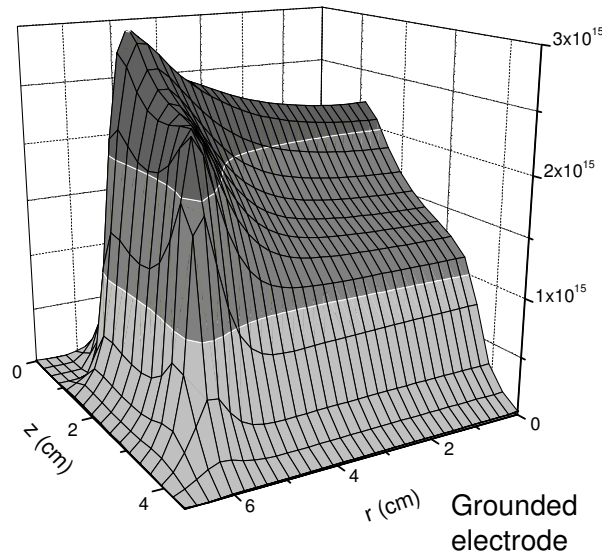


Figure D.5: profil de densité électronique modélisé dans un plasma de N₂ pur à 0.5 mbar, à une puissance de 30 W.

Le code décrit bien l'inhomogénéité de la décharge : la densité électronique est maximum au voisinage de l'électrode polarisée. On décrit ainsi correctement la lueur négative. A partir de cette répartition des électrons, on calcule la densité électronique moyenne. Les comparaisons avec les mesures sont en cours de développement..

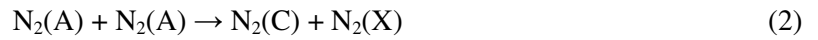
Les premiers résultats sont très prometteurs. La prochaine étape consistera à prendre en compte les réactions avec le méthane. Par la suite, la prise en compte de la formation de poudres dans le plasma permettra de mieux cerner la chimie mise en jeu.

Annexe E

Cinétique de N₂

Processus de peuplement de N₂(C)

Le but final de cette étude est de déterminer la contribution de deux processus de peuplement de l'état C de l'azote : l'excitation électronique (1) et le pooling à partir de N₂(A) (2).



Le terme de perte de N₂(C) est dû à la radiation vers l'état B. En considérant le plasma en régime permanent, les créations sont compensées par les pertes et il vient la relation suivante :

$$[N_2(C)] = \frac{1}{A_C^B} \left(n_e k_{eX}^C [N_2(X)] + [N_2(A)]^2 k_{AA}^C \right) \quad (3)$$

Où A_C^B est la fréquence de radiation de N₂(C) vers N₂(B) et k_{AA}^C le coefficient de pooling de A vers C.

Le taux de création de N₂(C) par collisions électroniques C_{co} s'exprime comme suit :

$$C_{co} = n_e \cdot k_{eX}^C \cdot [N_2(X)] \quad (4)$$

Où n_e est la densité électronique et $[N_2(X)]$ la densité de molécules de N₂ dans l'état fondamental. En considérant le gaz neutre dans la décharge comme un gaz parfait, il vient :

$$[N_2(X)] = \frac{P_{N_2}}{k_B T} \quad (5)$$

Où P_{N_2} est la pression partielle de N₂ et T la température du gaz neutre. Dans les calculs, celle-ci est prise identique à celle utilisée dans les simulations, soit 400 K. Il est donc possible de déterminer rapidement C_{co} .

La contribution du peuplement de N₂(C) par pooling de N₂(A) nécessite, elle, de connaître la densité de N₂(A) dans la décharge. Le tableau 1 présente les réactions de créations et de pertes de N₂(A) considérées, et leurs coefficients associés (Pintassilgo et al. 1999, Loureiro et al. 1991).

CREATIONS	$N_2(X) + e^- \rightarrow e^- + N_2(A)$	ke_X^A
	$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2(A) + N_2$	$k_1 = 0.95 \times 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	$N_2(B) \rightarrow N_2(A) + h\nu$	$A_B^A = 2.10^5 \text{ s}^{-1}$
PERTES	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(C) + N_2(X)$	$k_{AA}^C = 1.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(B) + N_2(X)$	$k_{AA}^B = 7.7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	$N_2(A) \rightarrow N_2(X)$ (diffusion)	v_D
	$N_2(A) + N_2(X) \rightarrow N_2(B) + N_2(X)$	$k_2 = 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	$N_2(A) + N(^4S) \rightarrow N_2(X) + N(^2P)$	$k_3 = 4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Tableau 1 : Créations et pertes de $N_2(A)$

Le bilan aboutit à une équation du second degré en $[N_2(A)]$:

$$\begin{aligned}
 n_e [N_2(X)] k e_X^A + [N_2(B)] (A_B^A + [N_2] k_1) \\
 = [N_2(A)]^2 (k_{AA}^C + k_{AA}^B) + [N_2(A)] (v_D + [N_2] k_2 + [N] k_3)
 \end{aligned} \quad (6)$$

La fréquence de diffusion, v_D , dépend de la pression et du rayon R de la décharge. Elle est définie par la relation :

$$v_D = D \left(\frac{2,4}{R} \right)^2$$

Où D est le coefficient de diffusion, dépendant de la pression : $D(P) \cdot P = C^{\text{ste}}$

Connaissant $D(1 \text{ mbar}) = 220 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, les valeurs de D peuvent être déduites à toutes les pressions.

L'inconnue de l'équation (6) est la densité de $N_2(B)$ dans la décharge. Pour la déterminer, il est nécessaire d'effectuer un nouveau bilan. Le tableau 2 présente les réactions considérées ainsi que leurs coefficients associés.

CREATIONS	$N_2(X) + e^- \rightarrow e^- + N_2(B)$	ke_X^B
	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(B) + N_2(X)$	$k_{AA}^B = 7.7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	$N_2(A) + N_2(X) \rightarrow N_2(B) + N_2(X)$	$k_2 = 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	$N_2(C) \rightarrow N_2(B) + h\nu$	$A_C^B = 2.74 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$
PERTES	$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2(X) + N_2$	$k_4 = 0.05 \times 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2(A) + N_2$	$k_1 = 0.95 \times 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	$N_2(B) \rightarrow N_2(A) + h\nu$	$A_B^A = 2.10^5 \text{ s}^{-1}$

Tableau 2 : Créations et pertes de $N_2(B)$

Le bilan permet d'aboutir à la relation suivante :

$$[N_2(B)] = \frac{n_e k e_X^B [N_2(X)] + [N_2(A)]^2 k_{AA}^B + [N_2(A)] [N_2] k_2 + [N_2(C)] A_C^B}{A_B^A + [N_2] k_4 + [N_2(X)] k_1} \quad (7)$$

En injectant cette relation dans l'équation (6) et en remplaçant $N_2(C)$ par son expression, il vient l'équation (8):

$$\begin{aligned} n_e [N_2(X)] (k e_X^A + C_2 (k e_X^B + k e_X^C)) \\ = [N_2(A)]^2 ((k_{AA}^C + k_{AA}^B)(1 - C_2)) + [N_2(A)] (v_D + [N(^4S)] k_3 + [N_2] k_2 (1 - C_2)) \end{aligned}$$

Où C_2 est une constante sans unité définie comme :

$$C_2 = \frac{A_B^A + [N_2] k_1}{A_B^A + [N_2] k_1 + [N_2] k_4}$$

Dans un mélange N_2-CH_4 , un terme de perte supplémentaire de pertes de $N_2(A)$ est à prendre en compte, à savoir le quenching par CH_4 (coefficient k_5). Des réactions de quenching par HCN (coefficient k_6), ou H_2 (coefficient k_7) dans une plus faible mesure, peuvent également intervenir. L'équation finale devient alors :

$$\begin{aligned} n_e [N_2(X)] (k e_X^A + C_2 (k e_X^B + k e_X^C)) \\ = [N_2(A)]^2 ((k_{AA}^C + k_{AA}^B)(1 - C_2)) \\ + [N_2(A)] (v_D + [N(^4S)] k_3 + [N_2] k_2 (1 - C_2) + [CH_4] k_5 + k_6 [HCN] + k_7 [H_2]) \end{aligned}$$

Annexe F

POLARISATION ET DIFFUSION DE LA LUMIERE DIFFUSION DE MIE

F-1. Polarisation de la lumière

F-1-1. Rappels sur la polarisation de la lumière:

On s'intéresse ici à une onde plane monochromatique se propageant suivant une direction Oz , de pulsation ω et de vecteur d'onde k . Le plan d'onde, contenant les vecteurs champs électrique et magnétique E et B , est défini par les vecteurs Ox et Oy , la base $Oxyz$ étant directe.

Le champ électrique s'exprime, en notation complexe, par la relation :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - kz)} \quad (1)$$

Où E_0 représente l'amplitude du champ E à l'instant t considéré.

Les composantes cartésiennes du champ électrique peuvent alors s'écrire sous la forme :

$$\begin{cases} E_x(z, t) = E_x \cos(\omega t - kz) \\ E_y(z, t) = E_y \cos(\omega t - kz - \phi) \end{cases} \quad (2)$$

Où ϕ est le terme de déphasage entre les deux composantes.

En se plaçant dans le plan d'onde origine $z=0$, ces expressions deviennent :

$$\begin{cases} E_x(z, t) = E_x \cos(\omega t) \\ E_y(z, t) = E_y \cos(\omega t - \phi) \end{cases} \quad (3)$$

Les équations exprimées en (3) donnent les coordonnées, dans le plan d'onde, d'un point N associé à l'extrémité du vecteur champ E . Suivant la valeur de ϕ , le point N décrira des trajectoires différentes dans le plan d'onde. Le cas le plus général (déphasage quelconque) correspond à une ellipse. On parle alors de polarisation elliptique. La figure A.2 présente des états de polarisation particuliers, associées à des valeurs remarquables de ϕ .

- $\phi = 0$ (π) : Le point N décrit une droite de pente de $\pm 45^\circ$ dans le plan d'onde. La polarisation est rectiligne.
- $\phi = \pi/2$ (π) : Le point N décrit un cercle dans le plan d'onde. La polarisation de l'onde est circulaire.

De plus, le signe de ϕ détermine le sens de rotation de l'ellipse :

- Si $\phi \in [0; \pi]$, la rotation est dite gauche (sens direct)
- Si $\phi \in [-\pi; 0]$, la rotation est dite droite (sens indirect)

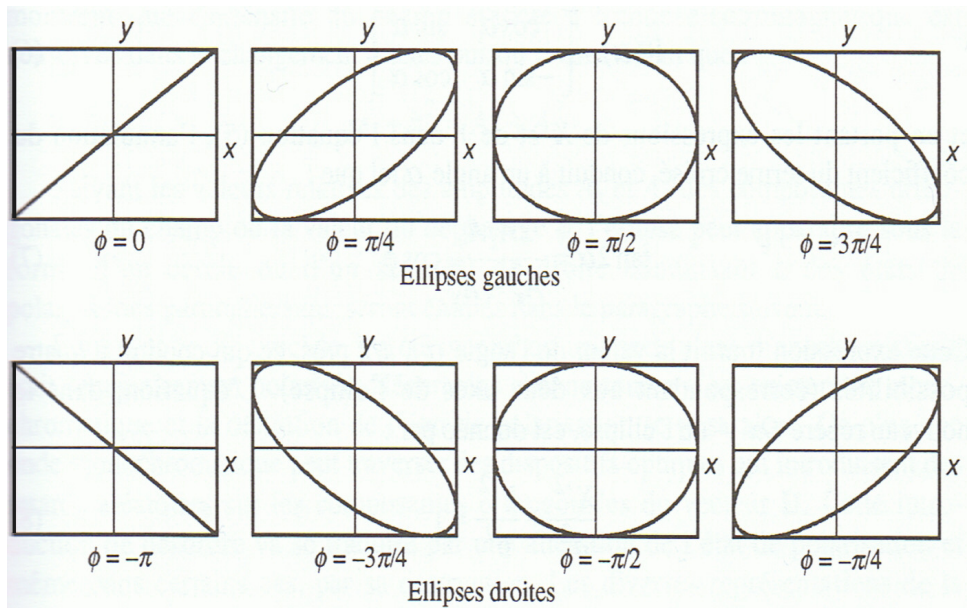


Figure A.2. Etats de polarisation pour différentes valeurs de ϕ

F-1-2. Représentations de la polarisation

L'état de polarisation d'une onde et son évolution au cours du temps peut être représentée par un vecteur d'état, ou vecteur de Jones. L'évolution de l'état de polarisation (induite par une réflexion, une diffusion, ...) sera décrite par une matrice de transfert, appelée matrice de Jones. Une dernière représentation, purement géométrique, consiste à assimiler l'état de polarisation à la position d'un point sur une sphère, la sphère de Poincaré. La représentation de Poincaré permet d'introduire les paramètres de Stokes, reliés à des grandeurs mesurables. Ces paramètres sont regroupés en vecteurs à quatre composantes, les vecteurs de Stokes. De même que dans le formalisme de Jones, l'évolution de l'état de polarisation pourra alors être décrite par des matrices de transfert, les matrices de Mueller.

a- Représentation de Jones

L'état de polarisation étant de nature vectorielle, il convient d'utiliser un formalisme matriciel pour le représenter. R.C.Jones en a introduit un, en décrivant l'état de polarisation par un vecteur colonne à deux lignes, le vecteur de Jones J :

$$J = \begin{bmatrix} E_x \\ E_y e^{i\phi} \end{bmatrix}$$

L'intensité I de l'onde du champ associé s'exprime par le produit scalaire suivant :

$$I \propto J^* \cdot J$$

Où J^* est le vecteur conjugué hermitien de J .

Les différents types de polarisations introduits précédemment peuvent s'exprimer sous la forme de vecteurs de Jones différents :

i- Dans le cas d'une **polarisation rectiligne**, la trajectoire du point N est une droite formant un angle α avec l'axe Ox. En considérant un angle α compris entre 0 et π , le vecteur de Jones associé s'exprime donc sous la forme :

$$J = \begin{bmatrix} E_x \cos \alpha \\ E_y \sin \alpha \end{bmatrix}$$

L'état de polarisation rectiligne définit une base pouvant être représentée par les vecteurs unitaires de Jones suivants :

$$X = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad Y = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

ii- Dans le cas d'une **polarisation circulaire**, l'expression du vecteur de Jones dépend du sens de polarisation. On définit ainsi deux vecteurs G et D, correspondant respectivement aux polarisations circulaires gauche et droite :

$$G = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} \quad D = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$$

Ces deux états sont orthogonaux, puisque le produit scalaire hermitien des vecteurs G et D est nul :

$$G^* \cdot D = D^* \cdot G = 0$$

En décomposant les vecteurs de Jones G et D sur la base des états rectilignes et réciproquement, il est possible de faire le lien entre les états de polarisation rectiligne et circulaire :

$$\begin{cases} G = \frac{1}{\sqrt{2}}(X + iY) \\ D = \frac{1}{\sqrt{2}}(X - iY) \end{cases} \quad \begin{cases} X = \frac{1}{\sqrt{2}}(G + D) \\ Y = \frac{1}{\sqrt{2}}(G - D) \end{cases}$$

Ainsi, on peut constater que :

- les états de polarisation circulaires sont des combinaisons linéaires d'états rectilignes orthogonaux déphasés de $\pi/2$;
- les états rectilignes sont des sommes d'états circulaires gauche et droit.

En conséquence, un changement de l'état de polarisation rectiligne en circulaire peut être représenté par un changement de base; de même que pour le changement de polarisation circulaire en rectiligne.

Des matrices, appelées matrices de Jones, peuvent donc être associées à ce type de changement d'état :

$$J_{cir} = A.J_{rec} \quad A \text{ étant la matrice définie comme } A = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{bmatrix}$$

Dans le cas d'une transformation de polarisation circulaire en rectiligne, on a :

$$J_{rec} = A^{-1}.J_{cir} \quad A^{-1} \text{ étant la matrice définie comme } A^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ i & -i \end{bmatrix}$$

iii- Dans le cas d'une **polarisation elliptique**, on passe dans un repère lié aux axes de l'ellipse (le repère propre de l'ellipse). Il est donc nécessaire d'introduire trois angles α , χ et ε , représentés sur la figure A.3. α correspond à la rotation du grand axe de l'ellipse par rapport à l'axe Ox, χ et ε représentent la direction de la diagonale du rectangle contenant l'ellipse par rapport aux grands axes de l'ellipse.

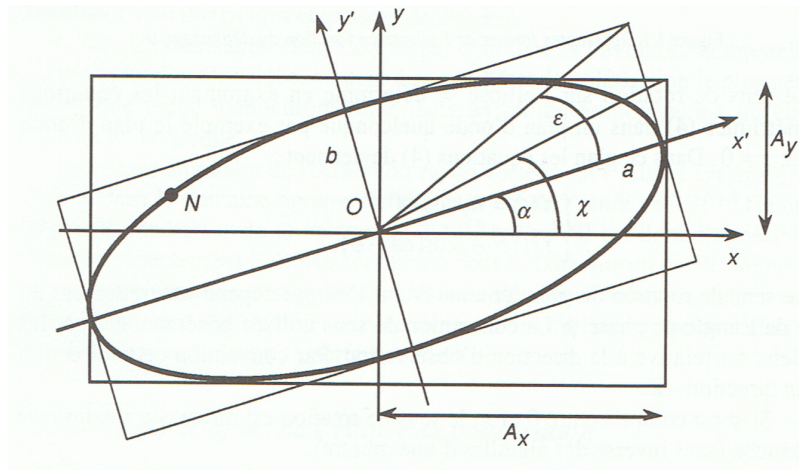


Figure A.3 : paramètres d'une polarisation elliptique

Ici, le vecteur de Jones s'exprime comme suit : $J(\chi, \phi) = \begin{bmatrix} \cos \chi \\ \sin \chi e^{i\phi} \end{bmatrix} \quad (4)$

Dans le repère propre de l'ellipse, défini par l'angle ε , le vecteur de Jones devient : $J_{pr} = \begin{bmatrix} \cos \varepsilon \\ i \sin \varepsilon \end{bmatrix}$

Une rotation d'angle $(-\alpha)$ permet d'exprimer V_{pr} dans le repère Oxy :

$$J(\alpha, \varepsilon) = \begin{bmatrix} \cos \alpha \cos \varepsilon - i \sin \alpha \sin \varepsilon \\ \sin \alpha \cos \varepsilon + i \cos \alpha \sin \varepsilon \end{bmatrix}$$

En comparant cette expression à la relation (4), il est possible de déduire les relations entre les paramètres $\alpha, \varepsilon, \chi$ et ϕ .

L'intérêt majeur de la représentation de Jones est de permettre de représenter tout composant optique par un opérateur. Par extension, un ensemble de composants optiques peut être décomposé en plusieurs systèmes élémentaires et reviendra à effectuer une série de produits de matrices élémentaires.

b- Vecteurs et paramètres de Stokes

Dans le formalisme de Stokes, l'état de polarisation est représenté par un vecteur à quatre composantes :

$$V = \begin{bmatrix} P_0 \\ P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{bmatrix}$$

Les paramètres de Stokes P_0, P_1, P_2 et P_3 sont définis par :

$$\begin{cases} P_0 = E_x^2 + E_y^2 \\ P_1 = E_x^2 - E_y^2 \\ P_2 = 2E_x E_y \cos \phi \\ P_3 = 2E_x E_y \sin \phi \end{cases} \quad (5)$$

Chacun des paramètres de Stokes est proportionnel à une intensité d'onde. Ces paramètres sont reliés par la relation suivante :

$$P_0^2 = P_1^2 + P_2^2 + P_3^2 \quad (6)$$

P_0 est proportionnel à l'intensité totale I_0 de l'onde. P_1 , quant à lui, représente la différence des intensités des composantes suivant Ox et Oy .

La mise en évidence de la signification physique des paramètres P_2 et P_3 nécessite de décomposer le vecteur V sur les bases des états rectilignes à 45° et sur la base des états circulaires gauches et droits. Il vient:

$$V_{\pm 45^\circ} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} E_x + E_y e^{\pm i\pi/2} \\ E_x - E_y e^{\pm i\pi/2} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad V_{\text{cirGouD}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} E_x - iE_y e^{\pm i\pi} \\ E_x + iE_y e^{\pm i\pi} \end{bmatrix}$$

Le calcul des différences d'intensités de chacune des composantes donne les relations suivantes :

$$\begin{cases} I_{+45^\circ} - I_{-45^\circ} \propto 2E_x E_y \cos \phi = P_2 \\ I_G - I_D \propto 2E_x E_y \sin \phi = P_3 \end{cases}$$

Les paramètres de Stokes ont donc pour expression finale :

$$\begin{cases} P_0 \propto I_x + I_y = I_0 \\ P_1 \propto I_x - I_y \\ P_2 \propto I_{+45^\circ} - I_{-45^\circ} \\ P_3 \propto I_G - I_D \end{cases} \quad (7)$$

On remarque donc que les paramètres de Stokes sont liés aux intensités et ne dépendent pas du déphasage entre les composantes du champ électrique.

Par convention, les paramètres de Stokes sont généralement normés par la valeur de P_0 . On définit ainsi les paramètres sans dimension $S_{0,1,2,3}$ tels que :

$$S_{0,1,2,3} = P_{0,1,2,3}/P_0 \quad (8)$$

Par ailleurs, la figure A.3 permet d'établir les relations suivantes :

$$\begin{cases} \tan \chi = \frac{E_y}{E_x} \\ \tan \varepsilon = \frac{b}{a} \end{cases} \quad \text{et} \quad \tan(2\alpha) = \frac{2E_x E_y}{E_x^2 - E_y^2} \cos \phi$$

En exprimant les tangentes et les sinus des angles (2χ) et (2ε), il vient :

$$\begin{cases} S_0 = 1 \\ S_1 = \cos(2\varepsilon) \cos(2\alpha) = \cos(2\chi) \\ S_2 = \cos(2\varepsilon) \sin(2\alpha) = \sin(2\chi) \cos \phi \\ S_3 = \sin(2\varepsilon) = \pm \sin(2\chi) \sin \phi \end{cases}$$

On peut représenter une polarisation par le formalisme de Stokes en définissant un degré de polarisation de l'onde Pol:

$$Pol = \frac{\sqrt{P_1^2 + P_2^2 + P_3^2}}{P_0} \quad (9)$$

Pour Pol=0, la lumière est non polarisée.

Pour Pol=1, la lumière est totalement polarisée, quelle que soit la polarisation.

On peut également définir un degré de polarisation linéaire, s'exprimant comme suit :

$$Pol = \frac{\sqrt{P_1^2 + P_2^2}}{P_0} \quad (10)$$

L'intérêt de cette notation est que toute lumière polarisée peut s'écrire comme la somme d'une lumière non polarisée (de vecteur de Stokes S_{NP}) et d'une lumière totalement polarisée (de vecteur de Stokes S_P) :

$$V = \begin{bmatrix} P_0 \\ P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{bmatrix} = S_P + S_{NP} = \begin{bmatrix} Pol \times P_0 \\ P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} (1 - Pol) \times P_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (11)$$

Il est à noter que cette notation ($P_{0,1,2,3}$ ou $S_{0,1,2,3}$) n'est pas universelle, et les vecteurs de Stokes ont des dénominations différentes dans la littérature. Si Stokes les nommait, A,B,C,D, il est également fréquent de les trouver sous la forme I,Q,U,V. Quoi qu'il en soit, leur expression est la même. Les vecteurs de Stokes d'états de polarisation particuliers sont présentés dans le tableau A.1.

	90°	+45°	0°	-45°	α
Polarisations linéaires	$\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ \cos(2\alpha) \\ \sin(2\alpha) \\ 0 \end{pmatrix}$
Polarisations circulaires	Droite			Gauche	
	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$			$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$	

Tableau A.1 : vecteurs de Stokes des états de polarisation linéaires et circulaires

Contrairement au formalisme de Jones, les vecteurs de Stokes ne forment pas un espace vectoriel. En conséquence, les différents états de polarisation ne sont pas reliés par des sommes ou des combinaisons linéaires. Par ailleurs, les transformations subies par l'état de polarisation pourront être représentées par des matrices de transfert, appelées matrices de Mueller.

Chaque élément optique (polariseur, lame quart d'onde,...) ou une particule transformant l'état de polarisation sera associé à une matrice de Mueller, de dimension 4. De même que dans le formalisme de Jones, l'effet d'une suite d'éléments optiques sera associé à un produit de matrices. Un tel produit n'étant pas commutatif, l'ordre de chaque élément traversé devra être pris en compte.

F-2. Diffusion de la lumière par une particule

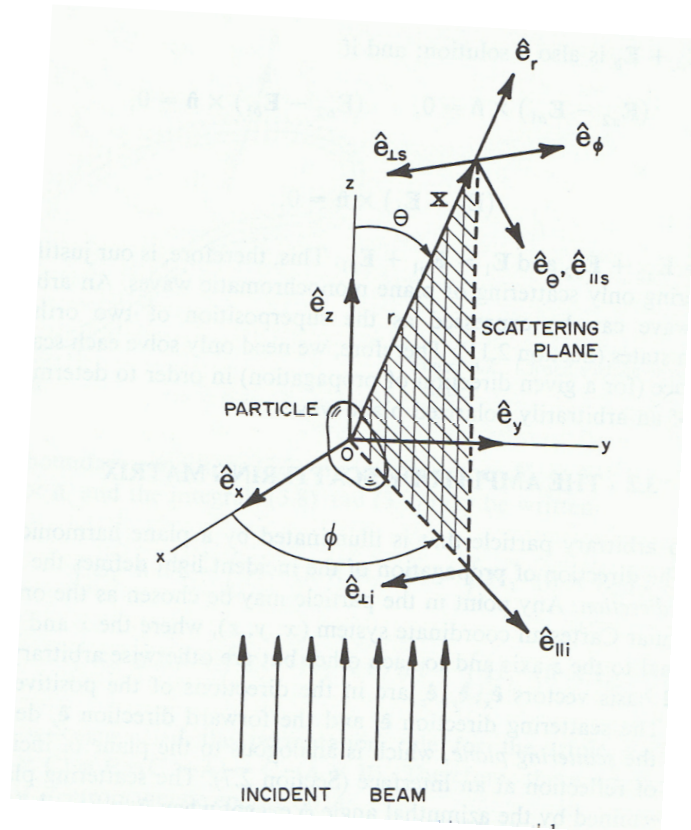


Figure F.5 : Diffusion par une particule

Considérons une particule de forme quelconque éclairée par un faisceau monochromatique se propageant suivant la direction \hat{e}_z . La direction d'observation du faisceau diffusé est donnée par le vecteur \hat{e}_r (figure F.5). Les vecteurs \hat{e}_r et \hat{e}_z définissent le plan de diffusion, caractérisé par l'angle d'azimut θ .

Les champs électriques incident \vec{E}_i et diffusé \vec{E}_s peuvent donc se décomposer en une composante parallèle et une composante perpendiculaire au plan de diffusion :

$$E_i = E_{//i} \cdot \hat{e}_{//i} + E_{\perp i} \cdot \hat{e}_{\perp i} \quad \text{et} \quad E_s = E_{//s} \cdot \hat{e}_{//s} + E_{\perp s} \cdot \hat{e}_{\perp s}$$

La relation entre ces deux champs est donnée par la relation matricielle suivante (Boulbry 2002):

$$\begin{pmatrix} E_{//s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{//i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix} \quad (12)$$

Où $\begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix}$ est la matrice de diffusion en amplitude, dont les éléments sont les paramètres de

Stokes normalisés par rapport à P_0 (éq. 8)

Il est généralement plus commode d'employer les vecteurs de Stokes et la matrice de Mueller associés. La relation entre les états de polarisation de l'onde incidente et de l'onde diffusée s'exprime par :

$$\begin{pmatrix} P_{0s} \\ P_{1s} \\ P_{2s} \\ P_{3s} \end{pmatrix} = \frac{1}{kr^2} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{0i} \\ P_{1i} \\ P_{2i} \\ P_{3i} \end{pmatrix} \quad (13)$$

Chacune des composantes de la matrice s'exprimant par (Bohren et Huffmann 1998) :

$$\begin{aligned} S_{11} &= (|S_1|^2 + |S_2|^2 + |S_3|^2 + |S_4|^2) / 2 & S_{12} &= (|S_2|^2 - |S_1|^2 + |S_4|^2 - |S_3|^2) / 2 \\ S_{13} &= \text{Re} \{ S_2 S_3^* + S_1 S_4^* \} & S_{14} &= \text{Im} \{ S_2 S_3^* - S_1 S_4^* \} \\ S_{11} &= (|S_2|^2 - |S_1|^2 - |S_4|^2 + |S_3|^2) / 2 & S_{22} &= (|S_1|^2 + |S_2|^2 - |S_3|^2 - |S_4|^2) / 2 \\ S_{23} &= \text{Re} \{ S_2 S_3^* - S_1 S_4^* \} & S_{24} &= \text{Im} \{ S_2 S_3^* + S_1 S_4^* \} \\ S_{31} &= \text{Re} \{ S_2 S_4^* + S_1 S_3^* \} & S_{32} &= \text{Re} \{ S_2 S_4^* - S_1 S_3^* \} \\ S_{33} &= \text{Re} \{ S_1 S_2^* + S_3 S_4^* \} & S_{34} &= \text{Im} \{ S_2 S_1^* + S_4 S_3^* \} \\ S_{41} &= \text{Im} \{ S_2^* S_4 + S_3^* S_1 \} & S_{42} &= \text{Im} \{ S_2^* S_4 - S_3^* S_1 \} \\ S_{43} &= \text{Im} \{ S_1 S_2^* - S_3 S_4^* \} & S_{43} &= \text{Re} \{ S_1 S_2^* - S_3 S_4^* \} \end{aligned}$$

F-3. Diffusion de Mie

La théorie de Mie permet de calculer, analytiquement ou numériquement, les composantes de la matrice de diffusion par un nuage de particules, dans le formalisme de Mueller. L'état de polarisation de la lumière diffusée dépend des propriétés optiques et de la taille des particules.

La première hypothèse de la diffusion de Mie consiste à considérer que le nuage diffusant est composé de particules sphériques caractérisées par un indice de réfraction complexe et isotrope.

On considère aussi que la diffusion par chaque particule est indépendante des autres particules.

On considère enfin uniquement la diffusion simple, c'est-à-dire que la lumière diffusée par une particule n'est pas rediffusée.

Compte tenu de ces trois hypothèses, la matrice de Mueller représentant la diffusion de Mie, notée (M), peut s'exprimer sous la forme suivante (Bohren et Huffmann 1998):

$$M = \frac{1}{k^2 r^2} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} & -S_{34} \\ 0 & 0 & S_{34} & -S_{33} \end{pmatrix} \quad (14)$$

Le vecteur de Stokes résultant de la diffusion par une particule est donc donné par la relation :

$$\begin{pmatrix} P_{0s} \\ P_{1s} \\ P_{2s} \\ P_{3s} \end{pmatrix} = \frac{1}{k^2 r^2} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} & -S_{34} \\ 0 & 0 & S_{34} & -S_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{0i} \\ P_{1i} \\ P_{2i} \\ P_{3i} \end{pmatrix} \quad (15)$$

Les paramètres de Stokes normalisés S_{ij} ainsi que leur expression ont été présentés dans la partie F.2. Toutefois, dans le cas de particules sphériques, leurs expressions sont simplifiées et peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} S_{11} &= \frac{1}{2} (|S_1|^2 + |S_2|^2) & S_{12} &= \frac{1}{2} (|S_2|^2 - |S_1|^2) \\ S_{33} &= \text{Re} \{S_1 S_2^*\} & S_{34} &= \text{Im} \{S_2 S_1^*\} \end{aligned}$$

Il est donc nécessaire de pouvoir calculer les amplitudes $|S_1|$ et $|S_2|$, également appelées intensités de Van de Hulst. Pour cela, il est nécessaire d'introduire le paramètre de taille, noté X , défini comme suit :

$$X = \frac{2\pi r}{\lambda} \quad (16)$$

où r est le rayon de la particule et λ la longueur d'onde du faisceau incident.

Les expressions de S_1 et S_2 en fonction de l'angle de diffusion, noté θ , sont les suivantes :

$$\begin{aligned} S_1(\theta) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n) \\ S_2(\theta) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (b_n \pi_n + a_n \tau_n) \end{aligned}$$

Avec :

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{\psi'_n(mX)\psi_n(X) - m\psi_n(mX)\psi'_n(X)}{\psi'_n(mX)\zeta_n(X) - m\psi_n(mX)\zeta'_n(X)} \\ b_n &= \frac{m\psi'_n(mX)\psi_n(X) - \psi_n(mX)\psi'_n(X)}{m\psi'_n(mX)\zeta_n(X) - \psi_n(mX)\zeta'_n(X)} \end{aligned}$$

$$\pi_n = \frac{1}{\sin \theta} P_n^1(\cos \theta) \qquad \tau_n = \frac{d}{d\theta} P_n^1(\cos \theta)$$

Où m est l'indice de réfraction complexe de la particule

P_n^1 les polynômes de Legendre

ψ_n et ζ_n les fonctions de Riccati-Bessel

Le paramètre de taille X intervient dans l'expression des coefficients a_n et b_n .

Dans un problème de diffusion par un nuage de particules, il est également nécessaire de prendre en compte l'épaisseur optique du nuage τ_{ext} , permettant de quantifier l'extinction du faisceau incident. En effet, seule une fraction $(1 - e^{-\tau_{ext}})$ du faisceau incident est diffusée, tandis que l'autre est absorbée.

En considérant un nuage de particules d'épaisseur L , de densité N uniforme, dont la section efficace d'extinction est $\pi r^2 Q_{ext}$, la profondeur optique pour une observation suivant un axe Ox s'exprime comme suit :

$$\tau_{ext} = \int_0^L N \pi r^2 Q_{ext} dx$$

Annexe G

MODELE DE MIE

Le modèle employé pour simuler la diffusion de Mie est une adaptation du code de Bohren (Bohren et Huffman 1998) développée par J. Lasue du LATMOS (J. Lasue 2006). En considérant des particules sphériques, il permet de calculer, en fonction du paramètre de taille X , les composantes de la matrice de diffusion S_{11} et S_{12} (voir annexe F).

Une amélioration par rapport au code d'origine est apportée en normalisant, pour un angle de phase donné, les intensités calculées par rapport à l'intensité diffusée dans tout l'espace.

Cette normalisation permet de s'affranchir d'un paramètre inconnu, à savoir le nombre de particules diffusantes dans le nuage étudié. Les intensités calculées correspondent donc à la diffusion par une seule particule. En conséquence, les interprétations des résultats obtenus sur PAMPRE pourront être effectuées à partir des variations du degré de polarisation, et non des variations d'intensités.

Le résultat du modèle est une courbe de phase pour des angles de phase compris entre 0 et 180°. L'ouverture angulaire de 3° du détecteur est prise en compte. Pour un angle de phase donné, les intensités parallèles et perpendiculaires calculées sont moyennées sur un intervalle de $\pm 1.5^\circ$. Le degré de polarisation est calculé à partir de ces intensités moyennes.

Les paramètres d'entrée du modèle sont les suivants :

- la longueur d'onde incidente
- le rayon moyen des particules
- la largeur de distribution en taille des particules
- l'indice optique des particules

La longueur d'incidente est fixée à la longueur d'onde à laquelle émet le laser, 532 nm. La limite inférieure du rayon moyen des particules est fixée à 50 nm. A des valeurs inférieures, la diffusion de Mie n'est plus valable, et la diffusion de Rayleigh doit être considérée. Les rayons maximaux considérés sont de 1 μm , soit environ le rayon des particules obtenues au plus bas débit utilisé (10 sccm, voir chapitre 5).

La distribution en taille des tholins est supposée de type gaussien. Elle est donc définie par une largeur à mi-hauteur s , exprimée en pourcentage du rayon moyen :

$$s = \frac{\Delta r}{\langle r \rangle} \times 100 .$$

Le modèle permet de ne prendre en compte que des distributions de largeur comprises entre 0 et 66%.

L'indice optique correspond à la partie réelle ainsi qu'à la partie imaginaire.

Les sorties de code se présentent sous la forme d'un tableau à cinq colonnes, donnant respectivement :

- l'angle de phase en degrés;
- la valeur du paramètre S_{11} ;
- l'intensité parallèle au plan de diffusion ;
- l'intensité perpendiculaire ;
- la valeur du degré de polarisation.

Il est ainsi possible de tracer la courbe de phase correspondante.

Des études préliminaires ont été effectuées pour évaluer l'influence des paramètres d'entrée : le rayon des particules, la largeur de la distribution en taille, ainsi que les composantes réelles et imaginaires de l'indice optique.

La figure G.1 présente des courbes de phase obtenues pour des rayons de particules compris entre 50 nm et 1 μm . Dans un premier temps, une distribution extrêmement fine, d'une largeur de 0,02 %, est considérée. L'indice choisi est celui déterminé par l'équipe de Coll et al. (1999), soit $n=1,6375$ et $k=0,13 i$.

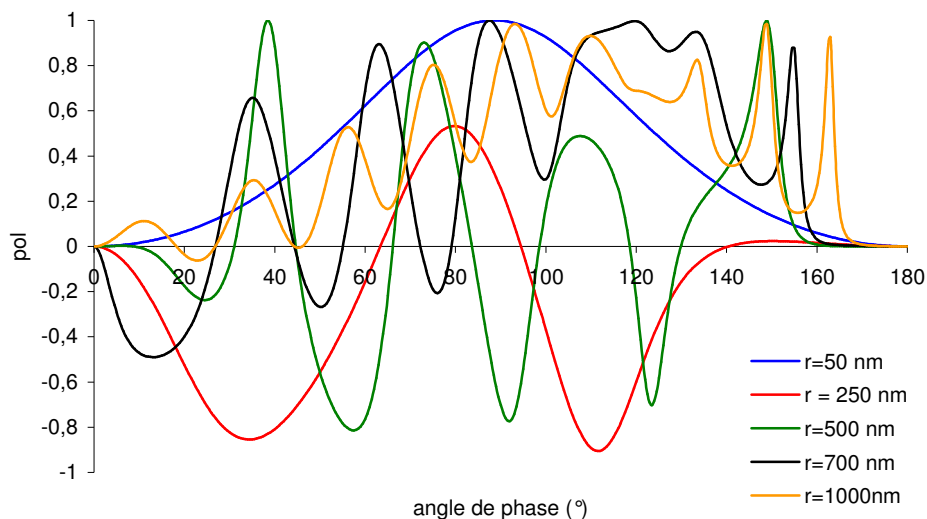


Figure G.1 : courbes de phase pour des rayons de 50 nm à 1 μm .

Comme le montre la figure G.1, la taille des particules a une grande influence sur les courbes de polarisation. En effet, les valeurs de polarisation pour un angle de phase donné sont très différentes d'un rayon à l'autre. Pour des particules de 50 nm de rayon, la polarisation est nulle à des angles de phase de 0 et 180°. Elle est positive pour tous les autres et est maximale à 90°. Pour des rayons supérieurs, des oscillations avec des changements de signe apparaissent. Quelle que soit la valeur du rayon, la polarisation est nulle à des angles de phase de 0 et 180°.

La figure G.2 présente les courbes de phase obtenues pour des largeurs de distribution de 0,02 % à 60%, pour un rayon de 165 nm et les mêmes valeurs d'indices que pour la courbe G.1.

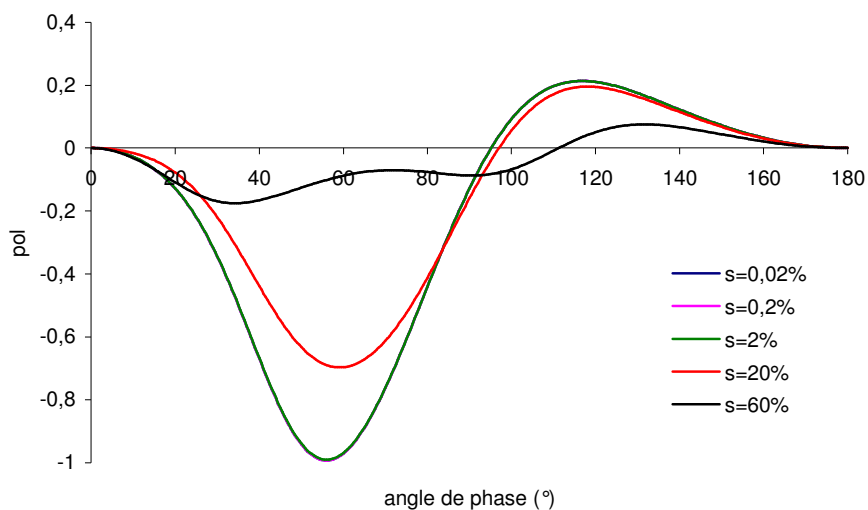


Figure G.2 : courbes de phase pour des largeurs de distribution de 0,02% à 60%.

Les courbes de phase obtenues pour des largeurs inférieures ou égales à 2% sont confondues. Au-delà de 2%, l'augmentation de la largeur des distributions réduit l'amplitude des variations de polarisation. Pour la largeur maximale de 60%, les oscillations sont très peu marquées, et la polarisation est bornée entre -0,2 et +0,1. Ce résultat montre que plus la distribution en taille des particules est large, plus les oscillations de la valeur de polarisation sont lissées.

La figure G.3 présente les courbes de phase obtenues pour différentes valeurs de la partie réelle de l'indice n , de 1,5 à 1,9. La valeur de k est fixée à 0,13. La largeur de la distribution est fixée à 0.02% et le rayon à 165 nm.

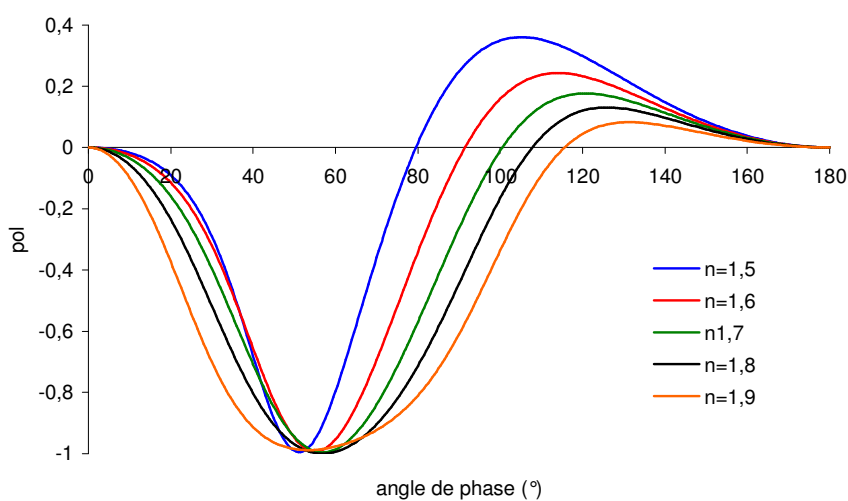


Figure G.3 : courbes de phase pour des valeurs de n de 1,5 à 1,9.

Pour toutes les valeurs de n , l'allure de la courbe de phase est similaire. Pour cette valeur de rayon, on retrouve tout d'abord une décroissance de la polarisation jusqu'à un minimum de -1 au voisinage de 50° . La courbe de polarisation au voisinage de ce minimum est d'autant plus large que l'indice est élevé. L'angle de phase auquel se produit le changement de signe de la polarisation augmente avec la valeur de n . D'autre part, le maximum de polarisation diminue lorsque n augmente. Enfin, ce maximum est atteint à des angles de phase plus élevés lorsque n croît.

Enfin, l'influence de la partie imaginaire de l'indice, k , correspondant à l'absorption des particules, est étudiée. Les résultats obtenus pour des valeurs de k comprises entre 0.001 et 0.2 sont présentés sur la figure G.4. La valeur de n est fixée à 1,6375, la largeur de la distribution en taille à 0,02%, et le rayon à 165 nm.

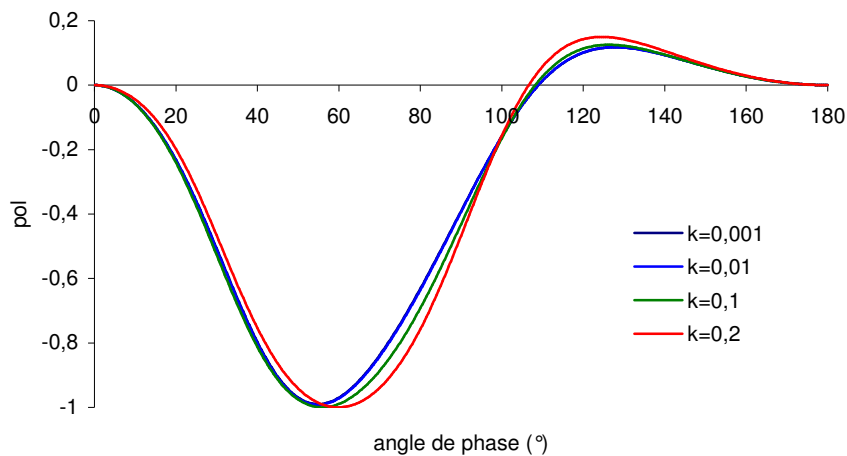


Figure G.4 : courbes de phase pour des valeurs de k de 0,001 à 0,2.

Les courbes de phase obtenues pour des valeurs de k inférieures ou égales à 0,01 sont confondues. Les résultats obtenus montrent que l'absorption n'a qu'une influence très limitée sur la valeur de la polarisation.

Annexe H

Hadamcik et al. 2009, *Planetary and Space Science* 57 p.1631

Laboratory light-scattering measurements with Titan's aerosols analogues produced by a dusty plasma

E. Hadamcik^{a,*}, J.-B. Renard^b, G. Alcouffe^c, G. Cernogora^c, A.C. Levasseur-Regourd^a, C. Szopa^a

^aUPMC Univ Paris 06, UMR 8190 (LATMOS), BP3, 91371 Verrières le Buisson, France

^bLPC2E/CNRS, 3A avenue de la recherche scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France

^cUniversité de Versailles St Quentin, UMR 8190 (LATMOS), BP3, 91371 Verrières le Buisson, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 November 2008

Received in revised form

23 April 2009

Accepted 16 June 2009

Available online 26 June 2009

Keywords:

Titan's haze analogue

Dusty plasma

Light scattering

Linear polarization

Laboratory experiment

ABSTRACT

The chemistry leading to the formation of solid aerosols (tholins) in Titan's atmosphere is simulated by a capacitively coupled plasma in a N_2 - CH_4 gas mixture. The solid grains are produced in volume directly in the gas phase and studied ex-situ by SEM imaging and by light scattering on clouds of particles. The scattered light properties depend on the physical properties of the particles (morphologies, size distribution), as well as on the phase angle and the wavelength of the light. The particles may be aggregated or agglomerated grains. The grains size distribution is studied as a function of plasma parameters such as initial methane concentration introduced into the discharge, gas flow, absorbed RF power and plasma duration. The average grain size increases when the amount of CH_4 increases, when the gas flow decreases, and when the plasma duration increases up to a limit for each production condition.

For all the samples, the absorption decreases with increasing wavelength in the visible domain. As usually found for irregular particles, the polarization phase curves have a bell-shaped positive branch and a shallow negative branch. The maximum of polarization (P_{max}) increases when the average grain size decreases (sub- μm -sized grains). To obtain P_{max} values within the range of those measured in Titan's atmosphere, the average grains diameter has to be smaller than 100nm, in agreement with the space observations results. In the light-scattering experiment, the size of the agglomerates in the clouds is in the 40–80 μm range in equivalent diameter. As a consequence P_{max} increases with decreasing wavelength due to the increasing absorption, in agreement with observations of Titan from outside the atmosphere.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The atmosphere of Titan contains a large amount of solid aerosols (tholins) made of organic materials and induced by the photochemistry of nitrogen (N_2) and methane (CH_4), its major gaseous components. Their presence in the atmosphere gives its orange–brown color. Although the aerosols have been chemically analyzed in-situ by the ACP–GCMS instrument (Israel et al., 2005; Niemann et al., 2005), their physico-chemical properties are still not well known. Light-scattering observations (with linear-polarization measurements) have been made by different space probes: (i) outside the atmosphere with Pioneer 11 and Voyager 2 (Tomasko and Smith, 1982; West et al., 1983) and (ii) inside the atmosphere by Descent Imager Spectral Radiometer (DISR) experiment aboard the Huygens probe at altitudes lower than 140 km (Tomasko et al., 2005, 2008).

In order to interpret the light-scattering measurements different numerical models were developed to describe the solid particles structure. West and Smith (1991) have proposed aggregated grains to interpret the high polarization and important forward intensity in the observations. Cabane et al. (1993) proposed a fractal model. At high altitudes (350–400 km), the grains are small and form growing aggregates when settling down in the atmosphere. A vertical distribution can be inferred down to 80 km. Plane parallel and spherical radiative transfer models have been proposed (e.g. Salinas et al., 2003), with an increasing optical depth as the altitude decreases. Larger aggregates with open structures were introduced to satisfy DISR observations (Bar-Nun et al., 2008). The fractal aggregate model allowed Tomasko et al. (2008) to infer the aerosols size, shape and optical properties.

Experimental simulations to produce tholins have been developed. Photochemistry experiments in hydrocarbons mixtures were first used (Bar-Nun and Podolak, 1979). These tholins had a fractal structure. In nitrogen–methane gas mixtures, the most efficient method is to use a plasma discharge, for instance DC discharges (Coll et al., 1999) or inductively coupled plasma

* Corresponding author. Tel.: +33 1 64474335; fax: +33 1 6920 2999.
E-mail address: edith.hadamcik@latmos.ipsl.fr (E. Hadamcik).

(Khare et al., 1984; Imanaka et al., 2004). In such experimental setups, tholins are deposited on reactors walls or on transparent plates inside the reactor (for optical measurements). Tholins could then have shapes and structures different from those of Titan's aerosols. However, such materials provide measurements of the refractive indices, of interest for further modeling (Khare et al., 1984; Ramirez et al., 2002).

Another way to produce tholins consists in using of a capacitively coupled plasma (CCP) discharge, which has been considered in the present paper. This technique is currently used in the so-called 'dusty plasmas' studies (Merlino and Goree, 2004). The 'PAMPRE' (French acronym for Production of Aerosols in Microgravity with a REactive Plasma) experiment devoted to produce analogues of Titan's aerosols in laboratory (Szopa et al., 2006). The produced tholins are formed in volume directly in the reactive plasma without any interaction with solid surfaces.

The organization of this paper is as follows. After a short description of the PAMPRE experiment, we try to correlate the dust physical properties (size of the grains, morphology), studied by field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM) analysis, to the operating conditions. In a second step, we correlate their optical properties (linear polarization of scattered light measured on clouds of particles by the PROGRA² experiment) to their physical properties. Finally, we compare our results to those obtained on Titan's aerosols by Pioneer 11, Voyager 2 and Huygens space probes.

2. Samples production: PAMPRE experiment

A complete description of the experimental setup can be found in Szopa et al. (2006). The experiment works with a CH₄/N₂ gas mixture at room temperature. In order to produce sufficient amount of solid grains for analyses, gas is continuously injected through the polarized electrode. The CH₄/N₂ ratio can be changed from (2/98)% to (10/90)%. Residual gases in the experiment are continuously pumped out with a rotary van vacuum pump. The total gas flow, calculated for normal temperature and pressure conditions, is in the range 10–55 sccm (standard cm³ mn⁻¹). It is possible to change the pressure from 10 to 1000 Pa (about 100 Pa for the present series of experiments). Out of this pressure range, the plasma cannot be switched on. The absorbed RF power for the presented results is in the 10–50 W range. A cylindrical grid cage confines the plasma.

Electron collisions dissociate N₂ and CH₄ molecules in the plasma. The dissociation products react to form HCN, which is supposed to be a precursor of tholins (Pintassilgo et al., 1999) and other chemical gaseous species. The energy of electrons is in the range of a few electron volt, i.e. the same energy range as solar photons. As the electrodes in the experiment are distant of a few centimeters, a pressure of 100 Pa is necessary to obtain a sufficient amount of electron collisions in the discharge to generate an efficient chemistry. Such a pressure is representative of a few meters thickness in Titan's stratosphere. The gaseous chemistry, taking place in the plasma, produces complex gaseous species, and also solid organic particles, which are considered as analogues of Titan's aerosols or 'tholins'.

In the plasma discharge, the solid organic particles are electrically charged and experience different forces: electrostatic forces, neutral gas drag forces and gravity (Bouchoule, 1999). During their formation, they are maintained in levitation by the electrostatic forces. When they have grown and reached a critical size, the gas drag forces become predominant and expel them out of the plasma. They are ejected through the grounded grid and collected in a glass vessel to be analyzed ex-situ.



Fig. 1. PAMPRE experiment: plasma and laser beam scattered by dust particles between the electrodes.

Table 1
Operating conditions and size distribution of the grains.

Samples number	Gas mixture (%)	Total gas flux (sccm)	Absorbed power (W)	Plasma duration	Mean grain size (nm)	Largest detected grain (nm)
1	2CH ₄ +98N ₂	55	30	CWC	315 ± 185	1400
2	4CH ₄ +96N ₂	55	30	CWC	300 ± 60	600
3	6CH ₄ +94N ₂	55	30	CWC	270 ± 130	1000
4	10CH ₄ +90N ₂	55	30	CWC	595 ± 390	2500
5	2CH ₄ +98N ₂	55	50	CWC	375 ± 115	1250
6	2CH ₄ +98N ₂	55	10	CWC	210 ± 85	700
7	2CH ₄ +98N ₂	10	30	CWC	1070 ± 440	6000
8	2CH ₄ +98N ₂	27.5	30	CWC	720 ± 130	1000
9	2CH ₄ +98N ₂	55	30	10 s	90 ± 30	140
10	2CH ₄ +98N ₂	55	30	20 s	105 ± 85	240
11	2CH ₄ +98N ₂	55	30	30 s	135 ± 80	240
12	2CH ₄ +98N ₂	55	30	40 s	200 ± 90	340
13	2CH ₄ +98N ₂	55	30	50 s	207 ± 30	380
14	2CH ₄ +98N ₂	55	30	90 s	300 ± 80	600
15	2CH ₄ +98N ₂	55	30	110 s	280 ± 100	520

Sample 1 is considered in the present study as the reference. The parameters, which have changed as compared to sample '1' conditions, are in bold. Pressure about 100 Pa.

Apertures are placed all around the reactor. One is used for in-situ study of the plasma by optical emission spectroscopy (OES) in UV–visible range (Szopa et al., 2006). The levitating dust is illuminated by a laser beam (532 nm) and the scattered light is observed through a large window. For this purpose, the metallic cage and the glass vessel are removed (Fig. 1).

The plasma can work in continuous working conditions (CWC) or in pulsed mode. In CWC, the plasma is turned on during 8–24 h depending on the production conditions in order to get a sufficient amount of materials. Gas is continuously injected and tholins are continuously produced. In pulsed conditions, the plasma duration is limited in order to stop the tholins growth. The time interval between two pulses is a few seconds, allowing the gas renewal. Eight samples were prepared in CWC. Seven other samples were produced with duration in the 10–120 s range. The different parameters in the operating conditions for each sample are described in Table 1.

3. Tholins morphology

We use the word 'grain' for individual entity (called monomers in Tomasko et al., 2005, 2008) as found on SEM images, the word 'aggregate' is used for bond grains, the word 'agglomerate' is used in the light-scattering experiment when grains and aggregates stick together and are lifted at the same time in a small limited volume. The word 'particle' is more general.

Tholin grains have a quasi-spherical shape, a rough surface, and sometimes form aggregates with touching or sintered constituent grains. Fig. 2 presents SEM images of some samples with different morphologies of grains and aggregates that can

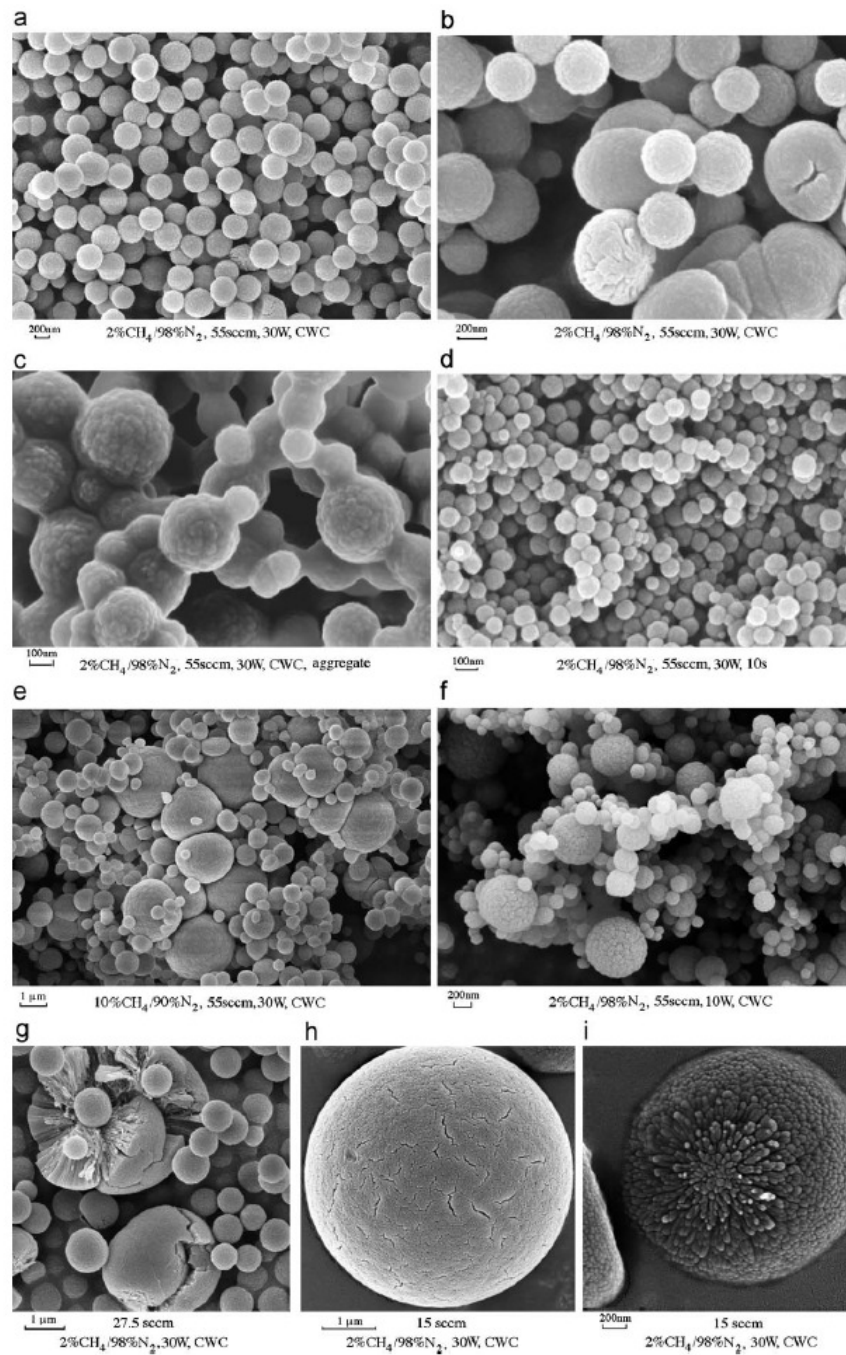


Fig. 2. Morphologies of the grains and production conditions (FEG SEM images). (a)–(c) Reference sample 2% CH₄/98% N₂, different size distributions and aggregated grains. (c) Aggregate with sintered grains. (d) 2% CH₄/98% N₂, pulsed plasma: duration 10 s, small grains and narrow size distribution. (e) 10% CH₄/90% N₂, (f) 2% CH₄/98% N₂, reduced absorbed power. (g)–(i) 2% CH₄/98% N₂. Reduced gas flows conditions. (g) Some exploded grains. (h) Large grain with a relatively smooth surface and cracks. (i) Large grain showing the radial growth in its excrecence.

have an effect on the light they scatter (size distribution, aggregation, surface irregularities and exploded grains, radial growth of the grains with external spikes). The production conditions are indicated below each image.

Differences in chemical composition are just indicated by the different colors of the tholins in Table 1; they can also be at the origin of size and structure differences.

Tholins in Fig. 2a–c were produced under the same experimental conditions (reference sample number 1 in Table 1). The grains in Fig. 2a have about a quasi-spherical shape with a relatively narrow size distribution. Other grains from the same sample, present a broader size distribution with some coalescent grains (sintered as in the aggregate of Fig. 2c or just in contact). In the center of Fig. 2b, a large grain presents some surface irregularities; another one on the right side of the image is partly exploded. Some shapes are more irregular; some surfaces between two grains in contact are plane. Spikes and exploded grains (possibly due to electrostatic charges) are found in different production conditions for large grains; e.g. in Fig. 2g–i the large grains are produced with a reduced total gas flow rate, but as seen in Fig. 2b these kinds of grains are also sometimes observed for other experimental conditions. As can be deduced from the images each grain seems to be a fluffy large and fragile aggregate (mainly for low gas flow) made of smaller elements probably oriented during their growth by electrostatic charges giving

them their inner radial structure (appearing in the exploded grain in Fig. 2g or on the excrescence in Fig. 2i). Aggregates exist in all the samples with (i) sintered grains, some have a large number of grains such as those presented in Fig. 2c, (ii) grains just in contact with a very large size distribution e.g. as in Fig. 2f. In Fig. 2d, a nucleation of small grains seems to appear on the larger grains (with some sintered grains). The grains in Fig. 2e have similar shapes than those in Fig. 2b but the average grain size is larger, the CH_4/N_2 ratio for this sample is 10% $\text{CH}_4/90\% \text{N}_2$ instead of 2% $\text{CH}_4/98\% \text{N}_2$ for the other samples in Fig. 2.

The size distributions of the grains (between 0.01 and 6 μm in diameter depending on the sample) are measured on SEM images. For one production conditions more than 1000 grains are necessary. For each sample, a Gaussian fit is used to determine a mean size of the grains (the obtained values are given in Table 1 as well as the size of the largest detected grain). For the 2% $\text{CH}_4/98\% \text{N}_2$ mixture (reference sample), three samples have been produced at two years interval but all were studied at the same time and show similar morphologies and size distributions. In similar experimental conditions, the solid particles production is reproducible and that no ageing is detectable after two years.

Fig. 3 compares the size distributions for different production conditions: CH_4/N_2 ratios, absorbed power, gas flow, plasma durations. Fig. 3a presents the size distributions for different gas ratios. The size of the grains obtained with the 10% $\text{CH}_4/90\% \text{N}_2$

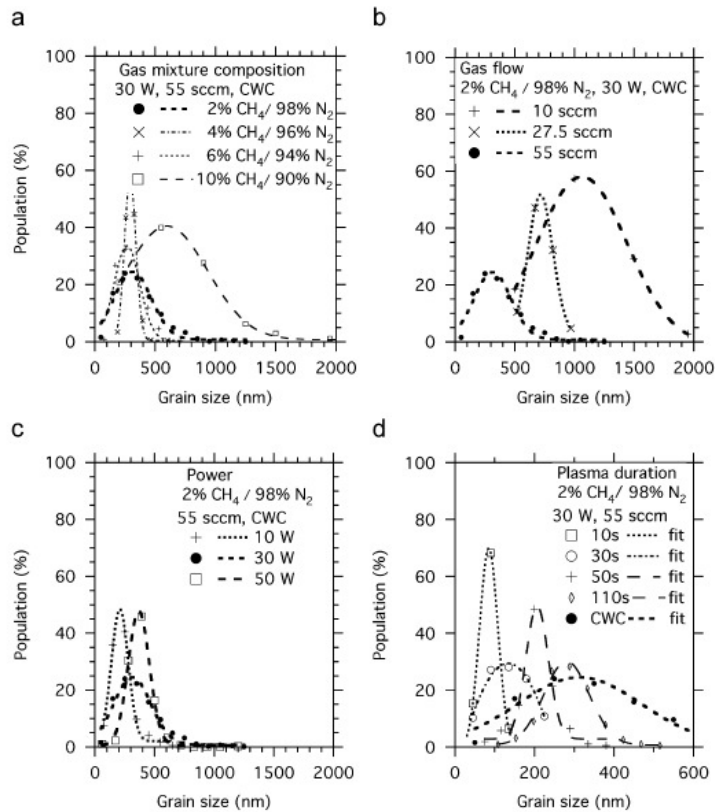


Fig. 3. Comparison of the size distributions for different operating conditions. (a) Different gas compositions. (b) Different gas flows. (c) Different absorbed powers. (d) Different durations of plasma. For clarity all the measurements are not on the graph.

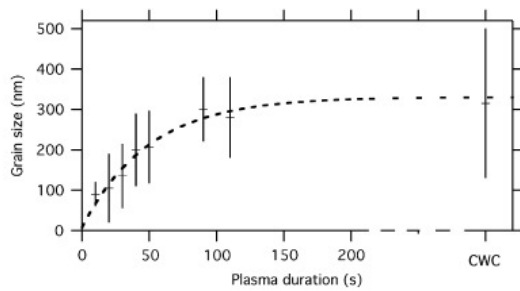


Fig. 4. Grains size vs. plasma duration. The size of the grains increases during about 150 s and tends toward an asymptotic value. Vertical error bars = width of Gaussian size distribution. Fit on the results for pulsed plasma samples. CWC value is on the asymptote.

gaseous mixture is larger than with the 2% CH₄/98% N₂ mixture. The average size with the 4% CH₄/96% N₂ mixture is close to the one obtained with the 2% CH₄/98% N₂ mixture but the size distribution is narrower. The average size for the 6% CH₄/94% N₂ mixture is about the same than for the 2% CH₄/98% N₂ mixture but the number of intermediate grains is larger and numerous grains are sintered in aggregates. The effect of methane concentration in the gaseous mixture on the average size is not completely interpreted yet. Even at a constant pressure, the plasma properties are strongly dependent on the gas mixture. The study of plasma evolution with the gas composition is included in Alcouffe et al. (2009).

The average size of the grains increases when the gas flow decreases (Fig. 3b and Alcouffe et al., 2008). As the gas flow is reduced, so is the neutral gas force on the grains. As a consequence, the grains can reach a greater size before they are expelled from the plasma.

The average size of the grains increases when the absorbed RF power increases for a given gas ratio (Fig. 3c). The electron density increases with absorbed power, leading to a more efficient dissociation of the molecules. The chemical reactions are favored, and may increase the HCN production, and subsequently the particles production. The number of grains may thus increase but this process may also favor their growth in size.

The size of the grains increases when the duration of the plasma increases (Alcouffe et al., 2008). However, this increase is not linear. New generations of small grains are produced and all the grain sizes are present in the sample (Fig. 3d). Fig. 4 presents the variation of size as a function of duration. The average size seems to reach an asymptotic value in CWC conditions. An exponential function fits correctly the data. It seems that for plasma durations longer than about 150 s, the maximal average grains size is reached; new grains are created and they grow until their ejection from the plasma.

4. Light-scattering studies

Remote light-scattering measurements are used to retrieve indications on the physical properties of the particles and partially on their chemical composition through the estimation of the complex refractive indices. The intensity variations with the phase angle and wavelength are related to the particles size and to the imaginary part of the refractive index, i.e. absorption (Kimura, 2001). The linear polarization depends on the physical properties, e.g. size of the grains, size of the aggregates and agglomerates of grains, structure (compact or fluffy) and refractive indices. The polarization degree as a ratio is independent of the number of

Table 2
Main parameters of the polarization phase curves.

Sample number	Color 'Brown'	Light source	P_{\min} (%)	α_{\min} (°)	α_0 (°)	P_{\max} (%)	α_{\max} (°)
1 reference	Dark ochre	Green	-4±1	13±3	24±3	21±1	95±5
		Red	-3±1	12±3	25±3	17±1	102±5
2 (6%)	Clear ochre	Green	-3.5±1	12±3	28±3	25±0.5	95±5
		Red	-4.5±1	13±3	33±3	23±1	95±5
3 (10%)	Clear	Green	-7±1	20±3	51±5	10±2	97±5
		Red	-6±1	22±5	55±5	10±2	104±5
4 (P = 50W)	Dark beige	Green	-1.5±1	11±5	25±3	20.5±1	103±5
		Red	-2±1	15±5	32±5	16.7±1.5	110±5
5 (P = 10W)	Vivid beige	Green	-2±1	9±3	17±3	30±0.5	94±5
		Red	-3±1	9±3	17±3	26±0.5	92±5
6 (10scm)	Reddish	Green	-6±1	10±3	24±5	33±1	100±5
		Red	-5±1	8±3	26±4	20±2	104±5
8 (10s)	Dark ochre	Green	-1±1	8±3	15±5	53±3	89±5
		Red	-2±1	7±3	15±5	38±2	81±5
10 (30s)	Dark ochre	Green	-	-	10±6	44.3±2	98±5
		Red	-	-	-	28.5±2	87±5
11 (40 s)	Dark ochre	Green	-2±1	5±5	10±5	37.8±3	89±5
		Red	-2±1	5±5	10±5	24.90±3	85±5
12 (50 s)	Dark ochre	Green	-	-	5±5	37.4±2	88±5
		Red	-	-	8±5	20.1±3	81±8

Reference sample production conditions (2% CH₄, 30 W, 55 sccm, CWC). '-' = Not enough data available in the negative branch to measure P_{\min} . Green light: 543.5 nm, red light 632.8 nm.

particles in the field of view and of the intensity value of the incident light. Its dependence on the wavelength provides information on the composition of the materials through numerical and experimental simulations (Levasseur-Regourd and Hadamcik, 2003; Levasseur-Regourd, 2004; Hadamcik et al., 2007; Lasue et al., 2008).

In experimental simulations, the refractive indices of the materials in the visible domain are not easy to measure for samples made of grains especially when the material is highly absorbent. A first approach is to consider the color of the samples to compare materials. The different colors with shade differences for the different samples can be found in Table 2. All the samples have a brownish color. The colors reflect different chemical compositions and bonds in the materials, which are out of the scope of this paper. The reference sample (number 1, Tables 1 and 2) and samples 9–15 (Tables 1 and 2) have about the same homogeneous ochre brown color. For the other samples, the color is also quite homogeneous under a light microscope (without any appreciable difference between the large and small grains or aggregates). The sample gets clearer (less saturated color) when the ratio of methane in the gas mixture is higher. For lower gas flows samples, the color is reddish brown (sample 6, Tables 1 and 2 and sample 7, Table 1) with increasing brightness as the size of grains increases.

A more precise approach is to compare the reflectance on layers of particles as a function of wavelength. Reflectance depends on the refractive indices but also on the size distribution of the grains (De Bergh et al., 2008), surface irregularities and packing density of the grains.

4.1. Reflectance spectra on layers of materials

On the bidirectional reflectance spectra (Fig. 5), at a 0° incidence angle and 30° emergence angle, for deposited samples corresponding to the two gas compositions 2% CH₄/98% N₂ and

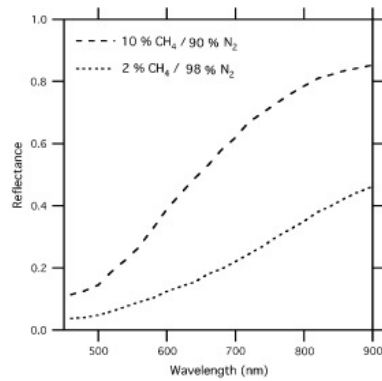


Fig. 5. Bidirectional reflectance vs. wavelength in the visible domain with incidence angle = 0° and emergence angle = 30° (updated from De Bergh et al., 2008).

10% $\text{CH}_4/90\% \text{N}_2$, the intensity increases with wavelength, showing a decrease of absorption when the wavelength increases in the visible domain (De Bergh et al., 2008). This result confirms the darker color with more important absorption for the 2% $\text{CH}_4/98\% \text{N}_2$ sample than the 10% $\text{CH}_4/90\% \text{N}_2$ sample.

4.2. Intensity and polarization on clouds of particles

Two polarized intensities I_\perp and I_\parallel , respectively, perpendicular and parallel to the scattering plane, are measured by the experiment. I and P are the total intensity and the degree of linear polarization of the light scattered by the particles.

The total intensity, sum of I_\perp and I_\parallel , depends on the number of particles in the field of view. It changes with time in an experiment with levitating clouds of particles, and with distance to the target in remote observations. In both cases, a normalization is necessary (see end of Section 4.2.1). Our purpose is to retrieve an average intensity phase curve representing the samples.

$$I = (I_\perp + I_\parallel) \quad (1)$$

The polarization degree is the ratio of two intensities. As already mentioned, it does not require any normalization with the number of particles. P is calculated in percent from

$$P = 100(I_\perp - I_\parallel)/(I_\perp + I_\parallel) \quad (2)$$

4.2.1. Experimental light-scattering setup (PROGRA² instrument)

A database for the experiment with a description of the instruments and results is now available on the web: www.icare.univ-lille1.fr/progra2

PROGRA² is a French acronym for Optical PROPERTIES of Astronomical and Atmospheric GRains. The instrument is dedicated to the study of dust clouds lifted in microgravity or by an air-draught in ground-based conditions. Details on the instrument can be found in Renard et al. (2002) and Hadamcik et al. (2009a). The light sources are two randomly polarized lasers (green = 543.5 nm and red = 632.8 nm). The laser beam has a diameter of about 3 mm. The light is injected by an optical fiber in a glass vial (closed by a cap) in which the sample is lifted by a low-speed draught of nitrogen (so-called air-draught). The particles levitate freely during a few to tens of seconds. A beam splitter

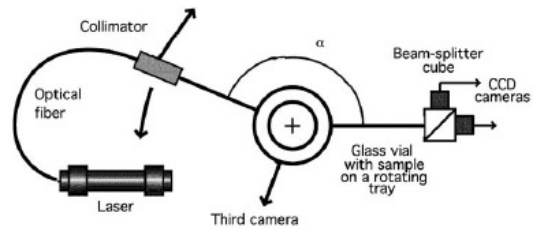


Fig. 6. PROGRA² instrument principle. The vial containing the sample is on its stand and rotates with the fiber optics to change the phase angle α ; the detectors (cameras) are fixed. (updated from Hadamcik et al., 2009a).

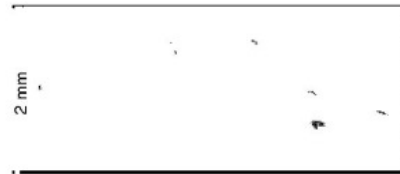


Fig. 7. Polarization map (in negative) showing the levitating particles in the field of view. After centering, the two polarized images are combined pixel by pixel through formula (2).

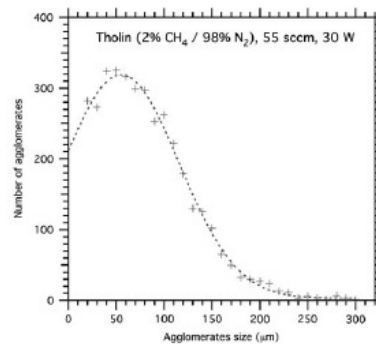


Fig. 8. Typical size distribution of the agglomerates in the field of the instrument. Size = equivalent diameter of projected surface (S) of each particle.

cube divides the light scattered by the particles in I_\perp and I_\parallel (Fig. 6). Two cameras (one pixel corresponds to $10 \mu\text{m}$ on the sample) record the polarized components. The receiver block is fixed, while the vial and optical fiber rotate to change the phase angle in a $5\text{--}170^\circ$ range. Polarization maps are built for each recorded image (Fig. 7). The polarized intensities are recorded for each image and added to build a virtual cloud of particles; I_\perp and I_\parallel are retrieved at each phase angle from at least 150 images. In the present work, only the images corresponding to a small number of particles (Fig. 7) are used in order to avoid clouds in which multiple scattering between the particles is significant. The size of the particles is determined by the polarization maps: the projected surface (S) of each particle independently of its shape is measured and an equivalent diameter retrieved. A Gaussian fit is applied at each series of measurements. The mean diameter of the lifted fluffy particles is in the $40\text{--}100 \mu\text{m}$ range (Fig. 8). The

intensity I_n measured by a reference camera at a fixed phase angle (90°) is used to normalize I . As a consequence, the intensity phase curve gives the general trend of the intensity variations.

$$I = (I_{\perp} + I_{\parallel})/I_n \quad (3)$$

4.2.2. Summary of previous results

Some results obtained by previous studies on fluffy particles with nano- and micron-sized constituent grains are summarized below (Hadamcik et al., 2002a, b, 2006, 2007, 2009b) in order to compare them the results on tholins presented in this paper.

- The polarization phase curves for irregular particles have a general bell-shape with a maximum polarization P_{\max} at a phase angle a_{\max} in a 90 – 120° range, a shallow negative branch can be present at small phase angles (minimum polarization P_{\min} at a phase angle a_{\min}).
- P_{\max} increases when the mean size of the constituent grains decreases if their size is smaller than the wavelength. P_{\max} increases when the wavelength increases for grains made of grey materials. In summary, P_{\max} increases when the mean size parameter ($X = 2\pi a/\lambda$ where 'a' is the radius, λ the wavelength) of the grains decreases for $X < 1$.
- For size parameters $X \gg 1$, P_{\max} increases up to a limit. This limit depends on the absorption, which can be a function of wavelength. The particles size for which P_{\max} is maximal depends on their structure (compact or agglomerated) and on their absorption.
- When the real part of the refractive index of transparent materials increases, P_{\max} decreases. When the imaginary part of the refractive index increases (increase of absorption), P_{\max} generally increases but for grain diameters smaller than about 20 nm, P_{\max} is about the same for transparent and absorbing materials.
- P_{\max} decreases when the size of the small (micrometer-sized) or large agglomerates (tens to hundreds of micrometers) increases for transparent materials. Nevertheless, P_{\max} may increase for absorbing material when the size of the large agglomerates increases.
- P_{\max} mainly depends on the mean size of the grains.
- The negative value of P_{\min} depends on the structure of the aggregates. It is observed for mixtures with a binomial or a large size distribution or for macroscopic mixtures of materials with different albedos. For mono-disperse single materials, it is not always observed.

4.2.3. Results

4.2.3.1. Particles size distribution. The particles in the field of view are large irregular agglomerates of numerous grains. For all these samples, a large number of measurements at each phase angle is mandatory to retrieve a phase curve, which is significant. The size distribution for all the samples is Gaussian with a maximum equivalent diameter value between 40 and 100 μm (e.g. about 60 μm in Fig. 8 for the reference sample).

The large agglomerates fall down quickly. After this, the beam seems about continuous; individual grains and small agglomerates (smaller diameter than 5 μm) still scatter the light. In that case the polarized components are integrated in the whole field of view. Nevertheless, it is impossible to know the size distribution and to completely avoid multiple scattering between particles.

4.2.3.2. Intensity phase curve. To retrieve intensity phase curves that characterize samples, the signal-to-noise ratio needs to be

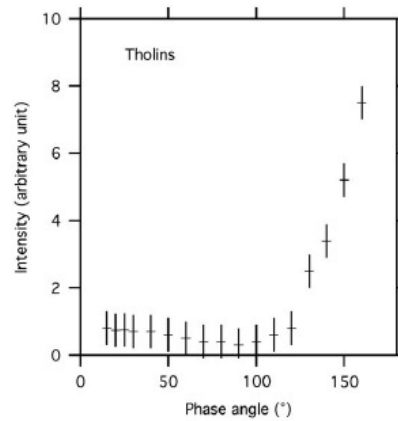


Fig. 9. Normalized intensity vs. phase angle (averaged over all sub-mm-sized tholins at 632.8 nm and at 543.5 nm).

increased. As the normalized intensity curves present a similar behavior in green and red light and for all the samples, an average value is calculated for each phase angle (Fig. 9). A significant increase of the intensity is noted in the forward direction (intensity at a phase angle of 160° more than 20 times higher than the intensity at 90°). The backscattering increase is very small.

4.2.3.3. Polarization phase curves. Polarization phase curves obtained for different gas compositions are presented in Fig. 10. They have the usual shape obtained for irregular particles with a shallow negative branch at small phase angles, an inversion angle and a bell-shaped positive branch (Section 4.2.2—a). The main parameters of the phase curves can be found in Table 2 for all the samples studied by light scattering.

The negative branch exists for all the studied samples even if not enough data are available to measure the minimum value of polarization (small quantity of samples for pulsed production). Its presence comes from internal interactions between the grains in the agglomerates. The phase angle at inversion increases for large size distributions when the samples are clearer.

For the 2% $\text{CH}_4/98\%$ N_2 sample (Fig. 10a), the minimum polarization P_{\min} is about -4% , at a phase angle a_{\min} close to 12° . The inversion angle a_0 is close to 25° . The maximum polarization at 632.8 nm ($P_{\max}(\text{red}) = 16\%$) is slightly smaller than at 543.5 nm ($P_{\max}(\text{green}) = 21\%$). The phase angle a_{\max} is close to 100° . The higher P_{\max} value in green light than in red light is probably the result of a higher absorption in green than in red and to a more important depolarization by interactions (multiple scattering) between grains in red light than in green light, for that dark ochre brown sample (Tables 1 and 2, reference). The three samples produced in the same conditions in two years interval have similar phase curves (no apparent ageing of the samples as noted in Section 3).

For the 10% $\text{CH}_4/90\%$ N_2 sample, the polarization phase curve is shown in Fig. 10b. The minimum polarization P_{\min} is about -6% at a phase angle close to 20° . The inversion angle is close to 50° . The maximum polarization is relatively low ($P_{\max} = 10\%$) at a phase angle close to 100° , with no evident wavelength effect for this clear sample. The smaller P_{\max} and more negative value of the minimum polarization, as compared to the reference sample, are probably due to an increase of interactions (multiple scattering)

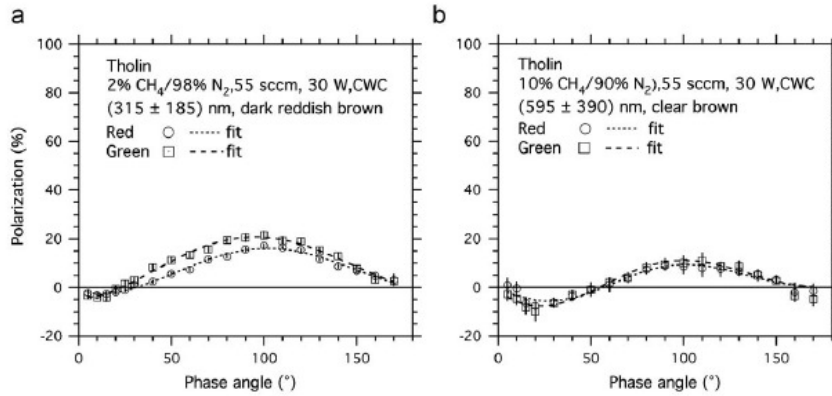


Fig. 10. Polarization phase curves. (a) 2% CH₄/98% N₂ sample. (b) 10% CH₄/90% N₂ sample.

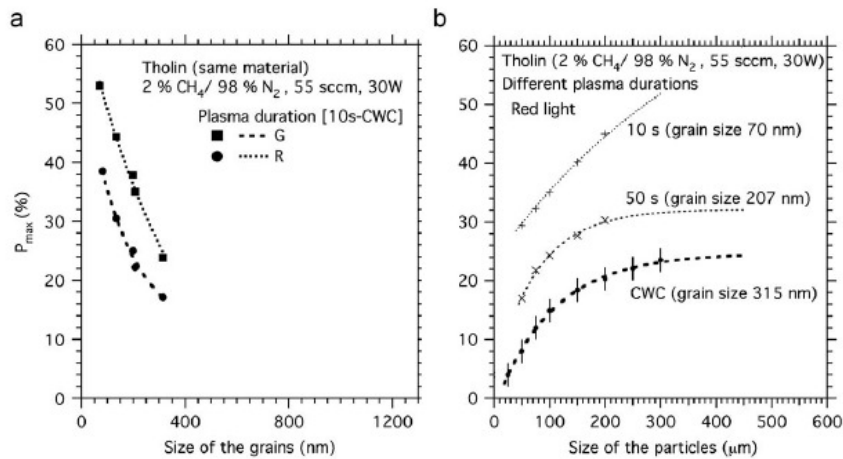


Fig. 11. (a) P_{\max} vs. size of the grains. G = 543.5 nm, R = 632.8 nm. (b) P_{\max} vs. size of the particles (agglomerates) for three different size distributions of the grains (measurements at 632.8 nm). Sizes of the grains are the maximum values of the Gaussian fits. Sizes of the agglomerates are measured on the polarization maps. Exponential fits allowing a tentative extrapolation for P_{\max} vs. larger agglomerates sizes.

between the grains in the agglomerates together with the increase of the size of the grains for P_{\max} .

4.2.3.4. P_{\max} as a function of sizes. The polarization at maximum P_{\max} is studied as a function of the average size of the grains (Figs. 11 and 12). For the same material, 2% CH₄/98% N₂ as the reference conditions but with decreasing average size of the grains obtained by shorter durations of the plasma (Fig. 11a), P_{\max} increases as expected (Section 4.2.2—b).

P_{\max} is also studied as a function of the particles size for the 2% CH₄/98% N₂ samples (Fig. 11b). It increases when the agglomerates size increases (Fig. 11b). This increase with the agglomerates size is observed for all grain sizes and was previously observed for other absorbing samples (Section 4.2.2—e). In a sample all sizes of agglomerates are present in the cloud and the influence of the agglomerates size in average is not predominant (Section 4.2.3.1).

The maximum in polarization P_{\max} is presented in Fig. 12 for all the samples as a function of grains diameter and compared to the values obtained by space observations by Pioneer 11, Voyager 2 and Huygens (this comparison is developed in Sections 5.2 and 5.3 of the discussion). P_{\max} increases when the grains size decreases independently of the tholin production conditions. The absorption for submicron-sized grains plays a minor role as compared to the size effect. Nevertheless, the positive branch at 543.5 nm is above those at 632.8 nm for all the samples.

As the size of the large agglomerates of absorbing material increases, more and more light is absorbed. The scattered light is mainly dominated by the scattering by grains in the outside regions of the agglomerates. P_{\max} increases up to a limit. For an average diameter of the grains of 315 nm, this limit is $25 \pm 1\%$ for particles larger than 400 nm at 632.8 nm. For an average grain diameter of 90 nm (sample 8, Tables 1 and 2), at 632.8 nm, the

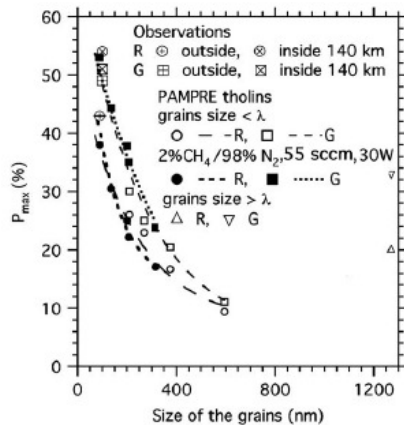


Fig. 12. P_{\max} vs. size of the grains for all tholins (of any composition) showing the main influence of the grains size. Sizes of the grains are the maximum value of the Gaussian fit. Results from spacecraft, tentatively extrapolated to the laboratory wavelengths ($R = 632.8$ nm and $G = 543.5$ nm), are also on the graph: 'outside' from Pioneer 11 and Voyager 2 results, 'inside' from DISR/Huygens results at 140 km altitude.

P_{\max} value of scattering may be tentatively estimated (by an extrapolation of the exponential fit) to be about $85 \pm 5\%$ with an agglomerate equivalent diameter larger than 2 mm.

For the dark reddish brown sample produced in a low gas flow (number 6, Tables 1 and 2) containing numerous grains larger than the wavelength (micron-sized grains), an increase of P_{\max} is observed as compared to P_{\max} found for agglomerates with constituent grains of about 0.5–0.6 μm . A significant wavelength dependence is also observed for this last sample ($P_{\max}(\text{green}) = 33\%$ and $P_{\max}(\text{red}) = 20\%$). The phase angles α_{\max} are in the 90–110° range, they are close to 90° for the smaller grain sizes and increases with the presence of micrometer-sized grains.

A measure of polarization for agglomerates, smaller than 5 μm , was attempted for the 2% $\text{CH}_4/98\%$ N_2 reference sample. In such conditions, it is impossible to measure the size of the agglomerates (limit of resolution of the cameras) and to completely avoid multiple scattering between the particles (mainly agglomerates). Nevertheless, it can be noticed that P_{\max} at 632.8 nm (about 13%) is above the P_{\max} value (about 10%) at 543.5 nm. It seems that for the small agglomerates, the absorption and the difference of interactions between the grains is not predominant, the positive spectral gradient being due to the smaller size parameter in red light than in green light as for grey materials (Section 4.2.2—b).

5. Discussion

5.1. Light-scattering measurements

5.1.1. Reflectance spectra and color

The bidirectional reflectance spectra obtained with the PAMPRE tholins can be compared to results obtained for tholins produced by Coll et al. (1999). These latter samples were produced in a 2% $\text{CH}_4/98\%$ N_2 gas mixture by an electric DC discharge at a constant temperature in the range 100–150 K. Such tholins were extracted from two different positions on the walls of the reactor and studied ex-situ (Bernard et al., 2006). The color inside these samples is heterogeneous showing grains with different chemical compositions. De Bergh et al. (2008) compare the reflectance

spectra of the four samples. The reflectance spectra, including the visible wavelength domain, obtained for the PAMPRE samples are above the other curves, showing a lower absorption. For all the studied tholins produced by different methods, the absorption decreases with increasing wavelength in the visible domain (Khare et al., 1984; Imanaka et al., 2004).

5.1.2. Intensity and polarization phase curves

To our knowledge, the only light-scattering laboratory experiment with polarization measurements on Titan's aerosols analogues was conducted with a microwave analogue experiment (Thomas-Osip et al., 2005). A radiative transfer model was used to compare the results to Voyager 2 and Pioneer 11 measurements. The authors suggested the presence of large aggregates with e.g. 1450 constituent grains and the presence of single spheres. The agglomerates in our experiment are large with hundreds of thousands of grains, a size distribution up to micrometer-sized grains. The polarization values and spectral gradient in polarization are similar in the two papers. The large thick agglomerates seems to play the role of the thick atmosphere used in the radiative transfer model.

5.2. Comparison with space observations

5.2.1. Comparison with Pioneer 11 and Voyager 2 results

Titan has been observed from outside the atmosphere by photopolarimeters aboard Pioneer 11 and Voyager 2. The scattered light was integrated over the whole disk. The phase angle range for Pioneer 11 observations was between 21.9° and 95.9° in two wavelengths blue at 440 nm and red at 640 nm (Tomasko and Smith, 1982). For Voyager 2 observations, the phase angle range was broader, between 3.5° and 154° in two other wavelengths ultra-violet at 264 nm and red at 750 nm (West et al., 1983).

On Fig. 12, the P_{\max} values corresponding to the sample with average 90 nm diameter constituent grains are similar to those of space observations (linearly extrapolated to the laboratory wavelengths). The P_{\max} laboratory values are $53 \pm 3\%$ at 543.5 nm and $38 \pm 2\%$ at 632.8 nm and the space values are 49% in green light and 41% in red light. Fig. 13 compares the whole phase curves for sample 8 (2% $\text{CH}_4/98\%$ N_2 , plasma duration 10 s) in Tables 1 and 2 to the phase curves obtained with Pioneer 11 and Voyager 2.

The general shapes are similar with perhaps a deeper negative branch in the laboratory experiment. P_{\max} increases when the wavelength decreases both, in the two space experiments and in our laboratory measurements. To interpret this effect it is necessary to consider the decreasing absorption of the tholins leading to a thicker atmosphere for smaller wavelengths. West and Smith (1991) suggested that Titan's aerosols are made of aggregated particles and Cabane et al. (1993) suggested a fractal structure. They used a radiative transfer model through the atmosphere to interpret the observations. In the present laboratory experiment (Section 4.2.3.4), the large agglomerates seem to simulate (qualitatively) the thick Titan's atmosphere. As shown by Richardson et al. (2004), the atmosphere is not completely opaque and the surface contrast is evaluated to 5% in orange light. However, in a first approximation, the light scattered by the surface has a negligible effect on the light scattered by the layers of aerosols in the atmosphere. This approximation is especially valid at 543.5 nm where the polarization is mainly dominated by the light scattered by the upper layers.

5.2.2. Comparison with DISR results

The linear-polarization measurements by DISR begun in an upward direction, at 140 km altitude, during the descent in the

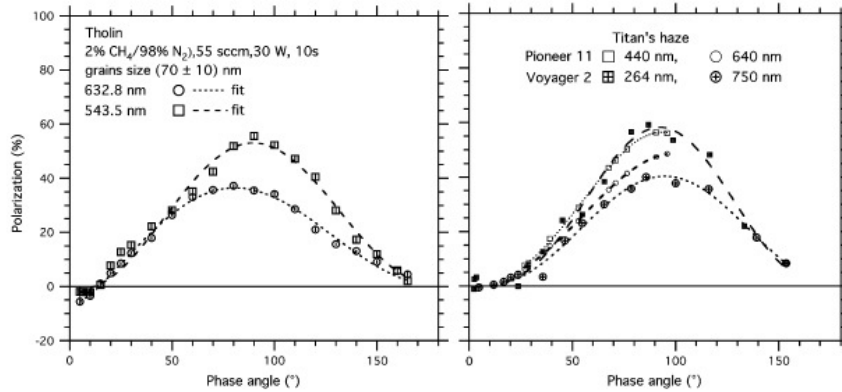


Fig. 13. Comparison between 2% CH₄/98% N₂ tholins (produced in 10s pulse duration) phase curves with phase curves obtained from Voyager 2 and Pioneer 11.

atmosphere (Tomasko et al., 2008). For each altitude, the maximum polarization was calculated taking into account all the constraints from DISR measurements. The two effective wavelengths are 934 nm (so-called red channel) and 491 nm (blue channel). At 140 km altitude, the optical depth of the atmosphere is about 0.2 at 934 nm and 2 at 491 nm.

The space P_{\max} values extrapolated to the laboratory wavelengths are 51% at 543.5 nm and 54% at 632.8 nm. The value at 543.5 nm is close to the laboratory value $53 \pm 3\%$, but the value at 632.8 nm is higher showing a positive spectral gradient for the DISR measurements and a negative spectral gradient for the laboratory measurements with large agglomerates. The polarization increases as a function of the agglomerates size as it can be found in numerical simulations of absorbing particles with size parameters between 5 and 30 (Zubko et al., 2009). Nevertheless, it is very difficult to numerically model very large agglomerates (size parameters between 100 and 1000) and laboratory measurements allow their study.

In the present experiment, agglomerates with a diameter of 60 nm with about 90–95% porosity, are made of more than 10^6 grains (the porosity is estimated from previous studies of such fluffy agglomerates). Internal interactions (multiple scattering) depolarize the scattered light. The more the agglomerates size increases, the more the light coming from the inner grains is absorbed. When the size is sufficiently large, the light is only scattered by the external grains and the polarization degree is maximal. The external layer is very sparse in the largest agglomerates. The polarization is then mainly dominated by single scattering by distinct individual ensembles of grains all around the large agglomerates. Considering the variation of P with size, for large (tens to hundred of micrometers) agglomerates, a maximum P_{\max} value has been tentatively deduced (end of Section 4.2.3.4). The single-scattering polarization for 2 mm diameter large agglomerates with 90 nm diameter constituent grains is estimated to be $85 \pm 5\%$ at 632.8 nm. A linear extrapolation of the single scattering to 632.8 nm from Tomasko et al. (2008) results, gives 87% for aggregates made of 3000 constituent grains with 100 nm diameter.

The spectral gradient of polarization for sub-micrometer-sized grains in micrometer-sized agglomerates of such grains is found positive in the experiment: P_{\max} decreases as the wavelength increases (end of Section 4.2.3.4). Similar results are found by numerical simulations for grey materials (Kimura et al., 2003;

Petrova et al., 2004). The positive spectral gradient is also found for DISR observations (Tomasko et al., 2008) for the absorbing aerosols in Titan's.

5.2.3. Summary

The P_{\max} values deduced from Pioneer 11, Voyager 2 and DISR observations are compared to the present laboratory experimental values in Fig. 12. The extrapolated value at 543.5 nm is about the same from outside (49%) and from inside, in the upward direction, at 140 km altitude (51%). This value is close to the laboratory measurements ($53 \pm 3\%$). For the extrapolated value at 632.8 nm, P_{\max} from outside (41%) is close to the laboratory measurements ($38 \pm 2\%$), but from inside at 140 km altitude in the upward direction, it is higher (54%). For micrometer-sized agglomerates, the spectral gradient in polarization is positive as in DISR observations.

The tholins produced by PAMPRE with an average diameter of the grains close to or smaller than 100 nm, thus may be expected to have optical properties close to those of Titan's aerosols in the upper atmosphere layers.

6. Conclusion

Tholins are produced with the PAMPRE experiment in a CCP discharge in a low-pressure nitrogen–methane mixture. The ochre brown grains, produced in the gas phase seem to be spheres made of aggregated small elements. These grains may form aggregates with some sintered grains at room temperature. The maximum of the Gaussian size distribution of the grains depends on the production conditions (mixture composition, gas flow, plasma duration). The grains size increases: (1) with the increase of CH₄/N₂ ratio introduced in the mixture, (2) with the gas flow decrease, (3) with the absorbed power increase and (4) with the plasma duration increase up to a size limit for each ensemble of the other conditions. Average diameters close to, or smaller than 100 nm are produced in pulsed plasma conditions with small duration.

In the present paper, we focus on the optical properties of the samples. Light-scattering measurements on tholins clouds show an important increase of intensity in the forward direction. To reproduce the properties deduced for Titan's aerosols from spacecraft observations, grains sizes close to, or smaller than 100 nm in diameter are needed. The absorption of light by the

tholins, controlled by their reflectivity, decreases when the wavelength increases (in the visible domain). PAMPRE tholins in large agglomerates reproduce the negative spectral gradient of polarization observed outside the atmosphere by the different spacecrafts. This behavior is due to a less absorption and a more important multiple scattering between the grains in the red wavelength domain. The thick atmosphere is, in a first approximation, simulated in the laboratory experiment by the large size of the agglomerates. PAMPRE tholins, in micrometer-sized agglomerates (smaller equivalent diameter than 5 μm), reproduce the positive spectral gradient found by DISR.

Acknowledgements

We are grateful to Stephan Borensztajn (UPMC Univ Paris 06, UPR 15) for the FEG SEM images. We thank M. Cabane, R. West and two anonymous reviewers for fruitful discussions and suggestions.

We acknowledge CNES and CNES/ICARE for the PROGRA² experiment and database, Université de Versailles Saint Quentin and the Programme National de Planetologie (PNP) and CNRS for the PAMPRE experiment.

References

- Alcouffe, G., Hadamcik, E., Renard, J.-B., Cernogora, G., Szopa, C., 2008. Size study of dust produced in a CCP RF discharge for the simulation of Titan's chemistry. In: Mendonça, J.T., Resendes, D.P., Shukla, P.K. (Eds.), *Multifacets of dusty plasmas: Fifth International Conference on the Physics of Dusty Plasmas*, Ponte Delgada, Azores, Portugal, AIP Conf. Proc. Vol. 1041, p. 171.
- Alcouffe, G., Cavarroc, M., Cernogora, G., Ouni, F., Jolly, A., Boufendi, L., Szopa, C., 2009. Capacitively coupled plasma used to simulate Titan's atmospheric chemistry, *Plasmas Sources Sci. Technol.*, submitted.
- Bar-Nun, A., Podolak, M., 1979. The photochemistry of hydrocarbons in Titan's atmosphere. *Icarus* 38, 115–122.
- Bar-Nun, A., Dimitrov, V., Tomasko, M., 2008. Titan's aerosols: comparison between our model and DISR findings. *Planet. Space Sci.* 56, 708–714.
- Bernard, J.-M., Quirico, E., Brisaud, O., Montagnac, G., Reynard, B., McMillan, P., Coll, P., Nguyen, M.-J., Raulin, F., Schmitt, B., 2006. Reflectance spectra and chemical structure of Titan's tholins: application to the analysis of Cassini–Huygens observations. *Icarus* 185, 301–307.
- Bouchoule, A., 1999. *Dusty Plasmas: Physics, Chemistry and Technological Impacts in Plasma Processing*. Wiley, New York.
- Cabane, M., Rannou, P., Chassefière, E., Israel, G., 1993. Fractal aggregates in Titan atmosphere. *Planet. Space Sci.* 41, 257–267.
- Coll, P., Coscia, D., Slith, D., Gazeau, M.C., Ramirez, S.I., Cernogora, G., Israel, G., Raulin, F., 1999. Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere aerosols and gas phase. *Planet. Space Sci.* 47, 1331–1340.
- De Bergh, C., Schmitt, B., Moroz, L., Quirico, D.P., Cruikshank, P., 2008. Laboratory data on ices, carbonaceous materials and minerals relevant to transneptunian objects and centaurs. In: Barucci, A., Boehnhardt, H., Cruikshank, D.P., Morbidelli, A. (Eds.), *The Solar System Beyond Neptune*. University of Arizona Press, Tucson, pp. 483–506.
- Hadamcik, E., Renard, J.-B., Worms, J.C., Levasseur-Regourd, A.C., Masson, M., 2002a. Polarization of light scattered by fluffy particles (PROGRA² experiment). *Icarus* 155, 497–508.
- Hadamcik, E., Renard, J.-B., Levasseur-Regourd, A.C., Worms, J.C., 2002b. Polarimetric study of levitating dust aggregates with the PROGRA² experiment. *Planet. Space Sci.* 50, 895–901.
- Hadamcik, E., Renard, J.-B., Levasseur-Regourd, A.C., Lasue, J., 2006. Light scattering by fluffy particles with the PROGRA² experiment: mixtures of materials. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 100, 143–156.
- Hadamcik, E., Renard, J.-B., Rietmeijer, E.J.M., Levasseur-Regourd, A.C., Hill, H.G.M., Karner, J.M., Nuth, J.A., 2007. Light scattering by fluffy Mg–Fe–SiO and C mixtures as cometary analogs (PROGRA² experiment). *Icarus* 190, 660–671.
- Hadamcik, E., Renard, J.-B., Levasseur-Regourd, A.C., Worms, J.C., 2009a. Laboratory measurements of the light scattered by clouds of solid particles by an imaging technique. In: Kolhanovsky, A.A. (Ed.), *Light Scattering Reviews*, Vol. 4. Springer-Praxis, Berlin, pp. 31–70.
- Hadamcik, E., Renard, J.-B., Levasseur-Regourd, A.C., Lasue, J., Alcouffe, G., Francis, M., 2009b. Light scattering by agglomerates: interconnecting size and absorption effects (PROGRA² experiment). *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 110, 1755–1770.
- Imanaka, H., Khare, B.N., Elsila, J.E., Bakes, E.L.O., McKay, C.P., Cruikshank, D.P., Sugita, S., Matsui, T., Zare, R.N., 2004. Laboratory experiments of Titan tholin formed in cold plasma at various pressures: implications for nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze. *Icarus* 168, 344–366.
- Israel, G., Szopa, C., Raulin, F., Cabane, M., Niemann, H.B., Atreya, S.K., Bauer, S.J., Brun, J.-F., Chassefière, E., Coll, P., Condé, E., Coscia, D., Haudecorne, A., Millian, P., Nguyen, M.-J., Owen, T., Riedler, W., Samuelson, R.E., Siguier, J.-M., Steller, M., Sternberg, R., Vidal-Madjar, C., 2005. Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from in situ pyrolysis and analysis. *Nature* 438 (7069), 706–709.
- Khare, B.N., Sagan, K., Arakawa, E.T., Suits, F., Callcott, T.A., Williams, M.W., 1984. Optical constants of organic tholins produced in a simulated Titanian atmosphere: from soft X-ray to microwave frequencies. *Icarus* 60, 127–137.
- Kimura, H., 2001. Light-scattering properties of fractal aggregates: numerical calculations by a superposition technique and the discrete-dipole approximation. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 70, 581–594.
- Kimura, H., Kolokolova, L., Mann, I., 2003. Constrains from numerical studies on light scattering by aggregate particles. *Astron. Astrophys.* 407, L5–L8.
- Lasue, J., Levasseur-Regourd, A.C., Hadamcik, E., Alcouffe, G., 2008. Cometary dust properties retrieved from polarization observations. Application to C/1995 O1 Hale-Bopp and 1P/Halley. *Icarus* 199, 129–144.
- Levasseur-Regourd, A.C., Hadamcik, E., 2003. Light scattering by irregular dust particles in the solar system: observations and interpretation by laboratory measurements. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 79–80, 903–910.
- Levasseur-Regourd, A.C., 2004. Polarimetry of dust in the solar system: remote observations, in-situ measurements and experimental simulations. In: Videen, G., Yatskiv, Y., Michenko, M. (Eds.), *Photopolarimetry in Remote Sensing: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute*. Kluwer, Yalta, Ukraine, pp. 393–410.
- Merlino, R.L., Goree, J.A., 2004. Dusty plasmas in the laboratory, industry, and space. *Phys. Today* 57, 32–39.
- Niemann, H.B., Atreya, S.K., Bauer, S.J., Carignan, G.R., Demick, J.E., Frost, R.L., Gautier, D., Haberman, J.A., Harpold, D.N., Hunten, D.M., Israel, G., Lunine, J.L., Kasprzak, W.T., Owen, T.C., Paulkovich, M., Raulin, F., Raen, E., Way, S.H., 2005. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. *Nature* 438, 779.
- Petrova, E.V., Tishkovets, V.P., Jockers, K., 2004. Polarization of light scattered by solar system bodies and the aggregate model of dust particles. *Sol. Syst. Res.* 38, 309–324.
- Pintasilgo, C.D., Loureiro, J., Cernogora, G., Touzeau, M., 1999. Experimental and theoretical investigation on methane decomposition and active nitrogen in a $\text{N}_2\text{-CH}_4$ glow discharge at low pressure. *Plasma Sources Sci. Technol.* 8, 463–478.
- Ramirez, S.I., Coll, P., da Silva, A., Navarro-Gonzalez, R., Lafait, J., Raulin, F., 2002. Complex refractive index of Titan's Aerosol analogues in the 200–900 nm domain. *Icarus* 156, 515–529.
- Renard, J.-B., Worms, J.C., Lemaire, T., Hadamcik, E., Huret, N., 2002. Light scattering by dust particles in microgravity: polarization and intensity imaging with the new version of the PROGRA² instrument. *Appl. Opt.* 41, 609–618.
- Richardson, J., Lorenz, R.D., McEwen, A., 2004. Titan's surface and rotation: new results from Voyager 1 images. *Icarus* 170, 113–124.
- Salinas, S.V., Grieger, B., Markiewicz, W.J., Keller, H.U., 2003. Spherical model for computing polarized radiation in Titan's atmosphere. *Planet. Space Sci.* 51, 977–989.
- Szopa, C., Cernogora, G., Boufendi, L., Correia, J.J., Coll, P., 2006. PAMPRE: a dusty plasma experiment for Titan's tholins production and study. *Planet. Space Sci.* 54, 394–404.
- Thomas-Osip, J.E., Gustafson, B.A.S., Kolokolova, L., Xu, Y.-L., 2005. An investigation of Titan's aerosols using microwave analog measurements and radiative transfer modeling. *Icarus* 179, 511–522.
- Tomasko, M.G., Smith, P.H., 1982. Photometry and polarimetry of Titan: pioneer 11 observations and their implications for aerosol properties. *Icarus* 51, 65–95.
- Tomasko, M.G., Archinal, B., Becker, T., Bézard, B., Bushroo, M., Combes, M., Cook, D., Coustenis, A., de Bergh, C., Dafeo, L.E., Douté, S., Eibl, A., Engel, S., Gliem, F., Grieger, B., Holso, K., Howington-Kraus, E., Karkovschka, E., Keller, H.U., Kirk, R., Kramm, R., Küppers, M., Lanagan, P., Lellouch, E., Lemmon, M., Lunine, J., Moores, J., Prout, G.M., Rizk, B., Rosiek, M., Rueffer, P., Schröder, S.E., Schmitt, B., See, C., Smith, P., Soderblom, L., Thomas, N., West, R., 2005. Rain, winds and haze during the Huygens probe's descent to Titan's surface. *Nature* 438, 765–778.
- Tomasko, M.G., Doose, L., Engel, S., Dafeo, L.E., West, R., Lemmon, M., Karkovschka, E., See, C., 2008. A model of Titan's aerosols based on measurements made inside the atmosphere. *Planet. Space Sci.* 56, 669–707.
- West, R.A., Lane, A.L., Hart, H., Simmons, K.E., Hord, C.W., Coffeen, D.L., Esposito, L.W., Sato, M., Pomphrey, R.B., 1983. Voyager 2 photopolarimeter observations of Titan. *J. Geophys. Res.* 88, A118699–A118708.
- West, R.A., Smith, P.H., 1991. Evidence for aggregate particles in the atmospheres of Titan and Jupiter. *Icarus* 90, 330–333.
- Zubko, E., Kimura, H., Shkuratov, Y., Muinonen, K., Yamamoto, T., Okamoto, H., Videen, G., 2009. Effect of absorption on light scattering by agglomerated debris particles. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 110, 1741–1749.

Capacitively coupled plasma used to simulate Titan's atmospheric chemistry

G Alcouffe¹, M Cavarroc², G Cernogora¹, F Ouni¹, A Jolly³, L Boufendi⁴ and C Szopa⁵

¹ Université de Versailles St Quentin, LATMOS BP3 - 91371 Verrières-le-Buisson Cedex France

² MID Dreux Innovation, 4 rue Albert Caquot, 28500 Vernouillet, France

³ LISA, Université Paris 12, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cédex, France

⁴ GREMI Université d'Orléans BP6744 - 45067 Orléans Cedex2 France

⁵ UPMC, Univ Paris 06, LATMOS BP3-91371 Verrières-le-Buisson Cedex France

E-mail: gregoire.alcouffe@latmos.ipsl.fr

Received 15 May 2009, in final form 18 May 2009

Published 10 November 2009

Online at stacks.iop.org/PSST/19/015008

Abstract

A complex chemistry in Titan's atmosphere leads to the formation of organic solid aerosols. We use a radio-frequency (RF) capacitively coupled plasma discharge produced in different N₂-CH₄ mixtures (from 0% to 10% of CH₄) to simulate this chemistry. The work presented here was devoted to the study of the plasma discharge. In our experiment, the electron density is measured by the resonant cavity method and is about 10¹⁵ m⁻³ in pure N₂ plasma at 30 W excitation RF power. It decreases by a factor of 2 as soon as CH₄ is present in the discharge, even for a proportion as small as 2% of CH₄. An optical emission spectroscopy diagnostic is installed on the experiment to study the evolution of the N₂ bands and to perform actinometry measurements using Ar lines. This diagnostic allowed us to measure variations in the electron temperature and to show that a decrease in the density of the electrons can be compensated by an increase in their energy. We have also used an experimental setup where the plasma is tuned in a pulsed mode, in order to study the formation of dust particles. We observed variations in the self-bias voltage, the RF injected power and the intensities of the nitrogen bands, which indicated that dust particles were formed. The characteristic dust formation time varied, depending on the experimental conditions, from 4 to 110 s. It was faster for higher pressures and for smaller proportions of CH₄ in the gas mixture.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

Among the solar system bodies of interest, Titan, the biggest satellite of Saturn, presents a structure similar to Earth, i.e. a solid surface and a dense atmosphere composed of N₂ and CH₄. In this atmosphere, solid aerosols are produced in large amounts, covering Titan with an orange veil. The descent of the European Huygens probe into Titan's atmosphere in 2005 enabled the collection of more data on these aerosols than ever. Among these data, very interesting ones were produced by the descent imager/spectral radiometer (DISR) and aerosol collector and pyrolyser (ACP) experiments. By comparing scattered light measurements by DISR with numerical simulations of the optical depth of the atmosphere,

it has been shown that aerosols are aggregates of grains about 0.1 μm in diameter (Tomasko *et al* 2005). ACP experiment, designed to analyse *in situ* the chemical composition of the aerosols, showed that the main pyrolysis products were HCN and NH₃. These components are fingerprints, indicating that tholins include a solid organic refractory core, made of carbon and nitrogen (Israel *et al* 2005).

To understand the formation of these solid particles, many laboratory experiments have been devoted to the production of analogues of Titan's aerosols, named tholins. The most efficient processes for tholins production are plasma discharges: spark discharges (De Vanssay *et al* 1995), dielectric barrier discharges (Majumdar *et al* 2005), corona discharges (Gonzalez *et al* 2001, Ramirez *et al* 2005), radio frequency

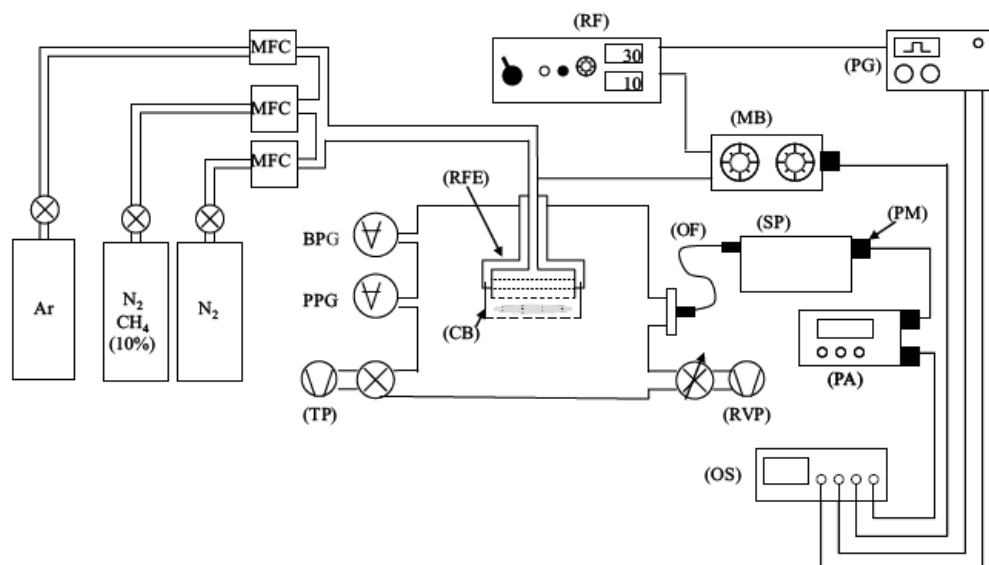


Figure 1. Experimental setup of the PAMPRE experiment. MFC—mass flow controllers; BPG—capacitance pressure gauge; CPG—penning pressure gauge; TP—turbomolecular pump; RFE—RF electrode; CB—confining box; RF—RF generator; PG—pulse generator; MB—match box; OS—oscilloscope; OF—optical fiber; SP—UV-VIS-NIR Monochromator; PM—photomultiplier; PA—picoammeter; RVP—rotary vane pump.

inductively coupled plasma (ICP) discharges (Imanaka *et al* 2004) or direct current (DC) discharges (Coll *et al* 1999, Bernard *et al* 2003). In all these devices, though tholins are produced as a thin layer deposited on solid surfaces, which may have an influence on their formation chemistry.

In the work presented here, we used a capacitively coupled plasma (CCP) discharge in order to avoid any surface interactions during the tholins production. This kind of plasma is well known to produce dust particles in suspension in the gas phase. While they grow, the particles produced are charged and experience a set of forces which keep them in levitation: electrostatic force, thermophoresis force, their weight, the neutral drag force and the ion drag force (Spears *et al* 1986, 1988, Watanabe 1988, Selwyn *et al* 1989, Bouchoule and Boufendi 1993, Bouchoule 1999). The combination of these forces defines their equilibrium and trapping in the gas phase of the plasma. The particles are kept in levitation between the electrodes until their weight and the resulting gravitational force are too strong and they are expelled from the discharge. Many studies have been and are still being done to understand their formation and growth mechanisms. These studies have shown that dust particles are formed by aggregation of nanocrystalline structures 2–3 nm in diameter (Boufendi *et al* 1994, Cavarroc 2006).

Dusty plasmas are also used to reproduce astrophysical dusty environments, such as cometary tails, planetary environments or interplanetary dust clouds (Draine 1987). For example, studies have been performed in hydrocarbon-based (C_2H_2) plasmas (Kovacevic *et al* 2003, Hong *et al* 2003) to study interstellar dust.

The goal of the work presented here was to study the properties of a CCP RF discharge produced from a N_2 - CH_4 mixture and simulating Titan's atmosphere. The experiment is

named PAMPRE, a French acronym for Production d'Aérosols en Microgravité par Plasma Réactif (Szopa *et al* 2006).

2. Experimental setup

The experimental setup is presented in figure 1. The reaction chamber is a stainless-steel cylinder 30 cm in diameter and 40 cm in height. The plasma is created and confined in a metallic box 13.7 cm in diameter and with a 4–5 cm inter-electrode gap. The bottom of the box is a grid to allow sweeping the dust out. On the side of the box, two 1 cm-wide apertures, covered with a thin grid (0.2 mm thick), allow studying the plasma using optical emission spectroscopy. This configuration, already used in the GREMI laboratory (Boufendi *et al* 1994), is in agreement with the 'GEC RF Reference cell' (Hargis *et al* 1994). In addition to the optical emission spectroscopy (OES) diagnostic, measurements from a resonant microwave cavity, an electrostatic probe and the self-bias voltage (V_{dc}) are used to study the plasma.

2.1. Plasma production

The plasma in PAMPRE is produced by an RF discharge. The RF power is provided by a 13.56 MHz generator (SAIREM GRP01KE) through a match box. The total power can be raised up to 100 W. Incident and reflected powers are measured to determine the RF power coupled to the plasma. The discharge can be operated in a continuous regime or a pulsed mode. The pulsed mode is triggered by a pulse generator at 2 mHz, with a 90 : 10 duty cycle (TTi TG 550). The plasma is then turned on during 350–450 s and switched off during 50 s. Such periods allow both a sufficiently long visualization of

the tholins formation (see below) and a complete gas renewal in the chamber, between two pulses. In the pulsed mode, the measurements of OES, V_{dc} and RF power presented in this paper were acquired on a 4-channel numerical oscilloscope (Tektronix TDS2004B).

The plasma is produced from a N_2 - CH_4 gas mixture. The gas mixing ratio can be varied from 0% to 10% of CH_4 in high-purity nitrogen (>99.999%) using a bottle of premixed N_2 - CH_4 gas mixture (10% CH_4 , purity > 99.999%) and a bottle of high-purity nitrogen (purity > 99.999%). The amounts of gas injected from each bottle are controlled by two gas mass flow controllers (MKS 100 sccm full scale). Thanks to a third mass flow controller (MKS 10 sccm full scale), a small amount of argon (a few per cents) can be added to the gas mixture to use as an actinometer. The gas mixture is injected through a shower-type biased electrode, 12.6 cm in diameter, to provide a laminar gas flow into the plasma box. It is pumped using a rotary vane vacuum pump whose pumping speed is controlled by a throttle valve. The pressure is measured by a capacitance gauge (MKS baratron). Typically, a total flow rate of 55 sccm is used, giving a pressure, P , of 0.9 mbar. A lower pressure ($P < 0.9$ mbar) can be obtained by reducing the total gas flow rate using the mass flow controller; and a higher pressure ($P > 0.9$ mbar) can be obtained by reducing the pumping speed using the throttle valve. Before each experiment, the chamber is pumped with a turbomolecular pump. In our experimental conditions, the RF discharge can operate at a total pressure ranging from 0.2 to 10 mbar.

2.2. Optical emission spectroscopy

The light emitted by the plasma is collected through a silica window by a silica optical fibre and transmitted to a UV-VIS-NIR, 60 cm focal length, high resolution monochromator (Jobin Yvon) connected to a photomultiplier (Hamamatsu R928). The output current of the photomultiplier is measured with a picoammeter (Keithley 6485), and recorded on a PC. The use of this device constitutes a great improvement to the previous setup (Szopa *et al* 2006) and allows the observation of the N_2 bands rotational structures.

In the study presented here, spectra were recorded in the UV range (371 to 394 nm) to measure $N_2(C)$, N_2^+ and CN bands, in the steady-state conditions. The Ar line at 811.5 nm was recorded in the near IR through a coloured glass filter rejecting second order lines.

2.3. Electron and ion densities measurements

Since the dimensions of the confining box are of the order of a few centimetres, it can be used as a microwave resonant cavity. The electron density can then be inferred from the cavity's resonance mode frequency shift (Slater 1946, Papoular 1991, Donovan *et al* 1993, Dressel *et al* 1993, Klein *et al* 1993), using the following equation:

$$n_e = A8\pi^2 f^2 \frac{\Delta f}{f_0} \frac{m_e \epsilon_0}{e^2}, \quad (1)$$

where n_e is the electron density, f_0 is the resonance mode frequency of the empty cavity, f is the resonance mode

frequency of the plasma filled cavity, $\Delta f = f - f_0$, e and m_e are the electron charge and mass, respectively, and A is a geometrical factor which depends on the electric field and the electron density spatial distributions. The factor A was calculated by Haverlag *et al* (1991), on a similar RF discharge (GEC reference cell configuration) to be between 1 and 1.8. In our case, we assume $A = 1$, such that equation (1) gives a mean value of n_e .

To excite and detect the resonance modes of the cavity, two loop antennas electrically isolated from the discharge box are symmetrically placed in the plasma box, on the bottom grid, 3 cm away from its axis. One is the emitter, connected to a microwave signal generator (Rhode and Schwarz), the other one is the receiver, connected to a Schottky diode, itself connected to a numerical oscilloscope. The resolution of the resulting frequency measurements is 1 MHz. Three resonance modes have been detected in the cavity without plasma: TM_{010} , TM_{110} and TM_{210} . As the TM_{210} mode (3579 MHz) is the most intense mode, it is the one we use to measure the resonance frequency shift and infer the plasma electron density.

In addition, the plasma ion density is measured using a plane stainless-steel Langmuir probe, 5 mm in diameter. This probe is placed 3 cm away from the axis, the bottom of the cage, and is electrically isolated from it. It is biased using a dc generator. The potential V is measured with a high impedance voltmeter (1 G Ω). As the probe is not compensated for RF conditions, only the ion part of its characteristic $I(V)$ is recorded. The ion density is deduced from the ion saturation current I_{is} which is expressed as

$$I_i = 0.6n_i q_i S \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}, \quad (2)$$

where n_i is the ion density, q_i is the ion charge, k_B is Boltzmann's constant, T_e is the electron temperature, m_i is the ion mass and S is the surface of the probe (Allen *et al* 1995). As T_e cannot be deduced from the electron part of the Langmuir probe's characteristic, we assume $T_e \approx 2$ eV in our ion density calculation.

2.4. Self-bias voltage V_{dc}

A self-bias voltage (Bogaerts *et al* 2002) appears at the driven electrode of a radio frequency CCP discharge if both electrodes differ in size, and when a blocking capacitor (here inside the match box) is inserted between the RF generator and the electrode (or when the electrode is non-conductive). The self-bias (V_{dc}) variation is related to the electron density and the electron temperature. It has already been shown that the appearance of dust in the discharge induces perturbations of V_{dc} (Praburam and Goree 1996, Samsonov and Goree 1999). These perturbations are explained by the fact that, during their growth, the solid particles attach some of the electrons present in the plasma. It results in a decrease in electron density, and a variation of V_{dc} . V_{dc} then stabilizes to a constant value (Mikikian and Boufendi 2004, Cavarroc 2006).

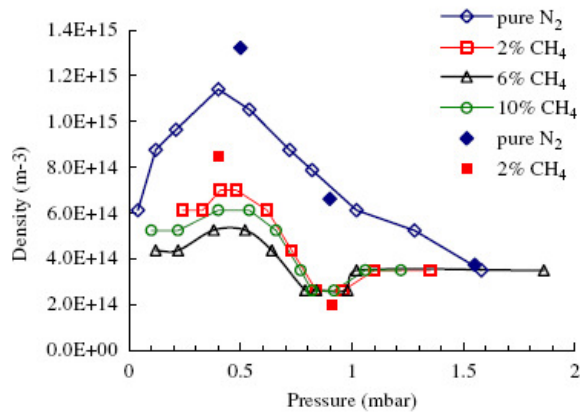


Figure 2. Electron and ion densities as a function of pressure in pure N_2 and in N_2 - CH_4 plasmas. The hollow symbols represent the electron density measurements obtained from the cavity's resonance mode. The full symbols represent the ion density measurements obtained with the Langmuir probe.

3. Results and discussion (plasma in steady-state conditions)

3.1. Electron and ion densities

In the study presented here, we have measured the electron and ion densities in plasmas produced with 30 W injected RF power, for different pressure conditions and gas mixtures, as shown in figure 2.

We can see that, in a pure N_2 plasma, the electron density increases with pressure from 0.1 to 0.4 mbar, reaches a maximum at 0.4 mbar ($n_e = 1.2 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$) and then decreases. In N_2 - CH_4 plasmas, the electron density variations with pressure, for different proportions of CH_4 in the mixture (2%, 6% and 10%), are similar to the ones in pure N_2 . However, the electron density maximum, around 0.4 mbar, is strongly reduced compared with that for pure N_2 , even for a proportion of CH_4 as low as 2% ($n_e = 7 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$). In addition, in N_2 - CH_4 plasmas, the electron density reaches a minimum at a pressure of 0.8–0.9 mbar and seems to remain constant and independent of the amount of CH_4 in the gas mixture for pressures above 1 mbar. The uncertainty on the electron density minimum is high because the measured Δf is close to 1 MHz, which is the frequency resolution of the measurement. For a similar reason, measurements at $P > 1$ mbar only show a tendency.

In a pure N_2 plasma, the ion density, n_i , deduced from the Langmuir probe measurements at 0.5, 0.9 and 1.55 mbar is close to the electron density, n_e . This is coherent with the electrical quasi-neutrality property of the plasma. In N_2 - CH_4 plasmas, a solid insulating film is deposited on the probe surface such that the probe has to be cleaned after each measurement. Consequently, only a few probe characteristics have been recorded. Figure 2 shows the ion density measurements obtained in a plasma with 2% of CH_4 in the gas mixture, for two different pressures: 0.4 and 0.9 mbar. Here again, the Langmuir probe gives a value of positive ion density almost equal to the electron density.

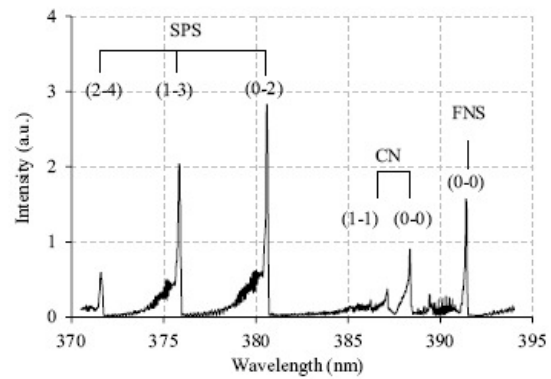


Figure 3. UV spectrum of a N_2 - CH_4 plasma in the 370–395 nm range (2% CH_4 , 1 mbar).

Then, no difference between ion and electron density can be detected with the used Langmuir probe setup. Then, up to now, the density of negative ions cannot be measured. However, the observed decay in n_e between pure N_2 and N_2 - CH_4 mixture is confirmed, and is interpreted as electron attachment on dust particles.

3.2. OES measurements

In the UV spectra we recorded in N_2 - CH_4 plasmas, several of the bands observed have been identified. Figure 3 shows the UV spectrum of a plasma produced in a N_2 - CH_4 gas mixture with 2% CH_4 . The bands at 370 nm, 375.5 nm and 380.5 nm correspond, respectively, to the (2–4), (1–3) and (0–2) transitions of the N_2 second positive system (SPS), emitted from the $N_2(C)$ level; the band at 391.4 nm corresponds to the (0–0) transition of the N_2 first negative system (FNS), emitted from the $N_2^+(B)$ level and the bands at 387.3 nm and 388.3 nm correspond, respectively, to the (1–1) and (0–0) transitions of the CN violet system, emitted from the CN(B) level. For the latter, a little contribution from the (1–1) transition, emitted from N_2^+ at 388.4 nm, is possible (Pearse and Gaydon 1976).

3.2.1. Neutral gas temperature. The rotational structure of the SPS N_2 bands is relatively well resolved. By fitting the experimental spectra with spectra calculated by models that take into account the rotational temperature and the instrumental apparatus function, it is then possible to deduce the N_2 rotational temperature, which is equal to the neutral gas temperature T_{NG} in our experimental conditions. In our study, in order to get the best signal to noise ratio and infer a more precise N_2 rotational temperature, we fitted the experimental spectra of the most intense SPS band (i.e. the (0–0) transition at 337.1 nm). Figure 4 presents an example of fit. For that experimental spectrum, a gas temperature of 405 K was deduced.

To check the accuracy and the validity of this method, we have studied the rotational temperature variations with injected RF power. The results are presented in figure 5. As expected, the temperature increases with RF power. Below 30 W

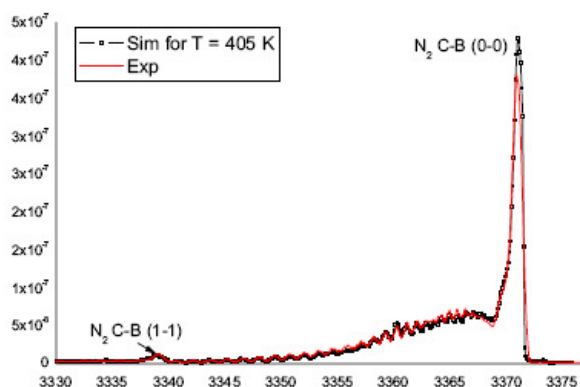


Figure 4. Measured (full curve) and calculated (curve and empty squares) rotational spectrum of the (0–0) SPS band of N_2 .

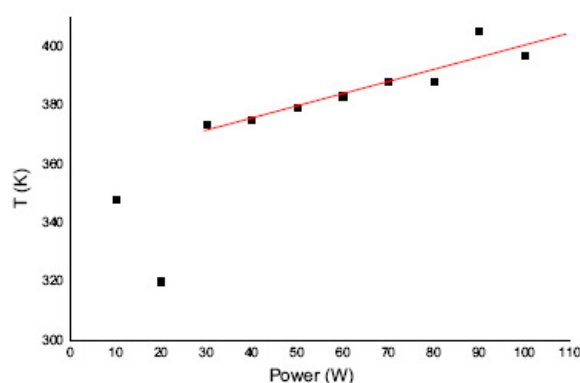


Figure 5. Variations of T_{NG} with RF power for a pressure of 0.9 mbar and a gas mixture with 2% of CH_4

RF power, the rotational line intensities are weak, inducing great uncertainties on the comparison between calculated and recorded spectra. A linear variation of temperature with RF power from 30 to 100 W is observed. The gas heating is weak, even for a power of 100 W. This is explained by the fact that, in our configuration, the plasma volume is $7.4 \times 10^2 \text{ cm}^3$, which leads to a maximum injected power of 0.14 W cm^{-2} . Moreover, since the plasma diameter is high, the current density is low, which limits the gas heating as well.

For a given injected RF power, we have observed that the gas temperature increases when the pressure increases, in agreement with the increase in the electron–neutral collision frequency.

We have also studied the evolution of the neutral gas temperature as a function of the proportion of CH_4 in the gas mixture for a given pressure, as shown in figure 6. In our working conditions, the gas temperature decreases when the amount of CH_4 increases. This effect is not well understood. As mentioned before, when CH_4 is injected in the plasma, the electron density, n_e , is strongly reduced compared with the electron density in a pure nitrogen plasma. However, in a N_2 – CH_4 plasma, the variations of n_e with the amount of CH_4 injected are small. In our study, in the conditions where the neutral gas temperature was measured, the electron density

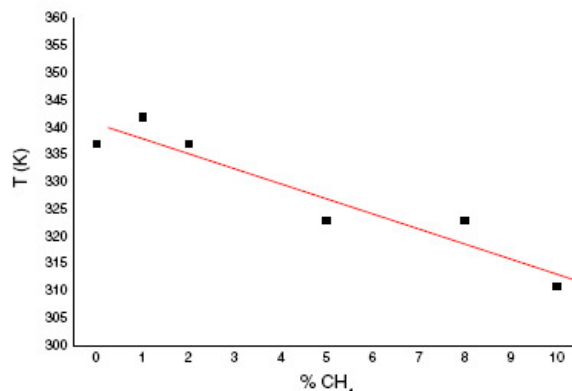


Figure 6. Variations of T_{NG} with the amount of CH_4 in the gas mixture, for a total pressure of 0.9 mbar and an RF power of 30 W.

was below the sensitivity of the electron density measurements such that we could not follow its evolution. The observed decrease in the gas temperature could then be due to the decay in electron density. This hypothesis must be validated with plasma modelling.

Note that in figures 5 and 6, the inferred temperatures vary only a little for similar conditions. Thus, in a N_2 – CH_4 plasma with 2% CH_4 at 0.9 mbar, when changing the RF power, we obtained a temperature of about 370 K for an absorbed RF power of 30 W as shown in figure 5; whereas when changing the amount of CH_4 in the N_2 – CH_4 gas mixture of a plasma produced at 0.9 mbar and with a 30 W RF power, we obtained a temperature of about 340 K, as shown in figure 6. This kind of variation, of about 10%, is representative of the reproducibility of our results.

3.2.2. Band and line intensities. The intensities of the N_2 , N_2^+ and CN bands presented in figure 3 were measured as a function of pressure and N_2 – CH_4 mixing ratio. In addition, we used the Ar lines, whose intensities were measured in the near IR range, as an actinometer. In actinometry techniques, the 750 nm Ar line is often used (see for instance Lee *et al* (1983), Jenq *et al* (1994) and Macko *et al* (2004)). However, in nitrogen discharges, some overlapping can occur with the (4–2) band of the nitrogen first positive system (FPS) at 750.4 nm (Pearse and Gaydon 1976). In our study, in order to avoid this FPS band overlapping, we chose to use the 811.5 nm Ar line for our actinometry measurements. This line is very intense, with a $3.31 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ transition probability emitted from an excited state at 13.07 eV from the Ar ground state (NIST). This excited level is then populated by electrons coming from the tail of the electron energy distribution function, i.e. in the same energy range as the $N_2(C)$ excited level ($\approx 11 \text{ eV}$) such that it can be used for actinometry measurements with N_2 . In addition, this strong Ar line at 811.5 nm is measurable even if the coloured filter used for the measurements induces some absorption, and even if the quantum efficiency of the photomultiplier and the spectrometer grating are not optimum in the near IR range.

Figures 7(a) to (d) show the evolution of the N_2 , N_2^+ and CN bands as well as the 811.5 nm Ar line as a function of

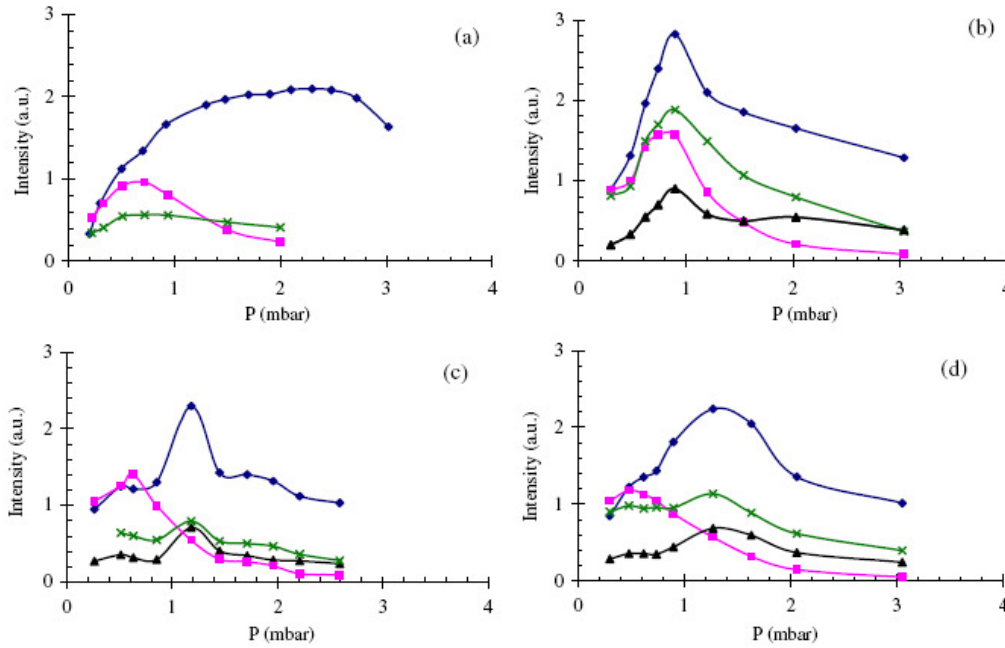


Figure 7. Intensities of the N_2 , N_2^+ and CN bands and of the Ar line as a function of pressure for different proportions of CH_4 in the gas mixture: 0% (a), 2% (b), 6% (c) and 10% (d). Diamonds represent $I_{N_2(C)}$ (SPS), squares $I_{N_2^+}$ (FNS), triangles I_{CN} (CN band) and crosses I_{Ar} (Ar line).

pressure in different N_2 - CH_4 gas mixtures (0%, 2%, 6% and 10% of CH_4). Since the three bands of the SPS of $N_2(C)$ present the same variations with pressure, only the most intense band, corresponding to the (0-2) transition at 380.5 nm, is presented here.

In a pure N_2 plasma (figure 7(a)), we observed that the N_2 (SPS) band intensity is maximal around 2.5 mbar, whereas the N_2^+ (FNS) band and the Ar line are maximal at 0.7 mbar. In N_2 - CH_4 plasmas with 6% and 10% of CH_4 , the intensities of the N_2 (SPS) and CN bands and of the Ar line are maximal between 1.2 and 1.5 mbar, while the N_2^+ (FNS) band is maximal at 0.5 mbar, such as the electron density. For a N_2 - CH_4 plasma with 2% of CH_4 , all the band intensities (including FNS) as well as the Ar line intensity are maximal at 1 mbar.

In the plasma, the Ar excited levels are populated by electron collisions,



and depopulated by radiative transition only. Each Ar line intensity can then be expressed, using a coronal model, as

$$I(Ar) = C \frac{n_e [Ar] k_e^{Ar^*}(T_e)}{A_{ij}}, \quad (4)$$

where $k_e^{Ar^*}(T_e)$ is the electron excitation coefficient of the Ar excited level, A_{ij} is the Einstein coefficient for the observed line and C is a factor taking into account the spectral response of the optical setup and the volume of the observed plasma. The term $k_e^{Ar^*}(T_e)$ is a representative of the evolution of the

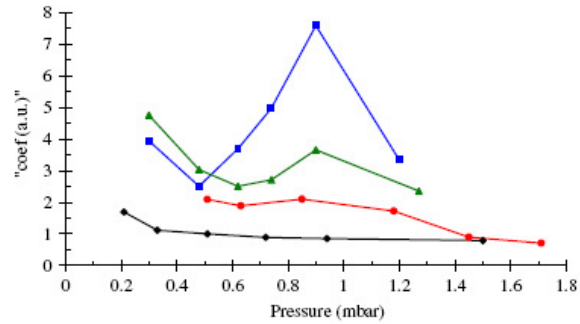


Figure 8. Evolution of $k_e^{Ar^*}(T_e)$ with pressure for different proportions of CH_4 : 0% (diamonds), 2% (squares), 6% (circles) and 10% (triangles).

electron energy. As A_{ij} and C are constant, (4) gives

$$k_e^{Ar^*}(T_e) \propto \frac{I(Ar)}{n_e [Ar]}, \quad (5)$$

where $[Ar]$ is the argon concentration in the gas mixture and n_e is the measured electron density (cf figure 2). The evolution of $k_e^{Ar^*}(T_e)$ with pressure can then be calculated. It is presented in figure 8, in arbitrary units, for different N_2 - CH_4 gas mixtures (with 0%, 2%, 6% and 10% of CH_4).

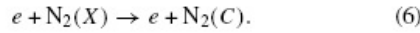
The $k_e^{Ar^*}(T_e)$ calculations at pressures from 0.9 to 1.8 mbar only show a tendency and must be taken cautiously. Indeed, as mentioned before, the large uncertainty on n_e measurements induces a large uncertainty on $k_e^{Ar^*}(T_e)$ calculations.

In a pure N₂ plasma discharge, we observed that $k_c^{Ar^*}(T_e)$ decreases when the pressure increases. Such a variation is consistent with the physics of plasma discharges which predicts that the electron energy decreases when the pressure increases.

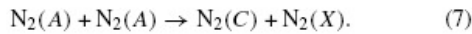
We observed that the excitation coefficient $k_c^{Ar^*}(T_e)$ is higher in N₂-CH₄ mixtures than in pure N₂ discharges. This can be explained by an increase in the electron energy in order to balance the electron density decrease due to the attachment on the dust particles and to sustain the discharge.

In N₂-CH₄ plasma discharges, for pressures ranging from 0.5 to 0.8 mbar, we observed that $k_c^{Ar^*}(T_e)$ varies with pressure. This might be due to variations in kinetics of dust formation, which could differ for different CH₄ amounts. For pressures over 1.1 mbar, the electron density can be considered constant in N₂-CH₄ mixtures (cf figure 2) and $k_c^{Ar^*}(T_e)$, deduced from (5), decreases. This result must be taken with caution and only as a tendency because, at such pressures, the density measurements are very close to their resolution limit.

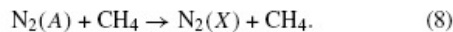
If the population processes of N₂(C) are also done only by electron collisions, we have



Considering that the N₂(C) energy level is ≈ 11 eV, i.e. in the same energy range as the Ar* excited level, the N₂(C) band and Ar line intensities should vary the same way. Figure 7(a) clearly shows that it is not the case in a pure N₂ plasma: their maxima are found to be at 2 mbar and 0.5 mbar, respectively. This indicates that the electron collisions alone are not sufficient to explain the population processes of the N₂(C) excited state in pure N₂. The pooling reaction of N₂(A) between metastable states may also contribute to populating the N₂(C) excited state (Piper *et al* 1988). This reaction can be expressed as

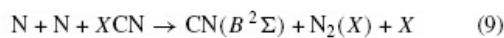


In all the N₂-CH₄ mixtures, the N₂(C) band and Ar line intensities vary in the same way. This might mean that, as soon as CH₄ is present in the discharge, the population processes by electron collisions of the N₂(C) excited state are dominant. This can be due to an efficient quenching of N₂(A) by the CH₄ molecules (Slanger *et al* 1973):

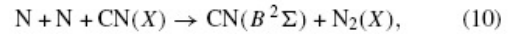


Thus, figures 7(b)-(d) show that in N₂-CH₄ mixtures, electronic collisions are the dominant process for the population of the N₂(C) excited state.

For all conditions, figure 7 shows that the intensities of the CN band and Ar line vary the same way. This indicates that I_{CN} does not depend only on CN concentration, but also on electron processes. However, there is still a doubt on the interpretation of the results on CN as the CN(B) state can be populated in different ways. Electron collisions are considered here, but other mechanisms have been observed. Iwai *et al* (1967) first proposed two chemiluminescence's population processes described in the following complementary equations:

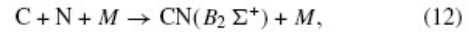
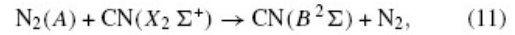


and



where X may be CN or CH₃.

Then, Provencher *et al* (1971) and Washida *et al* (1975) added two other possible processes, described in equations (10) and (11):



where M is a third body.

Up to now, it has therefore been difficult for us to make a correlation between the intensity of the CN bands and the amount of CN in the discharge. It is still too early to investigate further, without a numerical simulation of the discharge.

To fully understand the OES results, all processes involved in the population of radiative excited states have to be taken into account. This must be done with a numerical model. Recent numerical calculations in pure N₂ discharges indicate that the N₂(A) concentration is about 10^{12} m^{-3} . This tends to show that the pooling effect probably acts significantly on the N₂(C) excited level. This work is still in progress (Marques *et al* 2008a, 2008b).

4. Results and discussion for plasma in pulsed mode

In pulsed mode, the four channels of the numerical oscilloscope are used to study the transient regime. The following parameters are measured: the RF reflected, P_r , and incident, P_i , powers in the discharge; the intensity of the SPS (0-2) band at 380.4 nm measured by OES (noted I_{SPS}), and the self-bias voltage of the biased electrode V_{dc} . The plasma is thus studied by measuring its optical and electrical characteristics.

By keeping P_i constant, the variations of P_r allow measuring the effective absorbed RF power. When the absorbed RF power increases, the electric field in the discharge gets stronger. This induces an increase in electron temperature (Jouanny 2005). As already shown in section 3.2, in N₂-CH₄ mixtures, the N₂(C) excited level is mainly populated by electron collisions. Thus, the intensity I_{SPS} can be deduced from an equation similar to equation (4), and depends both on the electron density and an excitation coefficient which is a function of the electron temperature. Measuring the evolution of I_{SPS} thus gives indications on the electron density and temperature evolutions. As for V_{dc} , it is connected with the electron flow impacting the electrode and mainly depends on the electron density and little on the electron temperature.

In the study presented here, the measurements were done in N₂-CH₄ plasmas with different proportions of CH₄, from 0% to 10%, and at pressures ranging from 0.7 to 1.7 mbar (in pulsed mode, the plasma gets instable below 0.7 and above 1.7 mbar). The match box was tuned to minimize the reflected power in continuous working conditions, and was not changed during the transient regime.

Figures 9 and 10 present typical oscillograms recorded in a pure N₂ plasma and in a (98% N₂-2% CH₄) plasma, respectively. In both figures, the left axis represents positive

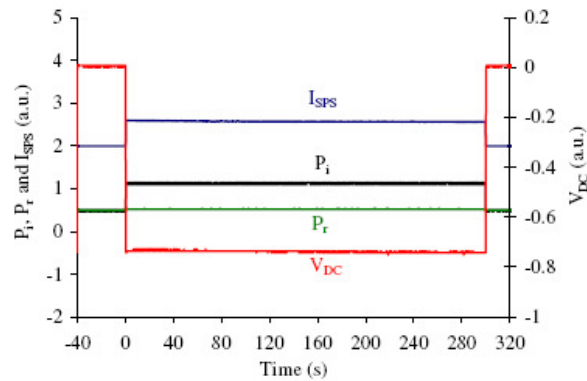


Figure 9. Oscillogram recorded in a N_2 plasma.

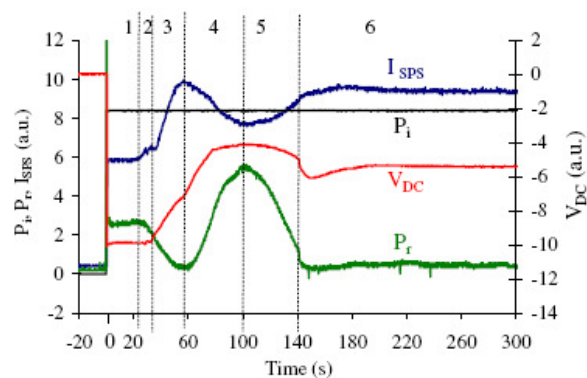


Figure 10. Oscillogram recorded in a N_2 - CH_4 plasma with 2% of CH_4 .

values (I_{SPS} , P_i and P_r), and the right axis negative values (V_{dc}). As V_{dc} is a negative voltage, we will consider its absolute value $|V_{dc}|$ in the future discussions to avoid confusions. Thus, a decrease in V_{dc} will mean an increase in $|V_{dc}|$ and vice versa. All the values are in arbitrary units. Moreover, the zero levels of the positive signals are shifted to allow a clear visualization and identification of each channel.

We have observed that in N_2 discharges (figure 9), V_{dc} , P_r and I_{SPS} are constant as long as the plasma is on, while in N_2 - CH_4 discharges (figure 10) they vary due to the presence of dust in the discharge. I_{SPS} and P_r are strongly correlated: their variations begin at the same time, and all their extrema are reached simultaneously. On the other hand, $|V_{dc}|$ starts varying a little later, and its variations are different from those of I_{SPS} and P_r . However, it reaches its minimal value at the same time as I_{SPS} and P_r reach one of their extrema.

All variations stop at the same time when continuous working conditions (CWC) are reached. P_r is then stable at its minimal value and I_{SPS} is stable at a higher value than when the plasma was switched on. This is in agreement with the OES observations presented in the previous section, and shows that the excitation coefficient is higher in N_2 - CH_4 mixtures, due to a higher electron temperature (cf figure 8). On the other hand, the $|V_{dc}|$ value in CWC is lower than at ignition, which means that the electron flow on the electrode is reduced. This

confirms the results presented in figure 3 and shows that n_e decreases when CH_4 is injected in the discharge.

We can observe six phases in a N_2 - CH_4 discharge, as shown in figure 10. During phase 1, the plasma is switched on, but no variations are observed. The similarity between this phase and the behaviour shown in figure 9 for a N_2 discharge leads to the conclusion that no dusts are formed yet. P_r is not minimal here: this is due to the fact that the match box is tuned to minimize P_r only in CWC. This phase lasts for a few seconds.

The beginning of phase 2 is indicated by the first observed variations: P_r decreases and I_{SPS} increases. Such an effect has already been observed in Ar-SiH₄ discharges, and is interpreted as the appearance of dusts in the plasma. Nanoparticles (few nanometres in diameter) are formed, and induce a variation of the impedance of the plasma, making it become more resistive. The plasma coupling gets closer to its CWC value and P_r decreases (Bélenguer *et al* 1990). As P_i is kept constant, a decrease in P_r means an increase in absorbed RF power. This power excess is dissipated in the discharge, and makes the electric field increase. This induces an increase in T_e and n_e leading to the observed increase in I_{SPS} . The respective contributions of n_e and T_e cannot be deduced from this result, however. On the other hand, during phase 2, $|V_{dc}|$ is practically constant. As $|V_{dc}|$ mainly depends on electron density, this could mean that n_e does not vary much. Consequently, the increase in I_{SPS} might be due essentially to an increase in T_e .

Phase 3 starts when $|V_{dc}|$ begins to decrease, while I_{SPS} and P_r go on increasing and decreasing, respectively. As we said before, a decrease in P_r means an increase in absorbed RF power, and a more efficient coupling (getting closer to CWC conditions). T_e and n_e should then increase. However, the observed decrease in $|V_{dc}|$ indicates that less electrons impact the electrode and globally, n_e decreases. Such an effect has already been observed in Ar-SiH₄ capacitive plasmas (Jouanny 2005), and is interpreted as an electron attachment on the electronegative dusts which have grown in the plasma. The observed increase in I_{SPS} can then only be explained by an increase in T_e . This result confirms the conclusions of section 3.2: when the electrons are less numerous in the plasma, their energy increases. At the end of phase 3, P_r has reached its minimal value, and the coupling is maximal.

Phase 4 starts with an increase in P_r and stops when P_r reaches its maximum. This P_r variation is not understood. It induces a decrease in absorbed RF power, which means the electric field is reduced. As a consequence, I_{SPS} decreases, and so do T_e and n_e . However, during this phase, dusts are still growing, and the electron attachment is still in progress. The decrease in n_e is then due to both the electron attachment onto the dust particles and the decrease in absorbed RF power; and $|V_{dc}|$ decreases faster than in phase 3. However, at the end of phase 4, $|V_{dc}|$ seems to decrease much more slowly. Such behaviour is not well reproducible, and is not understood.

The beginning of phase 5 corresponds to a decrease in P_r . There again, this variation is not understood. It induces an increase in RF absorbed power, and so I_{SPS} increases. At the beginning of this phase, $|V_{dc}|$ is minimal and starts

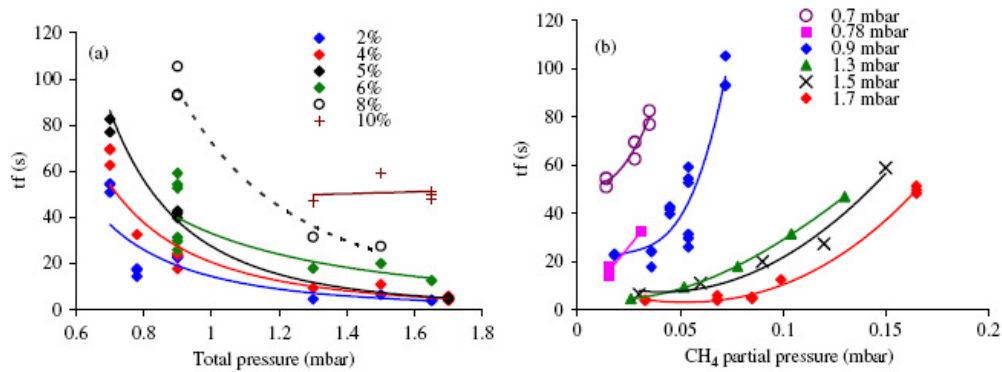


Figure 11. Variations of t_f with total pressure (a) and with the partial pressure of CH_4 (b).

increasing, indicating that the electron density increases. This may correspond to the beginning of dust expulsion out of the confining cage. Note that, at the end of phase 5, $|V_{dc}|$ increases faster, in correlation with a sudden decay of P_r . This behaviour might betray the appearance of a typical instability in capacitive devices, called a ‘void’ (Jouanny 2005, Cavarroc 2008). When a void is formed, dusts are repelled from the centre of the plasma and stay confined near the cage walls. Up to now, with these results, it has not been possible to decouple the effect of this instability and the expulsion of dust.

Phase 6 corresponds to the section where, at the end of phase 5, all signals stabilize, and no variations are observed until the plasma is switched off. During this phase, particles expelled out of the discharge are replaced by newly formed particles. The electron flow on the electrode is balanced by the electron attachment on dusts: continuous working conditions are reached, and the transient regime is over.

As the formation time of the nanoparticles (end of phase 1) is not clearly measurable for all the studied conditions, we considered the time when $|V_{dc}|$ starts decreasing instead. As we said before, this time, t_f , at the end of phase 2, corresponds to the moment when dusts start agglomerating and thus attaching electrons. It corresponds to the duration of phases 1 and 2, and characterizes the formation kinetics time of dust. We have studied the influence of the pressure and of the amount of CH_4 in the gas mixture on t_f .

The results of this study are presented in figure 11. Figure 11(a) presents the variations of t_f with total pressure for different percentages of CH_4 . Figure 11(b) presents the variations of t_f as a function of the CH_4 partial pressure for different total pressures. In both figures, measurements are fitted only to clearly show the main tendencies of t_f variations. The best fits are obtained with a power law curve in figure 11(a), and with a polynomial law curve (order 2 for 1.5 mbar, order 3 for the others) in figure 11(b).

Some of the conditions have been performed several times, to study their reproducibility. At 0.9 mbar, the measurements show a low reproducibility. For example, a factor 2 is observed between t_f measurements at 6% of CH_4 (about 60 and 30 s, see figure 11(a)). On the other hand, as shown in figure 11(b), t_f measurements at high pressure show a good reproducibility. For example, at 1.7 mbar, measured values of t_f are very close

for a same condition. It is also interesting to note that data at 1.7 mbar were not all acquired the same day. Indeed t_f was first measured in mixtures containing 2%, 6% and 10% of CH_4 . These data were fitted by the curve presented in figure 11(b). About a month later, measurements at 4% and 5% of CH_4 were done. They are perfectly fitted and are in good agreement with previous values.

Figure 11(a) shows that dust particles are formed faster for higher total pressures. This phenomenon is not well understood: at pressures over 1 mbar, and considering a constant electron density, the electron excitation coefficient is expected to decrease (see figure 8). Dissociation reactions would then be less efficient, when the pressure increases, leading to a slower formation of dust. It is clearly not the case. However, due to the great uncertainties on the electron density measurements at such pressures (close to the resolution limit), no strong interpretation can be done by considering the electron energy. On the other hand, as mentioned in section 3.2.1, an increase in pressure leads to an increase in neutral gas temperature and then a variation in chemical kinetics (considering chemical reactions in the gas phase are ruled by Arrhenius laws) leading to a faster formation of dusts. For a more complete explanation, a chemical study of the plasma is needed.

Looking at figure 11(a), it can be assumed that t_f is longer when a larger amount of CH_4 is injected in the discharge. To study this effect, a more relevant parameter is the CH_4 partial pressure which gives the real amount of CH_4 in the discharge. Figure 11(b) confirms this result: the more CH_4 is abundant in the discharge, the longer it takes for dusts to appear. Such a phenomenon has already been observed in a similar discharge but with a different diagnosis by Pereira *et al*: by measuring the intensity of a laser beam scattered by dust in a CCP N_2 – CH_4 discharge, they showed that dusts are formed faster when the amount of CH_4 decreases (from 90 to 10%, Pereira *et al* 2008). This effect could be due to the fact that the neutral gas temperature decreases when the amount of CH_4 increases (see figure 6), inducing chemical kinetics decay.

To further explain the dust formation, a chemical study of the plasma, and more precisely of the molecules presumed to be the precursors of the dust formation (Pintassilgo *et al*

1999), such as HCN for example, is necessary. This work is in progress.

5. Conclusion

We have studied an RF CCP discharge, generated at low pressures in different N_2 - CH_4 gas mixtures, that simulates Titan's photochemistry, and particularly the formation of solid particles presumed to be analogues of Titan's aerosols. The electron and ion densities were measured, in steady-state dusty plasma conditions. The electron density decreases with pressure for pressures higher than 0.5 mbar, both in pure N_2 and in N_2 - CH_4 discharges. We have also shown that the electron density strongly decreases when CH_4 is present in the discharge, even in small proportion. From OES measurements, we have observed that in this CCP discharge, the neutral gas temperature remains close to the ambient temperature. Heating is weak even for an injected power of 100 W, and the neutral gas temperature is decreasing when the amount of CH_4 in the discharge is increased. This variation could have an influence on the kinetics of the solid particles formation.

OES has also allowed us to show some of the changes that occur in the plasma when going from a pure N_2 to a N_2 - CH_4 mixture. We have observed that the pressures for a maximal intensity of SPS N_2 bands are strongly modified when CH_4 is injected. Consequently, in pure N_2 discharges, pooling reactions involving $N_2(A)$ metastable state seem to be the main population process for the $N_2(C)$ state. However, this process is probably inefficient in N_2 - CH_4 mixtures. This shows a possible strong quenching of $N_2(A)$ when CH_4 is present.

We have estimated the evolution of the electron energy using Ar as an actinometer. Whereas the presence of CH_4 molecules in the gas phase reduces the electron density, it seems to increase the electron energy. This shows that a decay of the electrons' density in the discharge can be compensated by an increase in their energy.

From the study of the plasma in pulsed mode, we have shown that the variations of the self-bias voltage and the OES intensities are correlated. They can be separated in two phases corresponding to the formation of the dusts and their growth. The dust formation is a slow process taking from 4 to 110 s depending on the experimental conditions. The dust formation is faster at high pressure and when the amount of CH_4 in the gas mixture is small. The variations in the time formation of dust do not seem to be correlated with changes in the plasma parameters. A further interpretation might be provided by a study of the chemical kinetics. Moreover, a modelling of the RF discharge in N_2 - CH_4 mixtures is necessary to understand the evolution of the plasma parameters. This work is in progress.

Acknowledgments

This work was supported by the French network 'Plasmas Froids', and the Programme National de Planétologie of the CNRS.

References

- Allen J E 1995 Probe theories and applications: modern aspects *Plasma Sources Sci. Technol.* **4** 234–41
- Bélenguer P and Boeuf J P 1990 Transition between different regimes of rf glow discharges *Phys. Rev. A* **41** 8
- Bernard J M, Coll P, Coustenis A and Raulin F 2003 Experimental simulation of Titan's atmosphere: detection of ammonia and ethylene oxide *Planet. Space Sci.* **51** 1003–11
- Bogaerts A 2002 Gas discharge plasmas and their application *Spectrochim. Acta B* **57** 609
- Bouchoule A and Boufendi L 1993 Particulate formation and dusty plasma behaviour in argon-silane RF discharge *Plasma Sources Sci. Technol.* **2** 204–13
- Bouchoule A 1999 *Dusty Plasmas: Physics, Chemistry and Technological Impacts in Plasma Processing* (New York: Wiley)
- Boufendi L and Bouchoule A 1994 Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge *Plasma Sources Sci. Technol.* **3** 262–67
- Cavarroc M 2007 Nucléation, croissance et comportement de poussières dans les plasmas réactifs radiofréquences basse pression: des nanocristaux aux grains submicroniques polycristallins *PhD Thesis* University of Orleans, France
- Cavarroc M, Mikikian M, Perrier G and Boufendi L 2006 Single-crystal silicon nanoparticles: an instability to check their synthesis *Appl. Phys. Lett.* **89** 013107
- Cavarroc M, Mikikian M, Tessier Y and Boufendi L 2008 Successive generations of dust in complex plasmas: a cyclic phenomenon in the void region *Phys. Rev. Lett.* **100** 045001
- Coll P, Coscia D, Smith D, Gazeau M C, Ramirez S I, Cernogora G, Israel G and Raulin F 1999 Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere: aerosols and gas phase *Planet. Space Sci.* **47** 1331–40
- De Vanssay E, Gazeau M C, Guillemeain J C and Raulin F 1995 Experimental simulation of Titan's organic chemistry at low temperature *Planet. Space Sci.* **43** 25–31
- Donovan S, Klein O, Dressel M, Holczer K and Grüner G 1993 Microwave cavity perturbation technique: II. Experimental scheme *Int. J. Infrared Millim. Waves* **14** 2459–87
- Draine B T and Sutin B 1987 Collisional charging of interstellar grains *Astrophys. J.* **320** 803–17
- Dressel M, Klein O, Donovan S and Grüner G 1993 Microwave cavity perturbation technique: III. Applications *Int. J. Infrared Millim. Waves* **14** 2489–517
- Géraud-Grenier I, Massereau-Guilbaud and Plain A 2004 Characterization of particulates and coatings created in a 13.56 MHz radiofrequency methane plasma *Surf. Coat. Technol.* **187** 336–42
- Hargis P J et al 1994 The gaseous electronic conference radio frequency reference cell: a defined parallel plate radio frequency system for experimental and theoretical studies of plasma processing discharges *Rev. Sci. Instrum.* **65** 140–54
- Haverlag M, Kroesen G M W, Bisschops T H J and De Hoog F J 1991 Measurement of electron densities by a microwave cavity method in 13.56-MHz RF plasmas of Ar, CF_4 , C_2F_6 , and CHF_3 *Plasma Chem. Plasma Process.* **11** 357–70
- Hong S, Berndt J and Winter J 2003 Growth precursors and dynamics of dust particle formation in the Ar/ CH_4 and Ar/ C_2H_2 plasmas *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 46–52
- Imanaka H, Khare B N, Elsila J E, Bakes E L O, Mc Kay C P, Cruikshank D P, Sugita S, Matsui T and Zare R N 2004 Laboratory experiment of Titan tholins formed in cold plasma at various pressures: implications for nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze *Icarus* **168** 344–66
- Israel G et al 2005 Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from *in situ* pyrolysis and analysis *Nature* **438** 796–99

- Iwai T, Savadatti M I and Broida H P 1967 Mechanisms of populating electronically excited CN in active nitrogen flames *J. Chem. Phys.* **47** 3861–74
- Jenq J J, Ding J, Taylor J W and Hershkovitz N 1994 Absolute fluorine atom concentrations by RIE and ECR CF₄ plasmas measured by actinometry *Plasma Sources Sci. Technol.* **3** 154–61
- Jouanny M C 2005 Etude et contrôle de la phase initiale de formation de poudres nanométriques dans les plasmas froids, basse pression en dilution argon–silane et hydrogène–silane *PhD Thesis* University of Orleans, France
- Klein O, Donovan S, Dressel M and Grüner G 1993 Microwave cavity perturbation technique: I. Principles *Int. J. Infrared Millim. Waves* **14** 2423–57
- Kovacevic E, Stefanovic I, Berndt J and Winter J 2003 Infrared fingerprints and periodic formation of nanoparticles in Ar/C₂H₂ plasmas *J. Appl. Phys.* **93** 2924–30
- Lee Y H and Chen M M 1983 Silicon etching mechanism and anisotropy in CF₄+O₂ plasma *J. Appl. Phys.* **54** 5966–73
- Macko P, Veis P and Cernogora G 2004 Study of oxygen atom recombination on a Pyrex surface at different wall temperatures by means of time-resolved actinometry in a double pulse discharge technique *Plasma Sources Sci. Technol.* **13** 251–62
- Majumdar A, Behnke J F, Hippler H, Matyash K and Schneider R 2005 Chemical reactions studies in CH₄/Ar and C₂H₂/N₂ mixtures of a dielectric barrier discharge *J. Chem. Phys. A* **109** 9371–7
- Marques L, Pintassilgo C D, Alcouffe G, Cernogora G and Alves L 2008 Modeling of nitrogen CCRF discharges used to study Titan's atmosphere *Europhys. Conf. on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (Granada, Spain, 15–19 July 2008)*
- Marques L, Pintassilgo C D, Alcouffe G, Alves L L and Cernogora G 2008a AIPCP1041 Multifacets of dusty plasmas *Fifth Int. Conf. on the Physics of Dusty Plasma*
- Marques L, Pintassilgo C D, Alcouffe G, Cernogora G and Alves L L 2008b Modeling of nitrogen CCRF discharges used to study Titan's atmosphere *19th European Conf. on the Atomic and Molar Physics of Ionized Gases*
- Massereau-Guilbaud M, Géraud-Grenier I and Plain A 2000 Influence of particulates generated in a CH₄ low pressure radiofrequency discharge on dc negative self bias voltage *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **11** 71–6
- Mikikian M and Boufendi L 2004 Experimental investigations of void dynamics in a dusty discharge *Phys. Plasmas* **11** 3733–7
- Navarro-Gonzalez R, Ramirez S I, De La Rosa J G, Coll P and Raulin F 2001 Production of hydrocarbons and nitriles by electric processes in Titan's atmosphere *Adv. Space Res.* **27** 271–82
- Papoular R and Balazard J 1991 *Application des Ondes Hyperfréquences et Infrarouge à l'étude des Plasmas* (Paris: Dunod)
- Pearse R W B and Gaydon A G 1976 *The Identification of Molecular Spectra* (London: Chapman and Hall)
- Pereira J, Géraud-Grenier I, Massereau-Guilbaud V, Plain A and Fernandez V 2006 Characterization of a CN_x:H particles and coatings prepared in a CH₄/N₂ r.f. plasma *Surf. Coat. Technol.* **200** 6414–9
- Pereira J, Massereau-Guilbaud V, Géraud-Grenier I and Plain A 2008 Nitrogen effect on the dust presence and behaviour in a radio frequency CH₄/N₂ discharge *J. Appl. Phys.* **103** 033301
- Pintassilgo C D, Loureiro J, Cernogora G and Touzeau M 1999 Methane decomposition and active nitrogen in a N₂-CH₄ glow discharge at low pressures *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** 463–78
- Piper L G 1988 State-to-state N₂(A³Σ_g⁺) energy-pooling reactions: I. The formation of N₂(C³Π_u) and the Herman infrared system *J. Chem. Phys.* **88** 231–9
- Praburam G and Goree J 1996 Experimental observation of very low-frequency macroscopic modes in a dusty plasma *Phys. Plasmas* **3** 1212
- Provencher G M and McKenney D J 1971 CN emission in active nitrogen: II. The role of energy transfer and atom transfer reactions in CN(X²Σ⁺) excitation *Can. J. Chem.* **50** 2527–36
- Ramirez S I, Navarro-Gonzalez R, Coll P and Raulin F 2005 Organic chemistry induced by corona discharges in Titan's troposphere: laboratory simulations *Adv. Space Res.* **36** 274–80
- Samsonov D and Goree J 1999 Instabilities in a dusty plasma with ion drag and ionization *Phys. Rev. E* **59** 1047–58
- Selwyn G S, Singh J and Bennett R S 1989 In situ laser diagnostics studies of plasma-generated particulate contamination *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** 2758–64
- Slanger T G, Wood B J and Black G 1973 Temperature-dependent N₂(A³Σ_g⁺) quenching rate coefficients *J. Photochem.* **2** 63
- Slater J C 1946 Microwave electronics *Rev. Mod. Phys.* **18** 441
- Spears K G, Robinson J T and Roth R M 1986 Particle distribution and laser-particle interactions in an RF discharge of silane *IEEE Trans. Plasma Sci.* **14** 179–87
- Spears K G, Kampf R P and Robinson J T 1988 Particle densities in radio-frequencies discharges of silane *J. Phys. Chem.* **92** 5297
- Szopa C, Cernogora G, Boufendi L, Correia J J and Coll P 2006 PAMPRE: A dusty plasma experiment for Titan's tholins production and study *Planet. Space Sci.* **54** 394–404
- Tomasko M G et al 2005 Rain, winds and haze during the Huygens probe's descent to Titan's surface *Nature* **438** 765–78
- Washida N, Kley D, Becker K H and Groth W 1975 Experimental study of the C(³P)+N(⁴S)+M → CN(B²Σ⁺)+M recombination *J. Chem. Phys.* **63** 4230–41
- Watanabe Y, Shiratani M, Kubo Y, Ogawa I and Ogi S 1988 Effects of low-frequency modulation on rf discharge chemical vapour deposition *Appl. Phys. Lett.* **53** 1263–5
- NIST Atomic spectra database <http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl>

RESUME

L'expérience PAMPRE permet de produire des équivalents d'aérosols de l'atmosphère de Titan grâce à un plasma radio fréquence dans un mélange N₂-CH₄. Le premier objectif de cette thèse a été d'étudier le plasma afin de caractériser la source d'énergie permettant d'amorcer cette chimie. Des mesures de densité électronique montrent que celle-ci est plus faible dans les mélanges N₂-CH₄ que dans l'azote pur. Une étude du plasma par spectroscopie optique d'émission montre que cette diminution de densité d'électrons peut être compensée par une augmentation de leur énergie pour maintenir la décharge. Le second objectif est une étude de la croissance des aérosols par des mesures ex situ et in situ. Les observations d'aérosols au MEB mettent en évidence l'influence des paramètres du plasma sur la taille des poudres: pour des proportions élevées de CH₄ ou des débits de gaz faibles (minimisant ainsi la force de traînée), les particules sont plus grosses, et peuvent atteindre 1 µm de diamètre. En pulsant le plasma, avec une durée d'allumage de 10 s, les aérosols obtenus ont un diamètre proche de celui des aérosols de Titan (90 nm). L'étude en mode pulsé a également permis de mesurer le temps de formation des aérosols, de quelques dizaines de secondes. Ce temps est réduit à pression élevée ou à concentration de CH₄ faible. Enfin, un diagnostic de mesure de lumière diffusée a été conçu pour étudier la croissance in situ en temps réel. Les variations du degré de polarisation mesurées sont reproduites par un code de diffusion de Mie, et permettent de déduire la variation du rayons des particules au cours du temps. Les vitesses de croissance obtenues sont de l'ordre de 4 nm/s.

ABSTRACT

The experiment PAMPRE is designed to produce analogues of Titan's aerosols, thanks to a radio frequency plasma in N₂-CH₄ mixtures. The first goal of this work is to study the plasma to characterize the energy source inducing this chemistry. Electron density measurements show this latter is weaker in N₂-CH₄ mixtures than in pure N₂. A plasma study by optical emission spectroscopy show that this decrease in electron density can be compensated by an increase in their energy to maintain the discharge. The second goal is to study the growth of aerosols by ex situ and in situ measurements. Observations of the particles by SEM allow to point out the influence of experimental parameters on the aerosols size: for large amounts of CH₄ or low gas flow rates, the produced particles are larger, and their diameter can reach 1 µm. With a plasma in pulsed mode, and with a duration of 10 s, the particles have a diameter of about 90 nm, close to the diameter of Titan's aerosols. A study of the plasma in pulsed mode also allowed to measure the formation time of particles, of few tenth of seconds. This formation time is reduced when the CH₄ amount is low or when the pressure is high. At last, an experimental set up was designed during this PhD to measure in situ and in real time the growth of aerosols. The measured variations of the polarization degree are fitted by Mie scattering simulations, and allow to deduce a variation of particles radius with time. The obtained growth rate are of about 4 nm per second.