

DIPLOME D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

**SPECTROSCOPIE DES CHAINES CARBONEES: ETUDE EXPERIMENTALE ET
OBSERVATION DE L'ATMOSPHERE DE TITAN**

ANTOINE JOLLY

Maître de conférences Université Paris Est Créteil

Laboratoire inter-universitaire des systèmes atmosphériques

Certains physiciens me prennent pour un chimiste mais les chimistes voient bien que je suis physicien. Les théoriciens pensent que je suis expérimentateur et les expérimentateurs m'imaginent théoricien. Parfois, les spectroscopistes voient en moi un astrophysicien mais les astrophysiciens savent bien que je suis spectroscopiste.....

AVANT PROPOS:

Ce document présente les travaux que j'ai réalisés depuis mon intégration au Laboratoire Interuniversitaire des **S**ystèmes **A**tmosphériques (LISA) en tant qu'ATER en Mars 1999 puis Maître de Conférences en Septembre 1999. J'ai soutenu ma thèse le 20 Janvier 1999 à l'Observatoire de Meudon sur l'étude du spectre électronique de la molécule CO dans le domaine de l'ultraviolet du vide ainsi que l'analyse des spectres HST de l'environnement circumstellaire de β -Pictoris. La planétologie et surtout Titan ainsi que la spectroscopie de vibration et le domaine infrarouge furent donc une découverte pour moi lors de mon arrivée au LISA au sein du **G**roupe de **P**hysico **C**himie **O**rganique **S**patiale (GPCOS).

J'ai choisi de présenter mon travail en quatre parties bien qu'il existe de nombreux chevauchements entre elles. La première partie concerne la spectroscopie quantitative et plus particulièrement la mesure des coefficients d'absorption absolus, paramètres indispensables à la quantification des molécules détectées à distance par leur signature spectroscopique. Cette activité est la continuation d'un programme de recherche présent au LISA depuis de nombreuses années. Elle s'avère toujours aussi importante du fait des progrès des observations, notamment au niveau de la résolution spectrale et de la sensibilité instrumentale. De plus, certaines molécules ont été très peu étudiées et de nombreuses lacunes persistent dans la connaissance des paramètres d'intensité. Les résultats les plus récents ont été obtenus dans des domaines de longueurs d'onde nouveaux pour l'équipe, le VUV (110-200 nm) depuis 2006 et l'infrarouge lointain ($50\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) depuis 2010 grâce à l'accès au rayonnement synchrotron à Berlin (BESSY) et à Saclay (SOLEIL).

La deuxième partie concerne la mise au point de listes de raies dans l'infrarouge. Partant du constat que les listes de raies disponibles ne permettaient pas, pour certaines molécules, de rendre compte de manière satisfaisante des observations récentes de l'atmosphère de Titan (mission CASSINI, instrument infrarouge CIRS), un effort dans ce domaine est apparu nécessaire. Même si des spectres expérimentaux enregistrés à haute résolution sont à la base de chaque nouvelle étude, la mise au point d'une liste de raies est principalement un travail théorique. Cet effort a pu

aboutir grâce à une collaboration très étroite avec le Pr. André Fayt dont les travaux portent depuis de nombreuses années sur l'analyse des spectres infrarouges haute résolution avec une expertise incomparable pour les molécules linéaires. Plusieurs listes de raies, incluant souvent les mesures d'intensités décrites dans la première partie, ont ainsi été proposées aux équipes CIRS pour améliorer l'analyse des observations de Titan et incluses dans la dernière version de la base de données GEISA.

L'utilisation de ces listes de raie dans le cadre du traitement des observations de Titan est le sujet de la troisième partie. Grâce, là aussi, à une étroite collaboration avec les principales équipes travaillant sur les données CIRS aux USA, en Grande-Bretagne et à Meudon, les nouvelles données spectroscopiques ont été mises à disposition avant leur insertion dans les bases de données et souvent avant leur publication. Cela a conduit à plusieurs publications communes. Certaines listes de raies ont ainsi été établies à la suite de demandes précises de la part des observateurs. Dans d'autres cas, les nouvelles données ont été proposées et, en général, adoptées lorsqu'elles présentaient un progrès significatif par rapport aux listes précédentes. La détection de plusieurs isotopes dans l'atmosphère de Titan et une nette amélioration dans la quantification de certaines molécules sont pour l'instant les résultats les plus significatifs de cette collaboration.

La quatrième et dernière partie est, à l'instar de la première, une activité traditionnelle du GPCOS puisqu'il s'agit de la simulation expérimentale atmosphérique. Ces études visent à reproduire la chimie de l'atmosphère de Titan en soumettant ses principaux ingrédients N_2 et CH_4 à un flux énergétique lui aussi représentatif de ce qui se produit sur Titan. Ces études nécessitent le développement de diagnostics spectroscopiques aussi bien dans l'ultraviolet que dans l'infrarouge. Le diagnostic infrarouge permet notamment d'étudier l'apparition et l'évolution des molécules issues de la photolyse du méthane qui est une des réactions clé à l'origine de la complexité chimique observée sur Titan. Le diagnostic d'émission UV permet d'étudier les plasmas froids et notamment de suivre l'évolution des radicaux formés et de déterminer la température du milieu.

1 SPECTROSCOPIE QUANTITATIVE EXPERIMENTALE INFRAROUGE ET UV:

Du point de vue de la spectroscopie quantitative, le GPCOS avait, déjà depuis quelques années, une expérience dans l'infrarouge moyen ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) et l'ultraviolet proche (190-300 nm) de molécules organiques, en général non commerciales,

nécessitant une synthèse spécifique ainsi qu'une procédure de purification permettant des mesures d'intensités absolues. J'ai participé aux travaux, menés par Yves Bénilan dans ces domaines ainsi qu'aux développements récents dans l'infrarouge lointain (10-400 cm^{-1}) et l'ultraviolet du vide (VUV: 80-190 nm). Les molécules que nous étudions sont celles qui sont présentes ou susceptibles d'être présentes dans l'atmosphère de Titan. Certaines ont déjà été détectées et d'autres sont prévues par les modèles photochimiques ou observées dans les simulations expérimentales de l'atmosphère de Titan. Je me suis plus particulièrement intéressé aux chaînes carbonées, famille dans laquelle sont incluses toutes les molécules linéaires ayant un squelette formé de plusieurs carbones et des H ou N en terminaison. Ces molécules sont considérées comme un lien probable avec les aérosols organiques qui se forment en très grande quantité dans l'atmosphère de Titan. C'est notamment le cas des polyynes auxquelles nous avons consacré de nombreuses études (Jolly and Bénilan, 2008).

- [A. Jolly, Y. Bénilan : Review of quantitative spectroscopy of polyynes, *JQSRT*, 109,963-973 \(2008\)](#)

1.1 MESURES QUANTITATIVES DANS LES DOMAINES UV ET VUV:

Les dernières mesures auxquelles j'ai participé dans le domaine ultraviolet moyen sur l'expérience SIPAT à Créteil concernaient l'acétylène (C_2H_2) (Bénilan et al. 2000) et le triacétylène (C_6H_2) (Shindo et al. 2003). Elles ont permis de mettre en évidence des variations spectrales importantes en fonction de la température de l'échantillon. Etant donné la difficulté de prévoir les variations de l'absorption moléculaire en fonction de la température pour les spectres électroniques, les mesures à basse température se rapprochant le plus possible des conditions de l'atmosphère de Titan ont toujours été notre objectif. Il fut toutefois possible dans le cas de l'acétylène de reproduire par un modèle que j'ai développé la structure de certaines bandes à partir des paramètres spectroscopiques y compris leurs variations avec la température. La figure 1 montre cependant que ces bandes se superposent à un continuum d'absorption qu'il est seulement possible de modéliser avec des paramètres arbitraires comme par exemple ici de larges gaussiennes. Mise à part quelques cas favorables, l'expérience apparaît bien indispensable dans le domaine UV pour déterminer la variation de l'absorption avec la température.

- [Y. Bénilan, N. Smith, A. Jolly, F. Raulin: The Long Wavelength Range Temperature Variations of the mid-UV Acetylene Absorption coefficient. *Planetary and Space Science* 48\(5\), 463-471 \(2000\)](#)

- F. Shindo, Y. Benilan, J-C. Guillemin, P. Chaquin, **A. Jolly**, and F. Raulin: **Ultraviolet and Infrared spectrum of C₂H₂ revisited and vapor pressure curve in Titan's atmosphere.** *Planetary and Space Science* 51(1), 9-17 (2003)

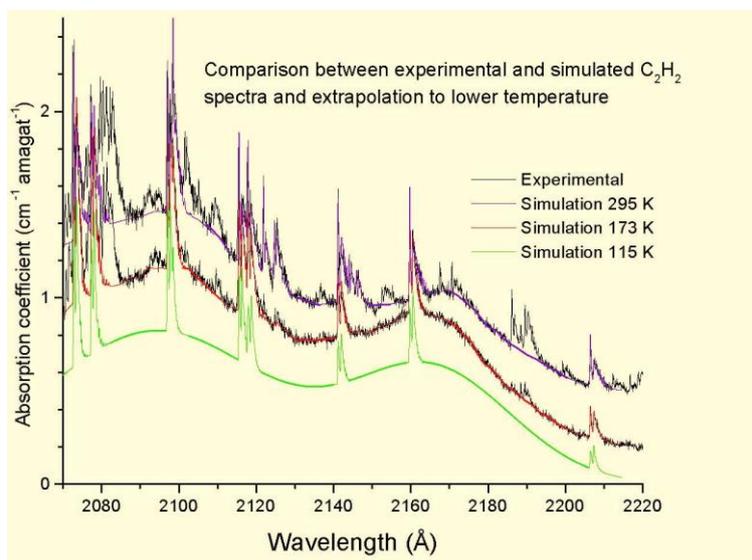


Figure 1: Spectre d'absorption UV moyen dans l'acétylène à 295 et 173 K superposé aux simulations calculées à 295, 173 et 115 K.

Depuis 2005, grâce à l'accès à la source synchrotron BESSY à Berlin, nous avons pu étendre nos études à l'ultraviolet du vide, domaine de longueur d'onde crucial pour les applications photochimiques ainsi que pour les analyses des observations de l'instrument UVIS à bord de la sonde CASSINI. En effet, le calcul de la durée de vie photochimique des espèces nécessite la connaissance des spectres d'absorption dans ce domaine de longueur d'onde où les molécules se dissocient. De plus, les observations de l'instrument UVIS dans le domaine VUV par occultation stellaire nécessitent une parfaite connaissance des spectres d'absorption de toutes les molécules susceptibles de contribuer à l'atténuation du flux de l'étoile lorsque celui-ci traverse la haute atmosphère de Titan. Dès la publication des premiers résultats d'UVIS (Shemansky et al. 2005), il est rapidement apparu que des lacunes importantes subsistaient dans les connaissances spectroscopiques de certaines molécules et notamment le diacétylène (**C₄H₂**). Les coefficients d'absorption utilisés dans la publication étaient clairement erronés. Par conséquent le diacétylène (**C₄H₂**) ainsi que le cyanoacétylène (**HC₃N**) furent choisis comme les premières cibles de nos campagnes de mesures au synchrotron de Berlin. Les spectres VUV de **C₄H₂** et **HC₃N** ont été enregistrés à température ambiante mais aussi à basse température respectivement à 173 et 203 K dans le but de se rapprocher des conditions de l'atmosphère de Titan et de comprendre l'effet de la température sur les spectres d'absorption (Ferradaz et al., 2009). L'utilisation de ces nouveaux coefficients d'absorption expérimentaux pour calculer des spectres de transmission ont permis par comparaison avec les spectres

UVIS de mettre en évidence plusieurs signatures spectrales clairement attribuables au diacétylène ainsi qu'une très probable contribution du cyanoacétylène qui n'avait pas été envisagée par Shemansky et al. (2005). Ces travaux sur le synchrotron BESSY furent pendant 4 ans le sujet du DEA puis de la thèse de Thomas Ferradaz qui n'a malheureusement jamais été soutenue (2005-2009, codirigée par Yves Bénilan et moi-même).

- T. Ferradaz, Y. Bénilan, N. Fray, A. Jolly, M. Schwell, M.C. Gazeau, H.-W. Jochims : **Temperature dependant photoabsorption cross sections of cyanoacetylene and diacetylene in the mid and vacuum UV: application to Titan's atmosphere**, *Planetary and Space Sciences* 57, 10-22 (2009)

Nous avons consacré les campagnes de mesures suivantes à d'autres molécules présentes dans l'atmosphère de Titan (**HCN**, **C₂N₂**) ou prévues par les modèles photochimiques et les simulations de laboratoire (**HC₅N**, **C₆H₂** et **C₄N₂**). La difficulté de ces mesures commence avec par la synthèse de ces molécules qui sont réalisés grâce à une étroite collaboration avec J-C Guillemin de l'université de Rennes. La récente mise au point d'un protocole de synthèse de **HC₅N** nous a ainsi permis de réaliser les premières mesures absolues des coefficients d'absorption VUV de cette molécule et d'en déduire une limite d'abondance dans l'atmosphère de Titan par comparaison avec les spectres UVIS (Fray et al. 2010).

- N. Fray , Y. Bénilan , A. Jolly, E. Arzoumanian, E. Es-Sebbar, T. Ferradaz, M.-C. Gazeau, J.-C. Guillemin, and M. Schwell : **Temperature-dependent photoabsorption cross-section of cyanodiacetylene in the vacuum UV**, *Journal of Geophysical Research-Planets* 115, E06010 (2010)

Dans le cas de **C₄N₂**, les mesures du synchrotron BESSY de Berlin dans le VUV ont permis de faire le lien avec d'anciennes mesures effectuées à Créteil sur l'expérience SIPAT dans l'UV moyen et ainsi de couvrir l'ensemble du domaine d'absorption de cette molécule comme le montre la figure 2.

En 2009, nous avons aussi eu l'opportunité de pouvoir compléter ces travaux sur la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL, situé sur le plateau de Saclay, avec des mesures à haute résolution du spectre VUV de **HCN**. Parmi les molécules que nous étudions, rares sont celles qui présentent une structure rotationnelle à cause de la prédissociation qui élargie les structures et masquent ainsi les structures les plus fines. Mais la haute résolution qui permet de résoudre la structure rotationnelle est nécessaire pour étudier **HCN** qui présente à partir de 188.3 nm (53100 cm⁻¹) des bandes très structurées qui s'élargissent progressivement par prédissociation jusqu'à 174.5 nm (57300 cm⁻¹). La figure 3 illustre une des bandes structurées de **HCN** enregistrée par l'intermédiaire du monochromateur de 6,65 m en incidence normale de la ligne DESIRS qui atteint ici une résolution de 100000.

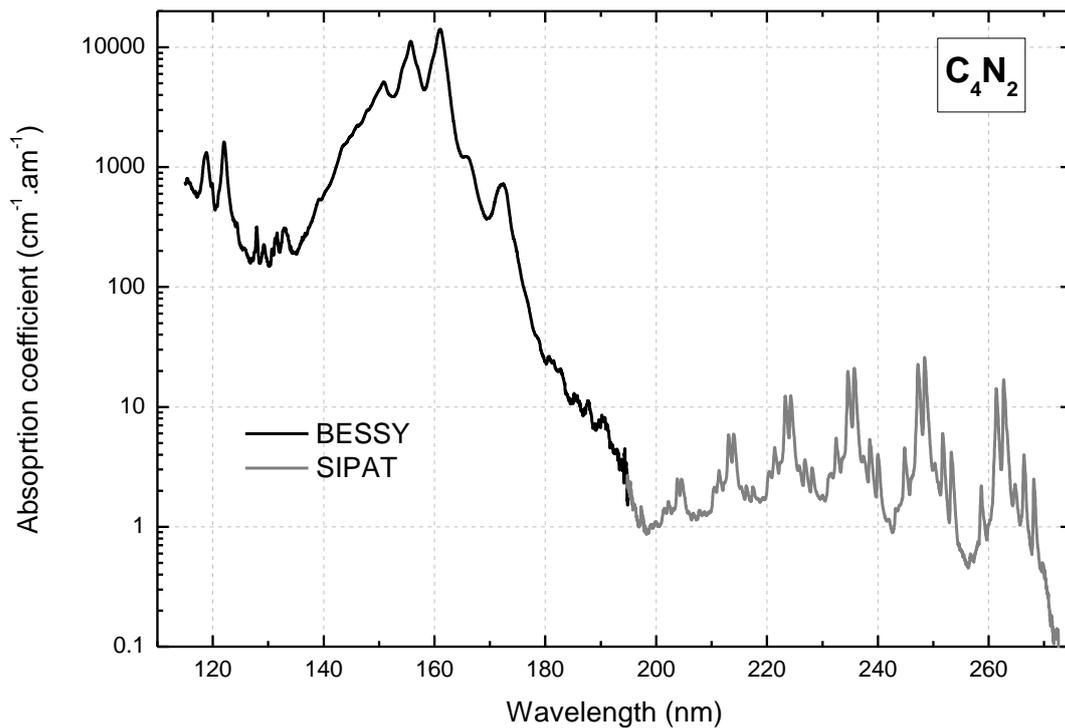


Figure 2: Coefficient d'absorption absolue de C_4N_2 mesuré dans le VUV au synchrotron BESSY et dans l'UV moyen sur l'expérience SIPAT à Créteil.

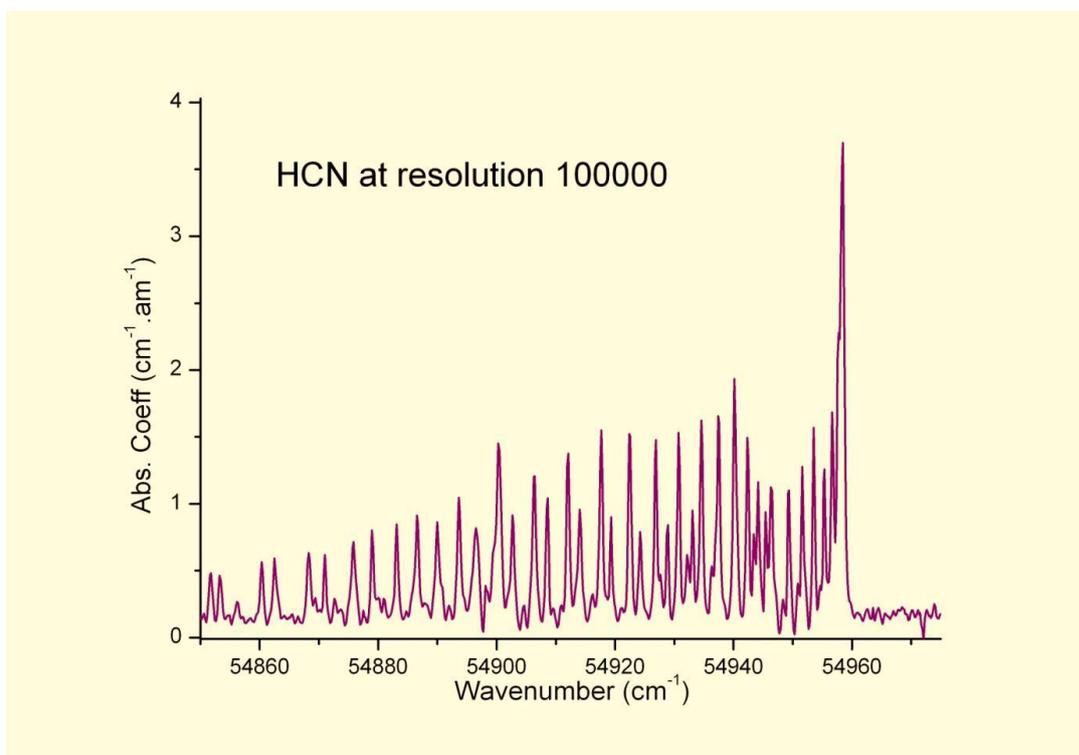


Figure 3: Mesure haute résolution du spectre d'absorption de HCN enregistré au synchrotron SOLEIL

Depuis 2010, une collaboration étroite avec Roger Yelle, professeur à l'université d'Arizona, a été établie pour entreprendre l'analyse et l'interprétation des spectres UVIS en utilisant l'ensemble des nouvelles données spectroscopiques. Une thèse préparée par Fernando Capalbo (dirigé par Yves Bénilan, 2010-2013) a également démarré sur ce sujet.

1.2 MESURES QUANTITATIVES DANS LES DOMAINES IR MOYEN ET IR LOINTAIN:

Dans l'infrarouge moyen, nos efforts se sont tout d'abord portés sur les chaînes carbonées comme C_6H_2 , C_8H_2 et HC_5N qui font partie de la famille des polyynes et cyanopolyynes. Les signatures spectroscopiques de ces molécules sont activement recherchées dans les observations de Titan dans le but de contraindre et comprendre la chimie qui mène à la formation des aérosols produits dans l'atmosphère de Titan. Mais les synthèses de ces molécules sont particulièrement délicates. Les difficultés proviennent aussi de l'instabilité de ces molécules qui ont tendance à polymériser. La manipulation de C_8H_2 s'est avérée particulièrement délicate et constitue sans doute la limite de ce que l'on peut réaliser dans le domaine des mesures quantitatives. Les difficultés surviennent également à cause des impuretés que l'on retrouve inmanquablement suite aux synthèses de ces produits et qui obligent à purifier les échantillons par distillation. Une autre solution est la quantification des impuretés. A noter que les travaux sur C_6H_2 (Shindo et al. 2003) et C_8H_2 (Shindo et al. 2001) furent effectués dans le cadre du travail de thèse de François Shindo (1999- 2002, dirigé par François Raulin et Yves Bénilan) auquel j'ai également contribué.

- F. Shindo, Y. Benilan, P. Chaquin, J-C. Guillemin, A. Jolly and F. Raulin: **IR Spectrum of C_8H_2 : integrated band intensities and some observational implications.** *Journal of Molecular Spectroscopy* 210(2), 191-195 (2001)
- F. Shindo, Y. Benilan, J-C. Guillemin, P. Chaquin, A. Jolly and F. Raulin: **Ultraviolet and Infrared spectrum of C_6H_2 revisited and vapor pressure curve in Titan's atmosphere.** *Planetary and Space Science* 51(1), 9-17 (2003)

Plus tard, une fois que le protocole de synthèse fut opérationnel les premières mesures des intensités de bandes du HC_5N furent également possibles dans le domaine infrarouge (Bénilan et al. 2007).

- Y. Benilan, A. Jolly, Y. Trolez, F. Raulin, J.-C. Guillemin: **Infrared band intensities of cyanobutydiyne (HC_5N) between 400 and 4000 cm^{-1} .** *Journal of Molecular Spectroscopy*, 245, 109-114 (2007)

Hormis les mesures d'intensités de bandes comme pour HC_5N et C_8H_2 que nous avons réalisées pour la première fois, nous avons aussi été amenés à remesurer certaines

intensités de bandes dans le but de résoudre des désaccords importants entre les précédentes mesures. Nous avons ainsi pu montrer que les précédentes mesures dans l'infrarouge moyen (Khlifi et al. 1992) concernant **HC₃N** étaient erronées, surtout pour la bande la plus intense (ν_5) qui sert à la quantification de cette molécule dans l'atmosphère de Titan (Jolly et al. 2007).

- **Jolly, Y. Benilan, and A. Fayt: New infrared integrated intensities for HC₃N and extensive line list for the ν_5 and ν_6 bending modes. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 242, 46–54 (2007)**

Nous avons eu aussi l'opportunité de travailler sur des espèces isotopiques possédant un D ou un ¹⁵N et tenté de répondre à la question concernant l'éventuelle variation des intensités d'une même bande lorsque l'on passe d'un isotope à l'autre. Alors que de nombreuses espèces isotopiques sont détectées par l'instrument CASSINI CIRS, ces mesures peuvent s'avérer prépondérantes dans la précision de la détermination des rapports isotopiques. Des variations du coefficient d'absorption ont ainsi été mises en évidence pour les isotopes du cyanoacétylène **DC₃N** et **HC₃¹⁵N** pour lesquels des échantillons ont été synthétisés (Benilan Y, 2006). Des études sur d'autres molécules deutérées ont été menées comme le **DC₃N** (Benilan et al. 2006), et surtout l'acétylène monodeutérée (**C₂HD**) qui a abouti à la première quantification de cet isotope dans l'atmosphère de Titan et ainsi à une mesure du rapport D/H, si précieux pour comprendre l'origine et l'évolution de l'objet étudié (Coustenis et al. 2007).

- **Y. Bénilan, A. Jolly, F. Raulin, J.-C. Guillemin : Infrared Band Intensities of DC₃N and HC₃¹⁵N : implication for Titan's Atmosphere** *Planetary and Space Science* 54, 634-640 (2006)
- **Y. Benilan, A. Jolly, Y. Trolez, F. Raulin, J.-C. Guillemin: Infrared band intensities of cyanobutydiyne (HC₅N) between 400 and 4000 cm⁻¹. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 245, 109-114 (2007)**
- **Coustenis, D. E. Jennings, A. Jolly, Y. Bénilan, C. A. Nixon, S. Vinatier, D. Gautier, G. Bjoraker, P. Romani, R. Carlson, F.M. Flasar : Detection of C₂HD and the D/H ratio on Titan. *Icarus* 197, 539-548 (2008)**

Enfin, depuis 2010 et grâce à l'accès aux instruments de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL et à une collaboration avec Fridolin Kwabia Tchana du LISA et Laurent Manceron du LADIR, nos efforts se sont portés sur le domaine de l'infrarouge lointain (10-400 cm⁻¹), pour lequel la spectroscopie de nombreuses molécules est encore mal connue. En effet, dans ce domaine, l'intensité des bandes de certaines molécules n'a jamais été mesurée (HC₃N, HC₅N, C₆H₂ et C₄N₂) ou sont très incertaines (C₂N₂, C₄H₂) ce qui rend difficile l'analyse quantitative des observations de CASSINI-CIRS dans ce domaine.

L'intensité de la bande ν_5 de C_2N_2 à 234 cm^{-1} a été étudiée à plusieurs reprises mais un désaccord d'un facteur proche de 2 est observé lorsque l'on compare des mesures d'intensités de raies (Greco et al. 1993) avec des intensités de bande (Kim&King 1984) par l'intermédiaire du moment de transition déduit des deux séries de mesures. Grâce à des nouvelles mesures effectuées sur la ligne AILES, à la fois à haute et à basse résolution, nous avons pu obtenir un bon accord avec les mesures d'intensités de bandes de Kim&King (1984) et aussi avec les intensités de raies mesurées par Greco et al. (1993). Nous avons ainsi montré que «l'erreur» ne venait pas des mesures mais du calcul du moment de transition vibrationnel à partir de l'intensité de bande (Fayt et al. 2012).

Grace à Jean-Claude Guillemin, un échantillon de C_2N_2 avec un ^{15}N a pu être synthétisé. L'intensité de la bande ν_5 de cette isotopologue a été mesurée et s'est avérée être très proche de celle mesurée pour l'isotope normal avec une réduction de seulement 5%.

- [Fayt, A. Jolly, Y. Benilan, L. Manceron, F. Kwabia-Tchana, J-C. Guillemin: Frequency and intensity analysis of the far infrared \$\nu_5\$ band complex of cyanogen \(\$\text{C}_2\text{N}_2\$ \) and applications to Titan, JQSRT 113, 1195-1219 \(2012\).](#)

Proche de la bande ν_5 de C_2N_2 , la bande ν_9 de C_4H_2 à 220 cm^{-1} est également facilement observable dans les spectres de Titan dans l'infrarouge lointain. Son intensité n'a toutefois été mesurée qu'une seule fois dans le passé et pas dans les meilleurs conditions selon l'auteur lui-même (Koops et al. 1984). Le diacétylène possède une autre bande d'absorption très intense à 628 cm^{-1} (ν_8) dont l'intensité absolue est incertaine à cause des nombreuses valeurs différentes présentes dans la littérature ((Khlifi et al. 1995; Koops et al. 1984)). Plusieurs campagnes de mesures ont été consacrées à l'intensité des bandes ν_8 et ν_9 de C_4H_2 . En plus des habituels problèmes d'impuretés dans les molécules synthétisées, la saturation très rapide des bandes d'absorption du diacétylène, même à faible pression, oblige à ajouter au moins 1 atm d' N_2 à l'échantillon de C_4H_2 . Cela permet de diminuer la saturation des bandes grâce à l'élargissement collisionnel des raies. Mais un problème supplémentaire d'homogénéisation du mélange, dû sans doute à la lente diffusion du diacétylène dans l'azote, est apparu obligeant à attendre plusieurs heures pour obtenir des mesures reproductibles. Toutes les précautions ont été prises lors de la dernière campagne de mesure de Janvier 2012 sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Les résultats, en cours de traitement, montrent une très forte sous estimation pour la bande ν_9 et une faible surestimation de la bande ν_8 dans les résultats de Koops qui sont jusqu'à présent utilisés par les observateurs pour analyser les données CIRS. La différence est significative car le rapport d'intensité de la bande ν_8 par rapport à ν_9 qui valait 28 d'après Koops serait en fait inférieur à 10. La détermination de l'abondance du diacétylène dans Titan par l'intermédiaire des deux bandes (ν_8 et ν_9) n'a jamais été simple (voir Teanby et al. 2009) et pourrait encore subir des rebondissements.

L'accès au domaine de l'infrarouge lointain fut aussi indispensable au démarrage de l'étude de la molécule de C_4N_2 dont les deux bandes d'absorption les plus intenses se situent à 472 (ν_8) et 107 cm^{-1} (ν_9). Le statut de cette molécule est particulier dans le contexte de Titan puisqu'elle n'a pas été détectée sous forme gazeuse mais est pressentie sous forme solide depuis le travail de (Khanna et al. 1987) qui a montré la coïncidence entre une bande intense du spectre de glace de C_4N_2 et une bande d'émission observée dans Titan à 478 cm^{-1} par la sonde Voyager. Une seule étude sur les intensités de bande de cette molécule a été menée (Khelifi et al., 1997) sans toutefois être en mesure d'étudier la bande ν_9 . Cette étude est utilisée pour déterminer la limite supérieure de l'abondance de C_4N_2 sous forme gazeuse dans Titan (de Kok et al., 2008). En effet, plusieurs modèles intègrent cette limite d'abondance pour trouver une explication à l'absence de signature de la forme gazeuse conjuguée à la présence de la forme solide du dicyanoacétylène (de Kok et al. 2008; Samuelson et al. 1997).

Notre étude du spectre infrarouge de C_4N_2 en Octobre 2011 a permis de mettre en évidence une erreur de calcul dans la détermination des intensités des bandes mesurées par Khelifi en 1997 qui s'avèrent être plus de 2 fois plus faible que les valeurs publiées en 97. L'information importante concernant C_4N_2 est que la bande ν_9 à 107 cm^{-1} , que nous avons mesurée pour la première fois, (voir figure 4) est plus intense d'au moins 50 % par rapport à la bande ν_8 à 472 cm^{-1} ce qui fait de ν_9 une bande importante dans la recherche de signature de C_4N_2 en phase gazeuse dans l'atmosphère de Titan.

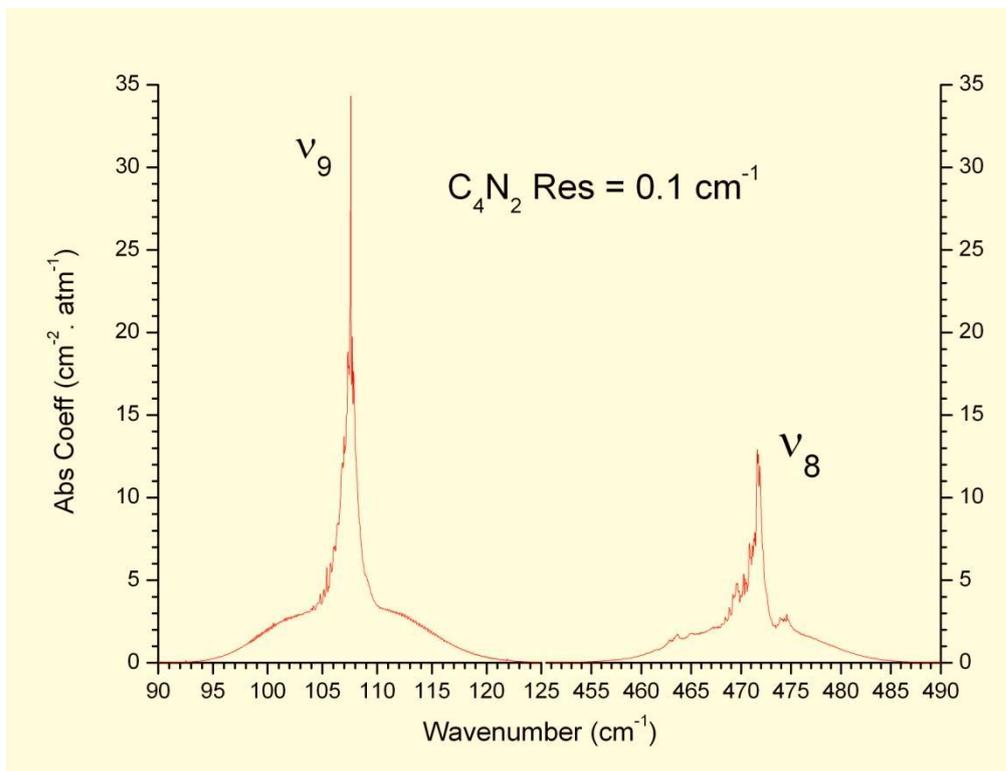


Figure 4: Coefficient d'absorption des bandes ν_8 et ν_9 de C_4N_2

Enfin, des tentatives pour mesurer pour la première fois les intensités de bandes des modes de vibration de C_6H_2 (105 cm^{-1}) dans l'infrarouge lointain ont également été effectuées. Des impuretés issues de la synthèse, trop importantes et trop difficiles à quantifier, nous ont empêchées pour l'instant de déterminer les intensités de bandes avec suffisamment de précision.

2 NOUVELLES LISTES DE RAIES POUR L'ANALYSE DES DONNEES D'OBSERVATIONS OBTENUES PAR CIRS :

En parallèle à ces efforts expérimentaux, je me suis intéressé aux données spectroscopiques utilisées par les astronomes pour analyser les observations qui se trouvent principalement rassemblées dans la base de données GEISA. La démarche a tout d'abord consisté à utiliser les listes de raies disponibles dans GEISA pour comparer avec des spectres de laboratoire, en commençant par HC_3N et C_4H_2 . Les données GEISA se sont avérées très largement insuffisantes pour reproduire les spectres de laboratoire à la résolution de 0.5 cm^{-1} et à température ambiante à cause de l'absence ou de l'insuffisance des bandes chaudes dans les listes de raies. Mais l'absence de bandes chaudes dans les bases de données n'était pas seulement préjudiciable à température ambiante. Dès les premiers résultats de l'instrument CIRS-CASSINI en 2006, la comparaison entre les spectres infrarouge simulés utilisant GEISA et les premières observations de l'atmosphère de Titan obtenues par CASSINI-CIRS faisait également apparaître une différence notable au niveau des signatures spectroscopiques de HC_3N et C_4H_2 avec comme conséquence deux pics importants dans le résidu du calcul de la soustraction entre les spectres calculés et observés (voir figure 5). La particularité de ces deux molécules est que la contribution des bandes chaudes au spectre total reste très importante y compris entre 150 et 200 K, température correspondant à la gamme sondé par CASSINI-CIRS dans la stratosphère de Titan. Les deux pics, proches des positions centrales des bandes de HC_3N (663 cm^{-1}) et C_4H_2 (629 cm^{-1}) ne sont dues qu'à l'absence ou à l'insuffisance des bandes chaudes dans les bases de données GEISA.

L'analyse complète des bandes chaudes pour ces deux molécules a nécessité des expériences spécifiques, notamment à basse température, mais surtout de très gros efforts d'un point de vue théorique. Cela n'aurait jamais pu aboutir sans une collaboration très étroite avec le professeur André Fayt de l'Université de Louvain la Neuve. C'est grâce à cette collaboration que la nouvelle version de GEISA contient aujourd'hui des listes de raies pour HC_3N et C_4H_2 qui permettent de simuler

parfaitement les spectres observés jusqu'à au moins 300 K. Les programmes d'André Fayt ont été développés pour les molécules linéaires depuis de nombreuses années et notamment pour HC₃N et ses isotopes (Fayt et al. 2004). Contrairement aux programmes classiques qui permettent des analyses bande par bande et ainsi d'extraire des constantes spectroscopiques pour chaque bande, les programmes d'André Fayt réalisent une analyse globale de toutes les données spectroscopiques disponibles sur une molécule (y compris dans différents domaines de longueur d'onde) et extraient les constantes spectroscopiques globales de la molécule étudiée. L'avantage est qu'il devient possible d'utiliser ces constantes pour calculer les positions et les intensités des raies masquées ou non observées et finalement de calculer une liste de raie complète. C'est cette possibilité de prévoir l'intensité des raies appartenant à toutes les bandes chaudes qui permet de garantir que la liste de raie finale contienne l'ensemble des raies ayant un minimum d'intensité à température ambiante.

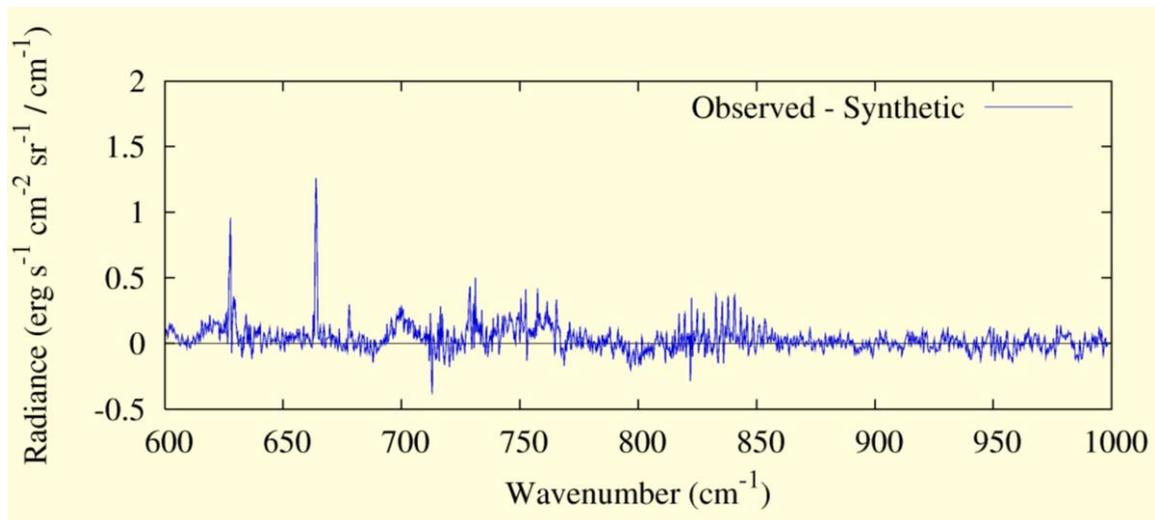


Figure 5: Résidu obtenu par soustraction entre l'observation et le spectre synthétique calculé à partir des données de la base de données GEISA

2.1 LA LISTE DE RAIE DE HC₃N

Les travaux sur **HC₃N** aboutissent ainsi à une nouvelle liste de 180000 raies pour les deux modes de vibration ν_5 et ν_6 remplaçant une liste GEISA de seulement 2000 raies. Cette nouvelle liste inclut les intensités de bandes nouvellement mesurées ainsi que les résultats de l'analyse globale effectuée à partir de nombreuses données haute résolution disponibles aussi bien dans le domaine infrarouge que microonde. Elle est produite à partir des programmes d'André Fayt et inclut toutes les raies ayant une intensité non négligeable à une température de 296 K. Le calcul des intensités des différentes bandes chaudes est apparu comme un sujet particulièrement délicat que

nous avons décrit en détail dans ces travaux (Jolly et al. 2007). Le renforcement de l'intensité de certaines bandes chaudes par rapport à d'autres du fait du coefficient de vibration est notamment explicité dans ce travail. La nouvelle liste de raie a pu être validée par comparaison avec un spectre de laboratoire très précis de la bande ν_5 de HC_3N à la résolution de 0.5 cm^{-1} , enregistré au LISA à Créteil. Cela a également permis de mettre en évidence de nombreux pics appartenant à des bandes chaudes ainsi qu'un pic à 658.7 cm^{-1} identifié comme appartenant à l'isotopologue H^{13}CCCN (voir figure 7 dans Jolly et al. 2007).

- **Jolly, Y. Benilan, and A. Fayt: New infrared integrated intensities for HC_3N and extensive line list for the ν_5 and ν_6 bending modes. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 242, 46–54 (2007)**

Alors que seule la bande ν_5 de H^{13}CCCN se distingue de l'isotope principal à la résolution de 0.5 cm^{-1} , les autres isotopologues HC^{13}CCN (492.2 cm^{-1}), HCC^{13}CN (488.6 cm^{-1}) et aussi HCCC^{15}N (497.7 cm^{-1}) se séparent au niveau de la bande ν_6 autour de 499 cm^{-1} (voir figure 6). La figure 6 présente également la contribution cumulée des bandes chaudes pour des polyades ($\nu_7, 2\nu_7, 3\nu_7, \dots$) de plus en plus élevées. L'étude montre ainsi que la détection de HCCC^{15}N dans Titan et la détermination d'un rapport isotopique $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ est envisageable d'un point de vue spectroscopique mais c'est la relative faiblesse de la bande ν_6 ainsi que la moindre sensibilité de CIRS à cette longueur d'onde qui empêche pour l'instant de détecter cette espèce.

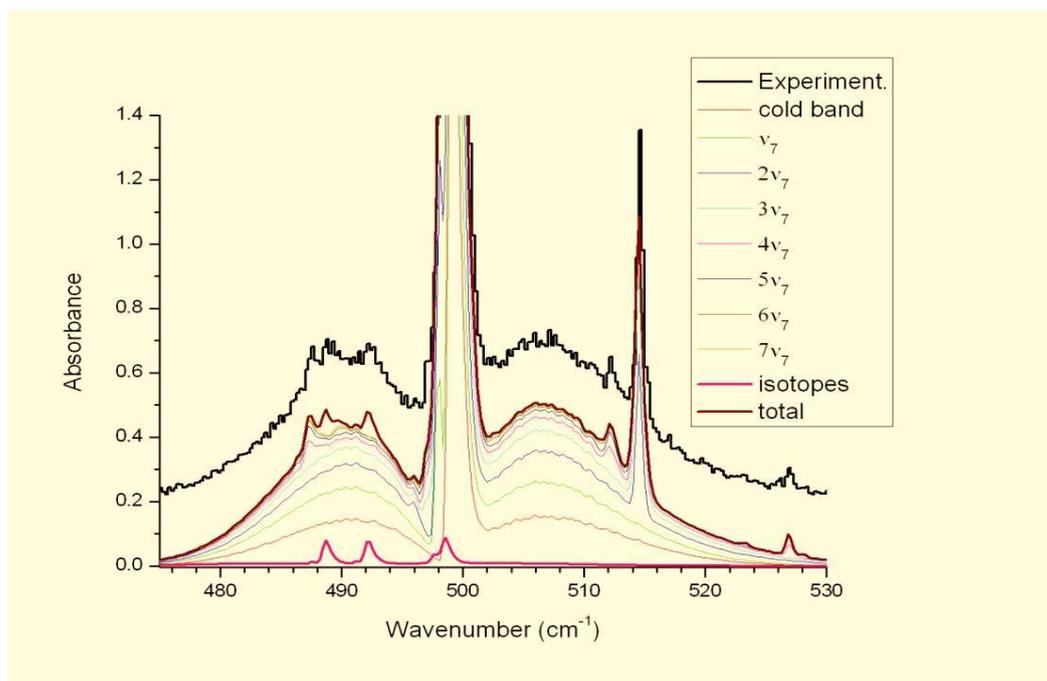


Figure 6: Comparaison entre expérience et simulation pour la bande ν_6 de HC_3N montrant la contribution des bandes chaudes issues de niveaux d'énergie de plus en plus élevés et des isotopologues.

2.2 LA LISTE DE RAIE DE C_4H_2

Les travaux sur C_4H_2 furent plus difficiles à cause de l'absence de données provenant de la spectroscopie de rotation pur pour cette molécule symétrique et l'absence d'expérience au niveau de l'analyse globale sur cette molécule dont le spectre de la bande la plus intense (ν_8) apparaissait de plus perturbé par des bandes chaudes encore plus nombreuses et plus fortes que pour HC_3N . La petite histoire retiendra que l'étude sur C_4H_2 a permis de résoudre l'énigme du pic observé à 622.3 cm^{-1} et que beaucoup d'entre nous dans l'équipe CIRS ont voulu attribuer à C_6H_2 comme le montre la figure 7 qui a circulé par mail en 2006!

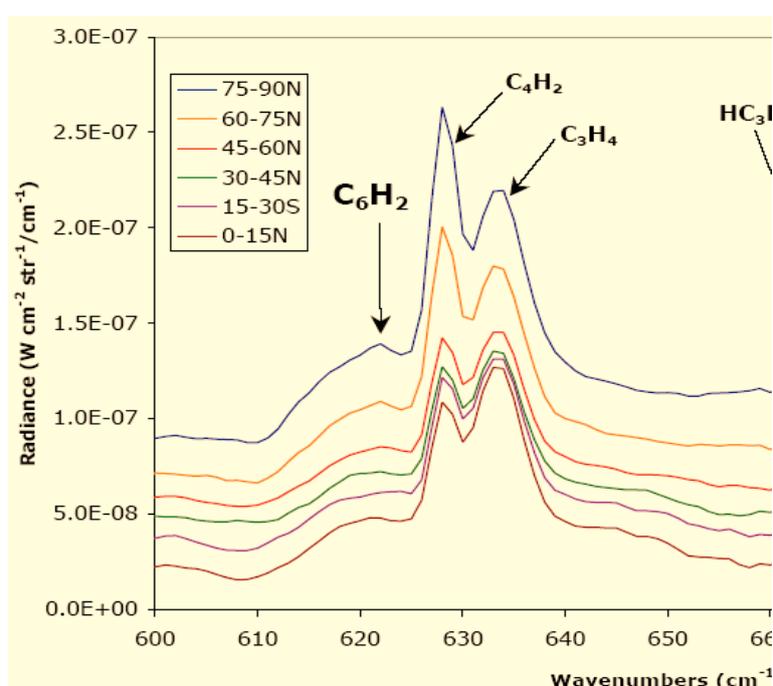


Figure 7: Observation CIRS (2006) dans l'atmosphère de Titan en fonction de la latitude et tentative d'attribution du pic à 622 cm^{-1} à C_6H_2 .

En l'absence de spectre micro-ondes, l'étude ne put commencer qu'après la récupération des spectres haute résolution des bandes ν_8 et ν_9 de C_4H_2 enregistrés et conservés par Eric Arié (Merci à Agnès Perrin de nous avoir permis d'accéder à ces enregistrements). La complexité des structures dues aux différentes bandes chaudes dans le système de bande de ν_8 et l'éventuelle présence d'isotopes nous a amené à enregistrer des spectres de diacétylène à basse température et à différentes résolutions (0.5 et 0.1 cm^{-1}). Ces expériences furent effectuées au LADIR à l'université Paris 6 grâce à une collaboration avec David Jacquemart. La figure 1 de l'article (Jolly A, 2010) montre l'intérêt de ces mesures à différentes températures. On observe les variations de l'allure de la bande ν_8 et notamment le comportement des nombreuses

structures dues aux bandes chaudes en fonction de la température. Comme on peut s'y attendre, on observe pour toutes les bandes chaudes une diminution de l'intensité lorsque la température passe de 296 à 193 K sauf pour deux structures. La première, à 626.8 cm^{-1} correspond à la première bande chaude partant du niveau d'énergie le plus bas soit 220 cm^{-1} (ν_9). A cette énergie la population ne diminue qu'à partir de 200 K et il est donc logique de voir l'intensité de cette bande augmenter. La seconde est l'énigmatique bande à 622.3 cm^{-1} dont l'intensité augmente légèrement lorsque la température diminue. C'était une preuve qu'il ne pouvait pas s'agir d'une bande chaude mais bien d'un isotope.

A 629.5 cm^{-1} apparaissait aussi une structure de bande chaude relativement intense qui m'a longtemps intrigué car elle apparaissait dans Titan, comme on peut le voir sur la figure 8 (spectre à 0.5 cm^{-1} de résolution et non apodisé), mais n'avait pas été étudiée par Arié qui avait pourtant analysé les bandes chaudes les plus intenses (à partir des niveaux les plus bas en énergie, 220 (ν_9) et 440 cm^{-1} ($2\nu_9$)). Il est très surprenant qu'une bande chaude provenant d'un niveau plus élevé en énergie soit encore visible à une température aussi froide que celle de l'atmosphère de Titan; mais c'était sans compter sur la coïncidence de deux bandes chaudes, issues des niveaux d'énergie à 482 (ν_7) et 628 cm^{-1} (ν_8) qui se superposent et renforcent cette structure, à laquelle s'ajoute le fait que la l'intensité de la bande chaude partant de ν_8 est renforcée par un coefficient de vibration double (voir Jolly et al. 2010). Le spectre modélisé de la figure 9 (ci-dessous) montre aussi qu'il existe à 629.5 cm^{-1} une contribution de la molécule C_3H_4 mais que la contribution de C_4H_2 est au moins aussi importante.

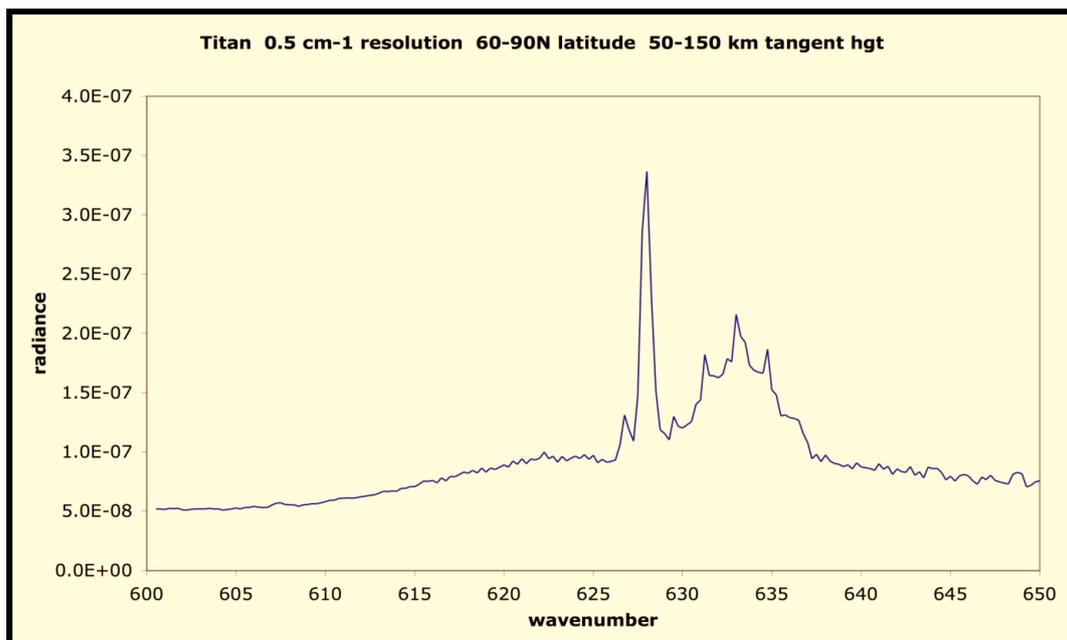


Figure 8: Observation CIRS de l'atmosphère de Titan montrant la contribution de C_3H_4 et C_4H_2 et un pic à 629.5 cm^{-1} .

Pour terminer l'analyse complète de la bande ν_8 de C_4H_2 , il restait à résoudre l'énigme du pic à 622.2 cm^{-1} . L'expérience à basse température ayant prouvé qu'il ne pouvait s'agir d'une bande chaude mais probablement d'une bande isotopique, nous avons été surpris lorsque nous avons localisé, grâce aux données à haute résolution, les bandes ν_8 de $H^{13}CCCCH$ et $HC^{13}CCCH$ à $626,9$ et $627,6\text{ cm}^{-1}$ soit à moins de 1 cm^{-1} de la bande ν_8 de l'isotope principal. Il aurait été dommage de publier l'analyse du diacétylène sans résoudre ce mystère mais heureusement j'ai finalement trouvé la solution grâce à un article de (Simmonett et al. 2009) qui avait calculé les décalages isotopiques des modes de vibration de C_4H_2 . Les décalages prévus pour ν_8 correspondaient parfaitement à ce que nous avons trouvé mais j'ai remarqué un décalage important de $3,3\text{ cm}^{-1}$ pour le mode ν_6 de l'isotope $H^{13}CCCCH$. Le mode de vibration ν_6 est un mode de pliage symétrique ayant une énergie de $625,5\text{ cm}^{-1}$ très proche de ν_8 mais non actif et donc non observable pour les molécules symétriques. Prenant en compte, la légère brisure de symétrie pour la molécule $H^{13}CCCCH$ ainsi que la proximité entre ν_6 et ν_8 et donc la possibilité pour ν_6 d'«emprunter» une partie de l'intensité rendait plausible l'observation de ν_6 prévu à $625,5-3.3 = 622,2\text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire précisément là où nous observons le pic mystérieux. Cette hypothèse fut confortée par la comparaison avec un spectre enregistré au LADIR à basse température et à 0.1 cm^{-1} de résolution (voir figure 3 dans Jolly et al. 2010). Grâce à ce spectre expérimental, nous avons pu montrer que la bande ν_6 de $H^{13}CCCCH$ captait environ 25 % de l'intensité de la bande ν_8 qui par conséquent perdait de l'intensité. Par contre, la bande ν_8 de l'autre isotopologue ($HC^{13}CCCH$) ne perdait pas d'intensité et la bande ν_6 de $HC^{13}CCCH$ demeurait quasiment invisible. Il serait très intéressant de pouvoir étudier plus en détail cette différence de comportement entre les deux isotopologues mais la synthèse de ce genre de produits enrichis en ^{13}C reste plus que délicate.

On voit finalement sur la figure 9 la contribution minime mais réelle de la bande ν_6 de $H^{13}CCCCH$ dans la simulation faite dans les conditions de l'atmosphère de Titan et utilisant les nouvelles listes de raie de l'isotope normal ainsi que des isotopes avec un ^{13}C .

- **Jolly, A. Fayt, Y. Benilan, D. Jacquemart, C. A. Nixon, D. E. Jennings : The ν_8 bending mode of diacetylene: from laboratory spectroscopy to the detection of ^{13}C isotopologues in Titan's atmosphere. *Astrophysical Journal* 714, 852-859 (2010)**

La version 2009 de GEISA contient une nouvelle liste de raie issue du travail effectué avec André Fayt sur C_4H_2 . Les 1405 raies issues des versions précédentes de la base de données ont ainsi été remplacées par près de 120000 raies appartenant aux deux bandes ν_8 et ν_9 . Une prochaine mise à jour permettra d'y ajouter les derniers développements ainsi que les isotopes. Enfin, la mise à jour la plus importante pourrait

concernée les intensités que nous avons récemment remesurées au synchrotron SOLEIL (voir plus haut).

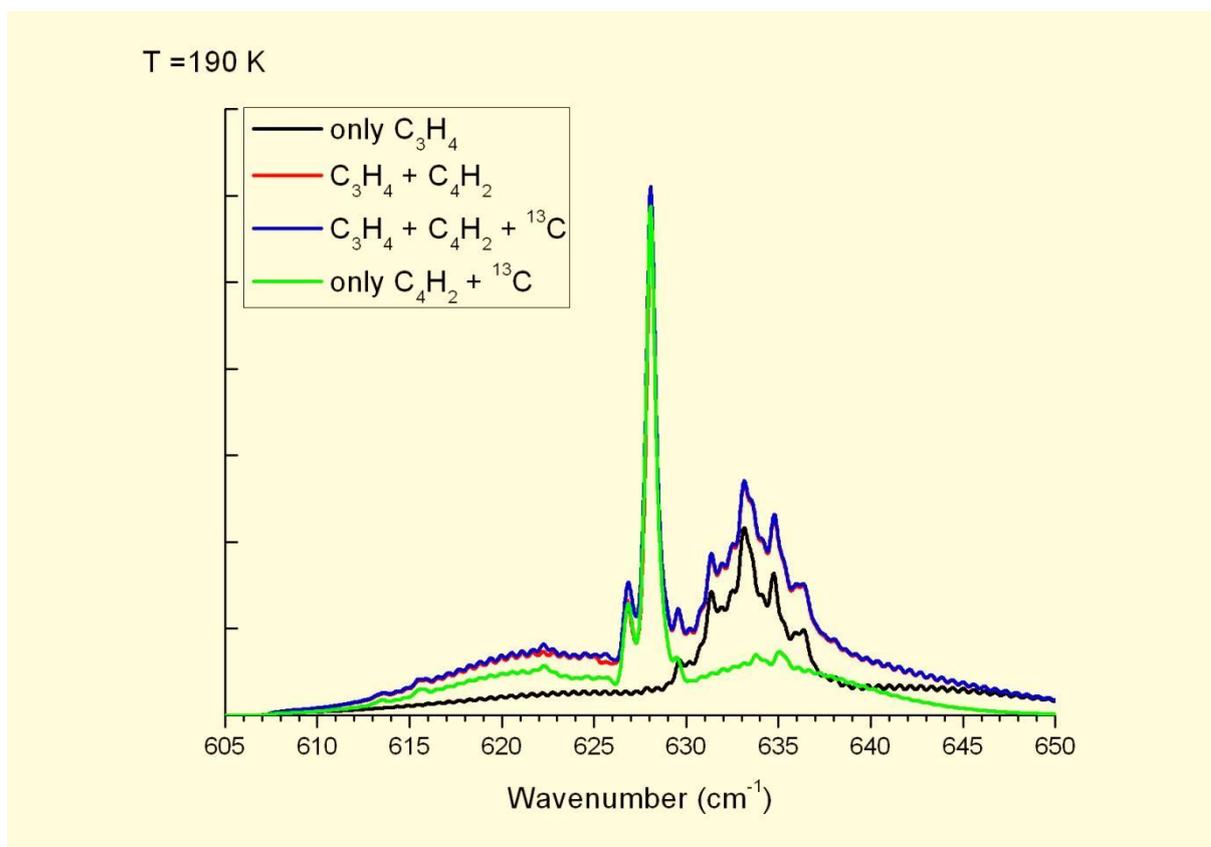


Figure 9: Simulation dans les conditions de Titan utilisant les nouvelles listes de raies de C_4H_2 et des isotopes en ^{13}C montrant la contribution relative de C_3H_4 et C_4H_2 au pic à $629,5 \text{ cm}^{-1}$ et de l'isotope à $622,3 \text{ cm}^{-1}$.

2.3 LA LISTE DE RAIE DE C_2HD

Aucune liste de raie de C_2HD n'existait au moment de la détection de cette molécule dans l'atmosphère de Titan, annoncé par Athéna Coustenis en 2006. Mais plusieurs études expérimentales à haute résolution avaient déjà été menées, notamment à Bologne en Italie (Fusina et al. 2005). Dans l'article annonçant cette détection (Coustenis et al. 2008), nous avons utilisé les positions de raies déterminées par Fusina et al. (2005) ainsi que les intensités issues des mesures faites au LISA à partir d'un échantillon pur (voir plus haut). Cette liste de raie contenait la bande froide ainsi que les bandes chaudes issues des niveaux d'énergie ν_4 (519.4 cm^{-1}) et ν_5 (678.8 cm^{-1}). L'étude de Fusina et al. (2005) était une analyse classique bande par bande et quand je fis part à André Fayt, de mon intention de réaliser une analyse globale sur cette

molécule, il me dirigea immédiatement vers le Pr. Michel Herman de l'Université Libre de Bruxelles qui est la personne incontournable pour tout ce qui concerne la spectroscopie de l'acétylène. J'ai alors entamé une collaboration avec Michel Herman et son équipe ainsi que l'équipe de Bologne pour mener à bien l'analyse des spectres haute résolution enregistrés à Bologne, par la méthode de l'analyse globale, en utilisant les programmes d'André Fayt (Jolly et al. 2008). C'est cette liste de raie très complète comprenant 15512 raies appartenant aux modes de vibration ν_1 , ν_3 , ν_4 et ν_5 qui est aujourd'hui disponible dans GEISA et aussi dans HITRAN.

- **Jolly, Y. Benilan, E. Cané, L. Fusina, F. Tamassia, A. Fayt, S. Robert, M. Herman: Measured integrated band intensities and simulated line by line spectra for $^{12}\text{C}_2\text{HD}$ between 25 and 2.5 μm , and new global vibration-rotation parameters for the bending vibrations, *JQSRT*, 109, 2846-2856 (2008)**

2.4 LA LISTE DE RAIE DE C_2N_2

Une liste de raie de C_2N_2 est disponible dans GEISA depuis longtemps mais à l'occasion de la rédaction d'un article avec Nicholas Teanby de l'Université de Bristol sur les observations de CIRS dans l'infrarouge lointain, nous nous sommes rendu compte avec Bruno Bézard de l'Observatoire de Meudon d'une erreur sur l'importance relative des différentes bandes chaudes présentes dans cette liste. Les valeurs corrigées (voir Teanby et al. 2009) ont été intégrées dans la version 2009 de GEISA. Mais cette liste, bien que comprenant certaines bandes chaudes, comportait des lacunes (voir figure 11 ci dessous). Les expériences sur les mesures d'intensités de bandes (voir plus haut) sur les instruments de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL furent l'occasion d'enregistrer un spectre de C_2N_2 à haute résolution (0.002 cm^{-1}). Le spectre, enregistré sur 72h, s'est avéré d'excellente qualité et supérieur à celui obtenu par Grecu et al. (1993) pour son analyse du mode ν_5 de C_2N_2 et qui faisait référence en la matière. En effet le bilan faisait état de 13000 pics repérés entre 180 et 300 cm^{-1} (voir figure 10) contre 1500 pour Grecu et al. (1993). Pour la première fois au sein de l'équipe GPCOS, nous avons enregistré un spectre infrarouge à haute résolution et pour la première fois l'analyse globale allait s'appuyer sur des données enregistrées par nos soins. La qualité du spectre ainsi que la puissance des programmes d'analyse globale ont permis d'obtenir d'excellents résultats.

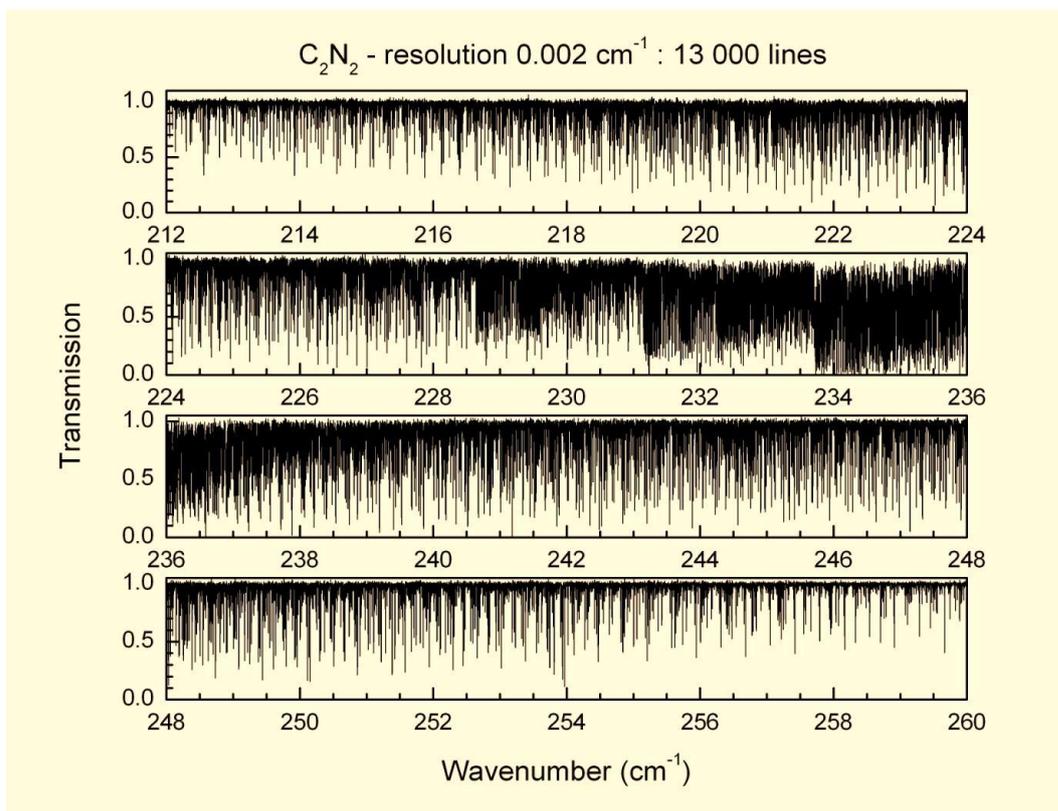


Figure 10: Spectre haute résolution de C_2N_2 enregistré sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL.

En résumé, 240 bandes chaudes ont été analysées dans le système de bande ν_5 ainsi que 20 bandes dans le système ν_4 - ν_5 sans oublier 24 bandes appartenant à $N^{13}CCN$ et $^{15}NCCN$. Non seulement les 13 000 raies ont été attribuées mais la position et l'intensité de plus de 190 000 raies ont été calculées et intégrées dans une nouvelle liste de raie. Cette étude a également permis de corriger les intensités de raies mesurées par Grecu et al. (1993) grâce à la prise en compte de la superposition de certaines raies. Cela a permis de grandement améliorer la précision sur la détermination du moment de transition de vibration pour le mode ν_5 de C_2N_2 tout en restant en excellent accord avec la valeur déterminée par Grecu et al. (1993). A noter que la somme des intensités des 190 000 raies est également parfaitement en accord avec les mesures d'intensité de bande effectuées à basse résolution ce qui réconcilie enfin les mesures d'intensité de raie et les mesures d'intensités de bandes. Comme évoqué plus haut, le désaccord signalé par Grecu et al. (1993) n'était dû qu'à une erreur dans la détermination du moment de transition vibrationnelle à partir de l'intensité de bande.

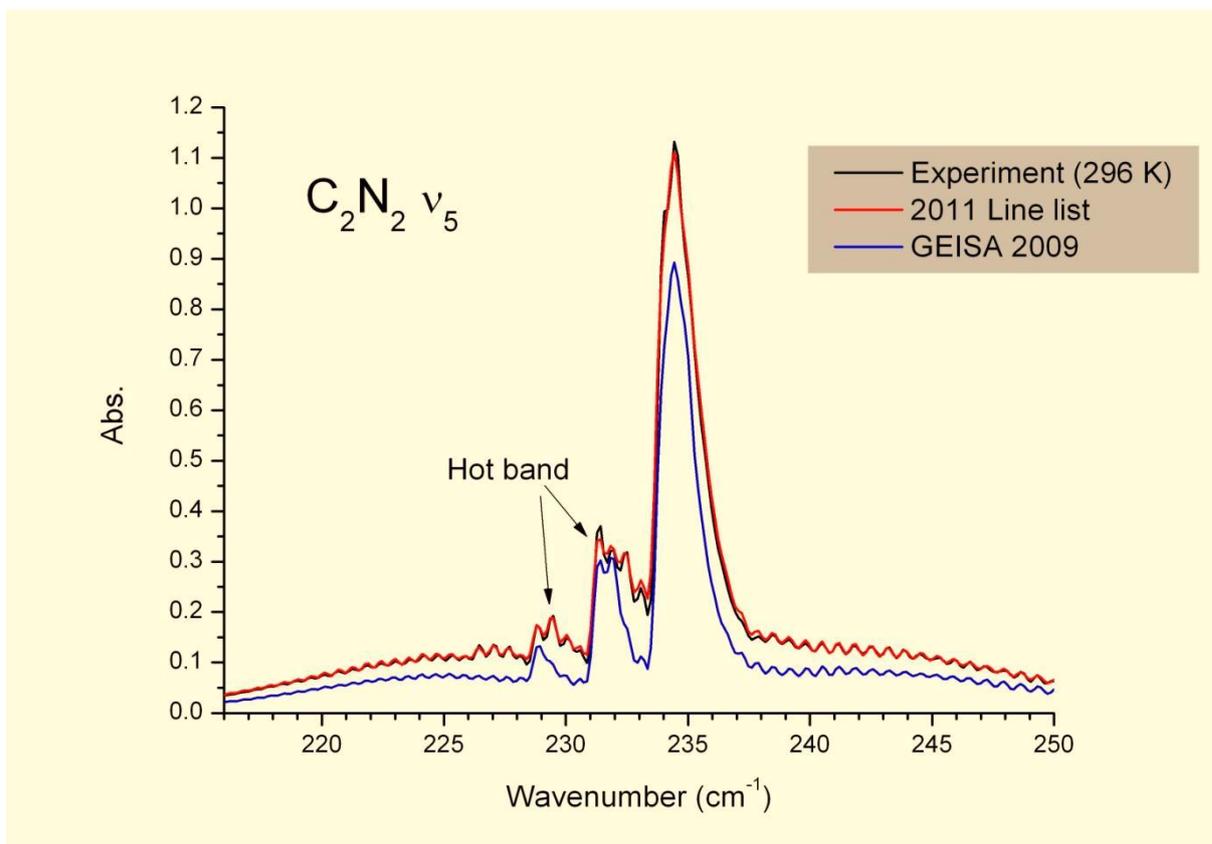


Figure 11: Comparaison entre un spectre expérimental de C_2N_2 et des spectres modélisés avec GEISA 2009 et la nouvelle liste de raie

Comme on peut l'observer sur la figure 11 la nouvelle liste de raie apporte une amélioration conséquente par rapport à GEISA 2009 en ce qui concerne l'intensité de l'enveloppe globale de la bande mais aussi pour la position et l'intensité de certaines bandes chaudes. Cette étude aura aussi permis de réaliser les premières listes de raies pour les isotopologues $N^{13}CCN$ et $^{15}NCCN$ dont les signatures spectroscopiques sont activement recherchées dans les spectres de l'atmosphère de Titan enregistrés par CIRS. Ces listes de raies feront l'objet d'une prochaine mise à jour de GEISA mais sont déjà utilisées par les membres de l'équipe CIRS

- Fayt, A. Jolly, Y. Benilan, L. Manceron, F. Kwabia-Tchana, J-C. Guillemin: **Frequency and intensity analysis of the far infrared ν_5 band complex of cyanogen (C_2N_2) and applications to Titan**, JQSRT 113, 1195-1219 (2012).

Nicole Jacquinet-Husson, responsable de la base de données GEISA, a rapidement manifesté son intérêt pour mes travaux et je lui ai fourni avec plaisir les listes de raies que j'ai pu mettre au point avec l'aide d'André Fayt. La dernière version GEISA 2009 inclue ainsi les listes de raies de HC_3N , C_4H_2 et C_2HD (Jacquinet-Husson N, 2011). Des mises à jour concernant C_4H_2 et C_2N_2 ainsi que les isotopes seront faites prochainement. Enfin, bien que traditionnellement moins porté sur les molécules d'intérêt planétologique, les responsables de la base de données HITRAN se sont

récemment montrés intéressés par mes travaux, notamment sur HC₃N et C₂N₂, après avoir déjà intégrés C₂HD.

- [N. Husson et al. and 60 authors \(including A. Jolly\): The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database JQSRT 112, 2395-2445 \(2011\).](#)

3 OBSERVATIONS INFRAROUGE DE TITAN PAR CIRS

La résolution et la sensibilité de l'instrument CIRS sont nettement meilleures que lors des observations précédentes et il est logique de rencontrer des difficultés d'analyse dues à des lacunes dans les données spectroscopiques. Les connaissances spectroscopiques sont rarement en avance sur les observations. Ce sont, en général, les données d'observations qui poussent la spectroscopie à avancer et non l'inverse. La plupart des études spectroscopiques expérimentales et théoriques décrites précédemment ont été réalisées à la suite d'une demande ou d'un besoin clairement identifié. Il n'est donc pas étonnant de constater que toutes les listes de raies présentées précédemment ont très rapidement été intégrées dans les modèles de transfert radiatif des membres de l'équipe CIRS. Dans plusieurs cas, les nouvelles données spectroscopiques ont été utilisées avant même leur publication étant donné les besoins mais aussi la confiance qui s'est établie notamment avec les membres de l'équipe CIRS à Meudon (A. Coustenis, B. Bezar) aux USA (C. Nixon, D. E. Jennings) et en Grande-Bretagne (N. Teanby). En effet, il est rapidement apparu que ces nouvelles listes de raies permettaient de faire des progrès substantiels dans l'analyse des nouvelles données obtenues par la sonde CASSINI.

Dans le cas de C₂HD, la détection eu lieu avant la disponibilité des listes de raies. C'est Athena Coustenis qui, après avoir détecté un pic à 678 cm⁻¹ pouvant être dû à l'acétylène deutérée, nous proposa une étude de cette molécule. Les modes de pliage ν_4 et ν_5 de C₂HD étaient déjà bien connus mais seule une analyse classique avait été faite et aucune liste de raie n'existait. En effet, la plupart des études spectroscopiques se concentrent sur les positions et ne traitent pas les intensités car cela nécessite de maîtriser la pureté de l'échantillon ainsi que la mesure de la pression. Or, position et intensité sont bien entendu indispensables à la réalisation d'une liste de raie. En ce qui concerne C₂HD, nous avons cru qu'aucune mesure de l'intensité de ces bandes n'avait été entreprise mais avons finalement trouvé d'anciennes références de mesures effectuées avec des échantillons très loin de la pureté nécessaire. Nous avons alors entrepris de mesurer au LISA, avec un échantillon du commerce, pur à 97 %, l'intensité de ces bandes et de les inclure dans une liste de raie. Ces travaux expérimentaux ainsi que la réalisation de la liste de raie sont décrits dans la même publication que l'annonce de la détection de C₂HD dans Titan et la détermination du rapport D/H qui en découle (Coustenis et al. 2008). Le résultat pour la valeur de D/H est à peu près $2 \cdot 10^{-4}$ avec une incertitude assez grande. Cette valeur est proche de la celle trouvée pour l'hydrogène mais presque deux fois supérieure à celle trouvée pour le méthane. La

différence pourrait être due à une photolyse plus efficace de CH_3D qui provoquerait une augmentation de la proportion de deutérium dans les produits de photolyse.

- Coustenis, D. E. Jennings, **A. Jolly**, Y. Bénilan, C. A. Nixon, S. Vinatier, D. Gautier, G. Bjoraker, P. Romani, R. Carlson, F.M. Flasar : **Detection of C_2HD and the D/H ratio on Titan.** *Icarus* 197, 539-548 (2008)

L'histoire est bien différente pour ce qui concerne HC_3N . Nous espérons que la nouvelle liste de raie publiée au printemps 2007 permette à l'équipe CIRS de bien prendre en compte la contribution des bandes chaudes dans leur modèle spectroscopique de HC_3N . En effet, ces bandes chaudes ont été identifiées comme étant à l'origine du pic résiduel dans le spectre obtenu par soustraction du modèle et de l'observation (figure 5). Mais à l'été 2007, Conor Nixon m'annonça par mail son grand intérêt pour le pic à 658.7 cm^{-1} dû à un isotopologue avec un ^{13}C que nous avons évoqué dans notre article et qu'il pensait voir dans les spectres CIRS de Titan. Dans le cadre de l'analyse globale, lorsque les spectres sont réalisés en abondance naturelle, les isotopes les plus abondants peuvent être analysés aussi bien que des bandes chaudes. J'ai ainsi pu fournir à Don Jennings et Conor Nixon des listes de raies pour les 3 isotopologues de HCCCN ayant un ^{13}C ainsi que celui avec un ^{15}N . Cela a permis de détecter pour la première fois les isotopes avec un ^{13}C de HC_3N . Mais c'est surtout grâce à la nouvelle liste de raie de HC_3N et un ajustement très précis de la bande principale et des bandes chaudes de HC_3N que cette petite contribution des isotopes a pu être quantifiée (voir figure 1 dans Jennings DE et al. 2008). Le rapport isotopique $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ a lui aussi pu être évalué. La valeur de 79 est en très bon accord avec les valeurs déjà trouvées pour HCN et C_2H_2 et confirme un très faible enrichissement par rapport à la valeur terrestre (~ 89).

- D.E. Jennings, C.A. Nixon, **A. Jolly**, B. Bezard, A. Coustenis, S. Vinatier, P.G.J. Irwin, N.A. Teanby, P.N. Romani, R.K. Achterberg and F.M. Flasar : **Isotopic ratios in Titan's atmosphere from Cassini CIRS limb sounding. II. HC_3N in the north.** *Astrophysical Journal Letters*, 681, L109 (2008)

Pour C_4H_2 , la liste de raie dans GEISA pour la bande ν_8 ne contenait pas la moindre bande chaude alors que la bande chaude principale à 626.8 cm^{-1} était déjà bien visible dans les observations de Voyager. Les membres de l'équipe CIRS avaient ainsi déjà mis au point une liste de raie améliorée contenant les bandes chaudes principales analysées par (Arié and Johns, 1992). Mais j'étais persuadé qu'une liste plus complète améliorerait encore l'étude de C_4H_2 dans Titan, mais cette fois-ci c'est moi qui allais devoir être convaincant. Je me suis rendu pour cela à la réunion de l'équipe CIRS à Rome en 2008. C'est Nick Teanby qui fut le premier à s'intéresser aux nouvelles listes de raie de C_4H_2 et à les intégrer dans son programme de transfert radiatif. L'ajustement, notamment de la bande ν_8 en a été nettement amélioré faisant disparaître le résidu illustré sur la figure 5 ci-dessus. Il s'intéressait plus particulièrement au domaine de l'infrarouge lointain obtenu avec le détecteur FP1 de l'instrument CIRS ou les signatures moléculaires gazeuses les plus importantes sont C_4H_2 , C_2N_2 et C_3H_4 . C_4H_2 comme C_3H_4 possède des bandes d'absorption aussi bien dans l'infrarouge moyen que l'infrarouge lointain. Il a ainsi été possible de comparer les

abondances déterminées dans les deux domaines de longueur d'onde par deux détecteurs différents de l'instrument CIRS. Ces comparaisons ne sont pourtant pas si simples car l'infrarouge lointain permet de sonder, en général, les molécules à des altitudes plus basses que l'infrarouge moyen or leurs abondances sont susceptibles de varier avec l'altitude (Vinatier et al. 2007). La pression de vapeur saturante est un autre paramètre à prendre en compte car la contribution radiative d'une molécule s'annule en dessous de l'altitude de condensation. De plus, des effets de latitude sont aussi observés, notamment au pôle nord où un réchauffement à haute altitude est mis en évidence. Le bilan de cette étude (voir figure 9 dans Teanby et al. 2009) est un bon accord pour C_4H_2 en dessous d'une latitude de 45° nord et un désaccord d'un facteur 2 pour C_3H_4 . Des nouvelles mesures d'intensités de bandes pourraient remettre en question ces conclusions.

- [N.A. Teanby, P.G.J. Irwin, R. deKok, A. Jolly, B. Bézard, C. A. Nixon, S.B. Calcutt : Titan's stratospheric \$C_2N_2\$, \$C_3H_4\$, and \$C_4H_2\$ abundance from Cassini/CIRS far-infrared spectra, *Icarus* 220, 620-631 \(2009\)](#)

Suite à la résolution du mystère de la bande à 622.3 cm^{-1} (voir plus haut), Conor Nixon et Don Jennings se sont empressés d'intégrer les nouvelles listes de raies de C_4H_2 et celles des isotopes dans leur modèle de transfert radiatif. La signature du diacétylène avec un ^{13}C a ainsi été détectée pour la première fois sur Titan avec une abondance comprise entre 0.21 et $0.35 \cdot 10^{-9}$ en fonction de la latitude. Le rapport isotopique $^{12}C/^{13}C$ ainsi obtenu vaut 90 ± 8 , en très bon accord avec les valeurs déterminées pour d'autres molécules sur Titan et avec la valeur terrestre. Cette détection a finalement été publiée dans un article avec toute l'étude spectroscopique expérimentale et théorique.

- [Jolly, A. Fayt, Y. Benilan, D. Jacquemart, C. A. Nixon, D. E. Jennings : The \$\nu_8\$ bending mode of diacetylene: from laboratory spectroscopy to the detection of \$^{13}C\$ isotopologues in Titan's atmosphere. *Astrophysical Journal* 714, 852-859 \(2010\)](#)

Le principal objectif et l'intérêt concernant C_2N_2 est de tenter la détection de l'isotope ^{15}N de cette molécule dans l'atmosphère de Titan. Ceci devient possible grâce à la mise au point des premières listes de raies des isotopes $N^{13}CCN$ et $^{15}NCCN$ ainsi que d'une amélioration importante de la liste de raie de l'isotope principal (voir figure 11 ci-dessus). Contrairement au rapport isotopique $^{12}C/^{13}C$, le rapport $^{14}N/^{15}N$ sur Titan est très différent de la valeur terrestre (272). Il n'a toutefois pu être mesuré que pour deux molécules dans Titan, N_2 où la sonde Huygens a mesuré in situ une valeur de 183 et HCN dont la signature infrarouge a permis à CIRS de déterminer une valeur de 56 (Vinatier et al., 2007). Après HC_3N dont on n'a pu détecter que les isotopes avec un ^{13}C , C_2N_2 reste le dernier nitrile ayant une signature infrarouge. De plus, avec deux atomes d'azote, l'abondance de la molécule $^{15}NCCN$ est renforcée et peut être évaluée à $1/28$ dans le cas où le rapport isotopique déterminé pour HCN se confirmerait. La tâche n'en reste pas moins difficile car avec une abondance pour C_2N_2 qui ne dépasse pas $3 \cdot 10^{-9}$,

celle de l'isotope atteindrait au maximum $1 \cdot 10^{-10}$, soit très précisément la limite de détection déterminée pour C_2N_2 (voir figure 9 dans Teanby et al. 2009). La simulation que j'ai effectuée avec les nouvelles listes de raies montre aussi une superposition de la signature de $^{15}NCCN$ avec celle de l'isotope $N^{13}CCN$ et avec la plus forte des bandes chaudes ce qui rend non seulement la détection difficile mais surtout la quantification très incertaine (voir figure 10 dans Fayt et al. 2012).

- [Fayt, A. Jolly, Y. Benilan, L. Manceron, F. Kwabia-Tchana, J-C. Guillemin: Frequency and intensity analysis of the far infrared \$\nu_5\$ band complex of cyanogen \(\$C_2N_2\$ \) and applications to Titan, JQSRT 113, 1195-1219 \(2012\).](#)

En conclusion, il est clair que la détection des différents isotopes est le résultat de la bonne sensibilité de CASSINI-CIRS couplé aux progrès des connaissances spectroscopiques. Alors que HC_3N et C_4H_2 sont des espèces très minoritaires dans l'atmosphère de Titan, il a été possible de détecter les isotopes de ces espèces dont l'abondance est jusqu'à 80 fois inférieure (Jennings et al. 2008).

La détection des chaînes carbonées plus longue que sont HC_5N , C_6H_2 et C_4N_2 reste un objectif important mais il est clair aujourd'hui qu'elles sont sans aucun doute au moins 100 fois moins abondante que leurs « prédécesseurs » HC_3N , C_4H_2 et C_2N_2 .

4 SIMULATION EXPERIMENTALE DE L'ATMOSPHERE DE TITAN :

Les simulations expérimentales de l'atmosphère de Titan sont une autre spécificité du GPCOS. Il s'agit, de manière générale, d'étudier les produits gazeux ou solides obtenus à partir d'un mélange représentatif de l'atmosphère de Titan (N_2-CH_4), cométaire ou martien, soumis à un apport d'énergie (laser, lampe UV, plasma ou source thermique).

J'ai contribué à ces études tout d'abord en développant le diagnostic spectroscopique d'émission dans l'UV-visible. Il s'agissait de mettre en place le montage expérimental puis de développer des programmes de simulation de spectre permettant de déterminer la température du plasma et aussi d'identifier et suivre l'évolution de certains petits radicaux se formant dans le plasma comme CN, CH ou NH. Une collaboration avec Carlos D. Pintassilgo de l'université de Porto s'est alors engagée sur la modélisation chimique du plasma avec notamment l'intégration dans le modèle de la température déterminée par l'ajustement des bandes de N_2 observées dans l'émission UV du plasma. Les résultats de ces travaux ont été présentés dans la thèse de Jean-Michel Bernard dans laquelle je me suis fortement investie (2002-2005, dirigée par Patrice Coll). Je poursuis actuellement une collaboration avec l'équipe de Guy Cernogora du LATMOS sur l'expérience PAMPRE, simulation par plasma radio-fréquence de l'atmosphère de Titan (Alcouffe et al. 2010). Cette équipe travaille également sur la caractérisation du plasma par l'intermédiaire d'une part d'un modèle

chimique et d'autre part d'un diagnostic par émission UV qui me permet de déterminer la température par comparaison avec des spectres simulés (voir figure 12). Dans le but de se rapprocher des températures de l'atmosphère de Titan, le gaz est refroidi avant d'être introduit dans l'enceinte plasma ce qui permet actuellement d'obtenir des températures rotationnelles minimums de N₂ entre 200 et 250 K (voir figure 12).

- **G. Alcouffe, M. Cavarroc, G. Cernogora, F. Ouni, A. Jolly, L. Boufendi and C. Szopa: Capacitively coupled plasma used to simulate Titan's atmospheric chemistry, *Plasmas Sources Science & Technology* 19, 015008 (2010)**

Les études de simulation se poursuivent également au LISA dans le cadre du programme SETUP dirigé par Marie Claire Gazeau. Ce programme ambitieux vise à coupler les deux sources d'énergie photonique et électronique dans une même expérience. J'ai notamment participé aux travaux sur la dissociation de l'azote par plasma micro-ondes développés dans le cadre du post-doc de Et-Touhami Es-sebbar (Es-Sebbar et al. 2009; Es-Sebbar et al. 2010). Le dispositif d'émission UV du LISA a permis d'étudier les caractéristiques du plasma et notamment les variations d'intensité de l'émission et l'évolution de la température en post décharge. Ces travaux ont aussi permis d'étudier la densité des atomes d'azote produit par le plasma micro-ondes à partir de N₂ pur puis d'un mélange N₂/CH₄.

- **Et. Es-sebbar, Y. Benilan, A. Jolly and M-C. Gazeau: Characterization of flowing N₂ microwave post-discharge by OES spectroscopy and determination of absolute ground state nitrogen atom densities by TALIF Spectroscopy, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42, 135206 (2009)**
- **Et. Es-sebbar, M. C- Gazeau, Y. Benilan, A. Jolly and C. D. Pintassilgo: Absolute ground-state nitrogen atom density in a N₂/CH₄ late afterglow: TALIF experiments and modeling studies, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43, 335203 (2010)**

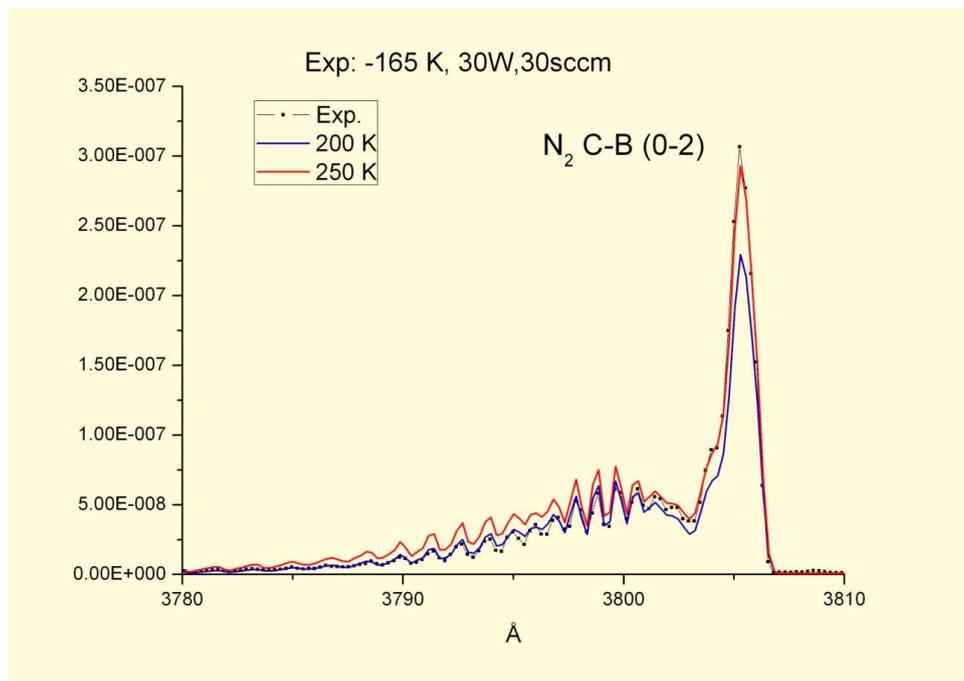


Figure 12: Emission UV d'un plasma radio-fréquence d' N_2 refroidi: détermination de la température par comparaison avec des spectres calculés

Le diagnostic UV permet seulement d'étudier les espèces moléculaires diatomiques. C'est pourquoi j'ai également contribué au développement du diagnostic d'absorption infrarouge qui permet d'étudier des molécules plus importantes en taille. Ces molécules se forment au sein du plasma ou bien lors de l'irradiation ou le chauffage d'un échantillon gazeux ou solide. Ces expériences sont effectuées soit in-situ lorsque le processus s'effectue directement dans (ou connecté à) la cellule infrarouge, soit après piégeage cryogénique puis évaporation dans la cellule. Le développement de programmes de simulation de spectre et la mise au point de listes de raies adaptées a permis notamment d'analyser la vitesse de production des molécules produites lors du chauffage d'un échantillon de poly-HCN. Ce travail sur la modélisation d'un noyau cométaire a été effectué dans le cadre de la thèse de Nicolas Fray (2001-2004, dirigée par Marie-Claire Gazeau et Yves Bénilan).

Le diagnostic d'absorption infrarouge a aussi été utilisé dans le cadre du développement de SETUP pour quantifier les produits de la photodissociation du méthane (Romanzin et al., 2010; Romanzin et al., 2008; Romanzin et al., 2005). Ce travail, démarré lors de la thèse de Claire Romanzin (2004-2007, dirigée par Marie-Claire Gazeau et Yves Bénilan) a été poursuivi par la thèse d'Emmanuel Arzoumanian (2007-2010, dirigée par Marie-Claire Gazeau et Yves Bénilan). L'étude des produits formés par la photolyse du méthane a ainsi permis de montrer que la source multiphotonique (Laser Excimer à 248 nm), qui avait été envisagé dans un premier temps, n'était pas équivalente à une lampe VUV à 121 nm. En effet, l'éthane (C_2H_6) qui, comme on peut s'y attendre, est bien le produit majoritaire de la dissociation du

méthane à 121 nm n'est pas détecté lorsque la photolyse s'effectue avec le laser à 248 nm (Romanzin et al. 2010).

Toutes nos expériences réalisées sur la photolyse du méthane sont comparées aux résultats d'un modèle photochimique. La confrontation des résultats expérimentaux avec ce modèle a montré des différences notamment au niveau du taux de destruction du méthane caractéristique d'une mauvaise évaluation du flux à 121 nm. La caractérisation de la lampe qui a été effectuée grâce au spectromètre VUV du GPCOS a permis de mettre en évidence une bande d'émission supplémentaire à 160 nm due à la molécule H₂. Les paramètres de la lampe ont alors été ajustés dans le but d'optimiser la monochromaticité de la lampe à 121 nm (Es Sebbar et al. en préparation). L'ajustement du flux réel à 121 nm, obtenu à partir de mesure actinométrique, a finalement permis d'atteindre un très bon accord avec le modèle photochimique en ce qui concerne la vitesse de destruction du méthane. La comparaison pour les autres espèces se poursuit (Gazeau et al. en préparation).

- **C. Romanzin, M.-C. Gazeau, Y. Bénilan, E. Hébrard, A. Jolly, F. Raulin, S. Boyé-Péronne, S. Douin and D. Gauyacq: Methane photochemistry, a brief review in the frame of a new experimental program of Titan's atmosphere simulations. *Advances in Space Research*, 36(2), 258-267, (2005)**
- **C. Romanzin, Y. Bénilan, A. Jolly and M.-C. Gazeau: Photolytic behaviour of methane at Lyman alpha and 248 nm: studies in the frame of a simulation program of Titan's atmosphere (S.E.T. U.P.) *Advances in Space Research*, 42 2036–2044 (2008)**
- **C. Romanzin, E. Arzoumanian, E.T. Es-sebbar, A. Jolly, S. Perrier, M.-C. Gazeau, Y. Bénilan : Combined experimental and theoretical studies on methane photolysis at 121.6 nm and 248 nm: implications on a program of laboratory simulations of Titan's atmosphere, *Planetary and Space Science* 58, 1748-1757 (2010)**

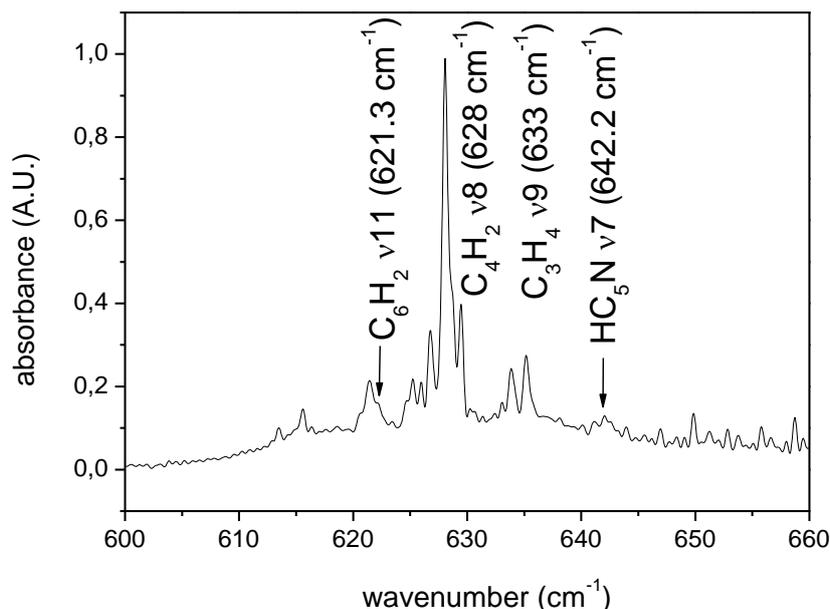


Figure 13: Détection infrarouge des molécules formées dans un plasma N_2/CH_4 et piégées par un système cryogénique.

Pour terminer, voici un résultat que l'on aimerait voir sur Titan : la détection de C_6H_2 et HC_5N par spectroscopie infrarouge (Figure 13). Ces deux molécules sont produites en même temps que C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , HCN , HC_3N , C_4H_2 , C_3H_4 et NH_3 lors d'une simulation plasma dans un mélange N_2/CH_4 qui ne dure que 10 minutes réalisé dans le cadre de la thèse d'Emmanuel Arzoumanian (2007-2010). Les espèces formées sont récupérés par un piège cryogénique et analysé par notre dispositif infrarouge. Mise à part l'ammoniac, toutes les molécules observées dans la simulation sont aussi observées dans Titan ce qui donne de l'espoir pour une future détection de C_6H_2 et HC_5N dans Titan. A noter que c'est la première fois que ces deux longues chaines carbonées sont détectées dans une simulation atmosphérique par un diagnostic infrarouge.

Ces résultats montrent une certaine proximité entre les processus chimiques se produisant dans Titan et dans nos simulations. Mais, le programme SETUP vise une représentativité encore meilleure en combinant les atomes d'azote obtenus par une source d'électron provenant d'un plasma d' N_2 et les produits de photolyse du méthane obtenues par des photons ultraviolet à 121 nm.

Références :

- Alcouffe, G., Cavarroc, M., Cernogora, G., Ouni, F., Jolly, A., Boufendi, L., Szopa, C., Capacitively Coupled plasma used to simulate Titan's atmospheric chemistry, *Plasma Sources Science & Technology*, 19, 11, 2010
- Arié, E., Johns, J. W. C., The bending energy levels of C_4H_2 , *Journal of Molecular Spectroscopy*, 155, 195-204, 1992

- Benilan Y, J. A., Raulin F, Guillemin J-C., IR band intensities of DC₃N and (HC₃N)-N-15: Implication for observations of Titan's atmosphere, *Planetary and Space Science*, 54, 635-640, 2006
- Benilan, Y., Smith N, Jolly A, Raulin F, The long wavelength range temperature variations of the mid-UV acetylene absorption coefficient, *Planet. Space Sci.*, 48, 463-471, 2000
- Coustenis, A., D. E. Jennings, A. Jolly, Y. Bénilan, C. A. Nixon, S. Vinatier, D. Gautier, G. Bjoraker, P. Romani, R. Carlson, M. Flasar, Detection of C₂HD and the D/H ratio on Titan, *Icarus* 197, 539-548 (2008)
- de Kok, R., Irwin, P. G. J., Teanby, N. A., Condensation in Titan's stratosphere during polar winter, *Icarus*, 197, 572-578, 2008
- Es-Sebbar, E., Benilan, Y., Jolly, A., Gazeau, M. C., Characterization of an N₂ flowing microwave post-discharge by OES spectroscopy and determination of absolute ground-state nitrogen atom densities by TALIF spectroscopy, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 42, 135206, 2009
- Es-Sebbar, E., C-Gazeau, M., Benilan, Y., Jolly, A., Pintassilgo, C. D., Absolute ground-state nitrogen atom density in N₂/CH₄ late afterglow: TALIF experiments and modeling studies, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43, 335203, 2010
- Fayt, A., Vigouroux, C., Willaert, F., Margules, L., Constantin, L. F., Demaison, J., Pawelke, G., Mkadmi, E. B., Burger, H., Global analysis of high resolution infrared and rotational spectra of HCCC¹⁵N up to 1335 cm⁻¹, *Journal of Molecular Structure*, 695-696, 295-311, 2004
- Fayt, A., A. Jolly, Y. Benilan, L. Manceron, F. Kwabia-Tchana, J-C. Guillemin: Frequency and intensity analysis of the far infrared ν_5 band complex of cyanogen (C₂N₂) and applications to Titan, *JQSRT* 113, 1195-1219 (2012).
- Ferradaz, T., Benilan, Y., Fray, N., Jolly, A., Schwell, M., Gazeau, M. C., Jochims, H. W., Temperature-dependent photoabsorption cross-sections of cyanoacetylene and diacetylene in the mid- and VUV: application to Titan's atmosphere, *Planetary and Space Science*, 57, 10-22, 2009
- Fray, N., Benilan, Y., Gazeau, M. C., Jolly, A., Schwell, M., Arzoumanian, E., Ferradaz, T., Es-Sebbar, E., Guillemin, J. C., Temperature-dependent photoabsorption cross section of cyanodiacetylene in the VUV, *Journal of Geophysical Research-Planets*, 115, 6, 2010
- Fusina, L., Cane, E., Tamassia, F., Di Lonardo, G., The infrared spectrum of C₂HD: The bending states up to V(4)+V(5)=3, *Molecular Physics*, 103, 3263-3270, 2005
- Greco, J. C., Winniewisser, B. P., Winniewisser, M., Absolute rovibrational line intensities in the N(5) band system of cyanogen, NCCN, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 159, 551-571, 1993
- Jacquinet-Husson N, et al., The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database, *JQSRT*, 112, 2395-2445, 2011
- Jennings DE, N. C., Jolly A, Bézard B, Coustenis A, Vinatier S., Irwin, P. G. J., Teanby, N. A., Romani, P. N., Achterberg, R. K., Flasar, F. M., Isotopic ratios in Titan's atmosphere from CASSINI CIRS Limb Sounding: HC₃N in the North, *Astrophysical Journal*, 681, L109-L111, 2008
- Jolly, A., Benilan, Y., Review of quantitative spectroscopy of polyynes, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 109, 963-973, 2008
- Jolly, A., Benilan, Y., Fayt, A., New infrared integrated band intensities for HC₃N and extensive line list for the ν_5 and ν_6 bending modes, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 242, 46-54, 2007
- Jolly A, F. A., Benilan Y, Jacquemart D, Nixon CA, Jennings DE., The ν_8 bending mode of diacetylene: from laboratory spectroscopy to the detection of C-13 isotopologues in Titan's atmosphere, *Astrophysical Journal*, 714, 852-859, 2010
- Khanna, R. K., Perera-Jarmer, M. A., Ospina, M. J., Vibrational infrared and Raman spectra of dicyanoacetylene, *Spectrochim. Acta*, 43A, 421-425, 1987
- Khelifi, M., Paillous, P., Bruston, P., Guillemin, J.-C., Bénilan, Y., Raulin, F., Gas infrared spectra, assignments, and absolute IR band intensities of C₄N₂ in the 250-3500 cm⁻¹ region: implications for Titan's stratosphere, *Spectrochimica Acta Part A*, 53, 702-712, 1997
- Khelifi, M., Paillous, P., Delpéch, C., Nishio, M., Bruston, P., Raulin, F., Absolute IR band intensities of diacetylene in the 250-4300 cm⁻¹ region: Implications for Titan's atmosphere, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 174, 116-122, 1995

- Khelifi, M., Raulin, F., Dang-Nhu, M., Integrated band intensity versus temperature for the ν_1 , ν_2 , ν_5 , and ν_6 Bands of Cyanoacetylene, *J. Mol. Spectrosc.*, 155, 77-83, 1992
- Kim, K. K., W.T., Integrated Infrared Intensities in Cyanogen, *J.Chem.Phys*, 80, 974-977, 1984
- Koops, T., Visser, T., Smit, W. M. A., The harmonic force field and absolute infrared intensities of diacetylene, *J. Molec. Struct.*, 125, 179-196, 1984
- Romanzin, C., Arzoumanian, E., Es-sebbar, E., Jolly, A., Perrier, S., Gazeau, M. C., Benilan, Y., Combined experimental and theoretical studies on methane photolysis at 121.6 and 248 nm-implications on a program of laboratory simulations of Titan's atmosphere, *Planetary and Space Science*, 58, 1748-1757, 2010
- Romanzin, C., Benilan, Y., Jolly, A., Gazeau, M. C., Photolytic behaviour of methane at Lyman- α and 248 nm: studies in the frame of a simulation program of Titan's atmosphere (SETUP), *Advances in Space Research*, 42, 2036-2044, 2008
- Romanzin, C., Gazeau, M. C., Benilan, Y., Hebrard, E., Jolly, A., Raulin, F., Boye-Peronne, S., Douin, S., Gauyacq, D., Methane photochemistry: a brief review in the frame of a new experimental program of Titan's atmosphere simulations, *Advances in Space Research* 36(2), 258-267 (2005).
- Samuelson, R. E., Mayo, L. A., Knuckles, M. A., Khanna, R. J., C_4n_2 Ice in Titan's north polar stratosphere, *Planet. Space Sci.*, 45, 941-948, 1997
- Shemansky, D. E., Stewart, A. I. F., West, R. A., Esposito, L. W., Hallett, J. T., Liu, X., The Cassini UVIS stellar probe of Titan's atmosphere, *Science*, 308, 978-982, 2005
- Shindo, F., Bénilan, Y., Chaquin, P., Guillemin, J. C. , Jolly, A., Raulin, F., IR spectrum of C_8H_2 : integrated band intensities and some observational implications, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 210, 191-195, 2001
- Shindo, F., Benilan, Y., Guillemin, J. C., Chaquin, P., Jolly, A., Raulin, F., Ultraviolet and infrared spectrum of C_6H_2 revisited and vapor pressure curve in Titan's atmosphere, *Planetary and Space Science*, 51, 9-17, 2003
- Simmonett, A. C., Schaefer, H. F., Allen, W. D., Enthalpy of formation and anharmonic force field of diacetylene, *Journal of Chemical Physics*, 130, 10, 2009
- Teanby, N. A., Irwin, P. G. J., de Kok, R., Jolly, A., Bezard, B., Nixon, C. A., Calcutt, S. B., Titan's stratospheric C_2N_2 , C_3H_4 , and C_4H_2 : abundances from Cassini/CIRS far-infrared spectra, *Icarus*, 202, 620-631, 2009
- Vinatier, S., Bezard, B., Nixon, C. A., The Titan N-14/N-15 and C-12/C-13 isotopic ratios in HCN from Cassini/CIRS, *Icarus*, 191, 712-721, 2007
- Vinatier, S., Bézard B., Fouchet T, Teanby N. A., de Kok R., Irwin P. G. J., Conrath B. J., Nixon C. A., Roman P. N., Flasar F. M., Coustenis A., Vertical abundance profiles of hydrocarbons in Titan's atmosphere at 15° S and 80° N retrieved from Cassini/CIRS spectra, *Icarus*, 188, 120-138, 2007