

7 juillet 2010 – Atelier « Chimie sur des poudres immergées dans des plasmas »

# Processus de croissance des aérosols solides de Titan

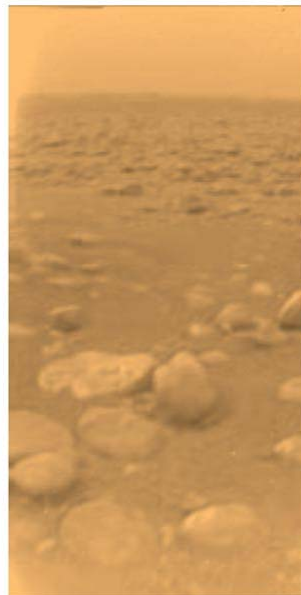
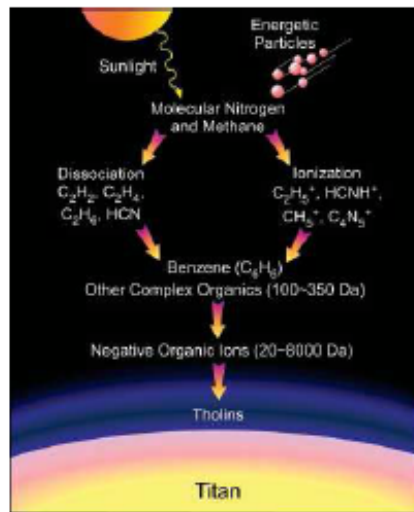


UVSQ-LATMOS : N. Carrasco

# Terre / Titan

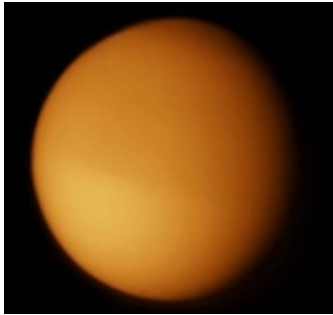


	Terre	Titan
<b>Masse</b>	5,9.10 <sup>24</sup> Kg	1,3.10 <sup>23</sup> Kg
<b>Rayon</b>	6378 Km	2575 Km
<b>Distance /Soleil</b>	1 u.a	9.5 u.a.
<b>Temp au sol</b>	+15°C	- 180°C
<b>Pression au sol</b>	10 <sup>5</sup> Pa	1.5 × 10 <sup>5</sup> Pa
<b>Atmosphère</b>	N <sub>2</sub> 78,1 %, O <sub>2</sub> 20,9 %	N <sub>2</sub> 98 %, CH <sub>4</sub> 1.8 %



# Pourquoi la simulation expérimentale ?

## Motivation: Etude de l'atmosphère de Titan



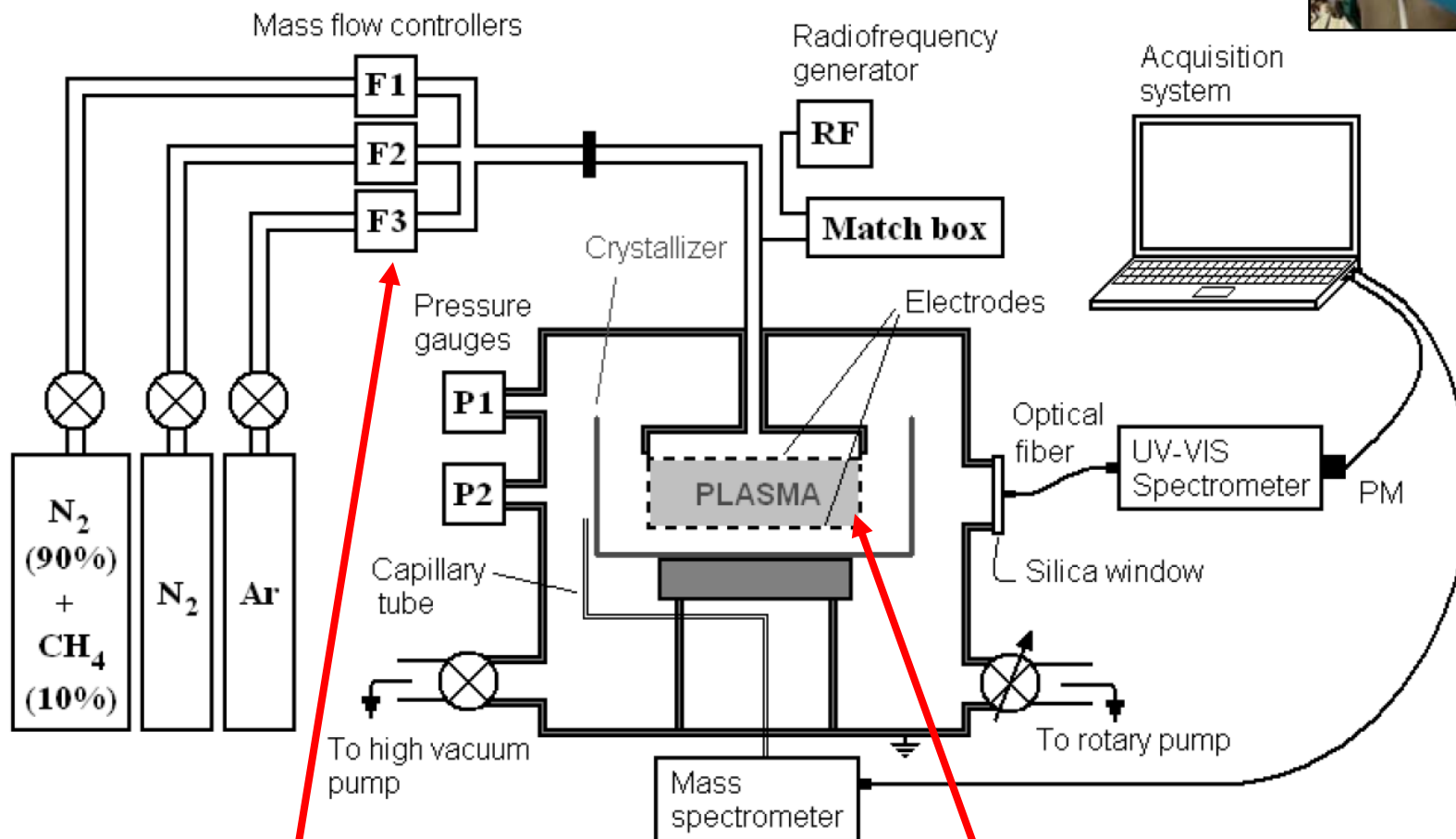
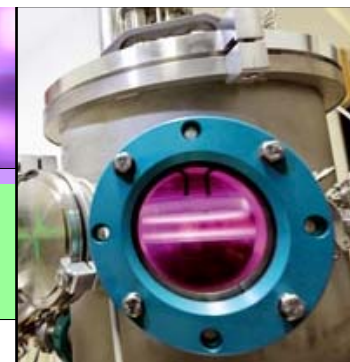
Chimie organique complexe  $N_2/CH_4$   
→ Production d'aérosols

Objectif : comprendre toute la chaîne de chimie complexe dans l'atmosphère de Titan allant du mélange initial  $CH_4/N_2$  jusqu'aux particules solides.

## Conditions contrôlées:

- Caractérisation
- de la source d'énergie
  - de la composition et l'évolution de la phase gazeuse
  - de la conversion gaz/solide
  - de la phase solide (composition, propriétés optiques)

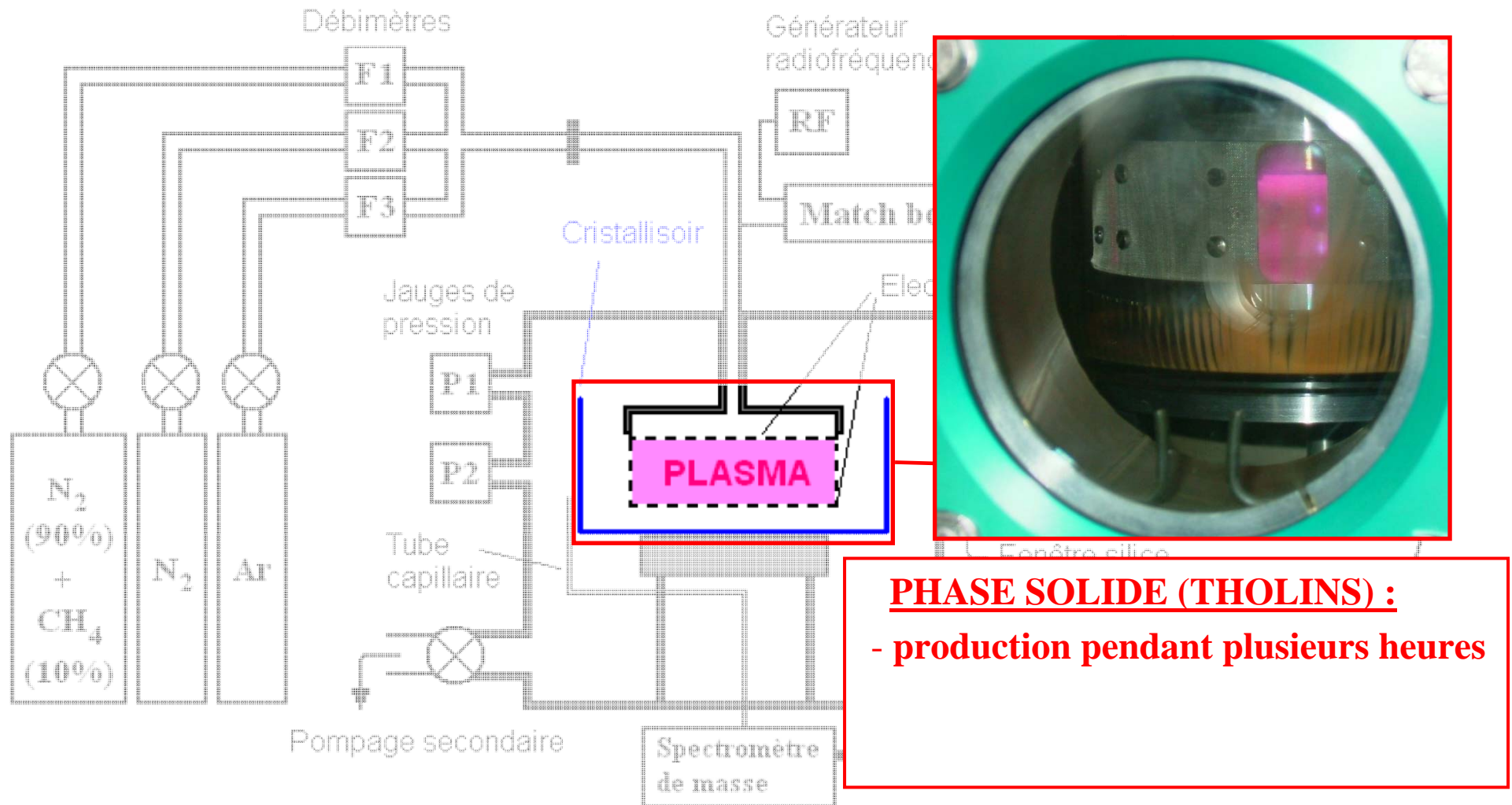
# Plateforme PAMPRE



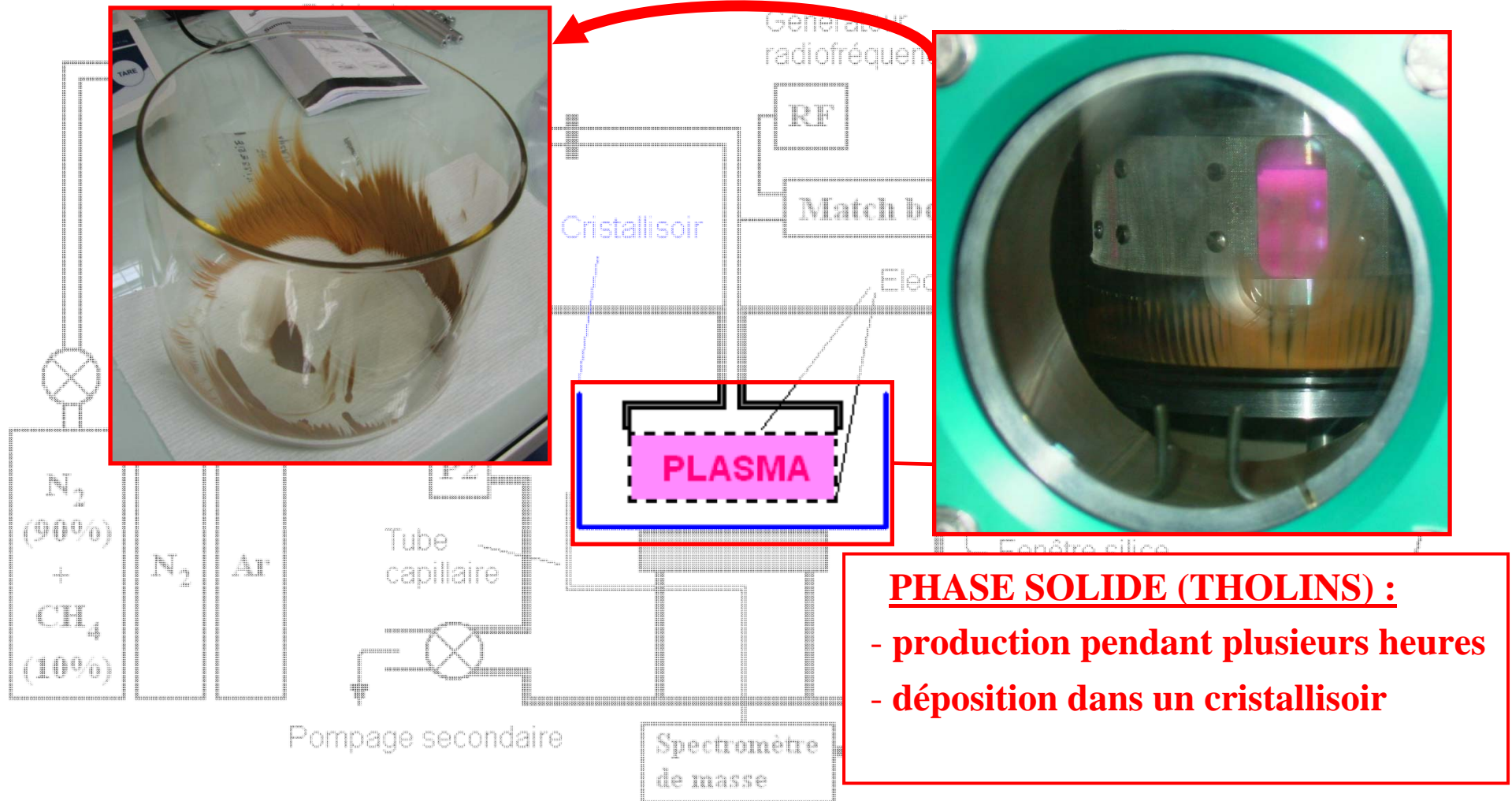
Débit de gaz  $N_2 + X\% CH_4$  ( $1 < X < 10$ )

Plasma RF basse pression  $\approx 1$  mbar

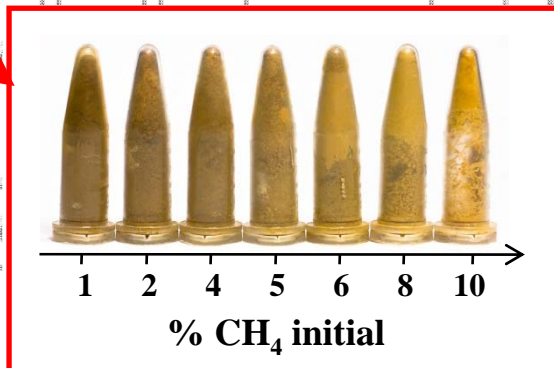
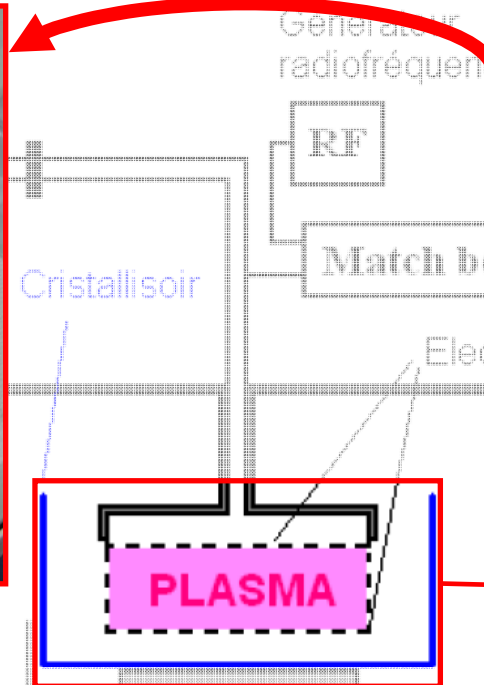
# Plateforme PAMPRE



# Plateforme PAMPRE



# Plateforme PAMPRE



## PHASE SOLIDE (THOLINS) :

- production pendant plusieurs heures
- déposition dans un cristalliseur
- collecte pour futures analyses *ex situ*

# Analyses sur le montage

PHASE	ANALYSE <i>IN SITU</i>	ANALYSE <i>EX SITU</i>
<b>GAZ et PLASMA</b>	• Spectroscopie d'Emission Optique	• Piège cryogénique / GCMS
	• Densité électronique (avec le GREMI)	
	• Tension d'autopolarisation	
	• Spectrométrie de masse (neutres)	
<b>SOLIDE THOLINS</b>	• Diffusion de la lumière Evolution dans le temps de la taille des particules...	• MEB
		• Spectroscopie IR
		• Pesée des tholins
		• Composition élémentaire
		• Solubilité
		• Spectrométrie de masse



# Etude de la conversion gaz/solide

Objectifs :  $Y_C = M_C \text{tholins} / M_C \text{CH}_4 \text{conso}$

1. quantification de la **consommation** du  $\text{CH}_4$
2. quantification de la **production** de tholins
3. quantification du **carbone incorporé** dans les tholins

Paramètres expérimentaux :

- différentes concentrations initiales de  $\text{CH}_4$  :

$[\text{CH}_4]_0 = 1 - 10 \%$

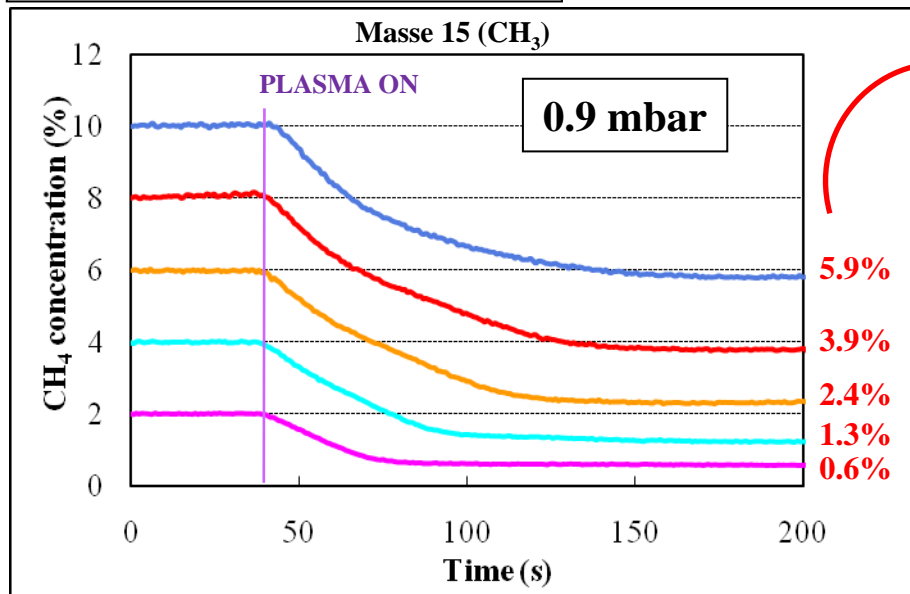
- différentes pressions :

$p = 0.9 \text{ mbar}$  et  $p = 1.7 \text{ mbar}$

# Etude de la conversion gaz/solide

## Consommation du CH<sub>4</sub>

### *Spectrométrie de masse*

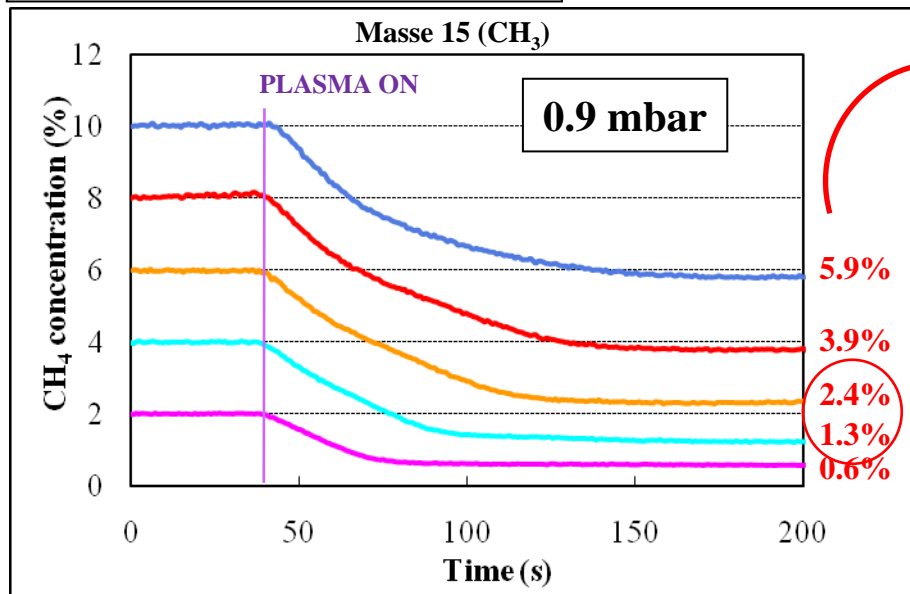


Concentration de CH<sub>4</sub> en régime stationnaire = concentration réelle de CH<sub>4</sub> pendant la production des tholins

# Etude de la conversion gaz/solide

## Consommation du CH<sub>4</sub>

### *Spectrométrie de masse*



Concentration de CH<sub>4</sub> en régime stationnaire = concentration réelle de CH<sub>4</sub> pendant la production des tholins

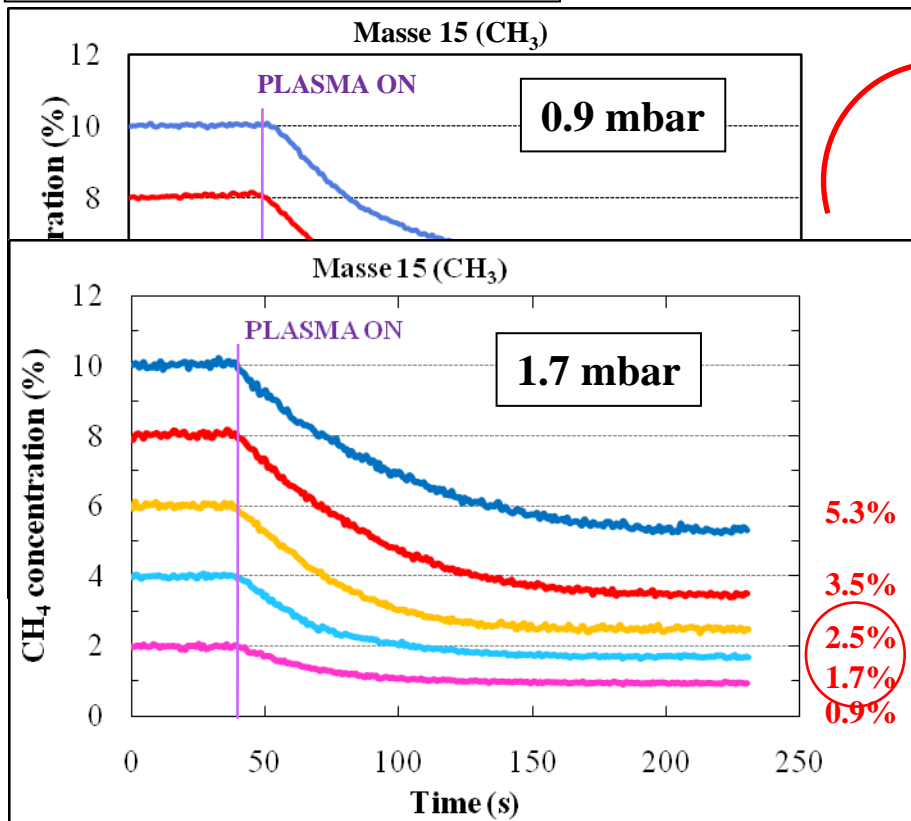


*Les conditions atmosphériques de Titan (~1.5 - 2.5% CH<sub>4</sub>) sont obtenues pour [CH<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 4-6% dans PAMPRE.*

# Etude de la conversion gaz/solide

## Consommation du CH<sub>4</sub>

### *Spectrométrie de masse*



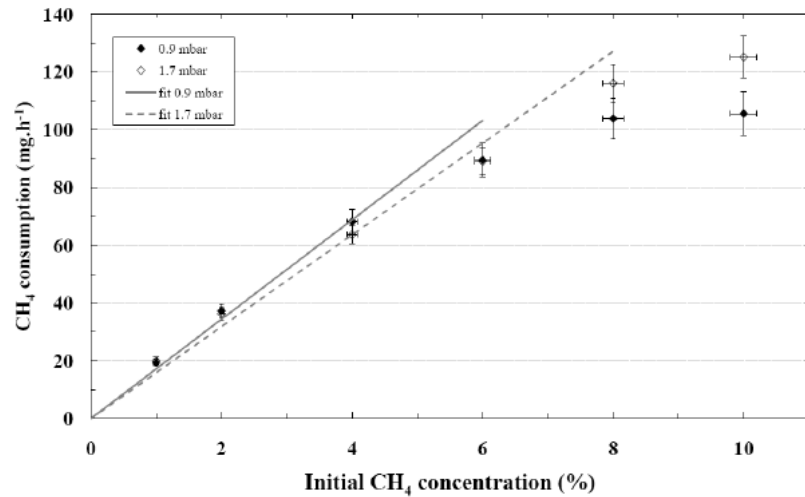
Concentration de CH<sub>4</sub> en régime stationnaire = concentration réelle de CH<sub>4</sub> pendant la production des tholins



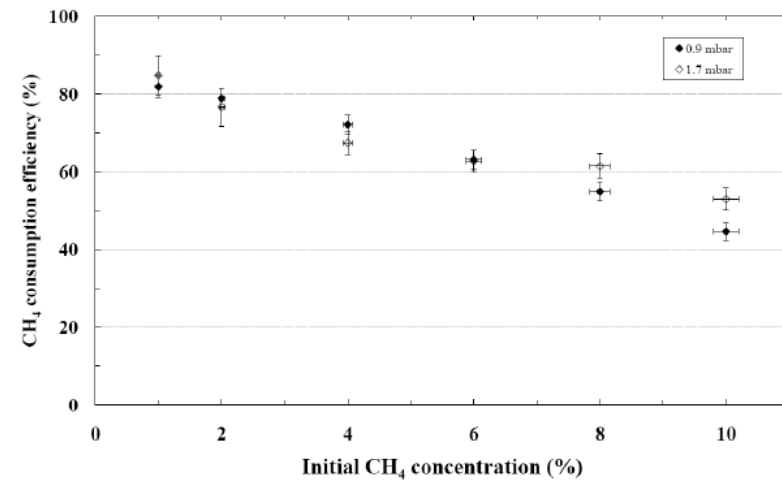
*Les conditions atmosphériques de Titan (~1.5 - 2.5% CH<sub>4</sub>) sont obtenues pour [CH<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 4-6% dans PAMPRE.*

# Etude de la conversion gaz/solide

## Efficacité de consommation du CH<sub>4</sub>



**% CH<sub>4</sub>**



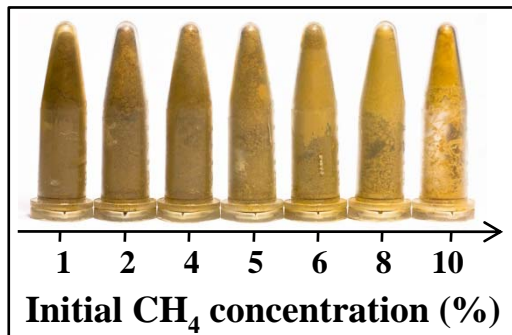
Efficacité de consommation de CH<sub>4</sub>

$$e = \frac{[CH_4]_0 - [CH_4]_{SS}}{[CH_4]_0}$$

# Etude de la conversion gaz/solide

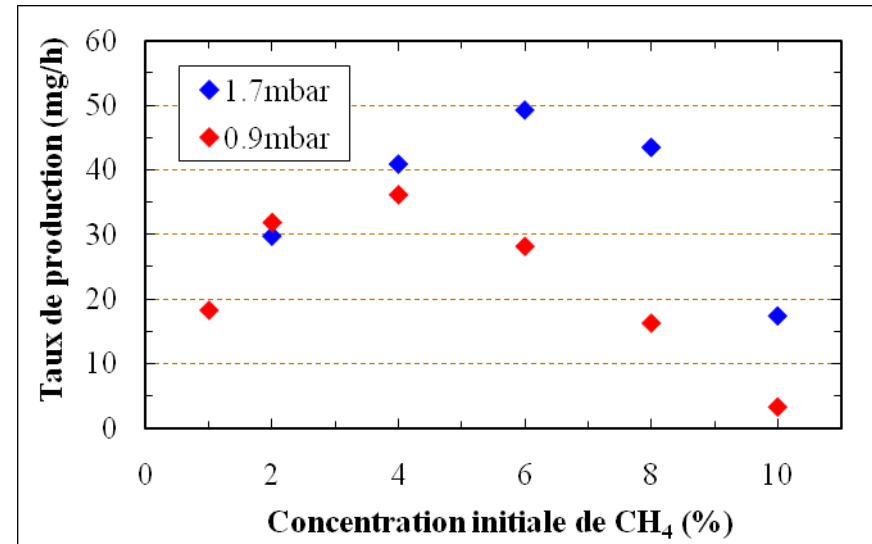
## Production des tholins (pendant 8 à 10 heures)

### Collection



### Pesée

Taux de production



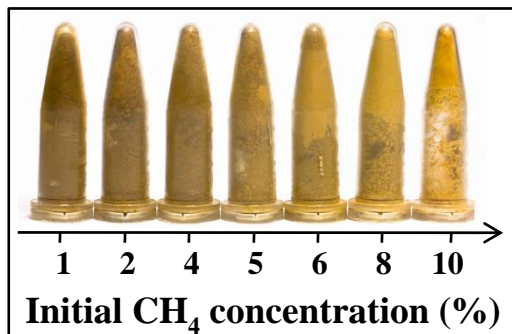
Le taux de production ↗ pour [CH<sub>4</sub>]<sub>0</sub> < 4-6%

↘ pour [CH<sub>4</sub>]<sub>0</sub> > 4-6%

# Etude de la conversion gaz/solide

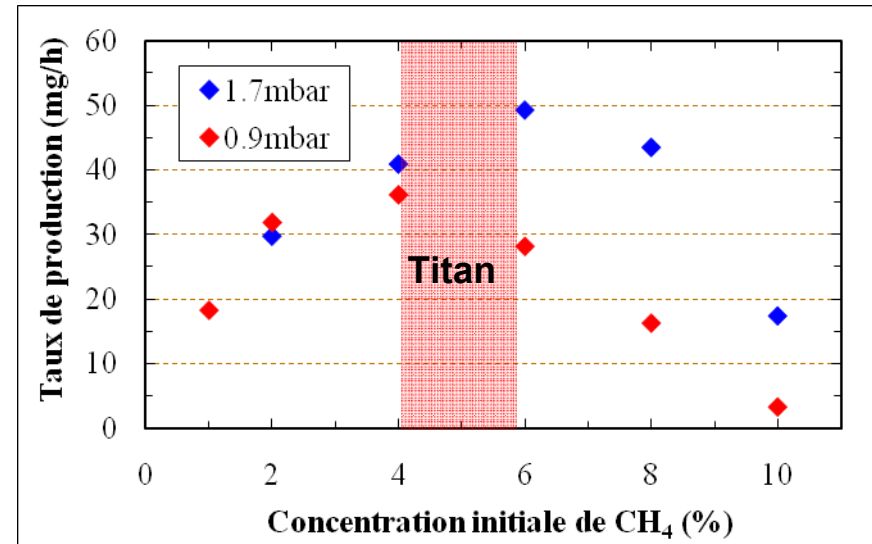
## Production des tholins (pendant 8 à 10 heures)

### Collection



### Pesée

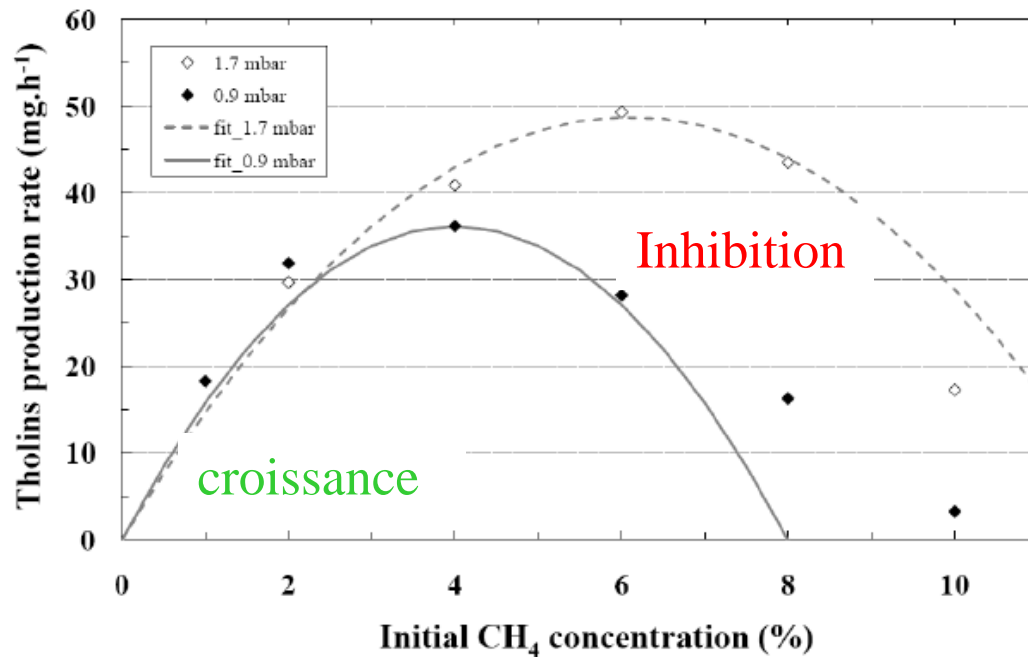
→  
**Taux de production**



- Dans les conditions expérimentales correspondant aux **conditions atmosphériques de Titan** (i.e. pour  $[\text{CH}_4]_0 = 4\text{-}6\%$ , et  $[\text{CH}_4]_{\text{SS}} = 1.5\text{-}2.5\%$ ), on obtient de **larges taux de production**.

# Etude de la conversion gaz/solide

## Taux de production des tholins



Taux de production fonction  
 $\approx$  parabolique

$$R_M = aX(b - X),$$

$X = \% \text{ CH}_4 \text{ initial}$

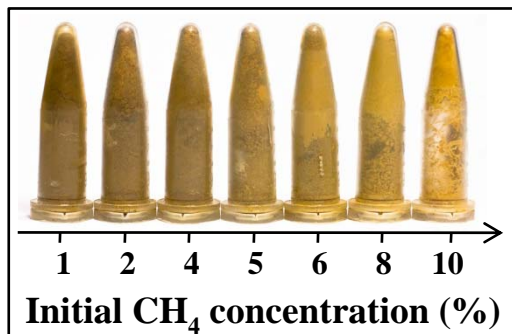
$R = aX$  fonction de croissance

$Y = b - X$  fonction d'inhibition



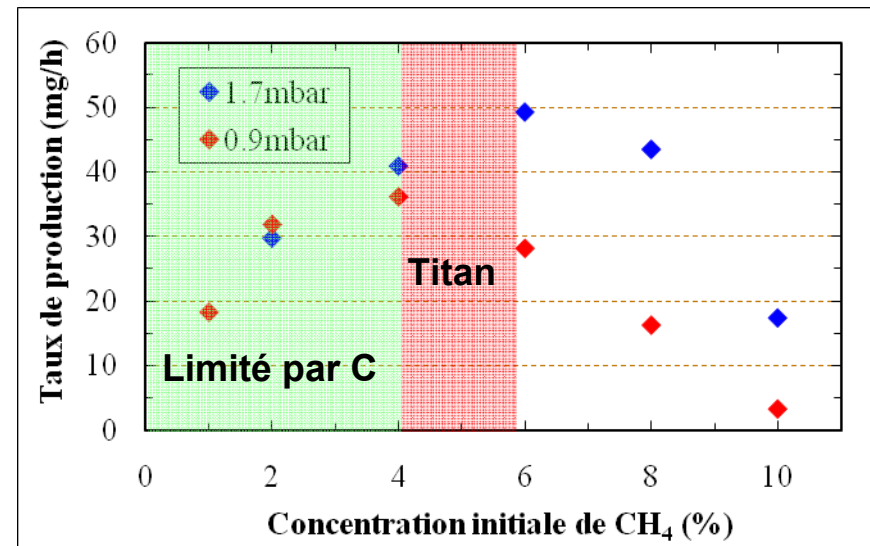
# Etude de la conversion gaz/solide

## Collection



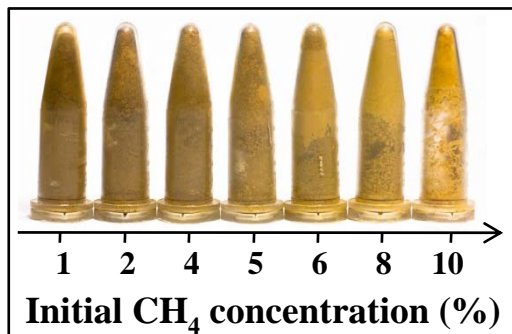
## Pesée

Taux de production



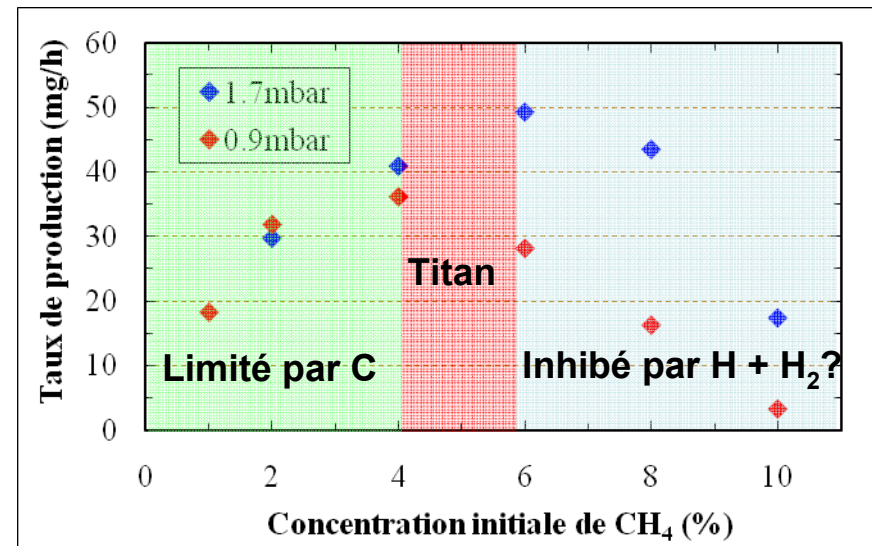
# Etude de la conversion gaz/solide

## Collection



## Pesée

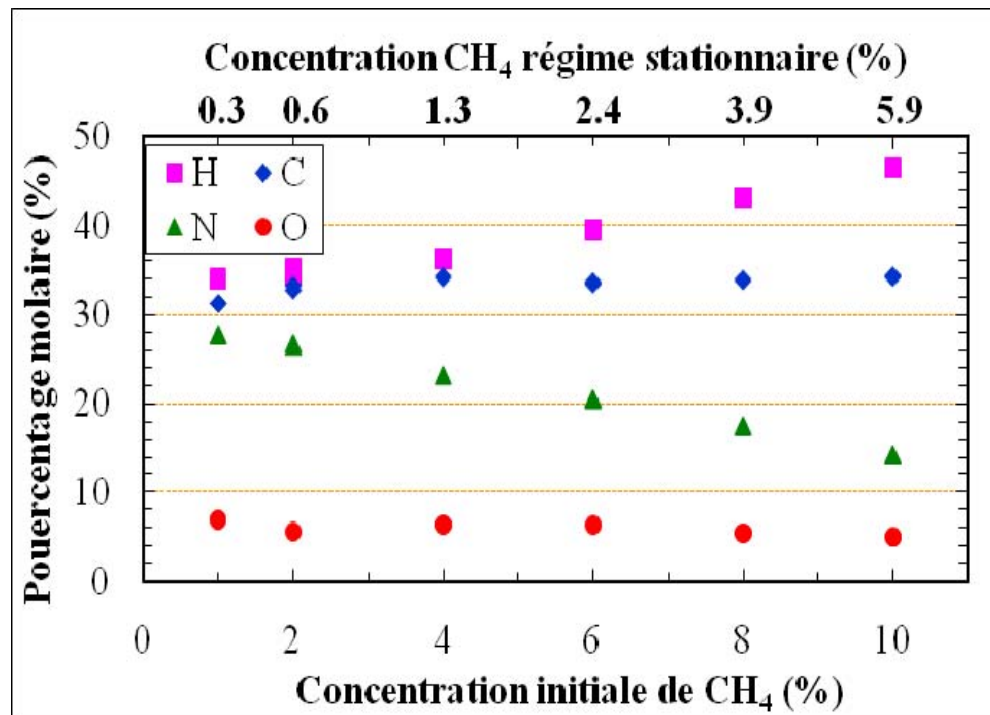
Taux de production



# Etude de la conversion gaz/solide

*Analyse élémentaire*

$p = 0.9$  mbar

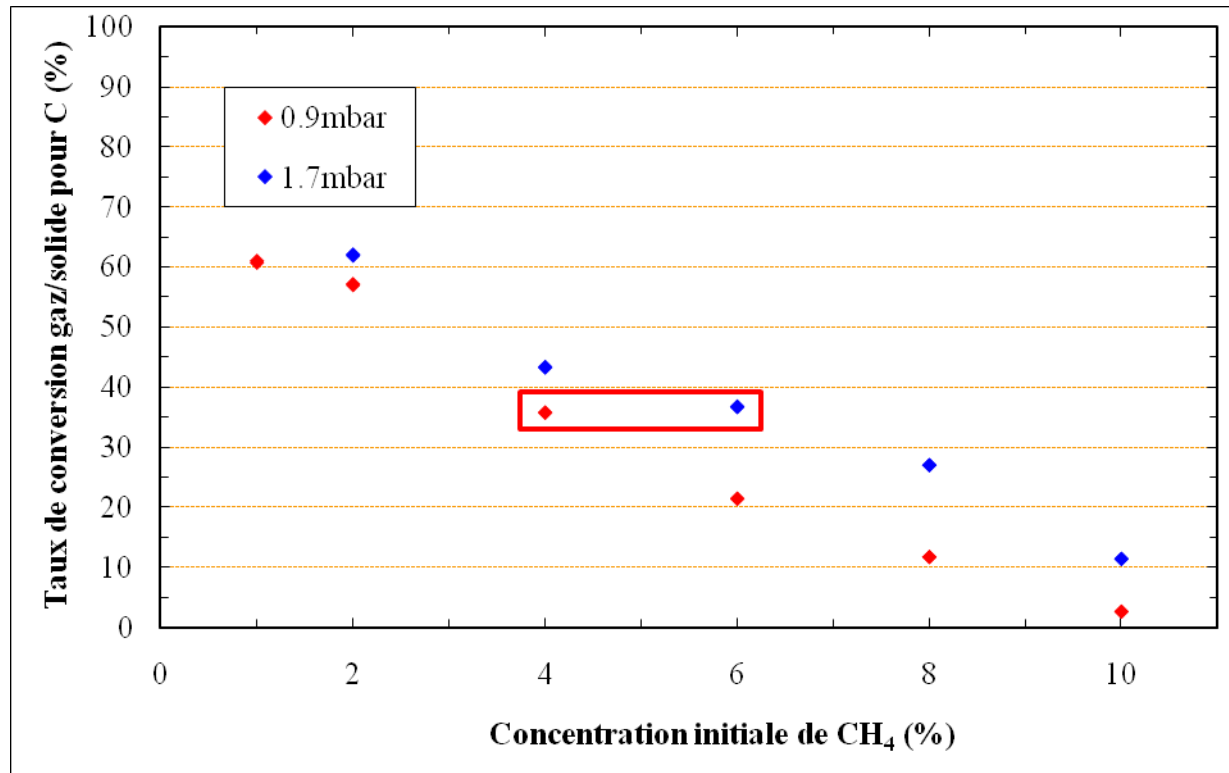


Quand on augmente  $[\text{CH}_4]_0$  : - C ne change pas

- H  $\nearrow$  (cohérent avec hypothèse d'inhibition de la croissance)

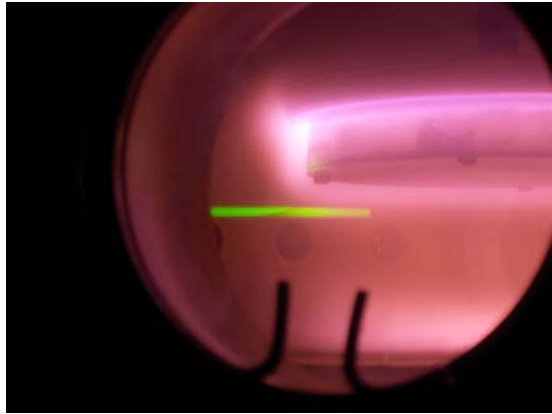
- N  $\searrow$

# Etude de la conversion gaz/solide



**Même taux de conversion ~35% à  $p = 0.9$  mbar et  $p = 1.7$  mbar pour les  $[\text{CH}_4]_0$  correspondant aux maximums de production**

# Analyse des particules



Particules en volume  
Plasma poudreux



Plasma et particules



collecte

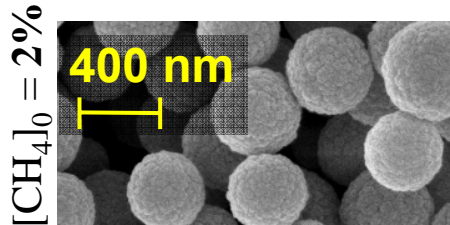


→  
% CH<sub>4</sub>

# Morphologie et taille des tholins

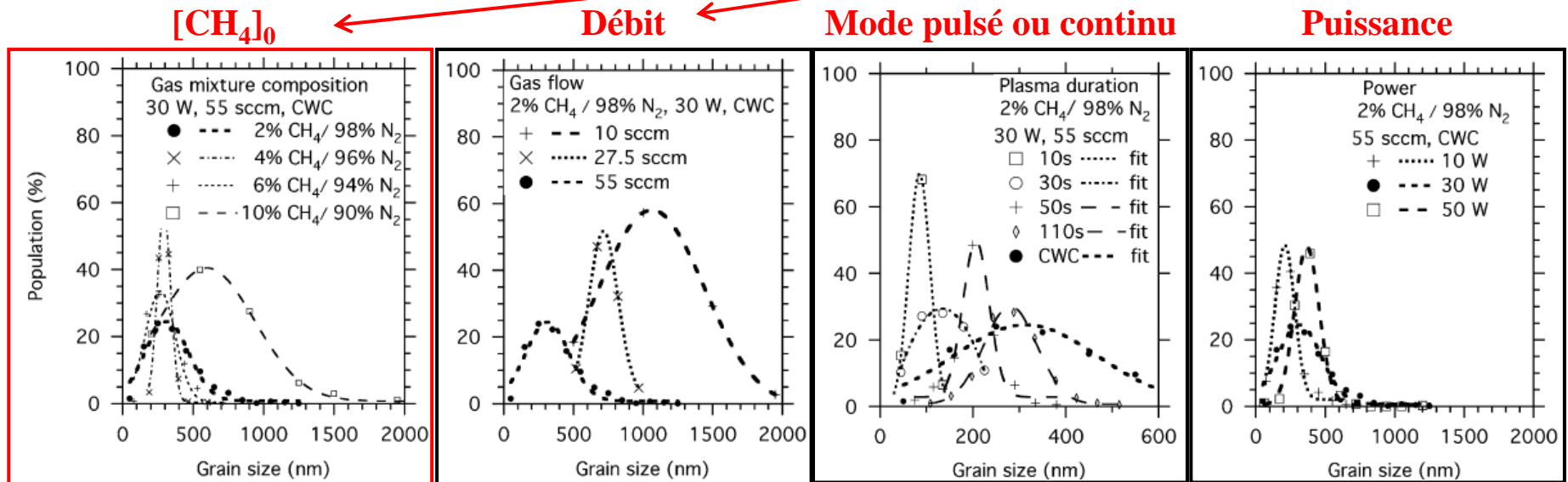
## Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

→ *Corrélation entre taille des tholins et paramètres du plasma*

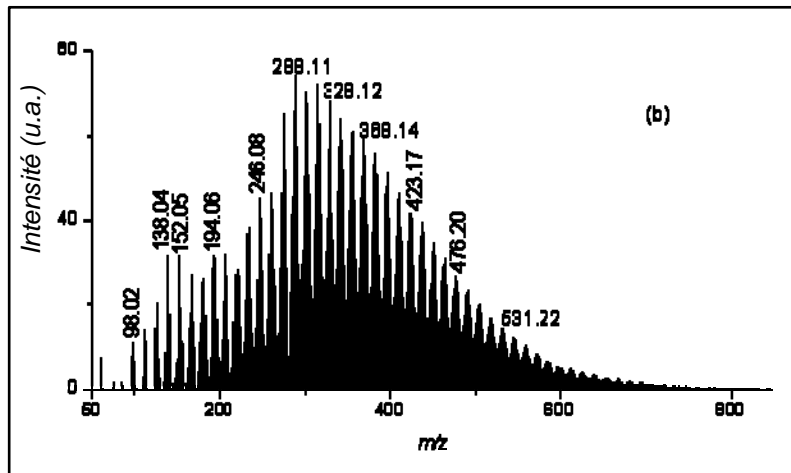


→ sphériques

→ diamètres entre **0,1** et **2  $\mu\text{m}$**  suivant les paramètres expérimentaux

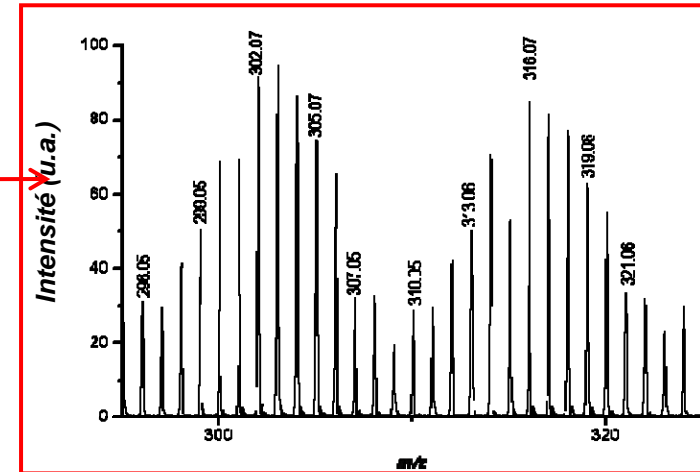
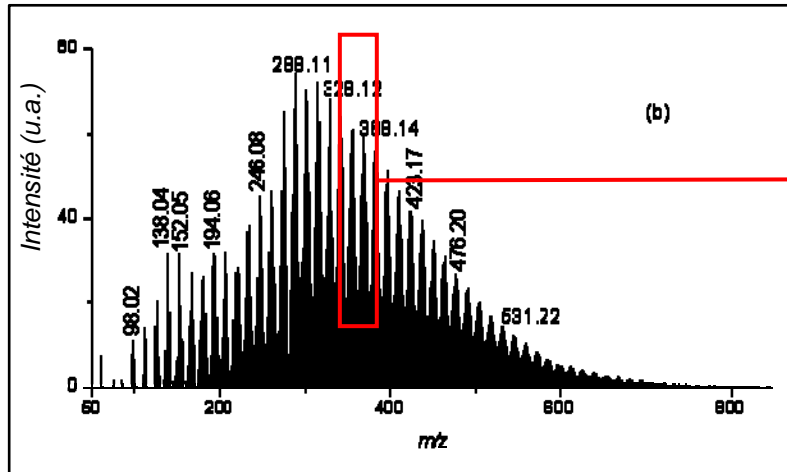


# Analyse chimique par spectrométrie de masse



**Nombreux massifs**  
**Très grande complexité**

# Analyse chimique par spectrométrie de masse

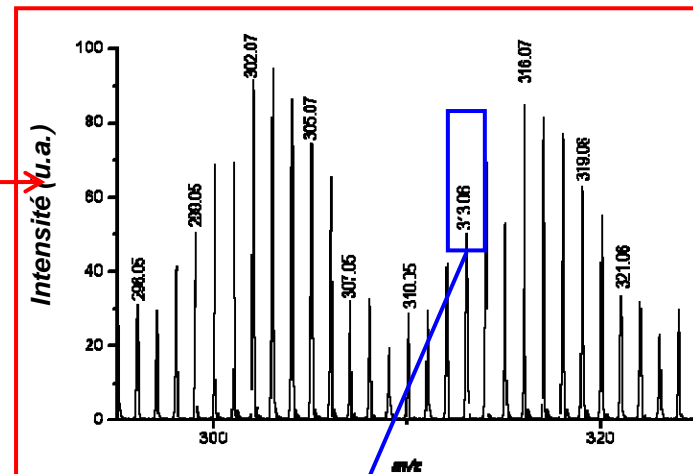
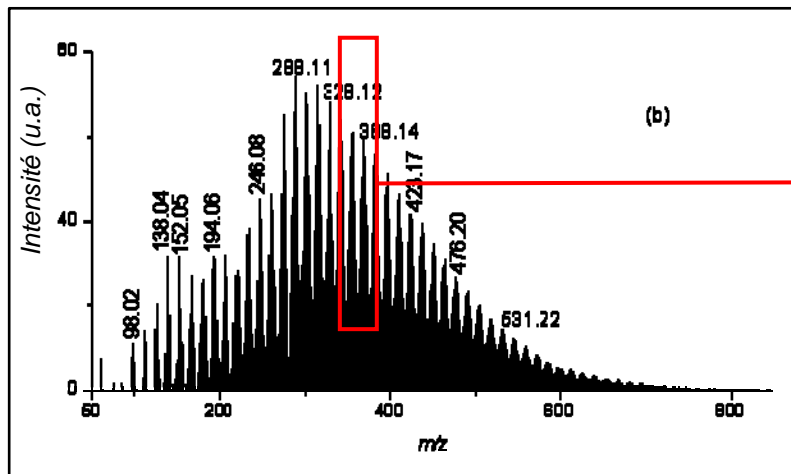


Nombreux massifs  
Très grande complexité

Périodicité apparente



# Analyse chimique par spectrométrie de masse



Nombreux massifs, périodicité apparente

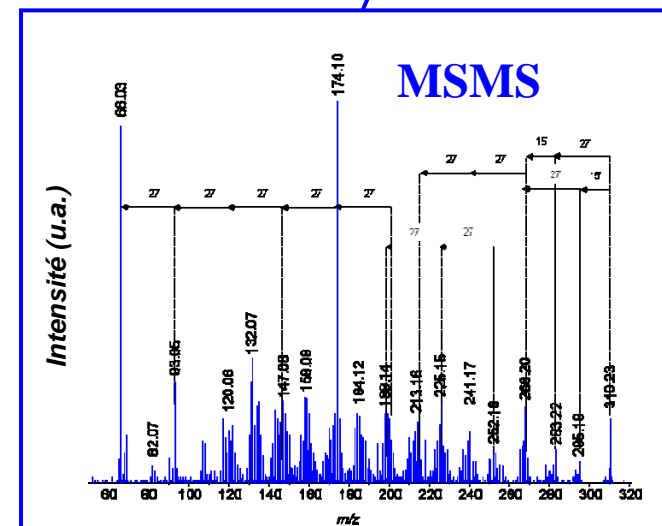
Très grande complexité

MSMS :

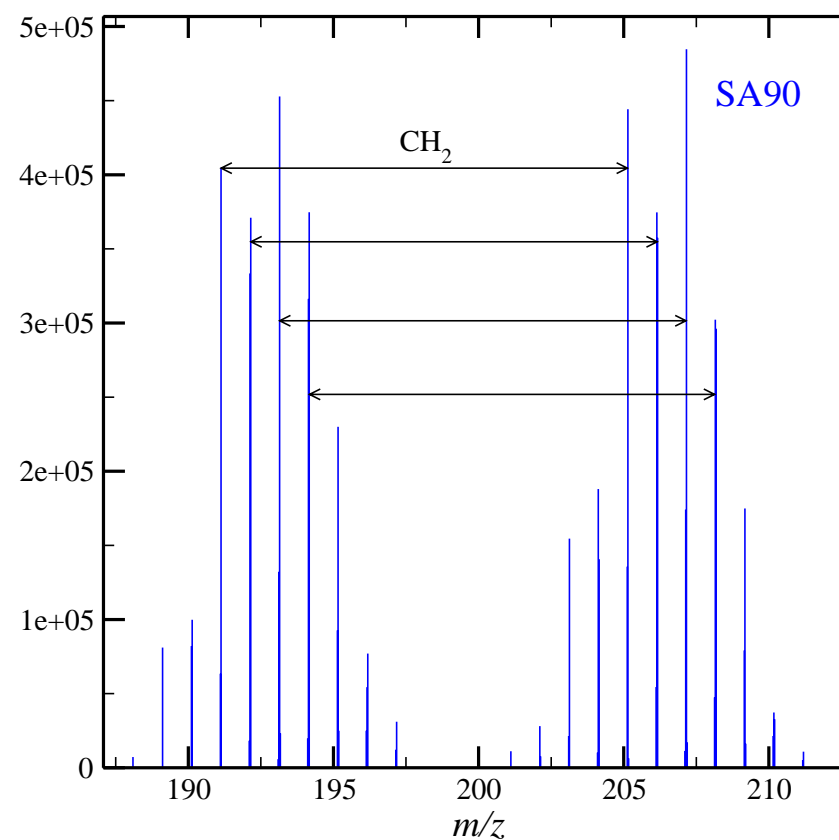
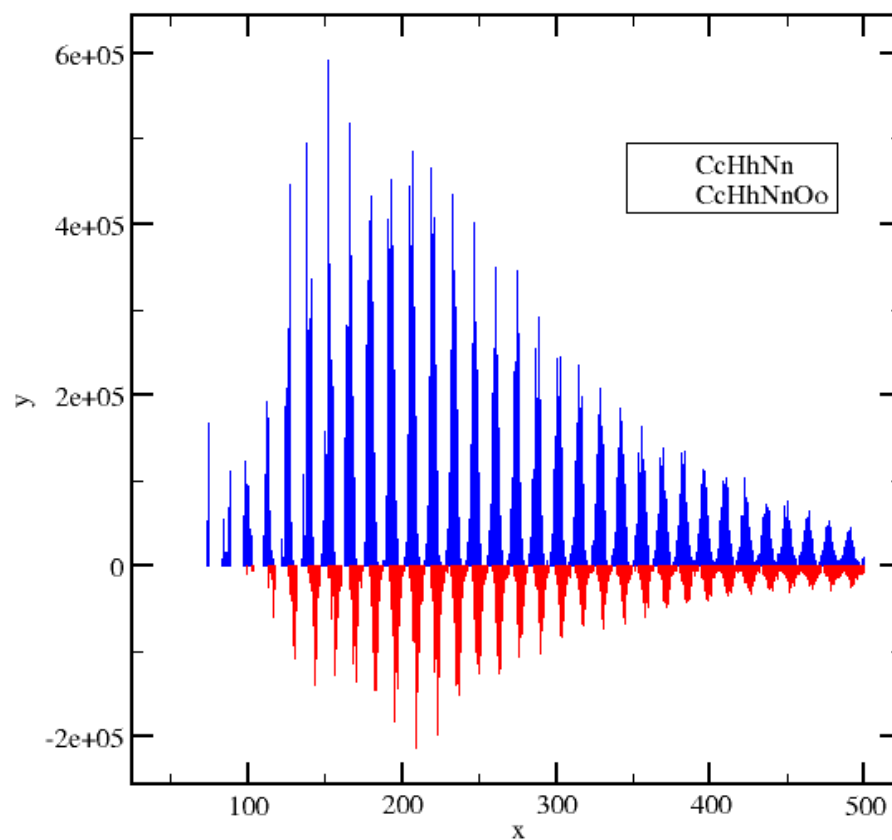
Pertes de  $m/z=15, 27$  amu :  $\text{CH}_3$  et  $\text{HCN}$

Fragment négatif clé à  $m/z=66$  amu

→ identifié comme  $\text{C}_2\text{N}_3^-$



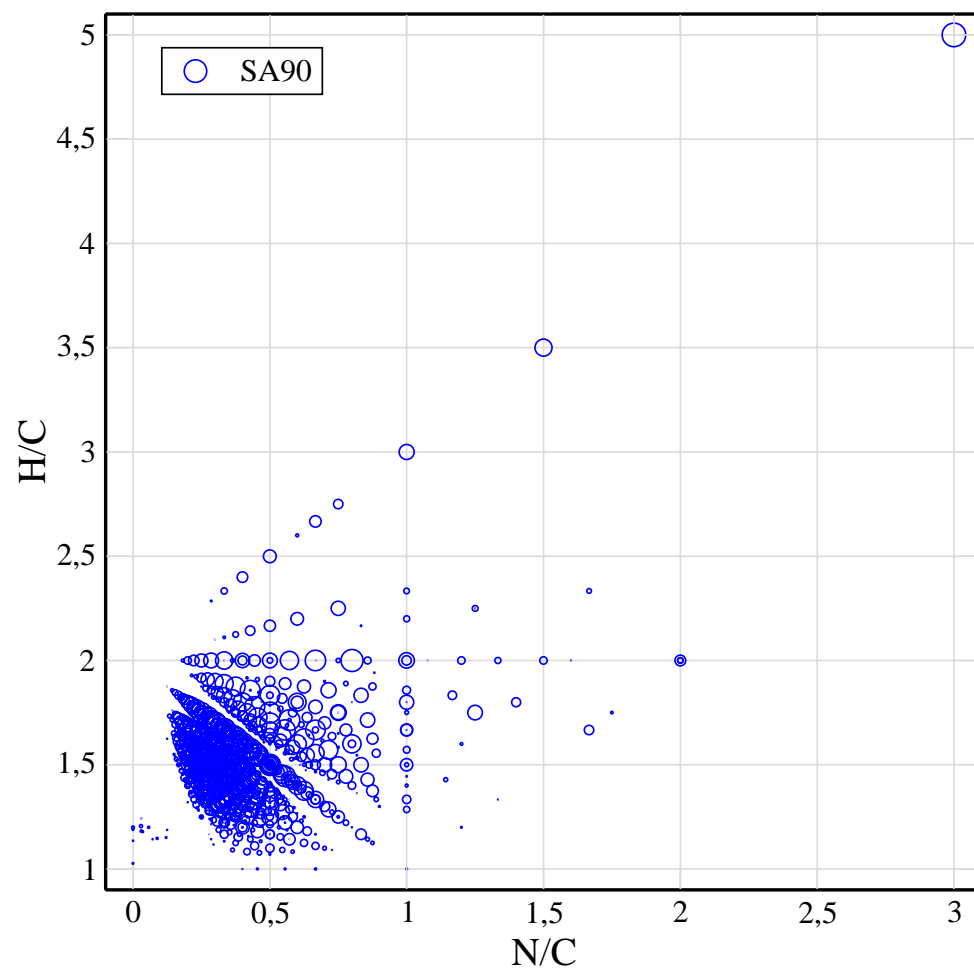
# Spectrométrie de masse haute résolution



Pernot, Carrasco, Thissen, Schmitz-Afonso (2010) Analytical Chemistry

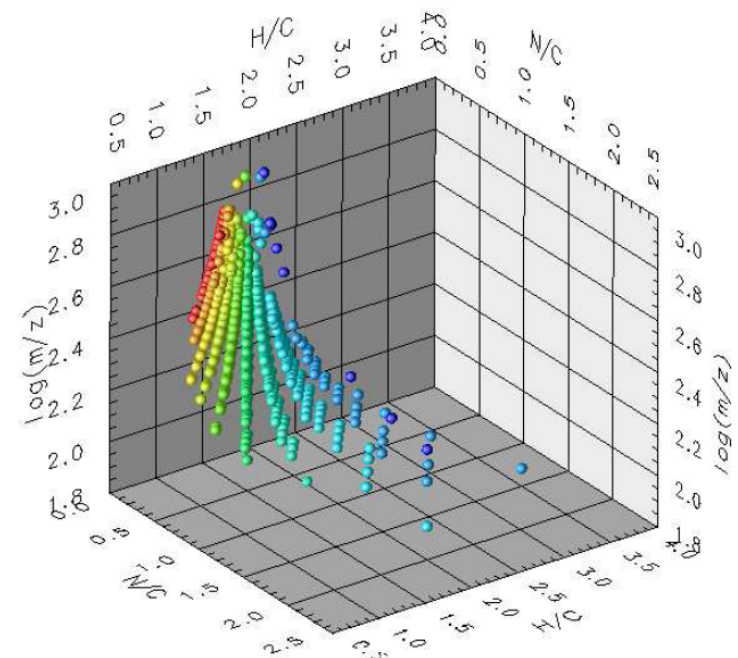
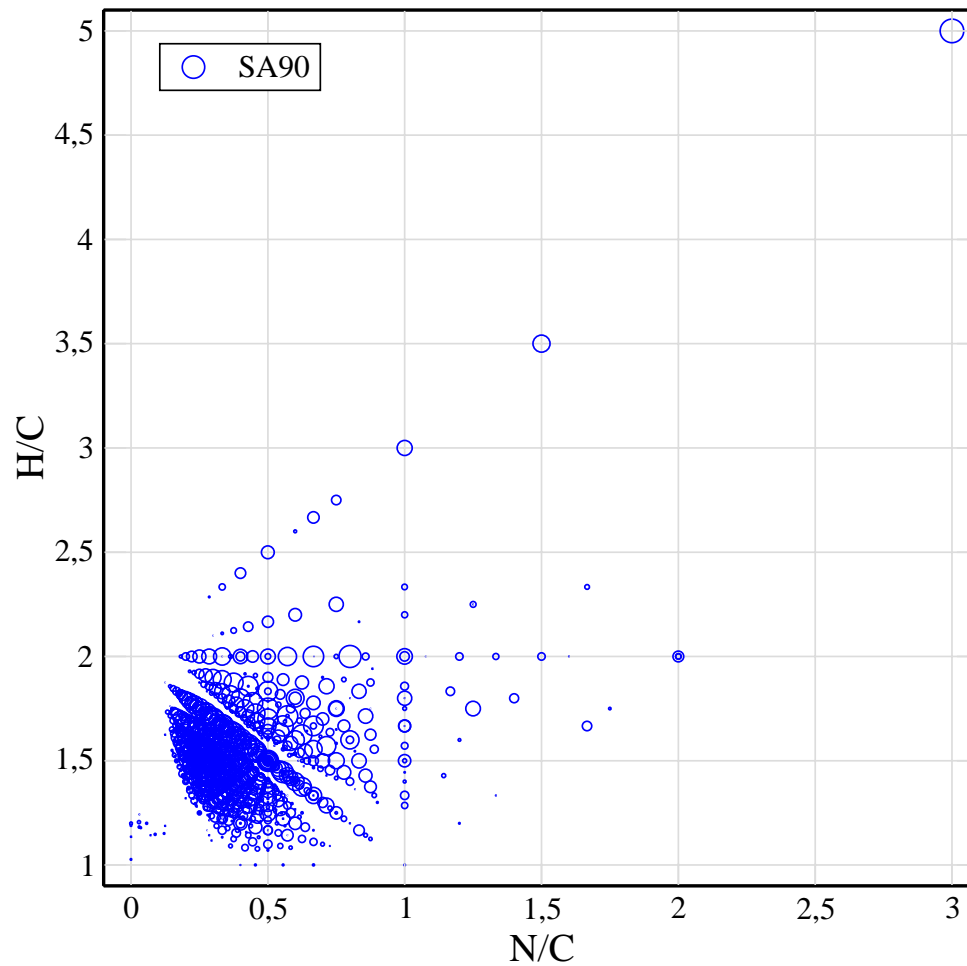
# Spectrométrie de masse haute résolution

- Diagramme de Van Krevelen



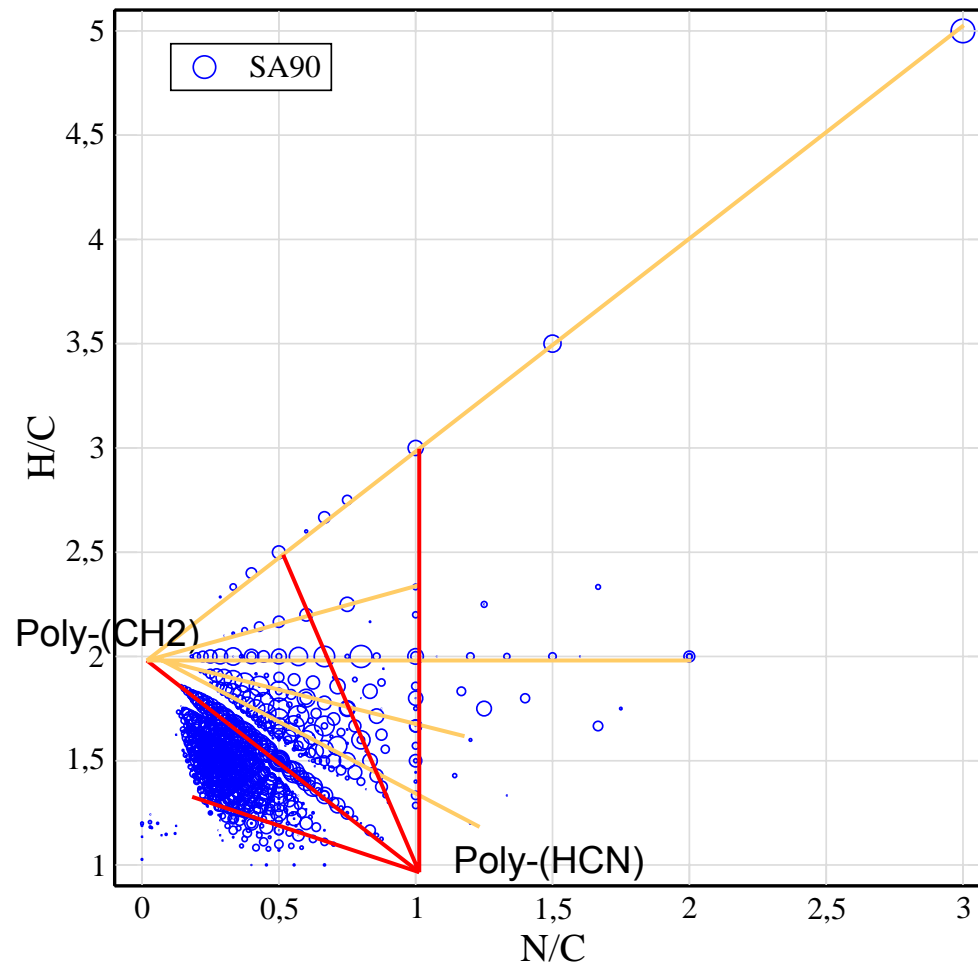
# Spectrométrie de masse haute résolution

- Diagramme de Van Krevelen



# Spectrométrie de masse haute résolution

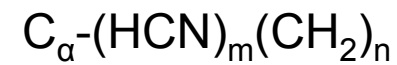
- Diagramme de Van Krevelen



Des faisceaux de convergence vers :

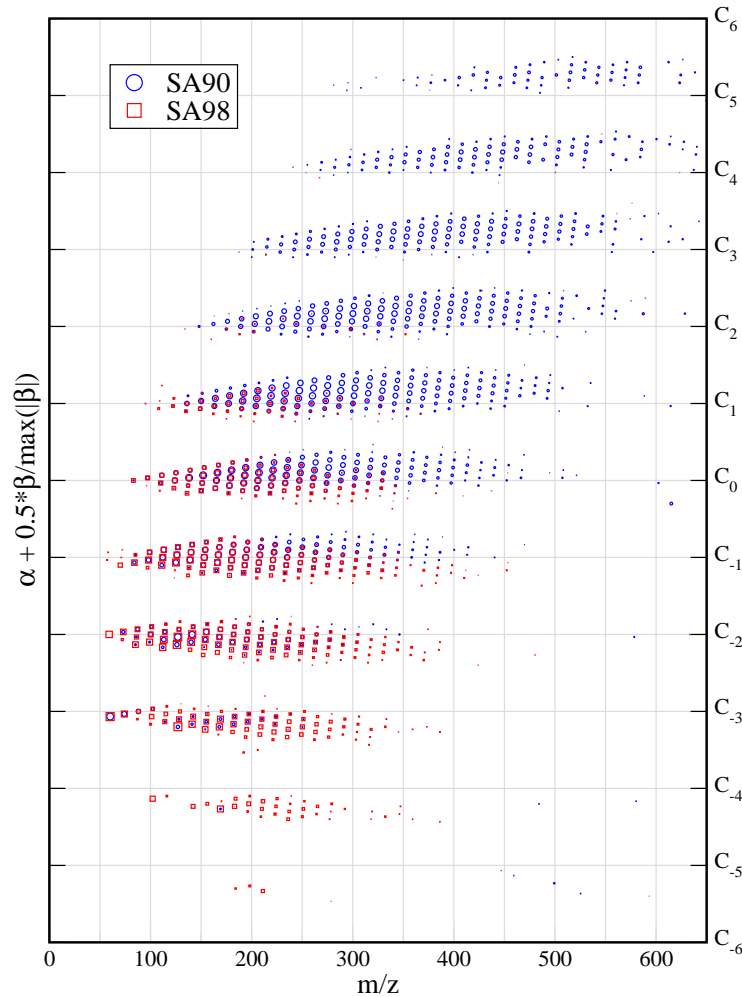
- Poly-(CH<sub>2</sub>)
- Poly-(HCN)

⇒ Transformations des axes du VK :

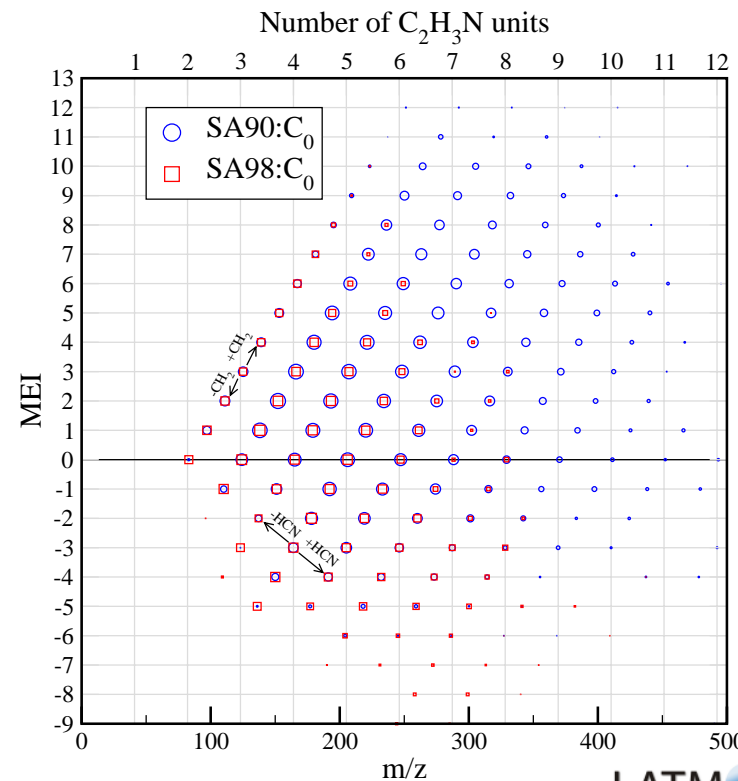



- Methylene Excess Index (n-m)
- Carbon Excess Index ( $\alpha$ )

# Spectrométrie de masse haute résolution



- Décomposition du spectre de masse en une dizaine de familles caractérisées par leur CEI ( $\alpha$ )





## Conclusions : croissance polymérique des poudres dans un plasma représentatif de l'atmosphère de Titan

- Identification : compétition entre motifs aliphatiques «  $\text{CH}_2$  » et insaturations azotées «  $\text{HCN}$  »
- Quantification : rendement de conversion  $Y_C$  dépendant de la composition  $\text{N}_2\text{-CH}_4$
- Caractérisation : nouvel outil graphique pour les polymères organiques riches en azote – VK modifiés