



HAL
open science

Détermination de sections efficaces à hautes températures et modélisation représentative des atmosphères d'exoplanètes chaudes ciblées par ARIEL

Mathilde Poveda

► To cite this version:

Mathilde Poveda. Détermination de sections efficaces à hautes températures et modélisation représentative des atmosphères d'exoplanètes chaudes ciblées par ARIEL. Planète et Univers [physics]. Université Paris Est, 2023. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-04718446⟩

HAL Id: tel-04718446

<https://hal.science/tel-04718446v1>

Submitted on 2 Oct 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

THÈSE DE DOCTORAT



Détermination de sections efficaces à hautes températures et modélisation représentative des atmosphères d'exoplanètes chaudes ciblées par ARIEL

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Est

École doctorale n° 531, Sciences, Ingénierie et Environnement – SIE
Discipline : Sciences de l'Univers et de l'Environnement

Thèse préparée au **Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA)**
et à la **Maison de la Simulation (MDLS)**

sous la direction de **Yves BÉNILAN**, Professeur à l'Université Paris-Est-Créteil, LISA,
le co-encadrement de **Olivia VENOT**, Chargée de recherche au CNRS, LISA,
le co-encadrement de **Pascal TREMBLIN**, Chargé de recherche au CEA, MDLS

Thèse soutenue au LISA, le 5 décembre 2023, par

Mathilde POVEDA

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative :

Marie-Claire GAZEAU, Professeure, Université Paris-Est-Créteil, LISA
Véronique VUITTON, Directrice de recherche, Université Grenoble-Alpes, IPAG
Michel DOBRIJEVIC, Maître de conférences, Université de Bordeaux, LAB
Éric HÉBRARD, Professeur associé, University of Exeter
Athena COUSTENIS, Directrice de recherche, Observatoire de Paris, LESIA
Yves BÉNILAN, Professeur, Université Paris-Est-Créteil, LISA
Olivia VENOT, Chargée de recherche, CNRS, LISA
Pascal TREMBLIN, Chargé de recherche, CEA, MDLS

Présidente
Rapporteuse
Rapporteur
Examinateur
Examinatrice
Directeur
Co-encadrante
Co-encadrant

Résumé

La grande diversité des mondes planétaires en dehors du Système Solaire est désormais établie depuis la découverte de la première exoplanète en 1995. Certaines de ces planètes extrasolaires ont la taille de Jupiter et orbitent à des distances très proches de leur étoile hôte, ce qui induit une importante photochimie au sein de leurs atmosphères et des températures allant jusqu'à 2000 K. Elles ont donc été baptisées Jupiters chauds. Pour comprendre comment de telles planètes se sont formées et ont évolué dans le temps, nous avons besoin de mieux connaître leurs caractéristiques physiques et chimiques. C'est l'un des principaux objectifs du JWST (James Webb Space Telescope), qui a déjà fourni la première preuve d'une photochimie active dans l'atmosphère d'un Jupiter chaud : WASP-39b. Ce sera aussi l'objectif de la mission ARIEL (Atmospheric Remote-Sensing Infrared Exoplanet Large-survey) dont le lancement est prévu pour 2029. Les observations de ces télescopes peuvent être prédites et interprétées grâce à des modèles photo-thermo-chimiques qui calculent les profils d'abondance des espèces chimiques de l'atmosphère. Or, certaines données utilisées dans ces modèles ne sont pas connues à hautes températures. C'est notamment le cas des sections efficaces d'absorption qui servent à quantifier la photochimie. La majeure partie de mon travail de thèse a donc été de développer une plateforme de spectroscopie dans le domaine VUV, afin de pouvoir mesurer des sections efficaces d'absorption à des températures allant jusqu'à 1200 K.

L'équipe « Exobiologie et Astrochimie » du LISA a déjà entrepris de pallier ce manque de données en effectuant des mesures à hautes températures lors de campagnes sur synchrotron entre 2010 et 2017 pour les molécules CO, CO₂, NH₃, HCN et C₂H₂. Des augmentations de plus de quatre ordres de grandeur sur les sections efficaces d'absorption de CO₂ entre 300 et 800 K ont ainsi pu être observées. Afin de poursuivre ce travail, j'ai développé une nouvelle plateforme spectroscopique VUV au LISA. Elle se compose principalement d'une lampe à deutérium, d'un monochromateur sous vide, d'une cellule en quartz insérée dans un four et d'un photomultiplicateur permettant de mesurer le signal de sortie. Après avoir réalisé plusieurs tests pour définir les conditions expérimentales optimales pour acquérir nos données, j'ai effectué des mesures de sections efficaces d'absorption de CO et de C₂H₂.

J'ai ainsi pu mesurer des premiers spectres d'absorption de CO pour des températures allant de 300 à 800 K. Les mesures effectuées au LISA, couplées à celles précédemment acquises au synchrotron SOLEIL, m'ont permis d'établir une liste de raies et de faire une étude sur la variation de l'intensité des bandes en fonction de la température de la transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$, pour $3 \leq v' \leq 10$ et $v'' = 0, 1$. Ce travail m'a ensuite conduit à étudier le profil de température qui correspond à l'absorption du gaz au sein de la cellule.

J'ai également réalisé des mesures de sections efficaces d'absorption pour C₂H₂ entre 115 et 230 nm à des températures allant de 296 K à 773 K. J'ai pu observer une augmentation des sections efficaces avec la température d'un facteur 20 pour les données à 773 K.

J'ai ensuite appliqué ces données à hautes températures dans le modèle cinétique 1D ATMO afin de voir l'impact de ces variations de sections efficaces sur la composition chimique du Neptune chaud GJ 436b. Les résultats montrent peu de différences sur les profils d'abondance mais des changements importants sur les taux de photodissociation. Pour voir davantage de variations, il serait indispensable de prendre en compte l'absorption des autres espèces présentes dans l'atmosphère et donc d'obtenir davantage de données expérimentales à hautes températures.

Grâce à la nouvelle plateforme spectroscopique, il sera désormais possible de mesurer des sections efficaces d'absorption à hautes températures pour d'autres molécules d'intérêt atmosphérique, tels que NH₃ ou HCN.

Mots-clés : Atmosphère ; Exoplanètes ; Section efficace d'absorption ; ARIEL

Abstract

The large diversity of planetary worlds outside the Solar System has now been established since the discovery of the first exoplanet in 1995. Some of these extrasolar planets have the size of Jupiter and orbit at very close distances from their host star, which induces significant photochemistry within their atmospheres and temperatures as high as 2000 K. Therefore, they were called hot Jupiters. To understand how such planets formed and evolved over time, we need a better understanding of their physical and chemical characteristics. This is one of the main objectives of JWST (James Webb Space Telescope), which has already provided the first evidence of active photochemistry in the atmosphere of a hot Jupiter: WASP-39b. This will be also the main objective of the ARIEL (Atmospheric Remote-Sensing Infrared Exoplanet Large-survey) mission which is planned to be launched in 2029. Observations from these telescopes can be predicted and interpreted using photo-thermochemical models that calculate the atmospheric chemical abundance profiles. Unfortunately, some data used in these models are unknown at high temperatures. This is particularly the case for absorption cross sections which are used to quantify photochemistry. The main goal of my work was therefore to develop an experimental platform in the VUV field, in order to be able to measure absorption cross sections at temperatures up to 1200 K.

The LISA “Exobiology and Astrochemistry” team has already undertaken the determination of absorption cross sections at high temperatures during synchrotron campaigns between 2010 and 2017 for the molecules of CO, CO₂, NH₃, HCN and C₂H₂. Increases of more than four orders of magnitude in the CO₂ absorption cross sections between 300 and 800 K were thus observed. To expand this work, I have developed a new VUV spectroscopic platform at LISA. It is mainly composed of a deuterium lamp, a vacuum monochromator, a quartz cell inside an oven, and a photomultiplier to measure the output signal. After performing several tests to define the optimal experimental conditions to acquire our data, I carried out measurements of absorption cross sections of CO and C₂H₂.

I was thus able to measure the first absorption spectra of CO for temperatures between 300 and 800 K. The measurements acquired at LISA, coupled with those previously acquired at SOLEIL synchrotron allowed me to establish a new line list and carry out a study on the variation in the intensities of bands with temperature for the A¹Π-X¹Σ⁺ transition, for $3 \leq v' \leq 10$ and $v'' = 0, 1$. This work led me to study the temperature profile which better corresponds to the absorption of the gas within the cell.

I also carried out measurements of absorption cross sections of C₂H₂ between 115 and 230 nm for temperatures between 296 and 773 K. I observed an increase in absorption cross sections with temperature by a factor of 20 for the data at 773 K. Then, I applied these high temperature data in the 1D kinetic model ATMO to see the impact of varying cross sections on the chemical composition of the hot Neptune GJ 436b. The results show few differences in the abundance profiles, but significant changes in the photodissociation rates. To see more variations, it would be necessary to consider the absorption of other species presents in the atmosphere and thus to obtain more experimental data at high temperatures.

Thanks to the new spectroscopic platform at LISA, it will now be possible to measure absorption cross sections at high temperatures for other molecules of atmospheric interest, such as NH₃ or HCN.

Keywords: Atmosphere ; Exoplanets ; Absorption cross section ; ARIEL

Remerciements

Voilà les tant attendus *Remerciements*. Bien que je ne sois pas très à l'aise avec ce genre d'exercice, je vais abandonner ici mon côté scientifique pour me laisser guidée par ce que je ressens au fond de moi, le temps de quelques paragraphes. J'espère faire au mieux pour retransmettre ici tout ce que vous m'avez tous apporté durant ces quatre dernières années.

Avant tout, une thèse est un véritable parcours de vie, avec ses bons moments, ses difficultés, ses rencontres et son apport incroyable de connaissances. Je crois pouvoir dire ma thèse a été particulièrement tourmentée et m'a emportée dans des montagnes russes à n'en plus finir. Mais voilà enfin la sortie et je suis très heureuse d'avoir emprunté ce chemin sur lequel vous m'avez accompagné, que ce soit pendant quelques mois ou pendant quatre ans.

Pour m'avoir permis de réaliser cette thèse, je tiens à remercier mes trois encadrants : **Yves Bénilan, Olivia Venot et Pascal Tremblin**. Malgré l'épidémie de COVID-19 au début de ma thèse et les retards de livraison du spectro, vous avez toujours été là pour m'aider à avancer dans mes recherches. Merci Yves, de m'avoir tant appris, notamment sur la physique planétaire et merci aussi pour nos discussions scientifiques indispensables à l'avancement de ce projet ; merci Olivia pour ton aide, ta bienveillance et ton sens de l'organisation avec la mise en place de nos réunions zoom hebdomadaires qui m'ont été extrêmement bénéfiques ; et bien que nous n'ayons pas pu nous voir autant que prévu initialement, merci Pascal pour ton soutien sur toute la partie modèle et de m'avoir appris à utiliser ATMO.

Un grand merci à **Benjamin Fleury**, mon collègue de travail, pour m'avoir transmis toutes tes connaissances sur le développement et la mise en place d'une plateforme expérimentale. Sans ton aide, j'aurais été bien incapable de monter cette plateforme aussi bien ! Plus qu'un bon collègue, tu es également une personne avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler, discuter, visiter des musées ou encore pratiquer l'escalade. Je suis très heureuse d'avoir eu la chance de collaborer avec toi.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury : **Véronique Vuitton, Michel Dobrijevic, Marie-Claire Gazeau, Éric Hébrard, et Athena Coustenis**. Merci d'avoir pris le temps de lire mon manuscrit et de vous être accroché sur le chapitre CO qui était un peu plus indigeste que les autres. Merci pour vos commentaires et vos retours constrictifs.

Je voudrais remercier toute l'équipe GPCOS (Groupe de Physico-Chimie Organique Spatiale) pour votre accueil chaleureux et pour les moments partagés, que ce soit aux pauses midi à l'époque du P1 ou lors de nos pique-niques et repas de Noël. Merci à **Hervé, Fabien, Nicolas, Antoine, Marie-Claire, François et Déborah** (et ceux déjà cités ou qui arriveront un peu plus loin). J'espère sincèrement que cette bonne ambiance de groupe que j'ai connu jadis reprendra de plus belle dans vos nouveaux locaux flambant neufs (je sais, je parle comme une grand-mère ^^).

Merci aussi au groupe DT dont les plus jeunes sont partis vers de nouveaux horizons : **Mathieu, Lisa, Kristian, Florent, Rania, BB Inès et Morgane**. Les sorties partagées avec vous m'ont fait beaucoup de bien et étaient très revigorantes. Mention spéciale pour le weekend passé au ski, marqué par une ambiance de feu et un certain nombre de chutes qui m'ont laissées de jolis bleus en souvenir :). Et je n'oublie pas **Pascal** (alias Pascalito), l'homme à tout faire dont les compétences et les connaissances m'impressionneront toujours. Merci pour le temps que tu

nous as consacré sur LabVIEW pour programmer un nouveau logiciel de contrôle du mono (bien que nous ne l'ayons presque pas utilisé ...) et pour ta passion communicative. À **Florian**, pour ta gentillesse sans limites, tes délicieuses pâtisseries et tes créations 3D, un énorme merci. Je conserve précieusement ton poème écrit lors du LISA's day. Je n'oublierais pas nos soirées jeux très agréables et nos conversations sur Zelda pendant ma période de rédaction qui m'ont permis de me changer les idées (et j'en avais bien besoin !).

Je tiens également à remercier **Xavier Landsheere** et **Edouard Pangui** pour votre aide et vos conseils sur le montage de la manip (et le démontage de porte pour faire rentrer le spectro dans notre salle de manip...). Enfin, j'aimerais faire un petit clin d'œil à **Adriana Coman** pour ta bonne humeur, ton sourire toujours chaleureux et ta délicieuse tarte au citron meringuée. Merci pour ton soutien et la confiance indéfectible que tu m'as portée jusqu'au bout de mon parcours.

Merci à **Clara**, grimpeuse de haute voltige et meilleure co-bureau pour planifier la fin du monde, parler de meurtres ou encore de poudre de momies broyées ... Nos conversations vont me manquer. Ce n'est pas avec tout le monde que j'ai l'occasion de partager ce genre d'anecdotes croustillantes. Un grand merci aussi de m'avoir entraînée dans l'aventure Pint of Science pendant deux années consécutives ! De belles rencontres et des soirées inoubliables.

Parmi les personnes qui m'ont vraiment aidées à m'épanouir, j'aimerais sincèrement remercier ce poète étourdi, fan de racoon, qui peut aussi bien s'enthousiasmer pour un lego que débattre de façon très sérieuse sur la place des femmes dans la société. Merci **Fabien** pour ta bienveillance et ta sincérité qui m'ont profondément touchée plus d'une fois. Tu es la personne qui m'a fait le plus beau compliment de toute ma vie. Merci pour nos conversations geek, pour les tournois Magic, pour le weekend ammonites, et pour m'avoir embarqué dans des soirées épiques à tuer des orcs et autres gobelins dans les méandres des donjons Heroquest.

J'ai également une pensée très affectueuse pour notre dernière pousse : **Juliette**. Ton enthousiasme pour la thèse fait vraiment très chaud au cœur. Surtout garde ta joie et ta bonne humeur communicative, elles te mèneront loin dans la vie.

Je ne peux pas évoquer Juliette sans parler de **Maxime**. C'est peut-être grâce à ton entrain que tout le monde s'est mis à apprendre le japonais et faire des origamis. Tu as le don de rassembler les gens et j'ai beaucoup apprécié ton passage chez nous. J'espère qu'on aura l'occasion de se revoir, et cette fois promis j'aurais avancé sur l'histoire de Gwendo !

Qui dit stagiaire, dit aussi **Guillaume**. Aussi mystérieux que perspicace, tu t'es révélé être un véritable maître des mots fléchés et une personnalité intéressante à découvrir. Je te souhaite bon courage pour la thèse que tu viens de commencer et beaucoup de réussite.

Maintenant, au tour de toutes les doctorantes que j'ai eu la chance de côtoyer. Je tiens à remercier **Katia** et **Naïla**, les deux doctorantes qui m'ont précédée et qui ont été mes mentors. Vous m'avez appris le béaba de la vie de thésarde et vous avez toujours été là pour me soutenir dans ce début de thèse compliqué (et même à distance avec nos conversations messenger pendant les confinements). Katia merci de m'avoir fait découvrir les escape game (je suis absolument fan maintenant), et Naïla merci pour ta constante bonne humeur. Tu étais pour moi le modèle parfait d'une doctorante, que j'ai essayé de suivre au mieux.

Enfin, j'ai vraiment à cœur de remercier les deux doctorantes qui m'ont succédé et que je considère sincèrement comme des amies. **Inès**, notre rencontre s'est faite un midi où je suis venu frapper à ta porte alors que tu n'étais encore qu'en stage de M2 pour te proposer de manger ensemble. Ce n'est pas dans mon habitude d'aller vers des inconnus de cette façon mais cette fois-ci, je ne remerciais jamais assez Naïla de m'y avoir incité. C'est le meilleur conseil que je n'ai jamais suivi. J'ai adoré nos conversations, ton écoute, ta bienveillance et ton empathie

qui m'ont permis d'enfin ne plus me sentir seule. Véritable rayon de soleil, tu es venue apporter des couleurs dans mon monde terni par l'éloignement de ma famille et la grisaille parisienne. Je suis heureuse d'avoir traversé ses montagnes russes avec toi, notamment au moment de la rédaction interminable de ce manuscrit où on a pu compter l'une sur l'autre. Je crois pouvoir dire que tu es la personne qui m'a le plus aidée à grandir et découvrir qui je suis. Tout ceci également en complémentarité avec **Rachel**, mon autre amie qui m'a aussi énormément apporté. Véritable Sherlock Holmes de la chimie analytique, passionnée par le Japon, les jeux, les pirates et les énigmes, je ne m'attendais pas à rencontrer quelqu'un avec je partage autant de points communs. Tu es comme ce renard venu se poser sur moi dans mes songes, pour m'apporter réconfort, compréhension, et confiance en moi. Grâce à toi, je peux dire que je me sens enfin bien avec moi-même. Plus qu'une amie, par moments, j'ai même l'impression que tu pourrais être ma sœur. Alors prépare toi à me supporter encore longtemps parce que je n'ai pas l'intention de te laisser filer !

Les filles, vous êtes la meilleure chose qui me soit arrivée depuis bien longtemps, et sans vous, je ne sais pas si je serais allée au bout de cette thèse. Alors encore merci.

Avant de terminer, je souhaiterais remercier deux personnes qui m'ont aussi beaucoup aidée et soutenue pendant cette thèse, grâce à des outils de bien-être et d'introspection. Merci à **Patricia Matrassou**, ma sophrologue qui m'a accompagnée pendant ces quatre ans et **Annie Bourdie** pour m'avoir initiée à la méditation.

Et pour finir, je tiens à remercier ma famille, mon véritable pilier, qui me permet d'avancer tous les jours. Malgré la distance qui nous sépare pour la plupart d'entre vous, vous m'avez toujours soutenue et épaulée. Mes aller-retours dans la campagne béarnaise ont été des plus ressourçants pour moi. Merci aussi d'avoir fait le déplacement (ou de vous être connecté sur zoom) pour me voir et m'écouter soutenir cette thèse. Et même si vous n'avez pas tout compris (oui tatie ce sont bien des exoplanètes chaudes et pas froides :P), vous avez fait l'effort d'essayer et franchement je trouve que vous vous en êtes très bien sortis ! Je vous aime de tout mon cœur et je vous dis à très bientôt.

Table des matières

Résumé	3
Abstract	4
Remerciements	5
Chapitre 1 : Exoplanètes chaudes et sections efficaces d'absorption VUV	13
1.1 Les exoplanètes	14
1.1.1 Découverte des premières exoplanètes	14
1.1.2 Les méthodes de détection	16
1.1.3 Les exoplanètes chaudes	23
1.2 La mission spatiale ARIEL	25
1.2.1 Le télescope ARIEL	25
1.2.2 Objectifs de la mission	26
1.2.3 Programme d'observation	27
1.3 Les modèles d'atmosphère	28
1.3.1 Développement de modèles théoriques	28
1.3.2 Structure de l'atmosphère	30
1.3.3 Importance de la photochimie	31
1.4 Les sections efficaces d'absorption à hautes températures	33
1.4.1 Sections efficaces d'absorption VUV	33
1.4.2 Dépendance en température	33
1.4.3 Nécessité de données à hautes températures	35
Chapitre 2 : Matériels et méthodes	37
2.1 Dispositif expérimental	39
2.1.1 Source de lumière.....	39
2.1.2 Monochromateur VUV	42
2.1.3 Cellule	49
2.1.4 Four	51
2.1.5 Gradient de température	51
2.1.6 Système de détection.....	53
2.2 Notions de spectroscopie	57
2.2.1 Structure vibrationnelle et rotationnelle.....	58
2.2.2 Structure globale d'un spectre.....	59
2.2.3 Position des raies.....	60
2.2.4 Intensité des raies	60
2.2.5 Largeur des raies	62
2.3 Mesures avec produit	63
2.3.1 Calcul des sections efficaces d'absorption.....	63
2.3.2 Mesure de l'effet de saturation.....	65
2.3.3 Application aux données CO	69
2.3.4 Spectre sur 5 ordres de grandeur, cas de C ₂ H ₂	73
2.3.5 Impureté dans l'échantillon.....	75
2.4 Campagnes de mesures sur synchrotron	76
2.4.1 Fonctionnement d'un synchrotron	76
2.4.2 Mesures de CO	77
2.4.3 Mesures de C ₂ H ₂	79
2.5 Conclusion	80
Chapitre 3 : Étude de la transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ ($v' = 3-10$, $v'' = 0,1$) de CO et détermination de la température	83
3.1 La molécule CO	84

3.1.1 Transition électronique $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$	84
3.1.2 Utilisation comme sonde de température	86
3.2 Données CO obtenues à SOLEIL	87
3.3 Développement d'un modèle théorique	90
3.3.1 Détermination de la position des raies	90
3.3.2 Perturbations de l'état $A^1\Pi$	94
3.3.3 Détermination de l'intensité des raies	96
3.3.4 Obtention d'une nouvelle liste de raies de CO.....	97
3.3.5 Programme de simulation de spectre de CO	98
3.4 Étude de la variation en température	101
3.4.1 Première estimation de la température.....	101
3.4.2 Modification du profil thermique.....	104
3.4.3 Conséquences sur les sections efficaces d'absorption	108
3.4.4 Nouvelles mesures de sections efficaces d'absorption	109
3.4.5 Comparaison avec les données SOLEIL.....	111
3.4.6 Intégration des bandes chaudes	112
3.5 Conclusions et perspectives.....	114
<i>Chapitre 4 : Mesures de sections efficaces d'absorption de C_2H_2 à hautes températures. 117</i>	
4.1 La molécule de C_2H_2 en astrochimie	118
4.1.1 Observations de C_2H_2	118
4.1.2 Spectroscopie de C_2H_2 dans le domaine VUV.....	118
4.2 Mesures de sections efficaces d'absorption de C_2H_2.....	121
4.2.1 Mesures réalisées à SOLEIL.....	121
4.2.2 Mesures réalisées au LISA.....	122
4.3 Traitement et analyse des données.....	123
4.3.1 Étude à 873 K.....	123
4.3.2 Spectres de C_2H_2 après traitement.....	126
4.4 Comparaison des résultats.....	128
4.4.1 Comparaison avec les spectres SOLEIL	128
4.4.2 Comparaison avec la littérature.....	133
4.5 Conclusion	135
<i>Chapitre 5 : Modèles 1D d'atmosphère et application aux exoplanètes chaudes 137</i>	
5.1 Modèles d'inversion de données.....	138
5.1.1 Le code TauREx 3.....	139
5.1.2 Application aux données HST	141
5.2 Modèles d'atmosphère 1D et code cinétique ATMO.....	146
5.2.1 Structure de l'atmosphère	147
5.2.2 Transfert radiatif.....	149
5.2.3 Composition à l'équilibre.....	151
5.2.4 Cinétique chimique	153
5.2.5 Équation de continuité.....	155
5.2.6 Transport vertical	155
5.2.7 Photochimie.....	157
5.3 Application à GJ 436b.....	158
5.3.1 Paramètres initiaux.....	158
5.3.2 Profil thermique	161
5.3.3 Schéma chimique	162
5.3.4 Sections efficaces d'absorption de C_2H_2	163
5.3.5 Résultats	164
5.4 Conclusions.....	166

<i>Chapitre 6 : Conclusions et perspectives.....</i>	<i>169</i>
<i>Bibliographie.....</i>	<i>173</i>
<i>ANNEXES.....</i>	<i>193</i>
Annexe A : Publications des analyses de données en transit mesurées par HST réalisées lors de la première école ARIEL.....	195
Annexes B : Publication de la détection de Kepler-16b par la méthode des vitesses radiales à l'aide du spectrographe SOPHIE à l'OHP.....	281
<i>Tables des figures.....</i>	<i>295</i>
<i>Table des tableaux.....</i>	<i>303</i>

Chapitre 1

Exoplanètes chaudes et sections efficaces d'absorption VUV

- 1.1 Les exoplanètes
 - 1.1.1 Découverte des premières exoplanètes
 - 1.1.2 Les méthodes de détection
 - 1.1.3 Les Jupiters chauds
- 1.2 La mission spatiale ARIEL
 - 1.2.1 Le télescope ARIEL
 - 1.2.2 Objectifs de la mission
 - 1.2.3 Programme d'observation
- 1.3 Les modèles d'atmosphère
 - 1.3.1 Utilisation des modèles
 - 1.3.2 Structure de l'atmosphère
 - 1.3.3 Importance de la photochimie
- 1.4 Les sections efficaces d'absorption à haute température
 - 1.4.1 Sections efficaces d'absorption VUV
 - 1.4.2 Dépendance en température
 - 1.4.3 Nécessité de données à hautes températures

Résumé

Depuis plus de deux décennies, le nombre d'exoplanètes découvertes ne cesse d'augmenter. Ces nouveaux mondes se sont avérés très variés en termes de taille, de masse, ou de paramètres orbitaux. Certains des plus inattendus d'entre eux sont des géantes gazeuses de la taille de Jupiter orbitant très près de leur étoile. Ces exoplanètes sont appelées des Jupiters chauds. Afin de comprendre comment de telles planètes se sont formées, et comment elles ont évolué dans le temps, de nombreuses missions d'observation ont vu le jour.

Après avoir décrit plus en détails ce que sont ces exoplanètes et comment elles sont détectées et caractérisées, je parlerai d'une de ces futures missions : la mission ARIEL. Cette mission, acceptée par l'ESA pour un lancement prévu en 2029, sera entièrement dédiée à l'étude des atmosphères des exoplanètes. En étudiant la chimie de ces atmosphères, les scientifiques espèrent mieux comprendre ces objets lointains. Dans ce chapitre, je parlerai également des modèles d'atmosphères qui sont indispensables pour interpréter les observations faites par les télescopes. Cependant, les modèles utilisés ont encore besoin d'être améliorés, notamment en implémentant certaines données physico-chimiques à hautes températures. Les données auxquelles je me suis intéressée pour ma thèse sont les sections efficaces d'absorption VUV, nécessaires pour décrire les réactions de photochimie ayant lieu dans les atmosphères exoplanétaires.

1.1 Les exoplanètes

1.1.1 Découverte des premières exoplanètes

Une exoplanète, ou planète extrasolaire, est une planète située en dehors du Système Solaire. L'existence de planètes orbitant autour d'autres étoiles que le Soleil, a été évoquée dès le XVI^e siècle, mais n'a été prouvée qu'à la fin du XX^e siècle. Avant cela, de nombreux scientifiques étaient convaincus qu'il n'y avait pas ou peu de systèmes planétaires puisqu'on n'en avait jamais détecté. Néanmoins, il est très difficile de prouver ou d'infirmer leur existence. En effet, en raison de leur relative petite taille par rapport à leur étoile et de la grande distance qui nous sépare de ces planètes, leur luminosité est faible. De plus, elles se situent très proches de leur étoile donc la séparation angulaire entre la planète et l'étoile est faible, ce qui rend difficile leur détection directe. Par conséquent, cela revient à chercher la lumière d'une bougie allumée au pied d'un phare. Enfin, dans le seul modèle connu, c'est-à-dire celui du Système Solaire, les planètes géantes (qui seraient les plus faciles à détecter car leur séparation angulaire est plus grande) ont des périodes orbitales de plusieurs dizaines d'années, ce qui implique la mise en œuvre de méthodes de suivi du flux de l'étoile sur de très longues périodes afin de détecter des planètes.

C'est en 1995 que l'astrophysicien Michel Mayor et son étudiant en thèse Didier Queloz détectent la première exoplanète autour de l'étoile 51 Pegasi (Mayor et Queloz 1995). La publication de cette découverte a fait l'objet de nombreuses polémiques car la planète 51 Pegasi b est une planète géante de la taille de Jupiter qui est en orbite très proche de son étoile (à 0,05 UA). À une distance aussi proche de l'étoile, on s'attendait à trouver des planètes telluriques comme la Terre. Les planètes géantes étaient pressenties se trouver à une distance plus éloignée, comme dans le Système Solaire, c'est-à-dire au-delà de 5 UA. En effet, les modèles de formation planétaire avaient été développés pour tenter d'expliquer la formation du Système Solaire. Lors de la formation du disque protoplanétaire, les poussières interstellaires s'agglomèrent jusqu'à former des planétésimaux. Ces embryons de planètes vont ensuite entrer en collision pour former des planètes. En considérant que la densité de planétésimaux est uniforme dans le disque protoplanétaire, la quantité de matière est plus importante loin de l'étoile. Ces modèles prédisent donc des petites planètes telluriques proches de l'étoile et des géantes gazeuses à des distances plus importantes (Pollack et al. 1996). La détection de 51 Pegasi b a pourtant été confirmée par la détection de nombreuses autres planètes similaires (Butler et al. 1997; Henry et al. 2000; Marcy et al. 1997), et a remis en cause les modèles de formation et d'évolution planétaires (Masset et Snellgrove 2001; Pierens et Nelson 2008; Walsh et al. 2011). Pour expliquer la présence d'une géante gazeuse proche de son étoile, les modèles ont été adaptés pour prendre en compte l'interaction entre le disque protoplanétaire et la planète en formation, conduisant à un phénomène de migration de la planète vers l'étoile.

On s'est alors rendu compte qu'il existait une multitude de planètes très différentes de celles de notre Système Solaire, aussi bien en ce qui concerne leur masse, leur taille ou leurs paramètres orbitaux. Les planètes du type de 51 Pegasi b, c'est-à-dire de masse et de taille proches de Jupiter, et orbitant très près de leur étoile, ont été baptisées Jupiters chauds.

Aujourd'hui (août 2023), 5485 exoplanètes ont été identifiées¹ et cataloguées selon leurs caractéristiques physiques : taille, masse, distance à l'étoile centrale... La figure 1.1 est une représentation du panel d'exoplanètes découvertes à ce jour en fonction de leur masse (en masse de Jupiter) et de leur distance à l'étoile (en UA). La couleur des ronds indique leur taille (en rayon de Jupiter). Les points noirs sont les exoplanètes dont on ne connaît pas la taille du fait

¹ www.exoplanet.eu

de la méthode employée pour les détecter (voir paragraphe 1.1.2). J'ai ajouté à cette figure les planètes du Système Solaire à titre de comparaison. On voit qu'elles se trouvent à la limite de détection des télescopes, ce qui explique que l'on n'ait pas encore observé de système planétaire ressemblant au Système Solaire.

Cette représentation permet de faire apparaître des groupes d'exoplanètes en fonction de leurs caractéristiques physiques. Les Jupiters chauds, en jaune dans le coin supérieur gauche, se situent à des distances orbitales inférieures à 1 UA et ont des masses comparables à celle de Jupiter. En dessous, en cyan et bleu, se trouvent des exoplanètes de masses situées entre celle de la Terre et de Neptune, à des distances orbitales inférieures à 1 UA. Ces exoplanètes chaudes ont été baptisées Super-Terres ou Neptunes chauds. Au-delà de 10 UA, on observe des exoplanètes seulement à des masses supérieures à celle de Jupiter. Il y a donc une région pour des masses inférieures à la masse de Jupiter et des distances orbitales de plus de 10 UA pour laquelle aucune exoplanète n'a été détectée. Ceci peut s'expliquer par des biais dus aux méthodes de détection qui ne permettent pas, à l'heure actuelle, d'observer des exoplanètes de petites tailles situées loin de leur étoile.

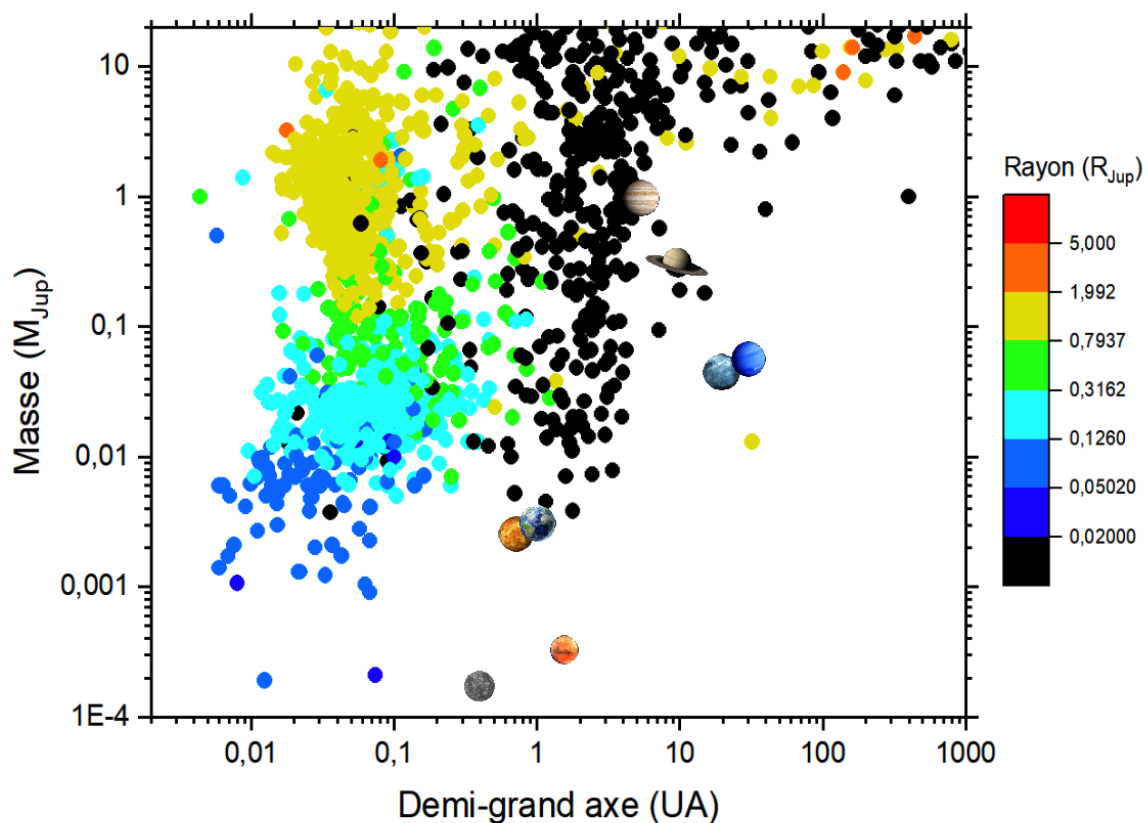


Figure 1.1 : Exoplanètes dont la détection est confirmée, selon leur masse (en masse de Jupiter M_{Jup}), leur distance à l'étoile (en UA) et leur rayon (en rayon de Jupiter R_{Jup}) au 23 août 2023.

On peut rajouter aux exoplanètes présentées, près de 7 000 planètes observées notamment par le télescope TESS et dont la détection est en cours de confirmation (NASA Exoplanet Archive). La majorité des découvertes d'exoplanètes est due aux télescopes spatiaux dédiés à cette recherche, tels que Kepler ou encore TESS. En effet, ces télescopes permettent de s'affranchir de l'absorption dues aux molécules présentes dans l'atmosphère terrestre qui restreignent énormément les régions spectrales où l'on peut faire des observations. Ces télescopes spatiaux

en orbite terrestre permettent aussi de s'affranchir du seeing² dû au phénomène de réfraction dans l'atmosphère de la Terre. Enfin, leur mode d'observation dédié permet de suivre des champs de vue comprenant des milliers d'étoiles. En extrapolant à partir des découvertes déjà effectuées, on peut estimer qu'il existerait au moins une planète par étoile dans notre galaxie, ce qui équivaudrait à 100 milliards de planètes au sein de la Voie Lactée (Cassan et al. 2012).

1.1.2 Les méthodes de détection

Pour détecter ces planètes extrasolaires, plusieurs méthodes basées essentiellement sur la spectroscopie et la photométrie ont été développées. On peut les diviser en deux groupes : les méthodes dites directes et d'autres indirectes.

- **Les méthodes indirectes**

Les méthodes indirectes sont les premières à avoir été développées. Elles sont actuellement les plus utilisées car elles permettent de détecter plus facilement des exoplanètes. Elles sont appelées indirectes car ces méthodes ne sondent pas directement la planète pour obtenir des informations sur ses caractéristiques mais mesurent des variations spectrales ou d'intensité du flux de l'étoile. Parmi les méthodes indirectes, les deux méthodes majeures sont la méthode des vitesses radiales (utilisée pour détecter 51 Pegasi b) et la méthode des transits.

- **Méthode des vitesses radiales**

Cette méthode, aussi appelée spectroscopie Doppler, se sert de l'effet Doppler pour mesurer les variations de vitesse de l'étoile le long de la ligne de visée. Ces variations sont dues au déplacement de l'étoile provenant de sa rotation autour du centre de gravité du système étoile-planète, qui est en mouvement uniforme vis-à-vis de l'observateur. La projection du mouvement de l'étoile le long de la ligne de visée est perçue comme des oscillations successives autour du centre de gravité du système quand l'étoile s'approche puis s'éloigne de l'observateur. En mesurant le spectre de l'étoile, les instruments peuvent détecter un décalage en longueurs d'onde des raies spectrales de l'étoile, soit vers le rouge quand l'étoile s'éloigne de l'observateur, soit vers le bleu lorsque l'étoile se rapproche, ce que l'on appelle l'effet Doppler (voir figure 1.2). Si ces variations se font à intervalle de temps régulier, cela indique la présence d'au moins une planète qui gravite autour de cette étoile.

La première détection d'exoplanète avec cette méthode a été 51 Pegasi b (Mayor et Queloz 1995).

Du point de vue de la caractérisation, la méthode des vitesses radiales permet de déduire les paramètres orbitaux de la ou des planète(s). L'amplitude des variations de vitesses radiales donne accès à la masse relative de la ou des planète(s) M_p^* par rapport à l'étoile, au paramètre d'inclinaison de l'orbite près ($M_p^* \sim M_p \sin(i)$, où M_p est la masse réelle de la planète et i est l'angle de l'inclinaison de l'orbite de la planète vue depuis la Terre).

Cette méthode permet également en faisant un suivi dans les bandes d'absorption infrarouge de détecter des espèces chimiques comme CO dans l'atmosphère des exoplanètes (Birkby et al. 2013; Brogi et al. 2012; Hawker et al. 2018; Nugroho et al. 2017; Snellen et al. 2010). On peut

² Le seeing (ou qualité d'image en français) permet de quantifier la turbulence atmosphérique. Plus le seeing est faible, meilleure est la qualité de l'observation.

alors en déduire l'abondance de ces molécules présentes et éventuellement la présence d'une dynamique atmosphérique.

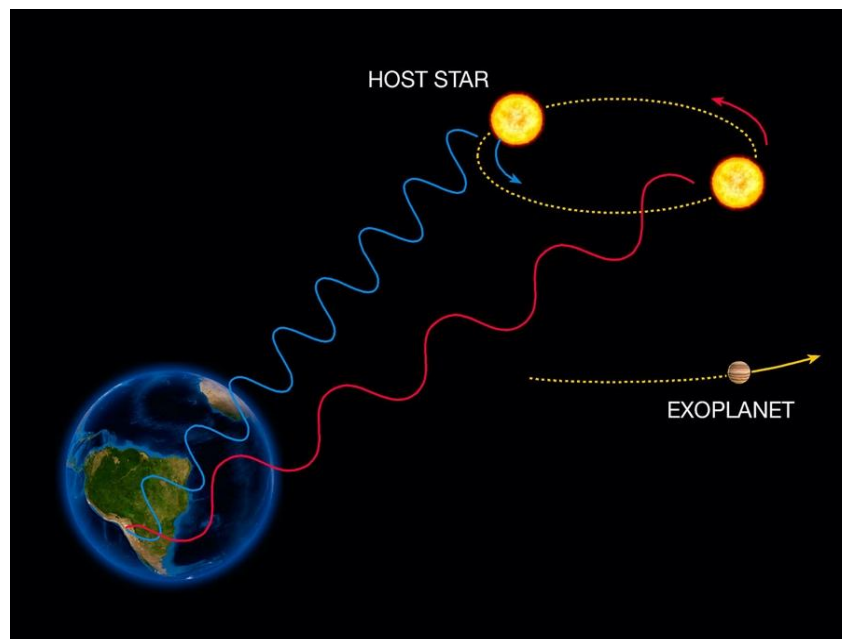


Figure 1.2 : Principe de la méthode des vitesses radiales pour détecter une exoplanète orbitant autour de son étoile (crédit : ESO)

Au cours de ma thèse, j'ai eu l'occasion de participer à des observations à l'Observatoire de Haute-Provence entre le 21 et le 28 janvier 2021. Pendant cette semaine, j'ai eu pour mission de réaliser des observations en vitesses radiales sur le grand télescope de 193 cm de diamètre, à l'aide du spectrographe SOPHIE (Perruchot et al. 2008), mis en place depuis 2006. Mes observations étaient réparties sur quatre programmes différents, afin d'optimiser le temps de mesure disponible par le télescope.

Avant chaque début de nuit, j'ai établi la liste des étoiles à cibler en fonction de leur hauteur dans le ciel (qui dépend de l'heure de la nuit), du temps de pose nécessaire pour l'observation, de la position et la luminosité de la Lune, et aussi de la météo, tout en respectant le temps alloué à chacun des programmes.

En fonction des conditions d'observation et des instructions qui m'ont été remises pour chaque programme d'observation, le temps d'exposition variait de 90 secondes à 2100 secondes. Sur la totalité de la semaine, j'ai réalisé 84 observations d'étoiles.

Le programme BEBOP (Binaries Escorted By Orbiting Planets), pour lequel j'ai fait ces observations, a permis la détection d'une exoplanète orbitant autour d'une étoile binaire : Kepler-16b (Triaud et al. 2021). Cette dernière avait déjà été détectée par la méthode des transits, que je décris plus loin, mais il s'agit ici de la première détection de planète orbitant autour d'un système d'étoiles binaire avec la méthode des vitesses radiales. C'est aussi la première détection d'une exoplanète autour d'un système binaire à l'aide d'instruments situés sur Terre.

Les observations du système de Kepler-16 se sont étalées entre le 8 juillet 2016 et le 23 juin 2021. Elles ont été effectuées avec le mode HE (High Efficiency) du spectrographe SOPHIE, qui possède une moins bonne résolution spectrale (40 000) que le mode HR (High Resolution – 75 000), mais qui permet de faire des mesures plus rapides, donc plus fréquentes. SOPHIE

est muni de deux fibres ; la première est fixe sur l'étoile ciblée, tandis que l'autre est maintenue sur un point du ciel afin d'éliminer toute contribution de la lumière réfléchie par la Lune. Des standards ont également été observés pendant les nuits (HD 185144, HD 9407 et HD 89269 A) en mode HE et ont été utilisés pour suivre et corriger toute dérive instrumentale à long terme. Les vitesses radiales ont été déterminées sur les 141 points de mesure par corrélation croisée³ des spectres avec un masque K5V (Baranne et al. 1996; Courcol et al. 2015). Le logiciel de corrélation croisée produit deux mesures clés de la forme de la CCF (Cross-Correlation Function) : sa FWHM (Full Width at Half Maximum) et sa portée bisectorielle (telle que définie dans (Queloz et al. 2001)). La précision obtenue sur les mesures moyennes de vitesses radiales est de $10,6 \text{ m.s}^{-1}$ après avoir supprimé les points de données aberrants. L'analyse a ensuite été réalisée sur les 134 mesures restantes en utilisant deux méthodes : les algorithmes YORBIT et le KIMA.

- **YORBIT** est un outil d'ajustement de données en vitesses radiales développé pour la détection d'exoplanètes. Yorbit effectue d'abord un périodogramme de Lomb-Scargle des observations, qui est ensuite utilisé pour initier un algorithme génétique qui est itéré sur la période orbitale P , l'excentricité e , l'argument du périastre ω , la demi-amplitude K , un temps de référence T_0 et une vitesse systémique par jeu de données γ (Hilditch 2001). Lorsque l'algorithme a convergé, les paramètres sont estimés par ajustement des moindres carrés.
- **KIMA** est un algorithme d'échantillonnage imbriqué développé par (P. Faria et al. 2018). Les échantillonnages sont faits à partir de la distribution a posteriori des paramètres du modèle Képlérien en utilisant l'algorithme d'échantillonnage imbriqué de (Brewer et Foreman-Mackey 2016). L'algorithme de regroupement HDBSCAN (McInnes, Healy, et Astels 2017) a enfin été utilisé pour isoler et extraire les paramètres orbitaux planétaires.

Les résultats des vitesses radiales mesurées pour Kepler-16b ainsi que le résidu de ces mesures avec une fonction d'ajustement issues de l'algorithme YORBIT sont présentés sur la figure 1.3. Les paramètres obtenus grâce aux modèles YORBIT et KIMA figurent dans le tableau 1.1, et sont comparés aux valeurs obtenues lors d'un transit observé avec le télescope Kepler (Doyle et al. 2011). Les résultats du modèle KIMA ont été retenus.

³ Méthode qui permet de voir les similitudes entre deux signaux.

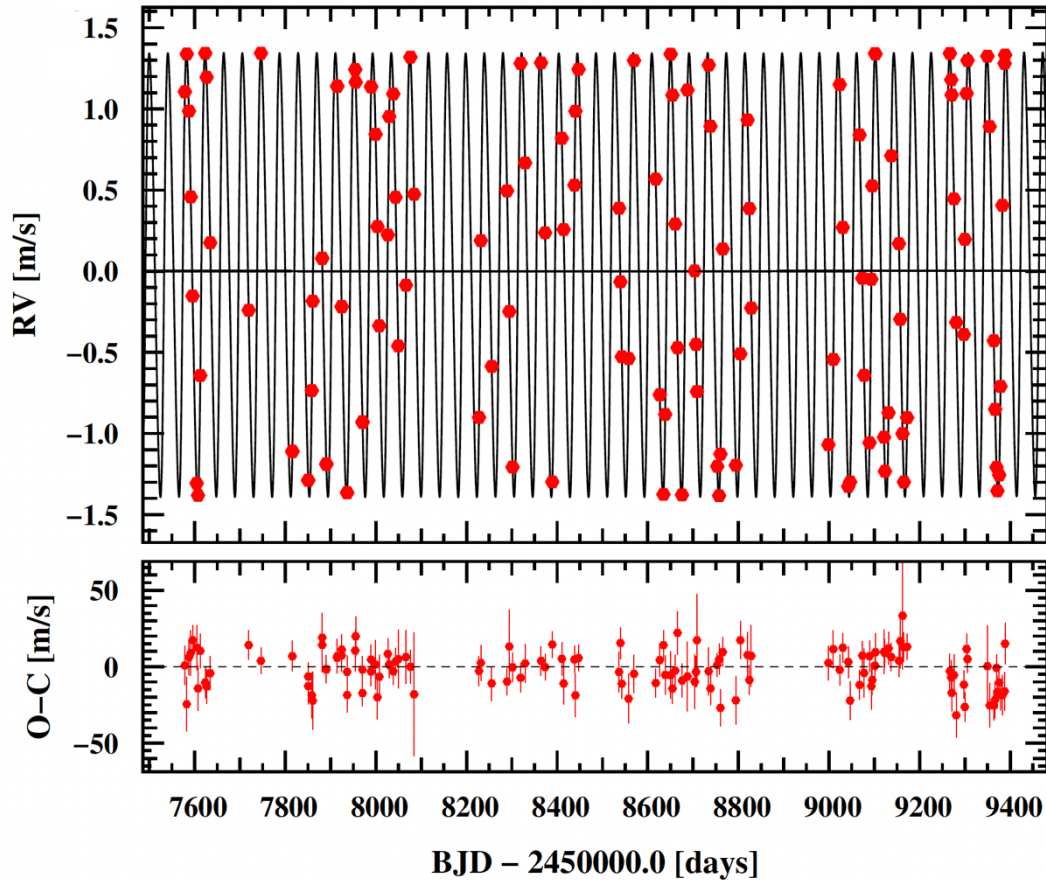


Figure 1.3 : Vitesses radiales mesurées pour le système de Kepler-16b en fonction du temps (exprimé en Barycentric Julian Date (BJD)) à l'aide du spectrographe SOPHIE, et résidu obtenu par l'ajustement des points par le modèle décrit dans Triaud et al. (2021).

Les principales différences entre les paramètres ajustés obtenus et ceux de Doyle et al. (2011) sont dues au fait que nos paramètres sont assimilables à des paramètres moyens (par exemple la période orbitale moyenne), tandis que Doyle et al. (2011) ont des paramètres osculateurs, qui sont les paramètres du système à une date particulière, et qui évoluent constamment. De plus, le signal issu de l'observation avec le télescope Kepler en transit possède un bien meilleur rapport signal sur bruit que celui obtenu pour les vitesses radiales.

Enfin, il est important de noter que ces résultats montrent qu'il est possible d'atteindre une précision proche de $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ sur un signal exoplanétaire, avec les incertitudes 1σ sur les demi-amplitudes, valant seulement $1,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Paramètres	YORBIT	KIMA	Doyle et al. 2011
Paramètres étoiles binaires			
P_{bin} (jours)	41,077779(54)	41,077772(51)	41,079220(78)
$T_{0,\text{bin}}$ (BJD)	8558,9640(44)	7573,0984(47)	-
$K_{1,\text{bin}}$ (m.s-1)	13 678,2(1,5)	13 678,7(1,5)	-
e_{bin}	0,15989(11)	0,15994(10)	0,15944(62)
ω_{bin} (deg)	263,661(40)	263,672(40)	263,464(27)
Paramètres planète			
P_{pl} (jours)	228,3(1,8)	226,0(1,7)	228,776(37)
$T_{0,\text{pl}}$ (BJD)	8532,5(4,4)	7535(92)	-
$K_{1,\text{pl}}$ (m.s-1)	12,8(1,5)	11,8(1,5)	-
e_{pl}	0 (fixé)	< 0,21	0,0069(15)
ω_{pl} (deg)	-	231(65)	318_{-22}^{+10}
Paramètres système			
γ (km.s-1)	-33,8137(69)	-33,8065(45)	-32,769(35)
σ_{jitter} (m.s-1)	-	$0,070_{-0,067}^{+1,104}$	-
Paramètres déduits			
M_1 (M_{\odot})	0,654(17)*	0,654(17)*	0,6897(35)
M_2 (M_{\odot})	0,1963(31)	0,1964(31)	0,20255(66)
M_{pl} (M_{Jup})	0,345(41)	0,313(39)	0,333(16)
a_{bin} (UA)	0,2207(18)	0,2207(17)	0,22431(35)
a_{pl} (UA)	0,6925(67)	0,6880(58)	0,7048(11)

Tableau 1.1 : Paramètres obtenus lors de l'analyse des vitesses radiales par YORBIT et KIM après élimination des valeurs aberrantes, pour le système Kepler-16 et son exoplanète Kepler-16b. Ces paramètres sont comparés aux résultats de Doyle et al. (2011) lors d'un transit avec le télescope Kepler. Les dates sont indiquées en BJD (Barycentric Julian Date) – 2 450 000.

➤ Méthode des transits

La méthode des transits consiste à mesurer la variation de luminosité de l'étoile, causée par le passage de la planète devant et derrière cette dernière (figure 1.4). Lorsque la planète passe devant son étoile, on parle de transit primaire, et quand la planète passe derrière l'étoile, on parle de transit secondaire.

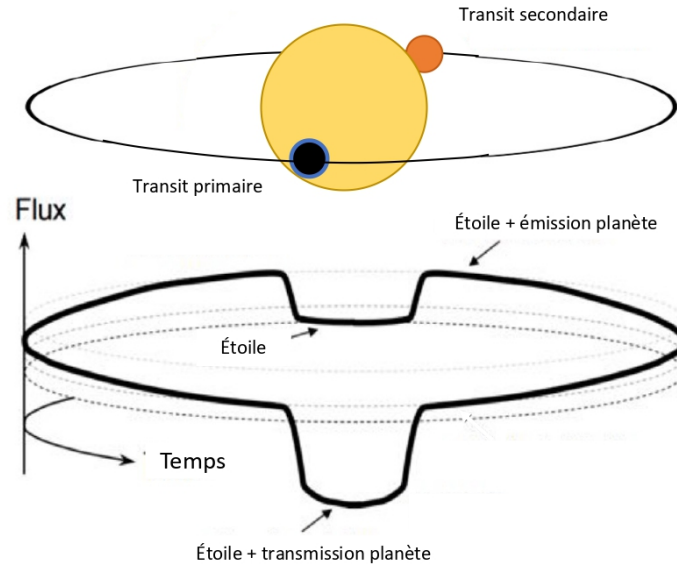


Figure 1.4 : Transit primaire et secondaire d'une exoplanète devant son étoile

Lors du transit primaire, les instruments des télescopes mesurent la baisse de luminosité de l'étoile et calculent une profondeur de transit qui correspond au rapport entre la luminosité avant et pendant le transit.

$$P_{transit} = \left(\frac{[\pi(R_*^2 - R_p^2)]I}{\pi R_*^2 I} \right) = 1 - \left(\frac{R_p}{R_*} \right)^2 \quad (1.1)$$

Où I est l'intensité émise par unité de surface, R_p est le rayon de la planète, et R_* le rayon de l'étoile.

La lumière se décompose en plusieurs longueurs d'onde, qui, dans le visible, correspondent aux couleurs que l'on perçoit. Lorsque la lumière de l'étoile passe au travers de l'atmosphère de la planète, elle peut être absorbée à certaines longueurs d'onde par les espèces qui y sont présentes. La présence d'atomes ou de molécules est ainsi révélée par leur signature spectrale à des longueurs d'onde spécifiques. Lors du transit primaire, il est donc possible d'accéder à la signature spectrale des composés chimiques constituant l'atmosphère de la planète en regardant à ces longueurs d'onde spécifiques (Beaulieu et al. 2010, 2011; Swain et al. 2008; Tinetti et al. 2010; Tinetti, Liang, et al. 2007; Tinetti, Vidal-Madjar, et al. 2007).

En comparant les données d'observation faites hors transit (spectre de l'étoile) et pendant le transit (spectre de l'étoile + planète), soit en calculant la profondeur de transit, on peut déduire le spectre en transmission de la planète. Un exemple de spectre en transmission pour l'exoplanète WASP-127b obtenu avec l'instrument WFC3 (Wide Field Camera 3) du télescope spatial Hubble est montré sur la figure 1.5. Les points noirs représentent les données d'observation et la courbe bleue le meilleur ajustement de ces points par le modèle d'inversion de données TauREx3⁴ (Al-Refaie et al. 2021). Pour cette exoplanète, la principale bande que l'on observe entre 1,3 et 1,6 μm correspond à l'absorption de l'eau H_2O . Ces résultats ont été obtenus lors d'un travail commun auquel j'ai participé au cours de la première école d'été

⁴ Je parlerai plus en détails de ce modèle dans le chapitre 5, paragraphe 5.1.

ARIEL qui a eu lieu à Biarritz en octobre 2019. Ces travaux ont donné lieu à un total de cinq publications qui seront détaillées plus amplement dans le chapitre 5.

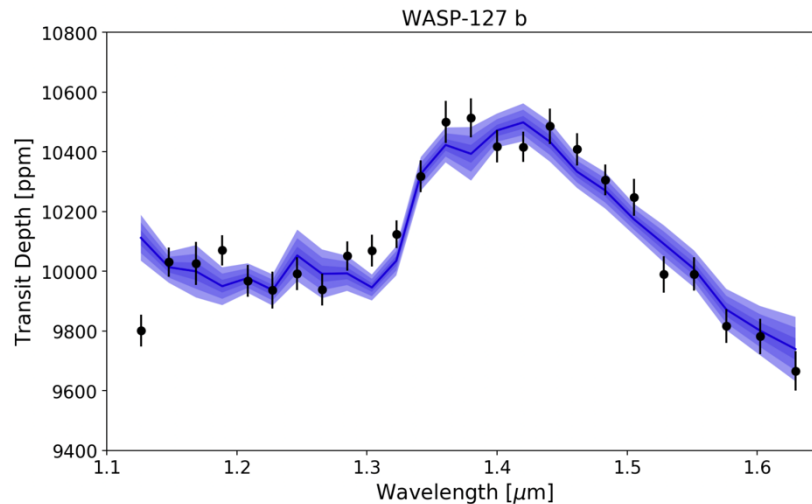


Figure 1.5 : Données de spectre en transmission de WASP-127b obtenues lors d'un transit avec l'instrument WFC3 du télescope spatial Hubble (Skaf et al. 2020). Les points noirs correspondent aux données d'observation, avec leurs barres d'erreur, et les courbes bleues au meilleur ajustement obtenu avec le code TauREx3 (avec des incertitudes de 1, 2 et 3 σ).

La spectroscopie en transmission permet de sonder les couches assez hautes de l'atmosphère car la ligne de visée de l'observateur traverse l'atmosphère au niveau des limbes (voir figure 1.6 de gauche). Donc seules les espèces chimiques présentes dans ces régions sont accessibles. La première espèce chimique à avoir été détectée par cette méthode dans une atmosphère exoplanétaire est le sodium (Charbonneau et al. 2002) à partir de la bande d'absorption à 589,3 nm dans l'atmosphère de HD 209458b.

Lors d'un transit secondaire, la planète passe derrière l'étoile par rapport à la ligne de visée des télescopes. La planète étant cachée par son étoile, les instruments observent uniquement le spectre de l'étoile. En faisant le rapport entre le flux lumineux mesuré hors transit (étoile + planète) et celui mesuré pendant le transit secondaire (étoile), on obtient l'émission due à la planète. Cette technique permet de sonder des zones beaucoup plus profondes que lors des transits primaires car l'observation se fait au nadir de la planète (voir figure 1.6 de droite). Les spectres en émission donnent ainsi accès à d'autres espèces chimiques (Stevenson et al. 2010, 2012; Swain, Tinetti, et al. 2009; Swain, Vasisht, et al. 2009) mais aussi accès au profil de température.

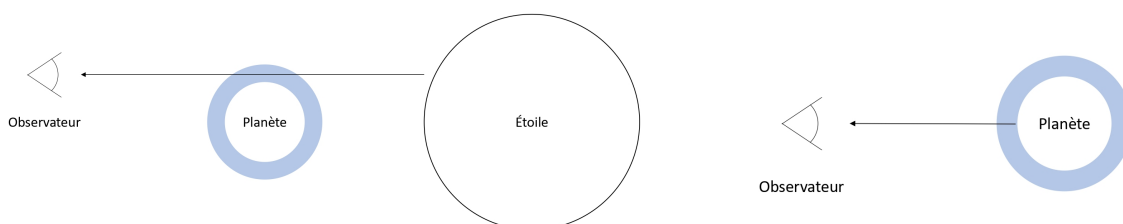


Figure 1.6 : Observation du spectre en transmission d'une exoplanète lors du transit primaire à gauche. Observation du spectre en émission d'une exoplanète lors du transit secondaire à droite.

Les méthodes indirectes (transit et vitesses radiales) sont donc très complémentaires car elles ne donnent pas accès aux mêmes propriétés des exoplanètes. La méthode des transits nous donne accès à leur taille et la méthode des vitesses radiales à leur masse. Il est alors possible d'en déduire des informations sur la densité de la planète, ce qui donne des indications sur sa nature (tellurique, gazeuse ...).

Cependant, ces techniques ont surtout permis de détecter des planètes géantes relativement proches de leur étoile (comme les Jupiters chauds) à cause de biais observationnels. En effet, plus la planète est grosse, plus la variation de luminosité lors d'un transit sera importante, et plus la détection sera facile pour les instruments à bord des télescopes. Par ailleurs, du fait de leur proximité à l'étoile, la période de révolution de ces exoplanètes est très courte (de l'ordre de quelques jours terrestres), ce qui permet une répétabilité des mesures pour s'assurer qu'il s'agit bien d'une exoplanète. Ceci ne signifie pas pour autant que toutes les exoplanètes sont des Jupiters chauds.

- **Les méthodes directes**

Les méthodes directes, plus récentes et très prometteuses, ont notamment permis de détecter des planètes à des distances bien plus grandes de leur étoile (généralement plus de 10 UA). Ces méthodes, basées sur l'imagerie directe, détectent les exoplanètes en prenant directement « une photo » de la planète. En masquant le flux de l'étoile à l'aide d'un coronographe, cette méthode permet d'observer la lumière émise par la planète. En utilisant des méthodes d'optique adaptative depuis le sol, on peut alors séparer angulairement cette lumière émise par la planète et en faire une image.

Le premier système planétaire découvert par cette méthode est celui de HR 8799 (Marois et al. 2008) qui contient trois exoplanètes situées à plus de 20 UA de l'étoile.

Aujourd'hui, le nombre d'exoplanètes découvertes par cette technique reste très faible (33 confirmées⁵) comparativement à la méthode de transit ou de vitesse radiale qui ont permis des milliers de détections. Cependant, cette technique permet de mesurer directement le flux de la planète, ce qui permet de l'analyser. Le faible taux de détection s'explique par les limitations de cette technique. Le système d'optique adaptative n'est fonctionnel que sur un domaine limité en longueur d'onde et requiert que la planète soit assez éloignée de son étoile (au-delà de 10 UA). De plus, le coronographe ne masque pas complètement le flux de l'étoile. Il est donc impératif que le flux de la planète soit suffisamment élevé pour la détecter. C'est pourquoi cette technique permet de détecter de grosses planètes, assez jeunes pour qu'elles émettent encore de la chaleur accumulée lors de leur formation.

Dans les prochaines décennies, on s'attend à avoir davantage de détections grâce à l'imagerie directe, notamment avec le développement de nouvelles structures comme l'ELT (Extremely Large Telescope, (Brandl et al. 2021)) ou le JWST (James Webb Space Telescope, (Gardner et al. 2006)) dont le lancement a eu lieu en décembre 2021.

1.1.3 Les exoplanètes chaudes

Parmi toutes les exoplanètes découvertes, celles auxquelles je me suis intéressée pour ma thèse sont les exoplanètes chaudes, de type Jupiters ou Neptunes chauds. Du fait de leurs proximités à l'étoile, ces planètes reçoivent un flux stellaire très important en haut de leurs atmosphères.

⁵ www.exoplanet.eu

Par exemple, pour un Jupiter chaud situé à 0,05 UA de son étoile, le flux stellaire reçu est environ 10 000 fois plus important que le flux reçu par Jupiter dans le Système Solaire.

Ceci a pour conséquence d'induire une photochimie très importante au sein des hautes couches atmosphériques des Jupiters chauds, comme on le verra dans le paragraphe 1.3.

La deuxième conséquence de leur proximité à l'étoile est que la température au sein de leurs atmosphères est très élevée, pouvant dépasser les 2000 K. C'est le cas du Jupiter chaud HD 209458b, dont le profil thermique est représenté sur la figure 1.7. En comparaison, j'ai ajouté le profil thermique d'un Neptune chaud GJ 436b, ainsi que le profil d'Uranus, une géante du Système solaire située à 20 UA du Soleil. Sur ces profils, on se rend bien compte de la différence de température entre ces planètes, allant jusqu'à 2500 K dans les hautes couches atmosphériques (c'est-à-dire aux plus faibles pressions).

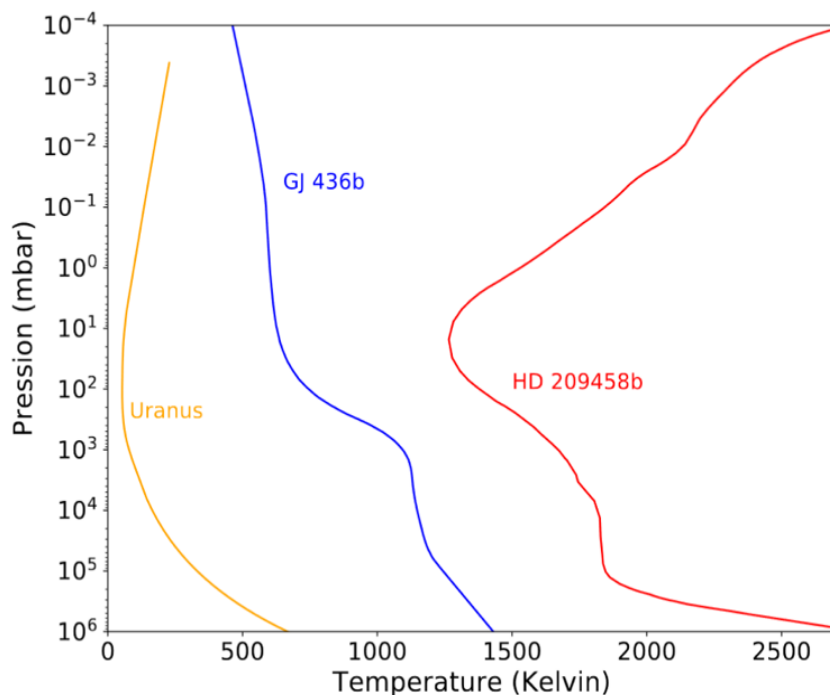


Figure 1.7 : Profils thermiques verticaux de deux exoplanètes chaudes, GJ 436b (Venot et al. 2019) et HD 209458b (Moses et al. 2011) comparés au profil d'une géante du Système Solaire, Uranus (Cavalié et al. 2014).

En raison de leurs différences avec les planètes du Système Solaire (proximité à l'étoile et températures élevées), nous cherchons à comprendre comment ces planètes se sont formées et comment elles ont pu évoluer dans le temps.

Pour répondre à ces questions, il est nécessaire d'observer un très grand nombre de systèmes planétaires et d'étudier la composition chimique de leurs atmosphères. Ce sera la mission de la nouvelle génération de télescopes qui a commencé avec le JWST. Grâce à sa couverture spectrale très étendue dans le domaine infrarouge (0,6 – 28,5 μm), le JWST est en mesure de détecter davantage de molécules que les anciens télescopes spatiaux et donc de mieux comprendre la chimie des atmosphères exoplanétaires. Le télescope ARIEL (Atmospheric Remote-sensing Infrared Exoplanet Large-survey), dont le lancement est prévu pour 2029, sera exclusivement dédié aux exoplanètes, et permettra de comprendre de manière plus globale la population de ces exoplanètes.

1.2 La mission spatiale ARIEL

La mission ARIEL est une mission spatiale financée par l'ESA, dont la date de lancement du télescope du même nom est prévue en 2029 pour une durée nominale de 4 ans. Elle a été sélectionnée en 2018 en tant que quatrième mission scientifique de classe intermédiaire dans le cadre du plan « Vision Cosmique » de l'ESA.

Son objectif principal est l'analyse de l'atmosphère d'environ 1000 exoplanètes, dont une majorité d'exoplanètes chaudes, permettant la détermination de leur composition chimique et de leurs propriétés physiques (Tinetti et al. 2021).

Avec l'étude statistique d'un très grand échantillon d'exoplanètes, cette mission devrait permettre de mieux comprendre les processus de formation et d'évolution des systèmes planétaires.

1.2.1 Le télescope ARIEL

Pour pouvoir faire ces observations, le télescope sera muni d'un miroir primaire de forme ovoïdale de 1,1 x 0,7 m, de trois boucliers thermiques afin de protéger les instruments du rayonnement solaire, et deux instruments situés sur le banc optique à l'arrière du télescope (voir figure 1.8) : AIRS (Ariel InfraRed Spectrometer) et FGS (Fine Guide Sensor photometer and spectrometer).

L'instrument principal, le spectromètre infrarouge AIRS couvre une gamme de longueurs d'onde allant de 1,95 à 7,8 μm , avec une résolution spectrale comprise entre 30 et 200.

Aux plus courtes longueurs d'onde, le FGS utilise des bandes photométriques pour couvrir la gamme entre 0,5 et 1,2 microns, et un spectrographe à basse résolution pour les longueurs d'onde comprises entre 1,1 et 1,95 μm .

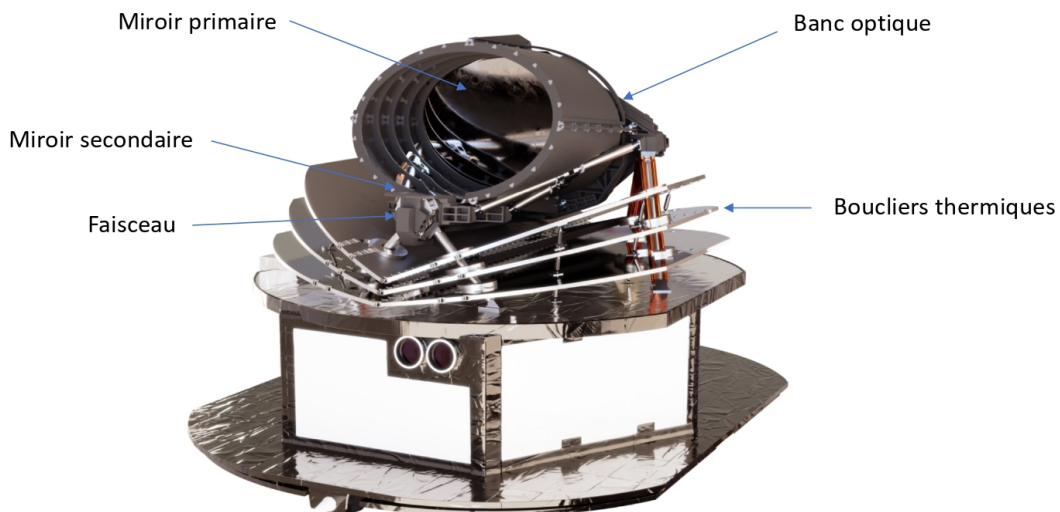


Figure 1.8 : Représentation du télescope spatial ARIEL (crédits : ESA)

Grâce à ses instruments, le télescope ARIEL pourra faire des mesures de spectroscopie en transit et sera en capacité de sonder les atmosphères des exoplanètes afin de détecter la présence des espèces qui les composent (Tinetti et al. 2021). Dans la gamme de longueurs d'onde accessible par les instruments à bord, l'identification de nombreux composés chimiques susceptibles d'être présents dans les atmosphères pourra être réalisée (voir figure 1.9). On

trouve par exemple des signatures spectrales dues à l'absorption de l'eau (H₂O), du dioxyde de carbone (CO₂), du méthane (CH₄) ou encore de l'ammoniac (NH₃). D'autres molécules dont la présence au sein des atmosphères d'exoplanètes reste à vérifier, tels que l'acide cyanhydrique (HCN) ou l'acide sulfurique (H₂S), devraient pouvoir être détectées. Ainsi, la mission ARIEL aura la capacité de mettre en lumière la diversité et la complexité de la chimie de ces atmosphères.

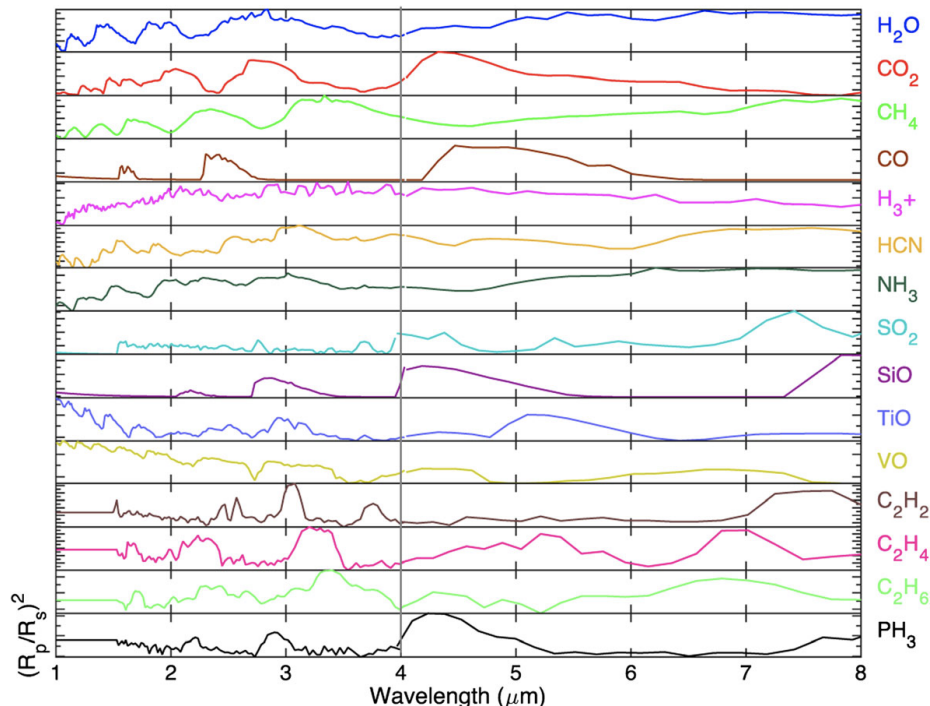


Figure 1.9 : Signatures spectrales des principales molécules pouvant être présentes dans les atmosphères d'exoplanètes à un pouvoir de résolution identique à celui d'ARIEL (Tinetti et al. 2018)

1.2.2 Objectifs de la mission

Première mission à faire une étude statistique sur un large panel d'exoplanètes (~1000), ARIEL observera des planètes très différentes, telles que des planètes ayant la taille de la Terre, des Super-Terres, des Neptunes chauds et des Jupiters chauds. Les exoplanètes choisies pour cette étude sont des exoplanètes chaudes qui ont déjà été identifiées à partir de précédentes observations.

L'objectif de la mission ARIEL est d'élargir les connaissances sur ces exoplanètes, en faisant une étude plus approfondie de leurs atmosphères. C'est pourquoi cette mission est axée sur la caractérisation des atmosphères exoplanétaires en apportant des informations sur leurs compositions chimiques ainsi que sur leurs profils thermiques. Les observations d'exoplanètes chaudes permettront de comprendre les premiers stades de la formation planétaire. ARIEL fournira ainsi une image complète de la nature chimique des exoplanètes et la reliera directement aux paramètres planétaires et à l'environnement chimique de l'étoile hôte.

Le large échantillon des planètes observées par ARIEL permettra de réaliser des études de population. Ces études seront essentielles pour explorer au niveau statistique le lien entre les régions de formation et la migration des planètes géantes avec leur composition atmosphérique.

Dans ce cadre, la mission ARIEL tentera de répondre aux questions scientifiques suivantes :

- Quels sont les processus physiques à l'œuvre dans les atmosphères exoplanétaires ?
- De quoi ces exoplanètes sont-elles faites ?
- Comment ces planètes et leurs systèmes se forment-ils et évoluent-ils dans le temps ?

Pour répondre à ces questions, ARIEL aura pour objectif de mesurer la température globale de l'atmosphère et sa structure verticale pour de nombreuses planètes. En déterminant l'albédo de certaines atmosphères, ARIEL permettra de contraindre leurs propriétés optiques et identifier les espèces condensées à l'origine de nuages et de brumes. En effet, les observations actuelles suggèrent que de nombreuses exoplanètes sont totalement ou partiellement couvertes par des aérosols réfléchissants (Kreidberg et al. 2014; Sing et al. 2016). Cependant, la nature de ces aérosols n'est pas connue, mais elle peut être fortement corrélées à la température de la planète, comme c'est le cas pour les naines brunes (Charnay et al. 2018; Morley et al. 2012; Parmentier et al. 2016; Saumon et Marley 2008).

La connaissance de la structure thermique de l'atmosphère est également très importante pour comprendre la chimie qui s'y déroule. Si les températures sont très élevées, cela va induire des réactions chimiques très rapides et d'importantes variations dans la composition chimique de l'atmosphère. À l'inverse, si les températures sont modérées, ce sont les phénomènes hors équilibre qui vont définir la composition de la planète.

Un autre axe de la mission est d'étudier les liens entre la composition atmosphérique et la densité de la planète. Connaissant la masse et le rayon des planètes, il sera possible d'en déduire la composition interne de la planète. Le lien entre la métallicité de l'atmosphère et les paramètres physiques de la planète, en particulier sa masse, donne des contraintes qui sont essentielles pour développer les théories de formation planétaire.

Cette mission devrait ainsi permettre de combler les lacunes dans les connaissances actuelles de la chimie atmosphérique des exoplanètes et de l'environnement dans lequel elles se sont formées.

1.2.3 Programme d'observation

Pour optimiser les observations qui seront réalisées par ARIEL, une approche à quatre phases allant de la plus large à la plus précise a été décidée :

- Un relevé général sur environ 1 000 planètes à basse résolution, dans le visible et le proche infrarouge. Cette étape permettra de déterminer :
 - la fraction de planètes possédant des nuages
 - les paramètres orbitaux des planètes avec une meilleure précision
 - si les petites planètes ont conservé une atmosphère de H/He
 - l'albédo, la température et l'équilibre de l'énergie de l'atmosphère pour un sous-échantillon.
- Une deuxième analyse plus profonde à haute résolution sur environ la moitié de ces planètes. Elle regardera en détails la composition chimique des atmosphères ; elle en déterminera aussi la structure thermique et caractérisera les nuages s'ils sont présents.
- La troisième analyse aura lieu sur des planètes de références avec un rapport signal sur bruit élevé. Elle permettra d'observer les variations de composition atmosphérique dans le temps pour mieux connaître la dynamique des atmosphères.

- La dernière étape sera dédiée aux courbes de phases et des observations sur mesure pour ces cibles très précises. Elle s'intéressera aussi en détail à la circulation atmosphérique de ces planètes.

La première phase est essentielle pour définir les planètes qui seront étudiées dans les deux phases suivantes en déterminant si elles possèdent une atmosphère avec des signatures spectrales visibles ou si l'atmosphère est trop opaque.

Les observations spectroscopiques de la phase 2 seront essentielles pour déterminer la structure et la composition atmosphérique, ainsi que pour chercher des corrélations entre la chimie atmosphérique et les paramètres tels que le rayon de la planète, sa densité, sa température, le type stellaire et la métallicité.

La troisième phase permettra l'identification des variations de la structure thermique verticale et horizontale au fil du temps qui seront comparées aux prédictions des modèles de circulation 3D de ces atmosphères.

L'avantage de la mission ARIEL est qu'elle est totalement dédiée aux exoplanètes. Elle a donc la capacité et le temps pour une étude détaillée des planètes les plus intéressantes identifiées lors des précédentes phases, et qui nécessitent des observations sur mesure pour aller plus loin dans leur compréhension. Les spectres de courbe de phase fourniront des contraintes d'observation sur les processus de transport qui déterminent la composition et la structure verticale et/ou horizontale de ces atmosphères. De plus, les modèles climatiques 3D prédisent que la redistribution de la chaleur atmosphérique diminue avec la métallicité atmosphérique (Tremblin et al. 2020). Par conséquent, les planètes de faible masse devraient avoir des courbes de phase de grande amplitude (Charnay et al. 2015). L'évolution de la métallicité atmosphérique avec la masse planétaire est une contrainte importante pour les mécanismes de formation planétaire.

Enfin, le télescope ARIEL est complémentaire à d'autres télescopes plus polyvalents tels que le JWST, ou l'ELT. Ces derniers pourront faire des observations et des repérages pour ARIEL qui entamera par la suite des analyses plus spécifiques.

1.3 Les modèles d'atmosphère

1.3.1 Développement de modèles théoriques

Pour pouvoir interpréter les observations réalisées par les télescopes, il est nécessaire de développer en parallèle des modèles d'inversion de données et des modèles théoriques d'atmosphère.

À partir du spectre observé, les abondances moléculaires des espèces présentes dans l'atmosphère sont déduites à l'aide de modèles d'inversion de données. Ces derniers sont basés sur une approche statistique bayésienne, impliquant des contraintes sur les propriétés atmosphériques de la planète.

Dans ces modèles d'inversion de données, l'équilibre chimique et radiatif de la planète ne sont pas pris en compte. En revanche, les propriétés physiques de la planète et de l'étoile sont utilisées pour contraindre l'analyse des données. Les rayons de la planète à différentes

longueurs d'onde et de l'étoile peuvent être obtenus grâce à la méthode des transits. La masse de la planète peut, quant à elle, être déterminée en utilisant la méthode des vitesses radiales. Depuis l'apparition des premiers codes d'inversion de données appliqués aux exoplanètes (Madhusudhan, Burrows, et Currie 2011; Madhusudhan et Seager 2009), des avancées majeures ont été réalisées en termes de modélisation atmosphérique et d'inférence statistique, permettant de mieux contraindre les abondances des espèces présentes dans l'atmosphère ou encore les profils de température. Dans le chapitre 5, je parlerai plus amplement de ces modèles, en prenant exemple du modèle TauREx3 dont je me suis servie pour analyser des données obtenues par le télescope spatial Hubble (HST).

En complémentarité avec les observations, les modèles théoriques permettent de simuler les profils d'abondances atmosphériques pour un grand nombre de composés, ainsi que les profils de température et de pression. Ces profils permettent ensuite de calculer des spectres de l'atmosphère de la planète pour prédire les potentielles signatures spectrales observables et en déduire si l'observation est intéressante. Dans le cas où l'atmosphère est complètement opaque, en raison de la présence de nuages, les signatures des espèces qui la composent ne seront pas accessibles, et nous ne pourrons pas faire de déduction sur la chimie de cette planète.

L'intérêt des modèles théoriques est qu'ils peuvent simuler des spectres d'atmosphère exoplanétaire à partir des propriétés physiques de la planète (masse, rayon, gravité, flux stellaire incident ...) et d'hypothèses sur les propriétés de l'atmosphère, comme les abondances élémentaires ou encore l'équilibre chimique et hydrostatique.

Les spectres obtenus par les observations sont ensuite comparés aux spectres théoriques afin de comprendre les signatures spectrales observées et vérifier si elles correspondent aux prédictions faites par les modèles.

Initialement, les modèles utilisés pour étudier les atmosphères d'exoplanètes supposaient que ces dernières étaient à l'équilibre thermodynamique (Barman 2007; Barman, Hauschildt, et Allard 2005; Burrows et al. 2007; Burrows, Ibgui, et Hubeny 2008; Burrows et Sharp 1999; Fortney et al. 2006; Seager et Sasselov 1998; Sudarsky, Burrows, et Hubeny 2003).

Cependant, comme je l'ai évoqué au paragraphe 1.1.3, les exoplanètes chaudes telles que les Jupiters chauds sont fortement irradiées, ce qui provoque des processus hors-équilibre comme la photochimie, pouvant changer complètement la composition de l'atmosphère (Moses 2014; Moses et al. 2011; Venot et al. 2012) ou comme la dynamique atmosphérique qui influence le mélange atmosphérique. On ne peut donc pas supposer que ces planètes soient à l'équilibre thermochimique.

Pour calculer les compositions chimiques des atmosphères en ajoutant les phénomènes dus au flux UV de l'étoile, les premiers modèles photochimiques ont été développés par (Liang et al. 2003) et (Liang et al. 2004). Or ces modèles étaient basés sur des modèles cinétiques développés pour décrire l'atmosphère de Jupiter, et ne prenaient pas en compte les réactions endothermiques, qui ne sont pas négligeables dans des atmosphères chaudes. En effet, les premiers modèles de photochimie dédiés aux exoplanètes se sont référés aux modèles déjà existants pour les géantes du Système solaire (Dobrijevic et Parisot 1998; Gladstone, Allen, et Yung 1996; Krasnopolsky 2009; Summers et Strobel 1989; Yung 1987).

Ces modèles ont ensuite été améliorés par (Line, Liang, et Yung 2010) qui ont introduit quelques réactions endothermiques au schéma chimique. Ces réactions, se déroulant uniquement à haute température, jouent un rôle essentiel dans les atmosphères d'exoplanètes chaudes et doivent impérativement être incluses.

Moses et al. (2011) ont développé un modèle dans lequel toutes les réactions étaient réversibles, incluant également des réactions à trois corps, permettant ainsi de reproduire l'équilibre

thermodynamique ayant lieu dans les couches profondes des atmosphères d'exoplanètes chaudes.

Aujourd'hui, de nombreux modèles ont été développés en tenant compte des processus hors-équilibre (Drummond et al. 2016; Line et al. 2011; Tremblin et al. 2015; Tsai et al. 2017, 2021; Venot et al. 2012, 2015, 2020) tel que le modèle que j'ai utilisé dans le chapitre 5 et qui est basé sur un schéma chimique validé à hautes températures.

1.3.2 Structure de l'atmosphère

Pour décrire les différents phénomènes qui définissent la structure des atmosphères planétaires, j'ai choisi de représenter sur la figure 1.10 la composition atmosphérique du Neptune chaud GJ 436b que j'ai obtenue à l'aide du modèle d'atmosphère à une dimension ATMO, que je décrirai au chapitre 5. Les abondances des principaux composés de GJ 436b sont représentées en fonction de la pression (liée à l'altitude). Les traits pointillés correspondent aux abondances à l'équilibre chimique, et les traits pleins aux abondances hors équilibre, c'est-à-dire en tenant compte des phénomènes cinétiques qui perturbent l'atmosphère, tels que le transport vertical et la photochimie.

On observe une première zone en bleu, qui part des profondeurs de l'atmosphère et va jusqu'à approximativement 10 bars, où les abondances des espèces sont contraintes par l'équilibre chimique qui y règne. Ensuite, les profils de certaines espèces sont verticaux, entre 10 bars et 10 millibars (zone en jaune). Ce phénomène, appelé quenching, est dû au fait que les temps de réaction des espèces impliquées sont plus longs que les temps de transport. Les espèces n'ont donc pas le temps de réagir et sont transportées en gardant les mêmes abondances. Enfin, à partir de 1 millibar, les abondances sont à nouveau modifiées par les réactions de photodissociation (zone en rouge). On constate alors que les photodissociations tendent à diminuer les abondances de la plupart des espèces, comme pour H_2O , CH_4 , ou NH_3 , ce qui conduit à la formation de radicaux, comme l'hydrogène atomique H (Line et al. 2010).

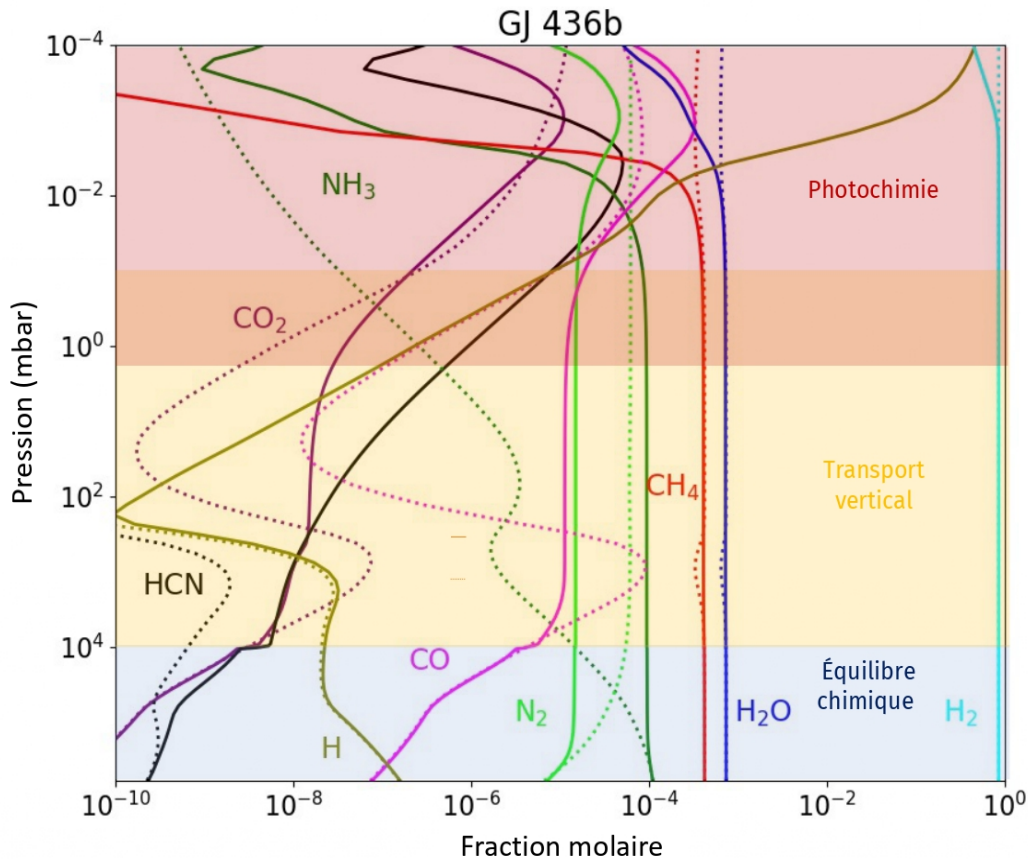


Figure 1.10 : Abondances des principaux composés de GJ 436b à l'équilibre chimique en pointillés et en tenant compte des processus hors équilibre de l'atmosphère en traits pleins, obtenues avec le code ATMO

1.3.3 Importance de la photochimie

En chimie, il existe diverses façons pour une molécule de réagir. Elle peut réagir avec une autre molécule à la suite d'une collision, ou se dissocier en plusieurs fragments suite à un apport énergétique.

Dans le cas des atmosphères d'exoplanètes, cette énergie provient du flux stellaire de leur étoile. Les molécules présentes dans ces atmosphères absorbent des photons d'énergie $h\nu$ et peuvent ensuite emprunter plusieurs voies :

- soit elles réémettent un photon en se désexcitant
- soit elles réagissent en se dissociant
- soit elles se dissocient, et les fragments de dissociation peuvent remettre un photon s'ils se trouvent dans un état excité

Dans le cas où la molécule se dissocie suite à l'apport de photon, on parle de phénomène de photodissociation.

La photodissociation, qui est proportionnelle au flux de photons disponible, est d'autant plus importante que la planète se situe très proche de son étoile, et reçoit un flux stellaire conséquent. Or les réactions de photochimie peuvent avoir beaucoup d'influence sur la composition chimique des atmosphères de ces exoplanètes, en particulier pour les couches les plus hautes (Moses et al. 2011, Line et al. 2011, Venot et al. 2012). En effet, le flux UV de l'étoile pénètre

d'abord dans les hautes couches de l'atmosphère, puis il s'atténue car il est en partie absorbé par les espèces présentes dans l'atmosphère.

Il est donc indispensable de bien décrire la photochimie dans les modèles d'atmosphères. Ceci est d'autant plus important depuis que des observations réalisées par le JWST ont permis de mettre en évidence des signatures spectrales directement liées à une photochimie active dans l'atmosphère de WASP-39b (Tsai et al. 2023).

Afin de prendre en compte cette photochimie dans les modèles, il est nécessaire de connaître le taux de photodissociation des molécules. Celui-ci est calculé grâce aux constantes de photodissociation $J_i(z)$ pour chaque composé i à l'altitude z :

$$J_i^k(z) = \int_{\lambda} q_k(\lambda) \sigma_i(\lambda, T) F(\lambda, z) d\lambda \quad (1.2)$$

Où $q_k(\lambda)$ le rendement quantique de dissociation de la molécule pour la voie k , $\sigma(\lambda, T)$ est la section efficace d'absorption à la longueur d'onde λ et à la température T , exprimée en cm^2 , et $F(\lambda, z)$ le flux actinique⁶ de l'étoile à la longueur d'onde λ , disponible à une altitude z , exprimé en $\text{ph.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{nm}^{-1}$.

Une des principales inconnues de cette équation est la valeur des rendements quantiques de dissociation, en particulier concernant leur dépendance en longueur d'onde et en température. Comme les rendements quantiques correspondent à la probabilité d'une molécule de se dissocier selon une voie k en fonction de la longueur d'onde, la somme des rendements quantiques est égale à 1. Généralement, leurs valeurs sont donc comprises entre 0 et 1 pour une certaine gamme de longueurs d'onde.

La deuxième inconnue est la dépendance des sections efficaces d'absorption en température. La plupart des données de section efficace d'absorption accessibles aujourd'hui a été déterminée à température ambiante ou à basses températures. Par conséquent, les modèles d'atmosphères servant à caractériser les exoplanètes chaudes utilisent ces données à basses températures qui ne correspondent pas aux températures retrouvées au sein des exoplanètes chaudes. Il y a donc une grande incertitude sur les données utilisées dans les modèles. De plus, les sections efficaces d'absorption entrent aussi dans le calcul du flux actinique. Pour connaître sa valeur à une altitude donnée, il faut savoir quelle quantité a été absorbée par les espèces situées à des altitudes plus élevées, ce qui implique de connaître les coefficients d'absorption de ces espèces.

C'est pourquoi l'équipe « Astrochimie et Exobiologie » du LISA a déjà entrepris depuis une dizaine d'années de faire des mesures de sections efficaces d'absorption à hautes températures pour des molécules d'intérêt pour les atmosphères d'exoplanètes chaudes (Venot et al. 2013, 2018). L'objet de ma thèse s'inscrit dans la poursuite et l'accélération de ces travaux.

⁶ Flux de photon de l'étoile qui prend en compte l'absorption des espèces présentes dans l'atmosphère et la diffusion sur les molécules et les aérosols.

1.4 Les sections efficaces d'absorption à hautes températures

1.4.1 Sections efficaces d'absorption VUV

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, pour calculer les taux de photodissociation, il est nécessaire de connaître les sections efficaces d'absorption des molécules dans le domaine VUV (Vaccuum UltraViolet). Le domaine VUV est la région spectrale du domaine UV qui se situe entre 105 et 200 nm. Ce domaine est déterminé aux plus courtes longueurs d'onde par les contraintes liées aux mesures expérimentales. Les fenêtres utilisées pour effectuer des mesures dans le VUV sont transparentes jusqu'à 115 nm pour le MgF_2 et 105 nm pour le LiF . Aux plus grandes longueurs d'onde, il s'arrête à la fin des bandes d'absorption de l'eau et de O_2 . Ce domaine correspond aux longueurs d'onde où les réactions de photochimie ont lieu.

Les sections efficaces servent à quantifier les interactions matière-rayonnement, lors de la collision entre un photon et une molécule. Elles représentent une surface d'interaction et sont exprimées en cm^2 . Les mesures de sections efficaces d'absorption sont la plupart du temps réalisées en laboratoire à température ambiante. Dans la littérature, les quelques données existantes à des températures élevées ($T > 500 \text{ K}$) sont généralement sur une gamme de longueurs d'onde très restreintes ($> 190 \text{ nm}$) ou à des longueurs d'onde ponctuelles. Il est donc nécessaire de réaliser des mesures des sections efficaces d'absorption à hautes températures sur des gammes de longueurs d'onde les plus étendues possibles⁷.

1.4.2 Dépendance en température

Nous avons vu dans l'équation (1.2) que la section efficace d'absorption dépend de la longueur d'onde et de la température. En réalité, elle dépend aussi de la pression mais il faudrait des pressions de plusieurs bars pour voir un effet sur les sections efficaces⁸.

La dépendance de la section efficace à haute température est très peu connue. Récemment, cette dépendance a été étudiée par Venot et al. (2013, 2018) pour la molécule de CO_2 . J'ai reporté sur la figure 1.11 les sections efficaces que ces derniers ont mesurées pour des températures comprises entre 150 et 800 K. Cette figure nous apporte deux informations.

La première est l'augmentation très nette de l'absorption avec la température, surtout pour les grandes longueurs d'onde ($> 160 \text{ nm}$) où les réactions de photochimie ont lieu. À 190 nm, on a une différence de quatre ordres de grandeur entre la température la plus basse et la plus élevée. La seconde est le fait que l'absorption a lieu pour des longueurs d'ondes plus élevées lorsque la température augmente. À 800 K, on voit de l'absorption jusqu'à 230 nm. Ceci est important pour l'étude des exoplanètes car le flux UV des étoiles les plus lumineuses devient plus intense au-delà de 200 nm. Un exemple de flux stellaire pour différents types d'étoiles (M, K, G, F) est représenté sur la figure 1.12. Avant 150 nm, ces flux sont très structurés et se situent tous aux alentours de $10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$. Ensuite, pour les étoiles de types K, G et F, on observe une augmentation du flux de 3 à 5 ordres de grandeur jusqu'à 300 nm avant de stabiliser.

Par ailleurs, le flux UV pénètre également plus profondément dans l'atmosphère aux alentours de 200 nm, tel qu'on peut le voir sur la figure 1.13.

⁷ Les gammes de longueurs d'onde sont définies par les contraintes expérimentales liées aux fenêtres utilisées (115 nm pour le MgF_2) et à la fin de l'absorption des espèces, situées entre 200 et 230 nm en fonction de la température.

⁸ Les pressions utilisées pour nos mesures sont plutôt de l'ordre du millibar.

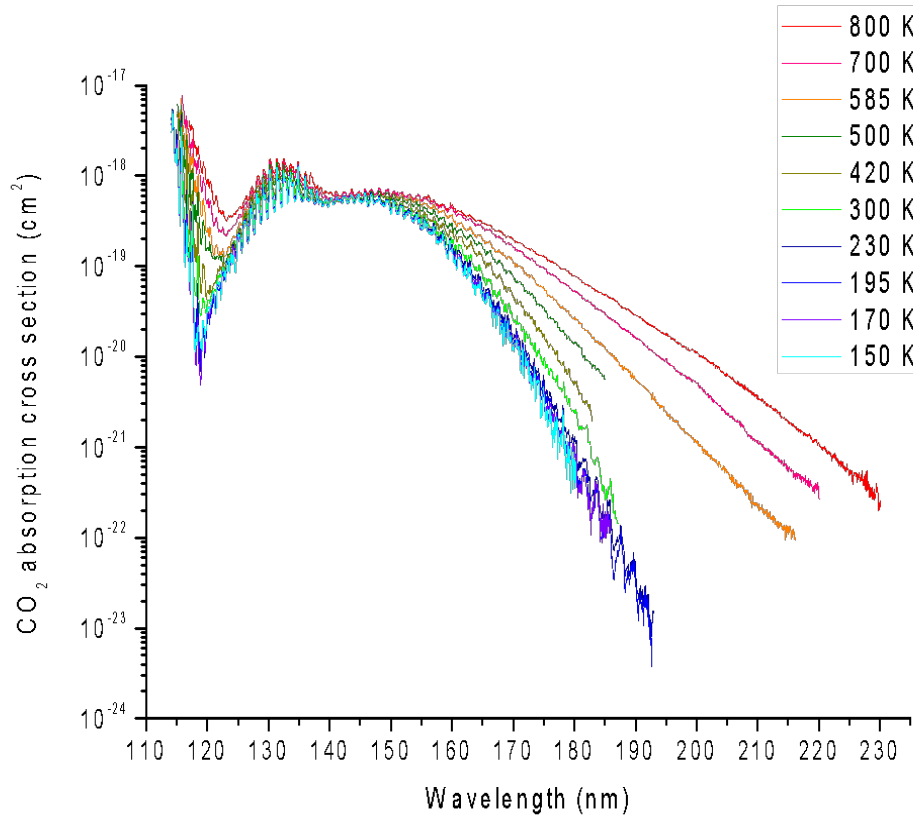


Figure 1.11 : Sections efficaces d'absorption de CO_2 en fonction de la longueur d'onde, mesurées à des températures comprises entre 150 et 800 K (Venot et al. 2018)

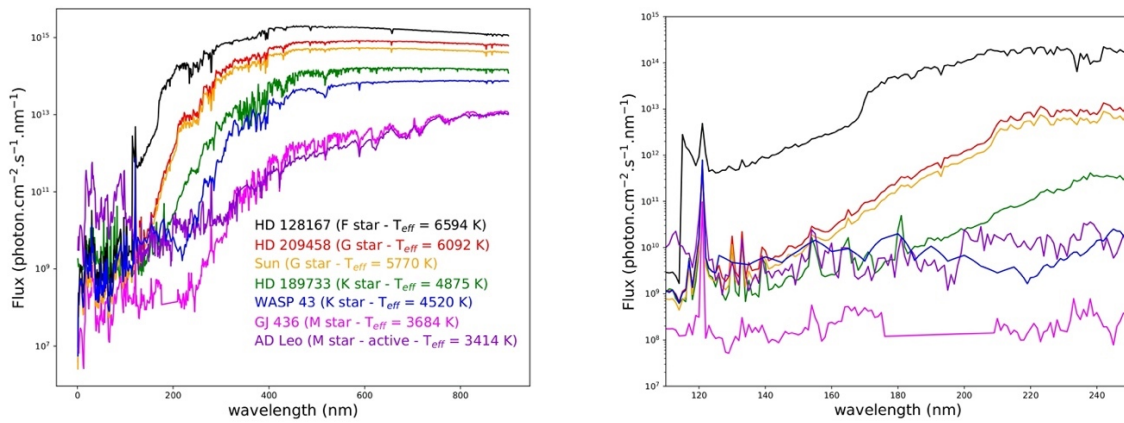


Figure 1.12 : Flux stellaires de différents types d'étoile (France et al. 2013; Segura et al. 2003, 2010; Thuillier et al. 2004; Venot et al. 2012) à gauche. Zoom entre 110 et 250 nm sur la partie de droite.

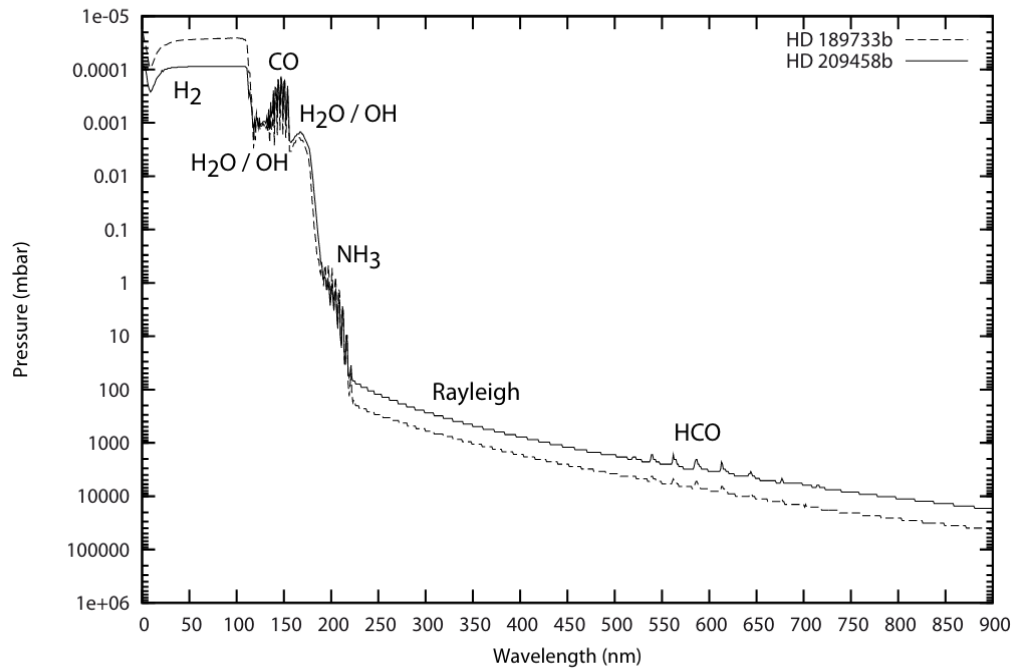


Figure 1.13 : Pénétration du flux UV dans les atmosphères de HD 189733b et HD 209458b (Venot et al. 2012)

1.4.3 Nécessité de données à hautes températures

Comme nous venons de le voir dans les paragraphes précédents, la photochimie joue un rôle essentiel dans la composition des atmosphères des exoplanètes chaudes. Pour quantifier cette photochimie, l'équipe « Exobiologie et Astrochimie » du LISA s'est employée depuis plusieurs années à la détermination de l'une de ces données expérimentales à hautes températures : les sections efficaces d'absorption. Leur étude sur le CO_2 a montré l'importance de la dépendance en température des sections efficaces d'absorption dans le domaine VUV (Venot et al. 2013, 2018), ainsi que leur impact sur la photochimie dans les atmosphères chaudes d'exoplanètes (Venot et al. 2018). Par ailleurs, l'équipe avait déjà une expertise sur la détermination de sections efficaces d'absorption à basses températures (Bénilan et al. 2000; Bénilan, Andrieux, et Bruston 1995).

Un autre aspect développé par l'équipe est l'amélioration des schémas chimiques qui servent à décrire les réactions qui ont lieu dans les atmosphères des exoplanètes. Pour une plus grande fiabilité, les schémas développés ont été validés expérimentalement dans des conditions de pression et températures proches de celles retrouvées dans les atmosphères d'exoplanètes chaudes (Venot et al. 2012, 2015, 2020).

Dans le cadre de ma thèse, je me suis focalisée sur le premier de ces deux aspects qui est la détermination de sections efficaces d'absorption à hautes températures pour des molécules d'intérêt atmosphérique.

J'ai alors été amenée à développer une plateforme de spectroscopie au LISA afin d'effectuer des mesures de sections efficaces d'absorption dans le domaine VUV (Vaccuum UltraViolet) pour des molécules d'intérêt atmosphérique. Grâce à cette nouvelle plateforme expérimentale, j'ai pu réaliser des premières mesures à haute température pour les molécules de monoxyde de carbone (CO) et d'acétylène (C_2H_2). Avec les données acquises, j'ai pu étudier la dépendance thermique des sections efficaces d'absorption de ces deux molécules dans le domaine VUV.

Pour la molécule de CO, j'ai également pu m'appuyer sur des données mesurées sur le synchrotron SOLEIL pour faire une étude spectroscopique plus poussée. Enfin, pour voir l'impact des sections efficaces à haute température sur les prédictions des modèles d'atmosphère, j'ai implémenté les données que j'ai obtenues pour l'acétylène dans un modèle d'atmosphère.

Dans ce chapitre, j'ai décrit le contexte dans lequel s'inscrivent mes travaux de thèse, en faisant le lien entre les observations et les prédictions faites par les modèles. J'ai évoqué les méthodes de détections utilisées pour identifier les exoplanètes et certaines de leurs caractéristiques physiques et chimiques. J'ai aussi parler de l'importance de la photochimie dans les atmosphères des exoplanètes chaudes, et de la nécessité de mesures de sections efficaces d'absorption à haute température.

Dans le deuxième chapitre, je présente la plateforme spectroscopique que j'ai installée et développée pendant ma deuxième et ma troisième année de thèse. Ma première année ayant été impactée par la pandémie de COVID-19, je n'ai pas pu démarrer plus tôt cette partie expérimentale. J'aborde ensuite les contraintes et limitations liées à ce montage expérimental, et je détaille les protocoles expérimentaux mis en place pour faire nos mesures. Enfin, j'introduis les notions spectroscopiques nécessaires pour étudier la structure des spectres.

Le troisième chapitre est consacré à la molécule de monoxyde de carbone pour laquelle je présente les sections efficaces d'absorption mesurées lors d'une campagne de mesure sur synchrotron et aussi au LISA sur le nouveau montage. Je décris ensuite l'analyse spectroscopique poussée que j'ai réalisée en première et en dernière année, et sur laquelle je me suis appuyée afin d'essayer de déterminer de façon précise la température au sein du montage expérimental.

Le quatrième chapitre est dédié aux mesures réalisées pour l'acétylène à des températures allant de l'ambiante jusqu'à 773 K. À cause de contraintes expérimentales, ces mesures ont nécessité un traitement de données conséquent, ce qui m'a amené à développer un code sur Python pour un traitement automatisé. Ce code permet de sélectionner les points de données cohérents en éliminant les points aberrants, et traite de façon automatique les données brutes pour en calculer les sections efficaces d'absorption.

Dans le cinquième et dernier chapitre, je détaille les modèles utilisés pour interpréter les observations faites par les télescopes. Je présente d'abord mes travaux réalisés au tout début de ma thèse avec le code TauREx3 (Al-Refaie et al. 2021), un modèle d'inversion de données basé sur une approche bayésienne, puis le code cinétique ATMO (Tremblin et al. 2015) qui permet de simuler des atmosphères exoplanétaires. Les données mesurées à haute température pour l'acétylène ont été appliquées à l'exoplanète GJ 436b en utilisant le code ATMO lors de ma quatrième année pour voir l'influence de la variation de section efficace d'absorption.

En conclusion, je rappelle les principaux résultats évoqués dans ce manuscrit, je mentionne les perspectives de ce travail ainsi que les améliorations à apporter à notre montage expérimental et enfin les progrès à réaliser pour avoir une meilleure compréhension des exoplanètes chaudes.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

2.1 Dispositif expérimental

- 2.1.1 Source de lumière
- 2.1.2 Monochromateur VUV
- 2.1.3 Cellule
- 2.1.4 Four
- 2.1.5 Gradient de température
- 2.1.6 Système de détection

2.2 Notions de spectroscopie

- 2.2.1 Structure vibrationnelle et rotationnelle
- 2.2.2 Structure globale d'un spectre
- 2.2.3 Positions des raies
- 2.2.4 Intensité des raies
- 2.2.5 Largeur des raies

2.3 Mesures avec produit

- 2.3.1 Calcul des sections efficaces d'absorption
- 2.3.2 Mesure de l'effet de saturation
- 2.3.3 Application aux données CO
- 2.3.4 Spectre sur 5 ordres de grandeur, cas de C₂H₂
- 2.3.5 Impureté dans l'échantillon

2.4 Campagnes de mesures sur synchrotron

- 2.4.1 Fonctionnement d'un synchrotron
- 2.4.2 Mesures de CO
- 2.4.3 Mesures de C₂H₂

2.5 Conclusion

Résumé

Dans le cadre de l'étude des exoplanètes chaudes, nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il y a un réel besoin de données à hautes températures afin d'améliorer les modèles photo-thermochimiques qui décrivent leurs atmosphères. Nous avons également vu le rôle prépondérant que joue la photochimie dans ces atmosphères. Or, les sections efficaces d'absorption qui permettent de quantifier cette photochimie ont été très peu mesurées à hautes températures.

C'est pourquoi l'équipe de recherche « Exobiologie et Astrochimie » du LISA a entrepris de pallier le manque de données en mesurant la section efficace d'absorption de plusieurs molécules d'intérêt atmosphérique à hautes températures. Des campagnes de mesures pour les molécules de CO, CO₂, NH₃, HCN et C₂H₂ ont été menées sur synchrotron entre 2010 et 2017 (Venot et al. 2013, 2018). Seules les mesures du monoxyde de carbone (CO) et de l'acétylène (C₂H₂) seront présentées ici.

L'une des contraintes majeures de travailler sur synchrotron est que le temps d'accès est limité. Généralement, seulement quelques jours de temps de faisceau sont accordés, ce qui restreint énormément le nombre de données pouvant être acquises. Pour ne plus être dépendant de ce temps de mesure limité, nous avons décidé de développer une plateforme spectroscopique VUV au LISA.

Ce chapitre va détailler la mise en place de cette plateforme, depuis la réception des instruments en mai 2021 jusqu'à son développement actuel. Je décrirai aussi les protocoles expérimentaux mis en place pour réaliser des mesures de sections efficaces d'absorption du CO et de C₂H₂ pour des températures allant jusqu'à 873 K. Je parlerai également des notions de spectroscopie utiles à l'analyse de ces données. Ce travail a été effectué en collaboration avec Benjamin Fleury, post-doctorant au LISA.

2.1 Dispositif expérimental

Pour réaliser nos mesures au LISA nous avons commandé un monochromateur VUV (McPherson) dont la source de lumière est une lampe à deutérium. Le flux de la lampe est réfléchi en incidence normale sur un réseau de diffraction situé à l'intérieur du monochromateur. Le flux monochromatique qui en résulte parcourt une cellule cylindrique en quartz dans laquelle est injecté le gaz que l'on souhaite étudier. Cette cellule se trouve à l'intérieur d'un four qui va permettre de chauffer le gaz. Entre les injections de gaz, la cellule est maintenue sous vide à l'aide d'un système de pompage. En sortie de cellule est placé un photomultiplicateur détectant l'intensité du signal provenant du flux lumineux ayant traversé la cellule. La longueur totale du parcours optique dans la cellule est de 165 ± 1 cm. La figure 2.1 est un schéma de ce montage expérimental, et la figure 2.2 est une photo de ce même montage.

Dans cette partie, je détaillerai chaque élément qui constitue ce dispositif expérimental, en commençant par la source de lumière.

2.1.1 Source de lumière

La source du flux UV que nous utilisons pour faire nos mesures est une lampe à décharge contenant du deutérium. Une lampe à décharge est constituée d'un tube dans lequel se situe un gaz (le deutérium dans notre cas) avec deux électrodes aux extrémités. Lorsque la lampe est sous tension, une décharge se produit entre les électrodes créant ainsi un plasma. Les molécules ou les atomes de gaz entrent alors en collision libérant des photons qui forment le flux de la lampe. La source de plasma est isolée du reste du dispositif expérimental par une fenêtre en MgF_2 de 1 mm de diamètre.

Le spectre émis par cette lampe à deutérium est constitué d'une raie très fine de l'hydrogène à 121.6 nm (appelée Lyman α), d'une large bande d'émission due à la transition $B^1\Sigma_u - X^1\Sigma_g$ de H_2 entre 150 et 170 nm (Herzberg et Howe 1959), et d'un continu au-delà de 170 nm où l'émission est très faible (de l'ordre de 10^{-4} mA). On peut voir ses structures sur un spectre de la lampe à deutérium que j'ai enregistré à travers le monochromateur, représenté sur la figure 2.3.

La région où l'émission est très intense, aux alentours de 155-165 nm, est plus sensible aux fluctuations de la lampe car elle correspond aux bandes de H_2 . L'intensité de ces raies est variable dans le temps car elles dépendent de la décharge de la lampe qui varie également. Nous supposons donc que ce phénomène est à l'origine du bruit plus important observé sur nos spectres dans cette gamme spectrale, comme nous le verrons par la suite.

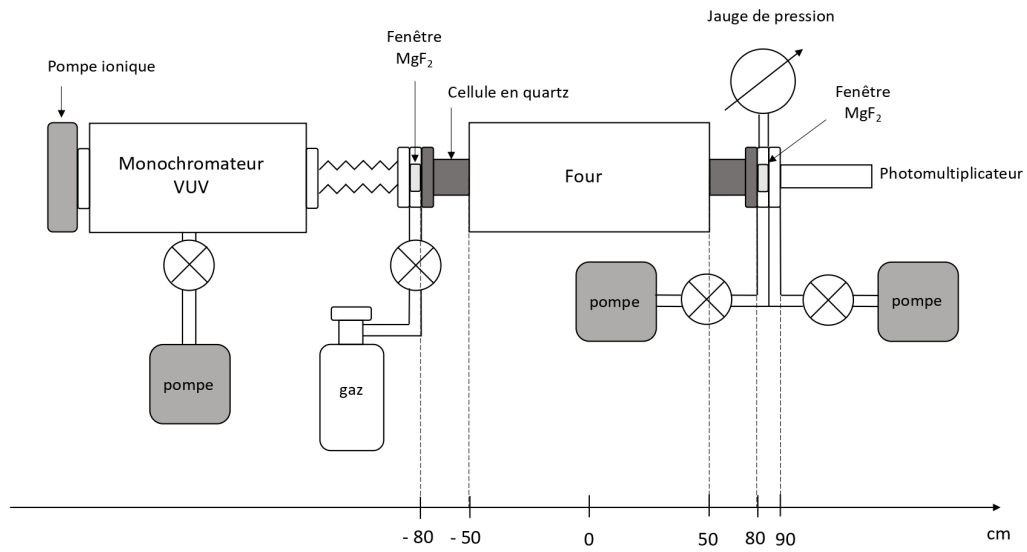


Figure 2.1 : Schéma du dispositif expérimental développé au LISA

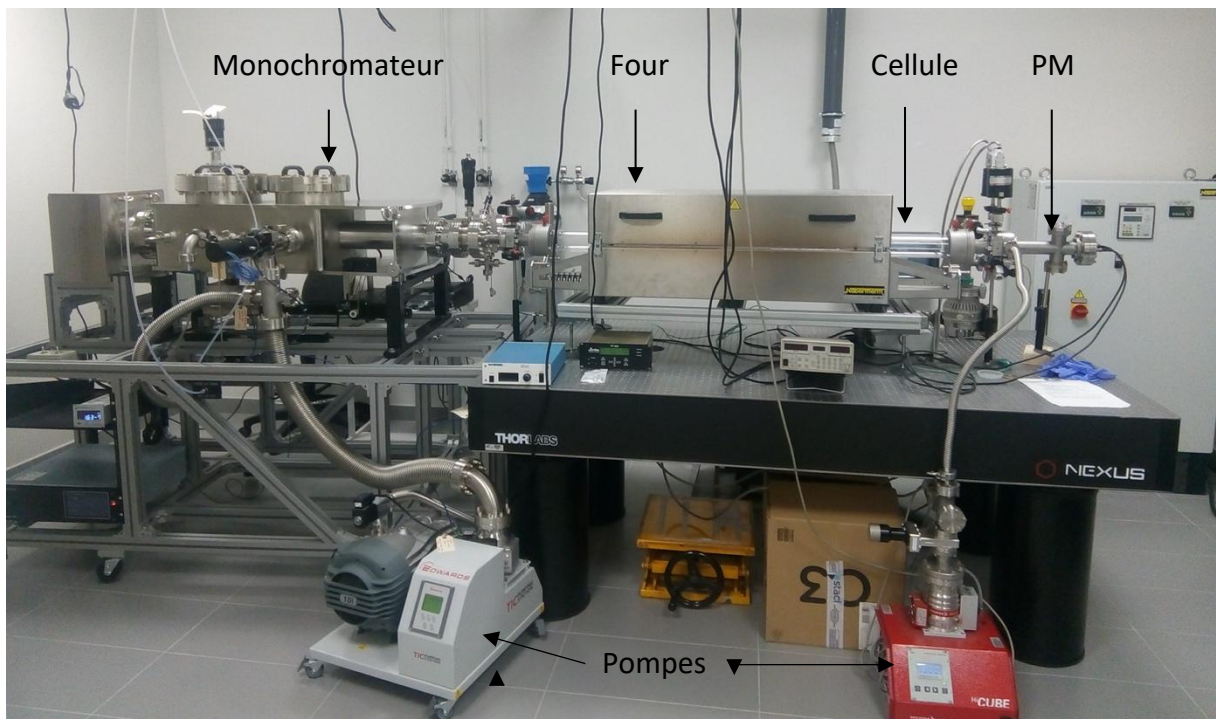


Figure 2.2 : Photo du dispositif expérimental développé au LISA

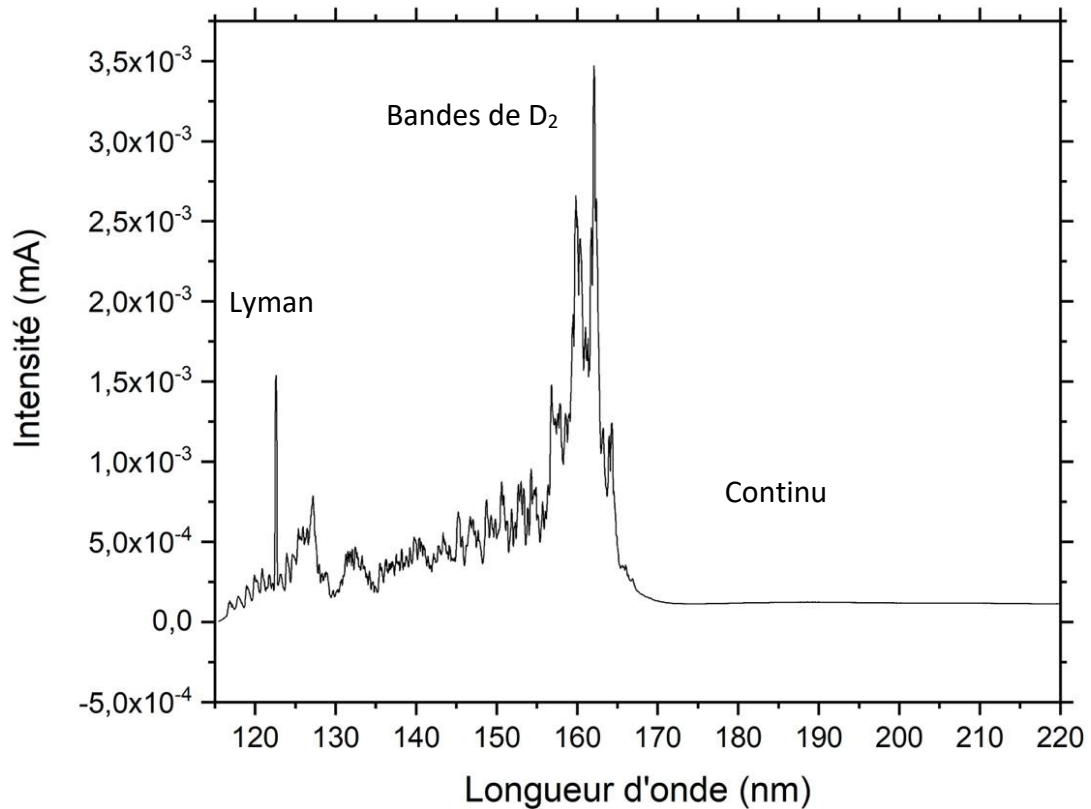


Figure 2.3 : Spectre de la lampe à deutérium mesuré à travers le monochromateur pour des ouvertures de fentes en entrée et en sortie de 100 μm , d'occulteur de 4 mm et une tension de 640 V

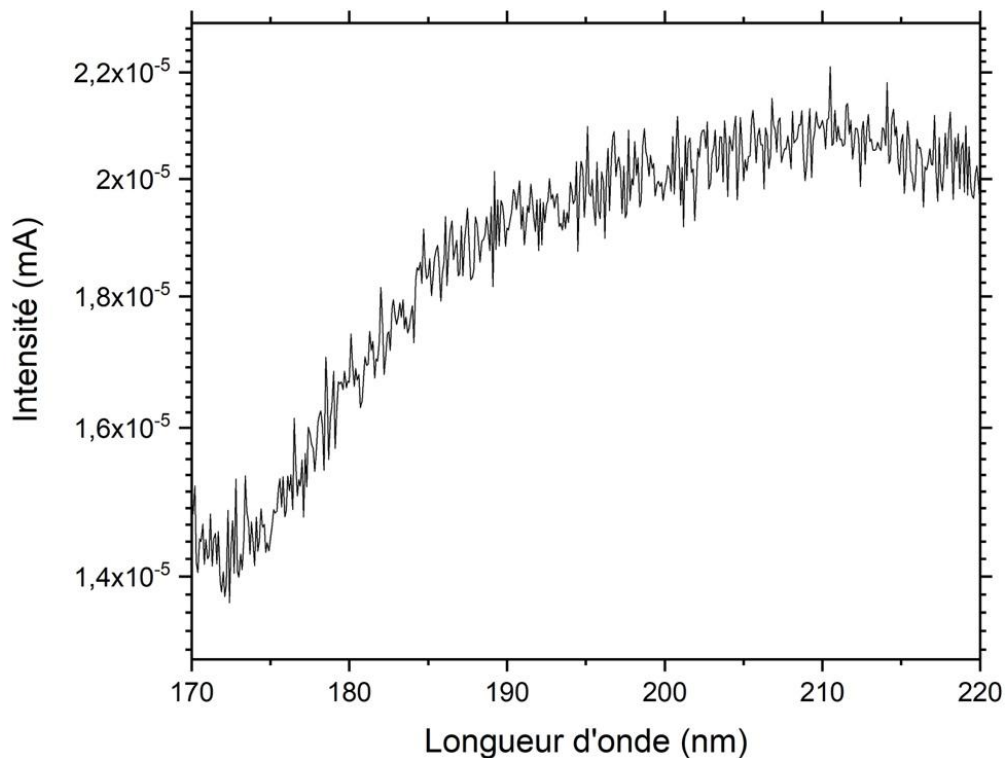


Figure 2.4 : Zoom sur le continu du spectre de la lampe à deutérium à travers la cellule entre 170 et 220 nm, mesuré avec des ouvertures de fentes en entrée et en sortie de 40 μm , des ouvertures d'occulteur de 4 mm en entrée et 6 mm en sortie et une tension de 1200 V.

2.1.2 Monochromateur VUV

Un monochromateur est un instrument d'optique permettant de disperser une lumière incidente qui est réfléchiée sur un réseau à diffraction et focalisée sur une fente de sortie. Ce système permet d'obtenir un flux monochromatique.

Le monochromateur que j'utilise est le modèle 225 UHV de chez McPherson. Il possède une focale de 1 mètre de long, et son système optique se situe à l'intérieur d'une chambre à vide. Comme nous travaillons dans le domaine VUV, il est indispensable de se prémunir de l'absorption de certaines molécules atmosphériques, comme N_2 , O_2 ou H_2O , qui viendraient perturber nos mesures expérimentales. C'est la raison pour laquelle notre dispositif expérimental doit être entièrement sous vide.

- **Système de pompage**

Le système de pompage du monochromateur est constitué d'une pompe primaire reliée à une pompe turbo, qui permettent d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar. Puis, à l'arrière du monochromateur se situe une pompe ionique permettant d'atteindre un vide plus poussé, de l'ordre de 10^{-8} mbar.

Les pompes primaire et turbo sont reliées à une vanne d'isolation qui permet de fermer hermétiquement le monochromateur lorsqu'un vide suffisant est atteint. Le monochromateur possède également une vanne pour la remise à l'air lorsque l'on a besoin de l'ouvrir, notamment au moment de son installation. Une bouteille d'azote est connectée au monochromateur et est utilisée lors de la remise à l'air pour éviter que de l'eau s'adsorbe aux parois.

- **Système optique**

Le système optique du monochromateur est composé d'une fente en entrée par laquelle pénètre le flux de la lampe, de trois réseaux de diffraction possédant 1200 traits/mm⁹ avec des angles de blaze de 45, 80 et 140 nm, et d'une fente de sortie.

Les réseaux peuvent être blazés, c'est-à-dire gravés de telle sorte que les fossés possèdent un côté court et un côté long, pour les rendre efficaces dans un ordre de diffraction particulier (et dans un domaine de longueur d'onde donné). Cela permet d'éviter une dispersion du faisceau sur un trop grand nombre d'ordres. La réflexion est alors maximale pour un angle particulier appelé angle de blaze, noté Φ . La longueur d'onde réfléchiée le long de la normale est appelée longueur d'onde de blaze et est notée λ_B . La figure 2.5 est une photo sur laquelle on peut voir la dispersion de la lumière sur différents ordres de diffraction. On observe qu'à l'ordre 0, la lumière n'est pas dispersée contrairement aux ordres 1, 2 et 3. On remarque aussi un début de recouvrement entre les ordres 2 et 3, ce qui limite leur utilisation.

Le schéma de la figure 2.6 et la photo figure 2.7 représentent les différentes parties du monochromateur en vue de dessus. Les réseaux sont placés à l'intérieur d'une tourelle qui peut tourner et s'arrêter sur trois positions (une pour chaque réseau) afin de sélectionner le réseau que l'on souhaite utiliser. Ils couvrent une gamme de longueurs comprises entre 30 et 300 nm. Nous avons choisi de travailler avec le réseau blazé à 140 nm car il possède la meilleure efficacité dans le domaine de longueur d'onde de nos mesures, c'est-à-dire entre 115 et 230 nm. En dessous de 115 nm, le flux UV est coupé par les fenêtres en MgF_2 et au-delà de 230 nm, l'ordre 2 du réseau est atteint et on est confronté à des problèmes de recouvrements d'ordres.

⁹ Les réseaux sont gravés avec 1200 traits espacés régulièrement tous les mm. Cet espacement est appelé le "pas" du réseau.

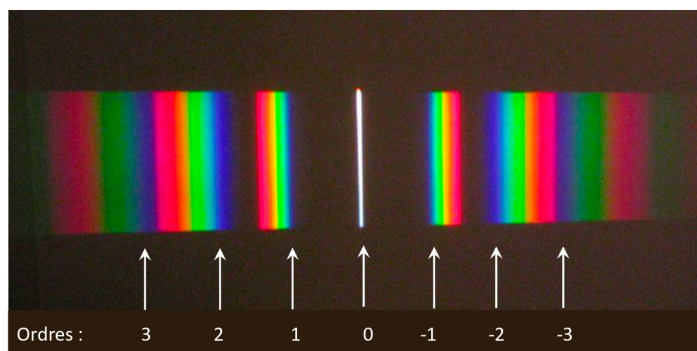


Figure 2.5 : Dispersion de la lumière sur trois ordres par un réseau à diffraction

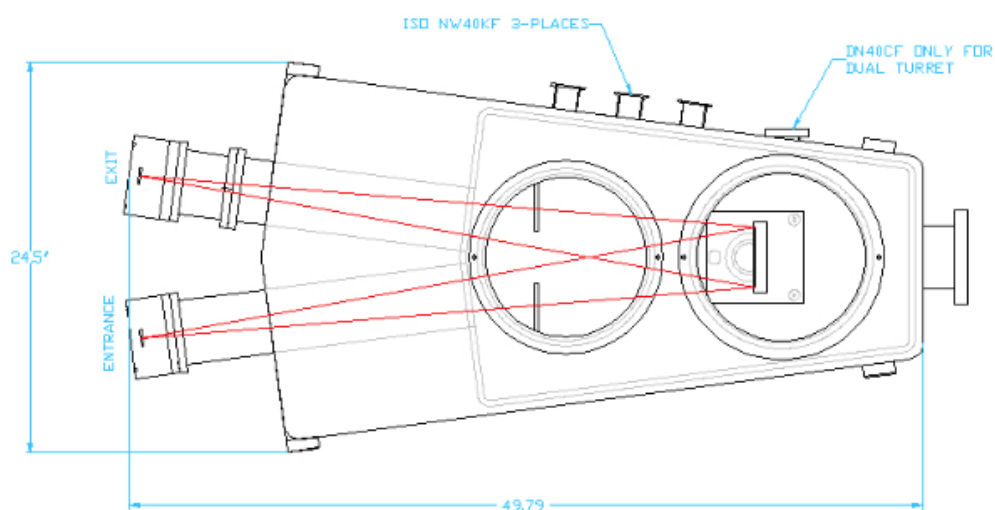


Figure 2.6 : Schéma en vue de dessus (haut) du monochromateur fourni par McPherson¹⁰

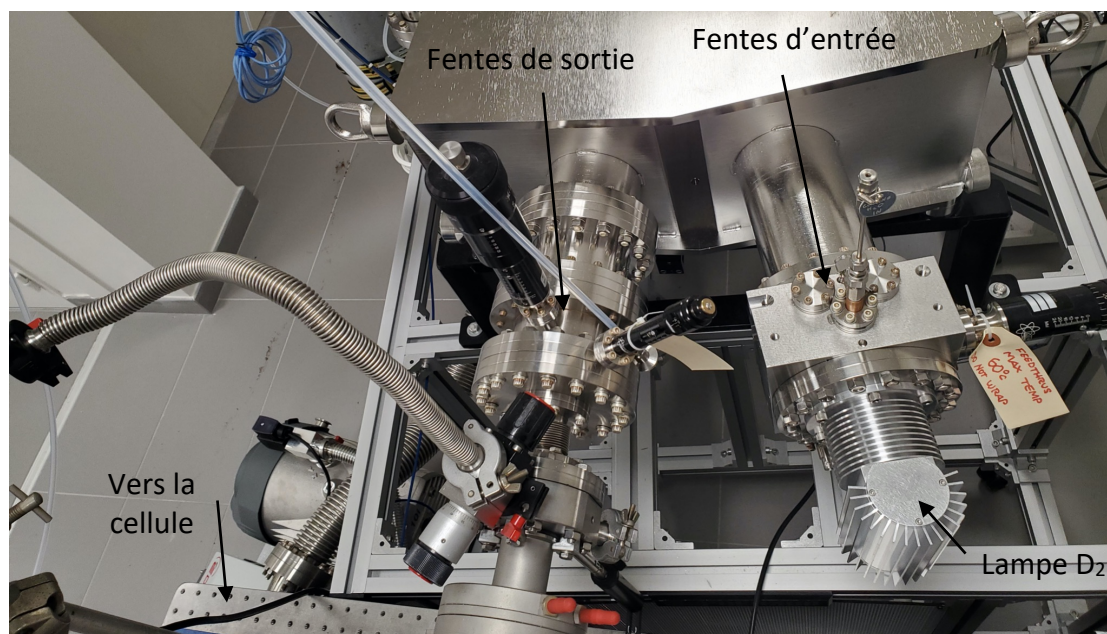


Figure 2.7 : Photo de l'entrée et la sortie du monochromateur en vue de dessus

¹⁰ <https://mcphersoninc.com/spectrometers/vuvuvvis/model225.html>

La diffraction d'un réseau est généralement exprimée par l'équation suivante :

$$m\lambda = d(\sin i + \sin \theta) \quad (2.1)$$

Où m est l'ordre de diffraction (0, 1, 2, ...), λ est la longueur d'onde du rayonnement, d est l'espacement entre deux traits du réseau ($1/d$ est le nombre de traits/mm, ici 1200), i est l'angle d'incidence par rapport à la normale de la surface et θ l'angle de réflexion, tels que décrits sur la figure 2.8 de gauche.

En fonction des angles d'incidence (i) et de réflexion (θ), on peut se retrouver dans des cas particuliers.

- Cas spécial où $i = -\theta$: $\sin i = \sin(-\theta) = -\sin(\theta) \Rightarrow \sin i + \sin(\theta) = 0 \Rightarrow m = 0$, on se trouve à l'ordre 0. Il n'y a pas de dispersion, et le réseau agit comme un miroir. Ce mode est généralement utilisé pour avoir un maximum de photons transmis (~95 %) et faire l'alignement du faisceau avec le montage expérimental.
- Cas spécial où $i = 0$: $\sin i = 0 \Rightarrow m\lambda = d \sin \theta$ incidence normale, le faisceau incident est (quasi) perpendiculaire au réseau. C'est le mode utilisé pour les monochromateurs. À l'ordre $m=1$, on a donc la relation : $\lambda = d \sin \theta$

En différenciant cette relation, on a :

$$d\lambda = d \cos \theta d\theta \Rightarrow \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{1}{d \cos \theta} = \frac{1}{d \sqrt{1 - \sin^2 \theta}} = \frac{1}{d \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{d}\right)^2}} \quad (2.2)$$

La dispersion angulaire, $D_\theta = \frac{d\theta}{d\lambda}$, d'un réseau est un paramètre propre au réseau qui produit une séparation spatiale dx entre deux longueurs d'onde séparées de $d\lambda$ selon un angle $d\theta$ (voir figure 2.8 de droite).

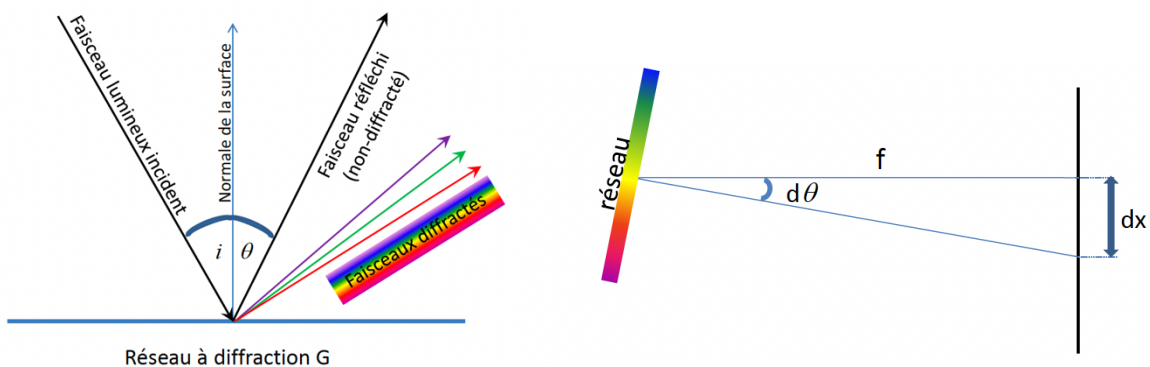


Figure 2.8 : Fonctionnement d'un réseau à dispersion. À gauche le schéma des angles du faisceau lumineux par rapport à la normale de la surface. À droite, le schéma de la dispersion linéaire du réseau.

Lorsque le réseau est intégré à un monochromateur, on définit une nouvelle grandeur, la dispersion linéaire D_x . Elle traduit la séparation spatiale dx entre deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , espacées de $d\lambda$ telle que :

$$D_x = \frac{dx}{d\lambda} = \frac{dx}{d\theta} \cdot \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{dx}{d\theta} \frac{1}{d \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{d}\right)^2}} \quad (2.3)$$

On peut lier cette dispersion linéaire à la constante du réseau $C_r = 1/d$ (avec d l'espacement entre deux traits du réseau) qui correspond au nombre de traits par millimètre, et à la focale f du monochromateur. En effet, si $f \gg dx$ alors $d\theta \approx \frac{dx}{f}$. En incidence normale, à l'ordre 1, l'équation (2.3) devient :

$$D_x = \frac{f \times C_r}{\sqrt{1 - (C_r \times \lambda)^2}} \quad (2.4)$$

La distance focale du monochromateur est de 1 m. Le réseau utilisé possédant 1200 traits/mm et l'angle de blaze étant à la longueur d'onde $\lambda_B = 140$ nm, on obtient $D_x = 1,217 \times 10^6$ m/m (ou 1,217 mm/nm). Généralement les fournisseurs des instruments indiquent la dispersion linéaire réciproque $1/D_x$. Dans notre cas, on trouve une dispersion linéaire théorique réciproque de 0,8217 nm/mm.

La résolution spectrale du monochromateur dépend de cette dispersion et de l'ouverture des fentes. Elle correspond à la largeur à mi-hauteur (FWHM) du profil des raies spectrales et est notée $\Delta\lambda$.

$$\Delta\lambda = \frac{\sqrt{S_{FE}^2 + S_{FS}^2}}{D_x} \quad (2.5)$$

Où S_{FE} est l'ouverture de la fente d'entrée et S_{FS} l'ouverture de la fente de sortie.

- **Système de fentes**

Les fentes peuvent s'ouvrir et se fermer latéralement entre 0,005 et 2 mm. La fente d'entrée se règle à l'aide d'une visse micrométrique possédant un lecteur digital et dont la précision est de 1 μm . L'ouverture de la fente de sortie est déterminée par une visse possédant 5 grandes graduations de 25 μm chacune, telle qu'une révolution corresponde à 250 μm . Chaque grande graduation est divisée en cinq petites graduations valant 5 μm . Les fentes peuvent également se régler verticalement à l'aide d'un occulteur laissant entre 2 et 20 mm de hauteur de fente (voir figure 2.9).

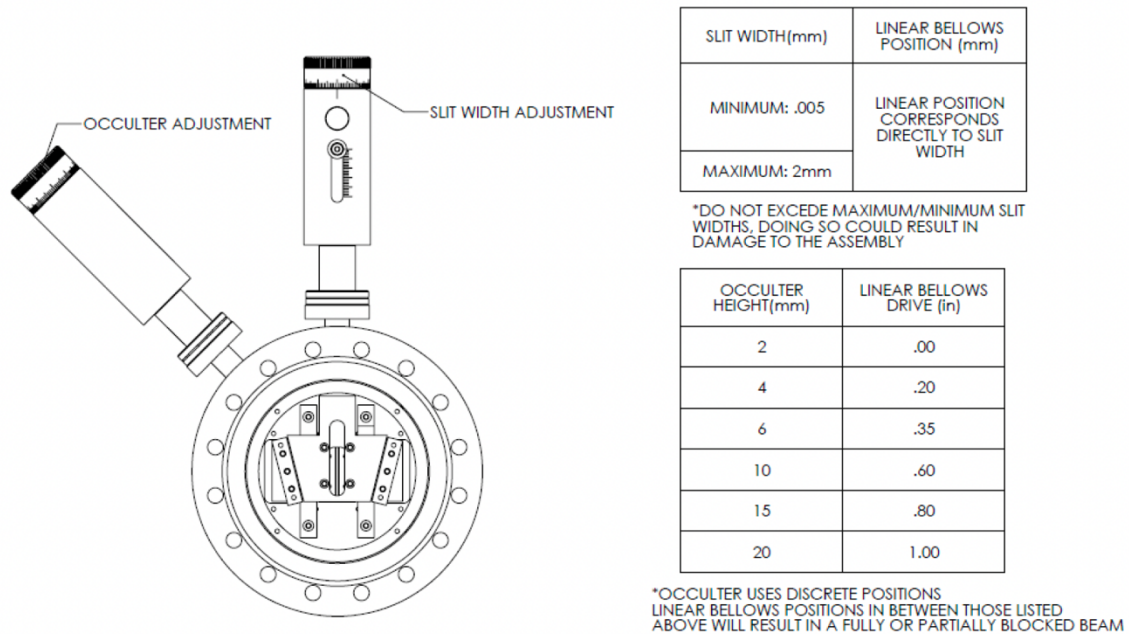


Figure 2.9 : Schéma de la fente de sortie du monochromateur 225 UHV de chez McPherson fourni dans le manuel d'utilisation

Pour vérifier la dispersion réciproque de façon expérimentale, je me suis focalisée sur la bande à Lyman α située à 121,6 nm. Il s'agit de la seule raie atomique disponible sur le spectre de la lampe, qui est bien plus fine que les bandes de D₂. De fait, il est plus aisé d'en mesurer la largeur à mi-hauteur.

J'ai procédé en ajustant les raies obtenues à différentes ouvertures de fentes par des fonctions gaussiennes qui nous donnent directement les largeurs à mi-hauteur. Ces mesures sont reportées dans le tableau 2.1 et représentées sur la figure 2.10. La droite qui s'ajuste le mieux à ces points a une pente de $0,822 \pm 0,014$ nm/mm, comme on peut le voir sur la figure 2.11 et dans le tableau 2.2. Cette valeur de pente correspond à la valeur théorique (0,821 nm/mm). Ces mesures sont donc en très bon accord avec l'évaluation de cette dispersion. On peut toutefois noter un décalage de 0,02 nm sur les valeurs de largeur à mi-hauteur des gaussiennes, ce qui ne modifie pas nos résultats mais peut indiquer une incertitude sur la lecture de l'ouverture des fentes. En reprenant l'équation (2.5), pour une ouverture de fentes de 40 μ m, la résolution spectrale sera de 0,033 nm.

Ouverture de fentes (μm)	Largeur à mi-hauteur (nm)	Erreur standard (nm)
5	0.023	0.001
10	0.0275	7×10^{-4}
20	0.0400	7×10^{-4}
30	0.0480	6×10^{-4}
40	0.0550	5×10^{-4}
50	0.0622	5×10^{-4}
60	0.06981	4.4×10^{-4}
70	0.07785	4.6×10^{-4}
80	0.08651	5×10^{-4}
90	0.09511	5.5×10^{-4}
100	0.10342	5.9×10^{-4}

Tableau 2.1 : Largeurs à mi-hauteur obtenues à différentes ouvertures de fentes avec des ajustements gaussiens sur la raie de Lyman α

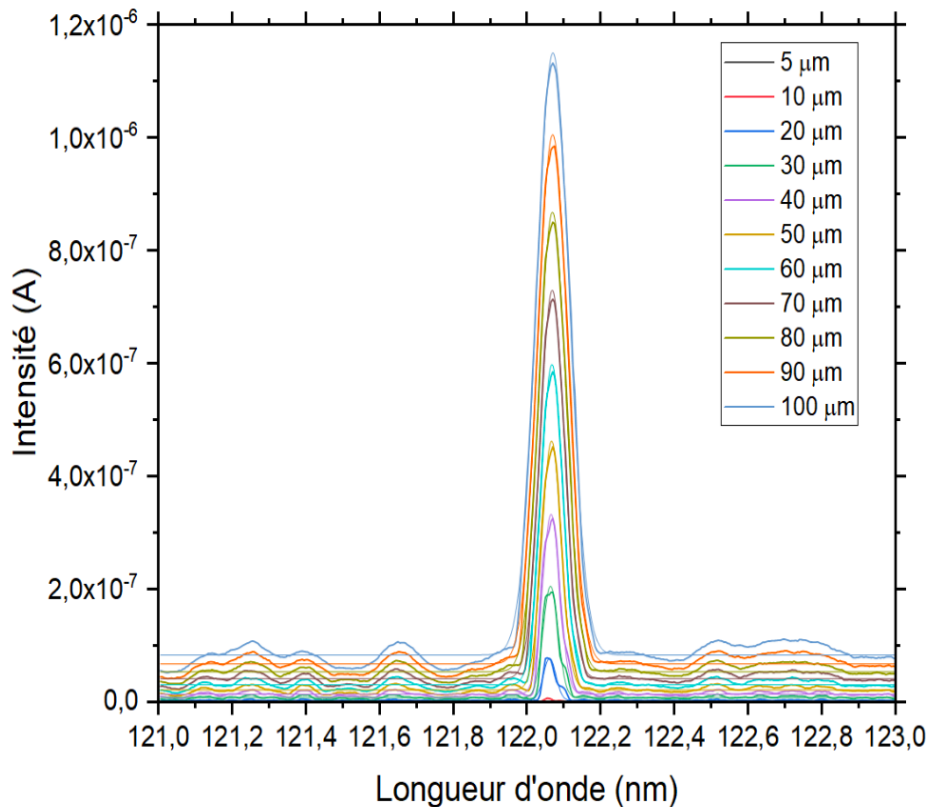


Figure 2.10 : Ajustement de la raie à Lyman α par des gaussiennes en fonction de l'ouverture des fentes¹¹

¹¹ On peut noter un décalage d'environ 0,4 nm avec la position théorique de Lyman α à 121,6 nm. Ce décalage est constant sur l'ensemble du spectre et est systématique dans nos mesures. Il était présent dès la réception du monochromateur.

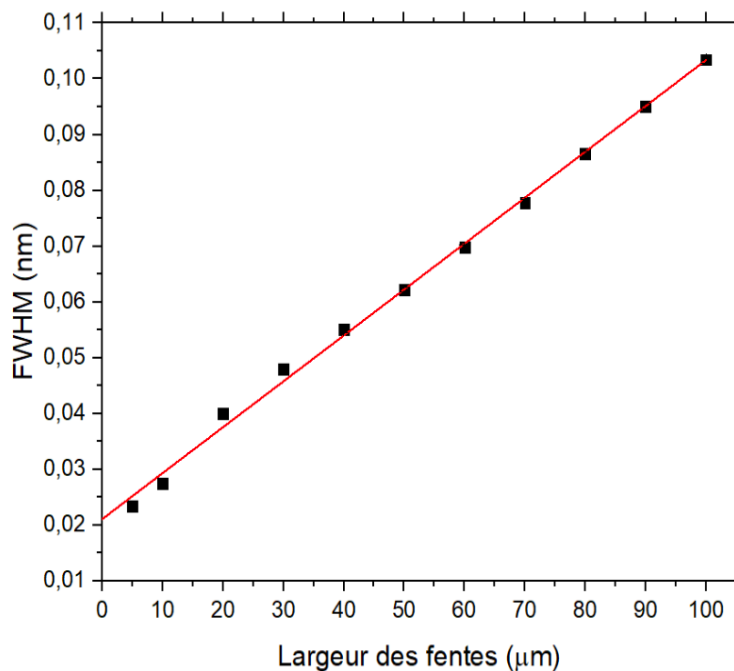


Figure 2.11 : Mesures de la valeur expérimentale de la dispersion et ajustement linéaire

Pente (nm/mm)	Intersection (nm)	R ²
$(8,222 \pm 0,144) \times 10^{-4}$	$(211,5 \pm 8,5) \times 10^{-4}$	0,99695

Tableau 2.2 : Valeurs des paramètres de l'ajustement linéaire obtenu pour la détermination expérimentale de la dispersion

- **Système de défilement du réseau**

Le système de défilement du réseau en longueur d'onde est constitué d'un bras motorisé relié à un lecteur de position indiquant la position d'un moteur pas-à-pas. Cette position équivaut à deux fois la longueur d'onde à laquelle on se situe. Par exemple, à 150 nm, la position indiquée sur le lecteur du moteur est 300.

Le contrôleur du moteur peut envoyer et recevoir des instructions par l'interface d'un logiciel codé sous LabVIEW, fourni par McPherson et représenté figure 2.12. Les différents paramètres que l'on peut modifier sont la vitesse de défilement du moteur (nous avons utilisé seulement une vitesse de 105 RPM), l'incrément entre deux points de mesure (entre 0,01 et 0,03 nm pour nos mesures) ou encore le temps d'intégration entre deux points de mesure (que nous avons gardé constant à 0,10 s).

Le logiciel possède deux fonctionnalités de défilement (à droite de la figure 2.12) : un mode « Scan » qui permet d'acquérir un spectre entre une longueur d'onde de départ (Begin) et une longueur d'onde d'arrivée (End) ; et un mode « Go To Position » qui permet simplement d'aller à une longueur d'onde précise. Le mode « Scan » est celui que nous utilisons pour l'acquisition de nos données.

Avant de faire défiler le moteur, il faut toujours vérifier que la position du moteur indiquée sur le logiciel (Counter Reading) est bien identique à celle du lecteur de position du monochromateur. Il est possible qu'en ouvrant le logiciel, la valeur de la position précédente n'ait pas été sauvegardée. Dans ce cas, il suffit de rentrer sur le logiciel la valeur indiquée par

le lecteur de position du moteur. Cela évite que les longueurs d'onde affichées sur nos données soient erronées.

À la fin de chaque acquisition, il est possible d'enregistrer le spectre qui sera sous le format *spc*. Pour le convertir en format *txt*, il suffit d'appuyer sur le bouton « Spc to Txt » au centre de la fenêtre utilisateur du logiciel.

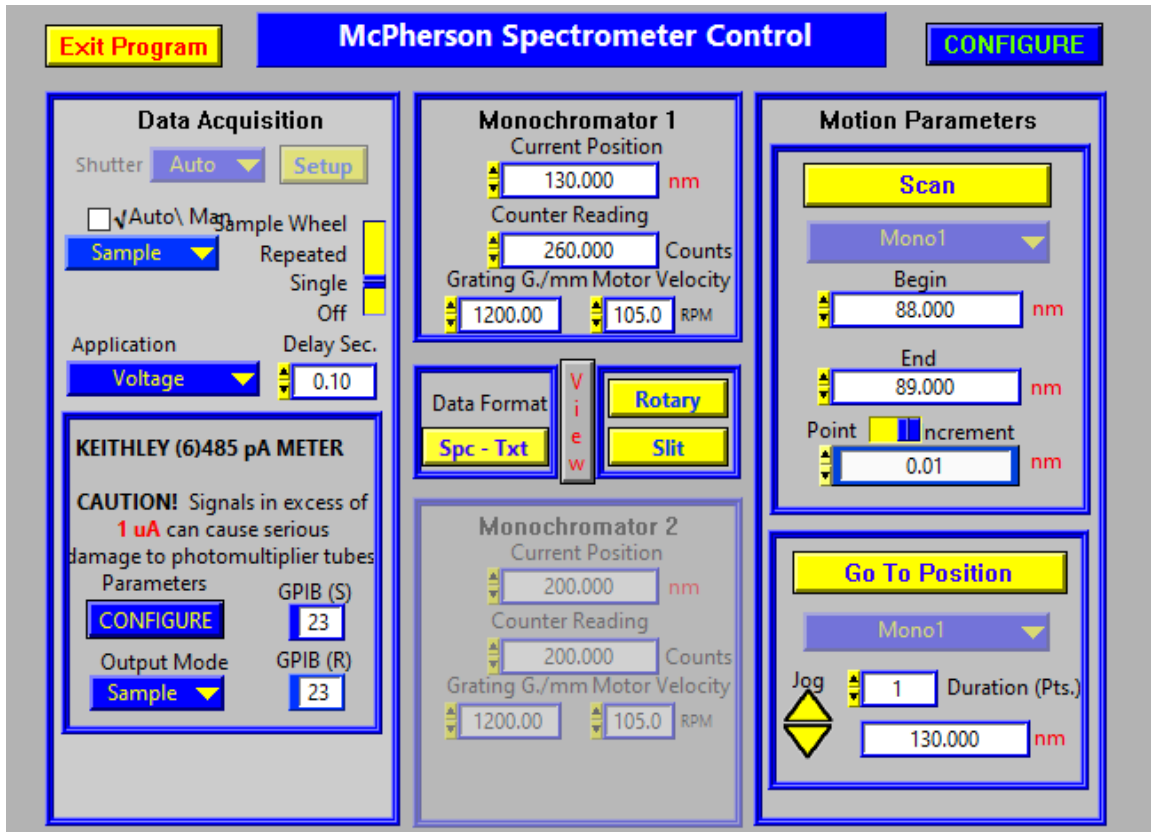


Figure 2.12 : Interface du logiciel de contrôle du monochromateur fourni par McPherson

2.1.3 Cellule

La cellule utilisée est une cellule cylindrique en quartz (Nabertherm®), située à l'intérieur d'un four (décrit dans le paragraphe suivant). Elle est reliée au monochromateur à l'aide d'un soufflet pour avoir une certaine flexibilité, facilitant l'alignement avec le monochromateur. La cellule étant également utilisée sous vide statique, elle est fermée par une fenêtre en MgF₂ à chaque extrémité.

Ces fenêtres se situent à l'intérieur de hublots contenus dans des brides en CF 16 (16 mm de diamètre). Ces hublots ont ensuite été montés à l'intérieur de deux brides que l'on a fait fabriquer aux bonnes dimensions pour notre dispositif expérimental. Le flux n'étant pas refocalisé, les fenêtres mesurant 14,22 mm de diamètre réduisent considérablement la taille du faisceau au niveau de la fenêtre située en sortie de la cellule. La distance entre les fentes de sortie du monochromateur et cette fenêtre est de 175 cm, et l'ouverture du faisceau est de $f/10,4$ (avec $f=1$ m la focale du monochromateur). La surface du faisceau au niveau de la fenêtre est donc de $175/10,4 = 16,8$ cm. D'où $S_{fen\grave{e}tre}/S_{faisceau} = 1,422^2/16,8^2 = 0,7$ %. La perte de flux est donc non négligeable en sortie de cellule, de l'ordre de 99,3 %.

- **Système de pompage**

Le vide est maintenu au sein de la cellule par une pompe turbo reliée à une pompe primaire. Ce vide peut généralement atteindre quelques 10^{-7} mbar. La mesure de la pression est contrôlée par une jauge de pression (Varian FRG-700).

Pour vérifier que le vide est bien maintenu au sein de la cellule et qu'il n'y a pas de fuites, j'ai réalisé deux tests de vide à température ambiante pour lesquels j'ai observé la montée de pression en vide statique. Les mesures de pression en fonction du temps sont représentées sur la figure 2.13, où l'on observe une augmentation de la pression de 8×10^{-4} mbar en 82 min pour le premier test et 71 min pour le second test. La différence entre ces deux mesures provient du temps de pompage pour atteindre le vide statique qui n'a pas été le même pour les deux tests (1h30 et 30 min respectivement).

Le temps d'acquisition de nos données étant compris entre 10 et 20 min, ces tests nous indiquent une augmentation de pression d'environ 2×10^{-4} mbar ce qui est négligeable en comparaison des pressions de gaz injectées (qui sont de l'ordre de 10^{-3} mbar au minimum). Par conséquent, on ne s'attend pas à observer des changements de pression lors de nos mesures à température ambiante.

Des mesures à hautes températures (873 K) ont également été réalisées et sont présentées au chapitre 4 (paragraphe 4.3.1).

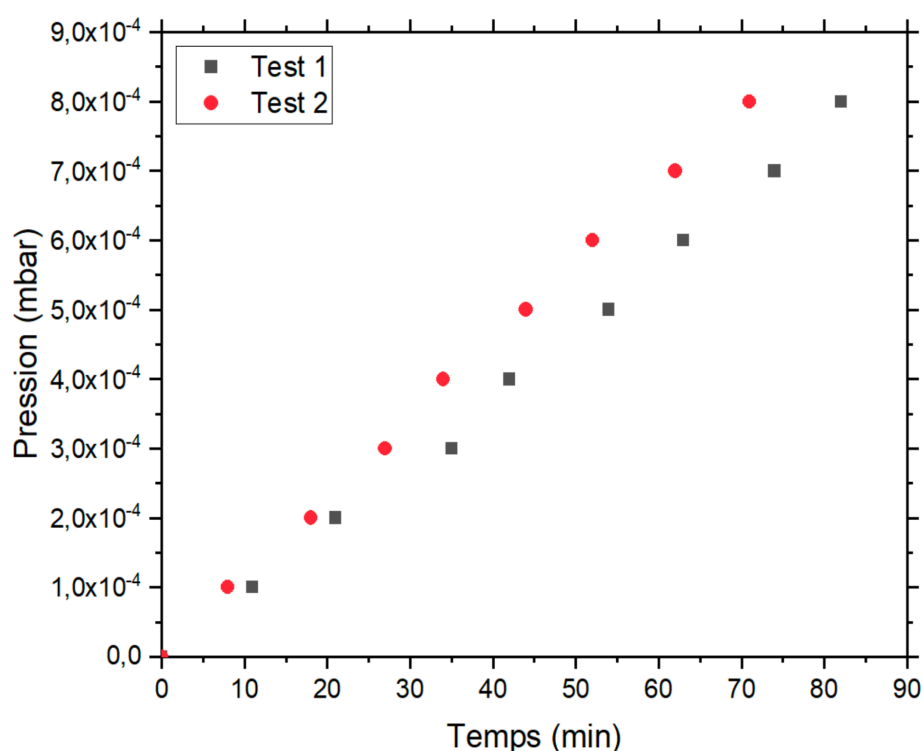


Figure 2.13 : Évolution de la pression en fonction du temps en vide statique à la température ambiante (296 K)

- **Système d'injection**

Le système d'injection du gaz, constitué d'un tube souple en PFA (perfluoroalkoxy) et d'une vanne millimétrique, se situe au niveau de la bride en entrée de cellule (voir figure 2.1). La

pression de gaz introduite est contrôlée par deux jauges (MKS Baratron 127 AA) dont la gamme s'étend de 10^{-4} à 1 mbar pour les basses pressions et de 0,1 à 1000 mbar pour les plus fortes pressions. Ces sondes fonctionnent sur quatre décades chacune, en mesurant une tension entre 0 et 10 V.

Les molécules qui m'intéressent sont contenues sous forme gazeuse à l'intérieur de bouteilles et sont injectées en entrée de cellule, au niveau de l'une des brides.

2.1.4 Four

La cellule est placée à l'intérieur d'un four (Nabertherm® RS 80/750/11) qui permet de chauffer la cellule jusqu'à 1400 K. Le four mesure un mètre de long et est équipé de trois résistances. La température est contrôlée grâce à des sondes situées à ces trois points de chauffage. On peut lire les trois températures mesurées sur le contrôleur de température, avec une précision de l'ordre du degré (voir figure 2.14).

Il est également possible de programmer à l'avance une température de chauffe sur le contrôleur et de maintenir cette température constante pendant la durée souhaitée. Typiquement, pour un chauffage de 100 degrés, une rampe de 5 degrés par minute est utilisée, ce qui prend au total 20 minutes. Ensuite, la température fluctue autour de la température de consigne pendant environ deux heures avant de se stabiliser complètement à la température demandée.



Figure 2.14 : Photo du panneau de contrôle de la température du four

Les raccords permettant de relier la cellule au reste du dispositif expérimental se situent à l'extérieur du four car ceux-ci ne doivent pas être chauffés. En effet, le vide est maintenu grâce à des joints toriques en Viton entre la cellule et les brides qui ont des températures maximales de 500 K, et des joints en cuivre entre deux brides, qui se déformeraient à des températures élevées au-delà de 1000 K.

2.1.5 Gradient de température

Dans la configuration du dispositif expérimental, les extrémités de la cellule se trouvent à l'extérieur du four sur environ 20 cm de part et d'autre, pour ne pas être chauffées. Ceci a pour conséquence d'induire un gradient thermique le long du parcours optique.

Afin de mesurer ce gradient, j'ai utilisé un thermocouple de type K introduit dans la cellule sous vide tous les 5 à 10 cm. Sur la figure 2.15, on observe que ce gradient suit un profil avec une température proche de la température ambiante aux extrémités puis une augmentation jusqu'à atteindre un palier au centre du four où la température est constante. Cette température maximale, notée T_{max} , correspond à quelques degrés près à la température de consigne du four, notée T_{set} .

J'ai déterminé la variation de la température le long de la cellule à l'aide de l'équation suivante :

$$T(x) = T_{max} + \frac{T_{amb} - T_{max}}{1 + \exp\left(-\frac{|x| - |x_0|}{\Delta x}\right)} \quad (2.6)$$

Avec T_{amb} (K) la température mesurée aux bords de la cellule, x_0 et Δx (cm) des paramètres variables. x_0 correspond aux positions pour lesquelles la température est égale à la température moyenne : $T(x_0) = (T_{amb} + T_{max})/2$. Δx est proportionnel à la pente en x_0 de tel sorte que $dT(x_0)/dx = \frac{T_{amb} - T_{max}}{4\Delta x}$.

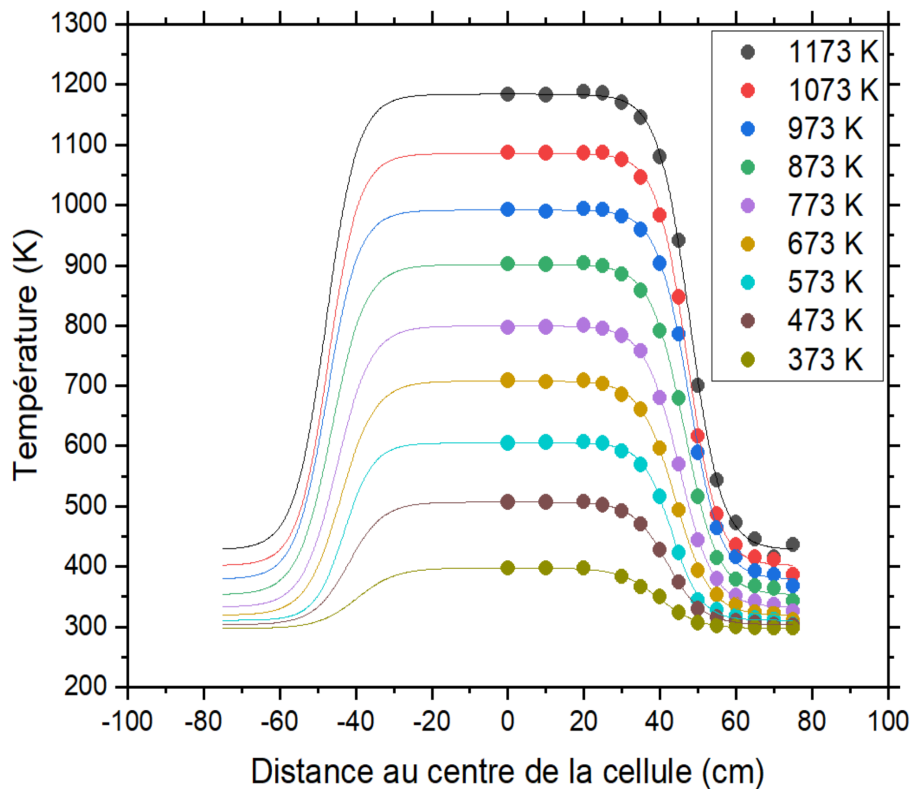


Figure 2.15 : Mesures du gradient de température le long du parcours optique pour des températures de consigne comprises entre 373 et 1173 K. Les points correspondent aux mesures réalisées avec le thermocouple et les traits aux ajustements des points définis par l'équation (2.6).

J'ai trouvé une relation linéaire entre la température maximale T_{max} (K) et la température de consigne T_{set} :

$$T_{max} = 0,975 \times T_{set} + 44 (\pm 6) \quad (2.7)$$

J'ai également trouvé une relation linéaire entre la valeur de x_0 et la température de consigne T_{set} :

$$x_0 = 0,012 \times T_{set} + 35,6 (\pm 0,5) \quad (2.8)$$

La température aux bords de la cellules, notée T_{amb} , varie de façon exponentielle avec T_{set} :

$$T_{amb} = 10 \times \exp\left(\frac{T_{set}}{423,5(\pm 2,2)}\right) + 273 \quad (2.9)$$

En remplaçant les termes T_{max} , T_{amb} et x_0 de l'équation (2.6) par les équations (2.7), (2.8) et (2.9), il nous est dorénavant possible de modéliser le gradient de température au sein de la cellule pour n'importe quelle température de consigne, en se basant sur l'équation :

$$T(x) = 0,975 \times T_{set} + \frac{10 \times \exp\left(\frac{T_{set}}{423,5}\right) - (0,975 \times T_{set} + 44) + 273}{1 + \exp\left(-\frac{|x| - |0,012 \times T_{set} + 35,6|}{\Delta x}\right)} + 44 \quad (2.10)$$

2.1.6 Système de détection

En sortie de cellule se trouve un photomultiplicateur de type *solar blind*¹² (Hamamatsu R6836) détectant l'intensité du signal provenant du flux lumineux ayant traversé la cellule. Il est branché sur une alimentation haute tension (SRS PS325). Tous les spectres d'absorption présentés dans cette thèse ont été enregistrés avec une tension de 1200 V. D'après la courbe de gain du photomultiplicateur (figure 2.16 de droite), le gain à 1200 V est de 2×10^6 .

Un photomultiplicateur est un détecteur qui, d'une part, convertit les photons émis par la source de rayonnement en électrons grâce à l'effet photoélectrique, et d'autre part, amplifie ces électrons pour produire un courant proportionnel au nombre de photons incidents. Ce phénomène permet d'obtenir un gain important en termes de détection.

Les photomultiplicateurs peuvent être sensibles à différents domaines de longueurs d'onde. Le photomultiplicateur de type *solar blind* est sensible dans le domaine VUV comme on peut le voir sur la courbe de réponse correspondant au photomultiplicateur que nous utilisons (figure 2.16 de gauche). Cette courbe de réponse indique l'efficacité de la photocathode entre 100 et 400 nm. Dans le domaine où j'ai effectué des mesures, c'est-à-dire entre 115 et 230 nm, l'efficacité se situe entre 10 et 15 %. Le maximum de l'efficacité se situe à 250 nm, puis celle-ci chute à 0,1 % à 350 nm. Ce photomultiplicateur n'est donc théoriquement pas sensible à la lumière visible (au-delà de 400 nm).

¹² Sensible au rayonnement UV sur la plage de longueurs d'onde qui correspond à l'absorption de l'ozone.

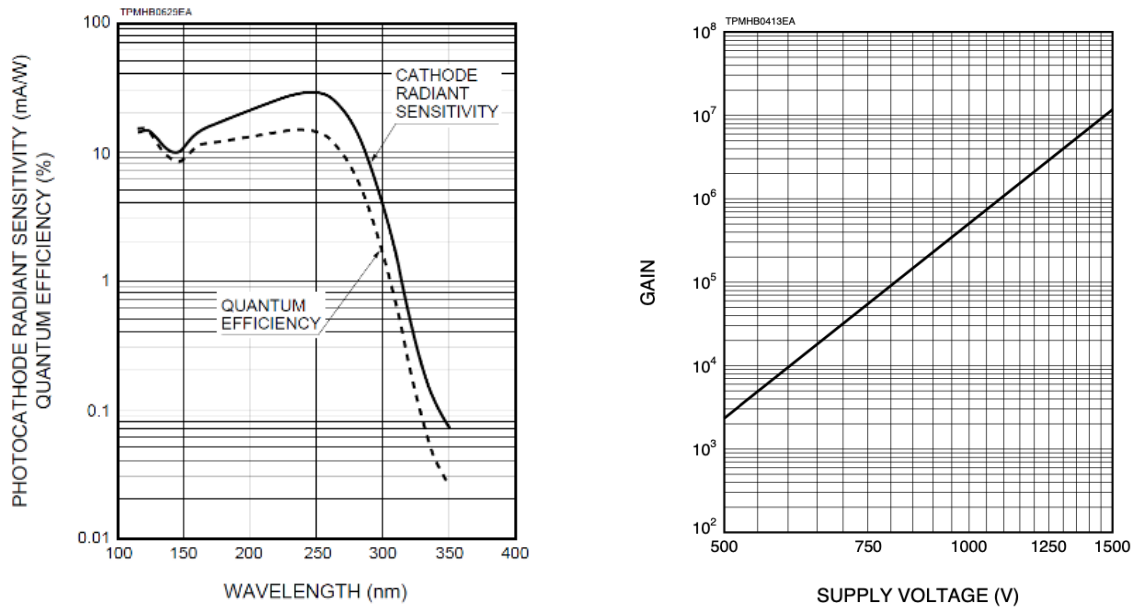


Figure 2.16 : Courbe de réponse du photomultiplicateur *solar blind* (Hamamatsu R6836) à gauche, et son gain en fonction de la tension d'alimentation à droite

Le signal en sortie du photomultiplicateur est ensuite mesuré par un picoampèremètre (Keithley 6485), sensible entre 10 fA et 20 mA, avec une précision de cinq décimales. Le temps d'intégration que nous estimé le plus optimisé pour une acquisition rapide sans perte d'information sur le signal est d'une seconde par point. Dans un souci d'optimisation du temps d'acquisition des spectres, j'ai choisi une incrémentation entre chaque point (pas d'échantillonnage) de 0,01 nm pour les mesures de CO et 0,03 nm pour les mesures de C₂H₂. D'après le théorème de Shannon, la résolution spectrale va être limitée par la fréquence d'échantillonnage. Pour atteindre la résolution fixée par l'instrument (définie par l'ouverture des fentes, voir paragraphe 2.1.2), il est nécessaire d'avoir au minimum trois points de mesure compris dans la valeur de cette résolution. Par exemple, avec un incrément de 0,01 nm, la meilleure résolution possible est de 0,03 nm. Cette résolution est atteinte pour une ouverture de fentes de 40 μm, d'après la dispersion réciproque calculée au paragraphe 2.1.2. Cependant, pour les mesures de C₂H₂, comme le pas d'échantillonnage est de 0,03 nm, la résolution est limitée à 0,1 nm.

Pour toutes les mesures présentées dans les chapitres 3 et 4, j'ai travaillé avec des fentes en entrée et en sortie de 40 μm et l'occludeur en entrée à 4 mm et en sortie à 6 mm.

Le spectre de la lampe mesuré avec le photomultiplicateur en sortie de cellule est présenté sur la figure 2.17. Si on compare l'intensité du signal entre ce spectre et celui mesuré en sortie de monochromateur (figure 2.3, paragraphe 2.1.1), on constate une baisse d'environ 85 % pour le spectre mesuré en sortie de cellule et le signal est également plus bruité du fait de sa plus faible intensité. Cette baisse peut provenir en partie des conditions d'obtention différentes mais surtout parce que l'acquisition du signal mesuré à travers la cellule se situe à plus de 180 cm de l'entrée du monochromateur.

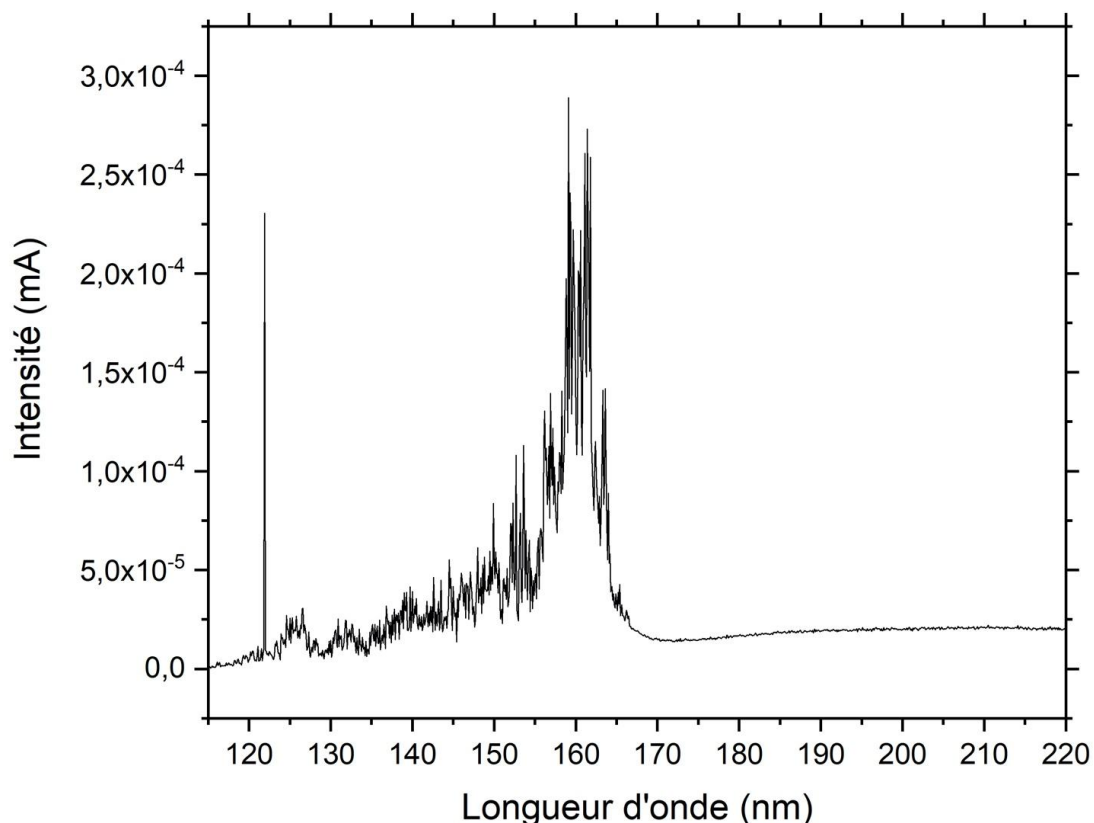


Figure 2.17 : Spectre de la lampe à deutérium mesuré à travers la cellule sous vide avec des ouvertures de fentes en entrée et en sortie de $40 \mu\text{m}$, des ouvertures d'occulteur de 4 mm en entrée et 6 mm en sortie et une tension de 1200 V.

Mesure du dark

Avant de commencer les mesures en introduisant le gaz dans la cellule, j'ai fait systématiquement une mesure du signal de fond lampe éteinte (appelé dark) qui dépend de la tension d'alimentation du photomultiplicateur. Ce signal a ensuite été soustrait à toutes les mesures faites avec la lampe allumée. Il est donc indispensable qu'il soit le plus faible possible.

Initialement, le photomultiplicateur qui a été livré avec le monochromateur fonctionnait dans le domaine visible et était couplé à un scintillateur (McPherson modèle 658). Ce dernier à base de salicylate de sodium, fluoresce sous le flux UV provenant de la lampe et permet de convertir le signal UV en un signal détectable dans le visible, avec une efficacité d'environ 60 % pour un flux incident entre 40 et 300 nm. Or je me suis rendue compte que lorsque je mesurais le dark, il était bien trop élevé, d'environ 10^{-6} A. Dans le noir complet, le signal du dark se situe normalement autour de 10^{-9} A. J'ai finalement découvert qu'un signal parasite provenait de la lumière ambiante de la salle. Notre cellule étant en quartz et donc transparente dans le visible, le photomultiplicateur détectait les photons provenant de l'extérieur de la cellule. Pour résoudre ce problème, nous avons entièrement recouvert les parties de la cellule à l'extérieur du four par du papier aluminium. Nous avons également mis du scotch sur tout le pourtour de la jointure du four pour n'avoir aucune ouverture sur la cellule. Le signal du dark est alors redescendu de deux ordres de grandeur, atteignant quelques 10^{-8} A.

Cependant, lorsque j'ai poursuivi nos tests en chauffant le four, le signal du dark a de nouveau augmenté de plusieurs ordres de grandeur. Nous avons donc émis l'hypothèse que les parois de

la cellule, en chauffant, se comportaient comme un corps noir, et se mettaient à briller fortement dans le visible en émettant un signal perçu par le photomultiplicateur. En effet, d'après la loi de Wien ($\lambda_{max} = \frac{2898}{T}$ en μm) l'émission d'un corps noir de température inférieure à 1000 K, se produit dans l'infrarouge, et se déplace vers le visible lorsque cette température augmente. L'émission d'un corps noir est caractérisée par sa radiance $L(\lambda)$, exprimée en $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{sr}^{-1}$, telle que :

$$L(\lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right]} \quad (2.11)$$

Où $2hc^2 = 1,19 \times 10^{-16} \text{ W}\cdot\text{m}^2\cdot\text{sr}^{-1}$, $hc/k = 1.438 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{K}$, et λ la longueur d'onde en m.

La solution que nous avons trouvée a été de commander un nouveau photomultiplicateur sensible uniquement dans le domaine VUV, et que l'on appelle *solar blind*. Les mesures de dark réalisées avec ce nouveau photomultiplicateur de chez Hamamatsu sont présentées sur la figure 2.18, partie droite. On remarque que pour des températures inférieures à 873 K, le signal reste du même ordre de grandeur, compris entre 3 et 5×10^{-9} A, c'est le bruit de fond de notre système. En revanche, au-delà de cette température, le dark augmente de plusieurs ordres de grandeur, ce qui risque de compromettre les mesures effectuées à des températures plus élevées. Afin de simuler le flux enregistré par le photomultiplicateur, l'émission d'un corps noir est convoluée par la réponse du photomultiplicateur (figure 2.19). On observe bien que le maximum d'émission enregistré par le photomultiplicateur augmente et se décale vers les plus courtes longueurs d'onde lorsque la température augmente. En intégrant ce flux sur toutes les longueurs d'onde, on obtient une mesure de l'intensité enregistrée par le photomultiplicateur (figure 2.18, partie gauche). En comparant ce calcul avec les mesures observées, on confirme donc que l'émission de la cellule va conduire à une intensité mesurée par le photomultiplicateur qui augmente de plusieurs ordres de grandeur quand la température augmente au-delà de 800 K. Pour toutes les mesures de sections efficaces présentées dans cette thèse, je me suis servie de ce nouveau photomultiplicateur et j'ai limité le chauffage du four à 873 K car au-delà le dark devient trop important par rapport au flux de la lampe.

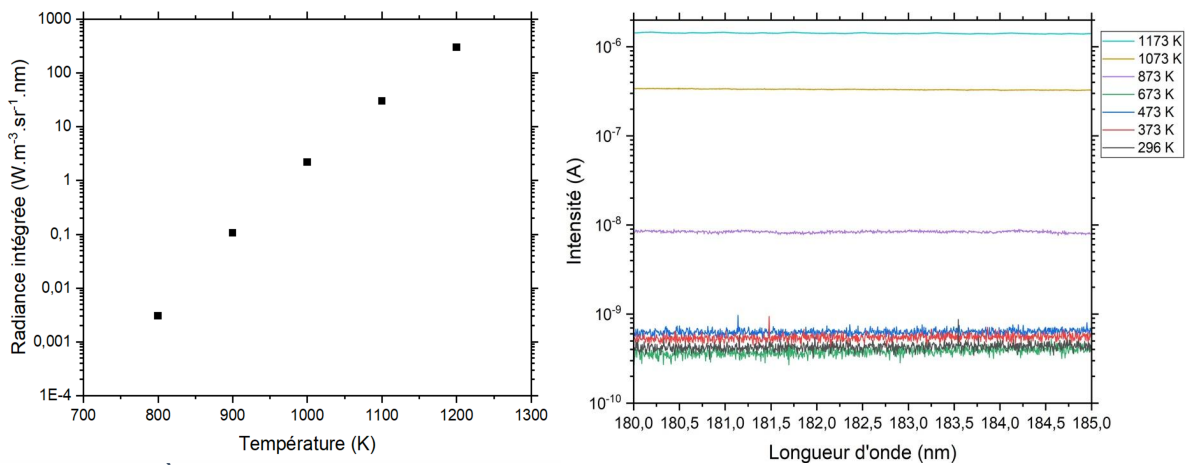


Figure 2.18 : À gauche, flux intégré provenant d'un corps noir (ici la cellule) mesuré par le photomultiplicateur en fonction de la température. À droite, intensité du signal mesuré par le photomultiplicateur en fonction de la température, à vide, lampe éteinte.

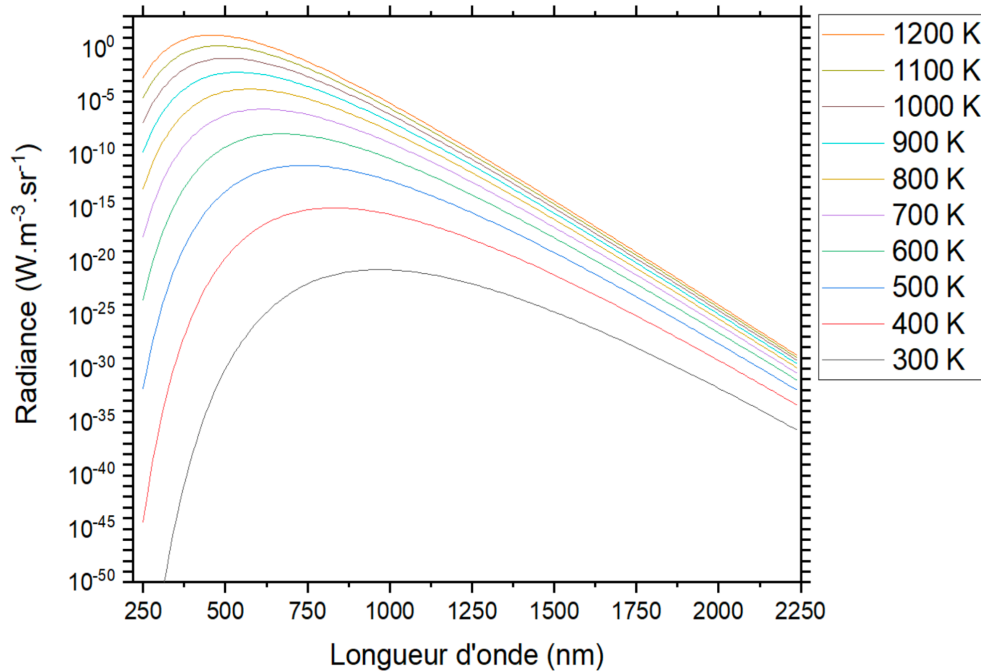


Figure 2.19 : Émission de corps noir convoluée par la courbe de réponse du photomultiplicateur en fonction de la longueur d'onde

2.2 Notions de spectroscopie

La spectroscopie est l'étude des interactions entre la lumière et la matière. Il s'agit du seul outil dont nous disposons actuellement pour étudier les atmosphères d'exoplanètes. En effet, ces dernières sont trop éloignées de la Terre pour pouvoir y envoyer des missions spatiales avec nos technologies actuelles. Seule leur interaction avec une source de lumière (généralement leur étoile) nous est accessible.

Cet outil est donc indispensable pour comprendre les spectres d'absorption ou d'émission des molécules. Une molécule est considérée comme un système quantique composé de plusieurs atomes reliés entre eux. L'énergie d'un tel système est quantifiée, c'est-à-dire qu'elle possède des niveaux d'énergie à des valeurs bien précises. Lorsqu'un changement d'état a lieu¹³, l'énergie du système peut soit augmenter, soit diminuer d'une quantité $\Delta E = h\nu$. Dans le cas d'une diminution de l'énergie, ν correspond à la fréquence du photon émis par le système. Inversement, si le système absorbe un photon de fréquence ν , son énergie va augmenter.

Dans le cas d'un gaz constitué de molécules, l'émission de photons va générer des raies d'émission, on parle alors de spectre d'émission, comme c'est le cas pour la lampe à deutérium. À l'inverse, lorsque le gaz est excité par une source lumineuse, comme c'est le cas pour les molécules étudiées, on observe des raies d'absorption qui constituent un spectre d'absorption. Ces raies d'absorption ou d'émission sont dues à des transitions se produisant entre les différents niveaux d'énergie de la molécule. Les niveaux d'énergie des molécules peuvent être décomposés en trois types : les niveaux d'énergie électroniques, les niveaux vibrationnels et les niveaux rotationnels. Un schéma de ces différents niveaux est représenté figure 2.20.

¹³ Généralement lorsque la molécule passe dans un état excité suite à un apport d'énergie.

2.2.1 Structure vibrationnelle et rotationnelle

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, on considère que le mouvement des noyaux (rotation et vibration) sont bien plus lents que ceux des électrons et peuvent donc être traités indépendamment. De même, les mouvements de rotation sont bien plus lents que ceux de vibration. On peut alors les découpler pour résoudre l'équation Schrödinger pour le calcul de l'énergie totale de la molécule E_T . Les bandes d'absorption que l'on observe sur les spectres sont dues à des transitions dites rovibrationnelles entre les niveaux vibrationnels et rotationnels de l'état fondamental vers l'état excité. L'énergie d'un niveau rovibronique correspond à la somme des énergies électroniques E_{elec} , vibrationnelles E_{vib} et rotationnelles E_{rot} .

$$E_T = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2.12)$$

Ces niveaux sont représentés sur la figure 2.20 où l'on peut voir que les niveaux les moins énergétiques sont ceux de rotation, notés J, qui se situent entre deux niveaux vibrationnels, notés v, eux-mêmes compris entre deux niveaux électroniques.

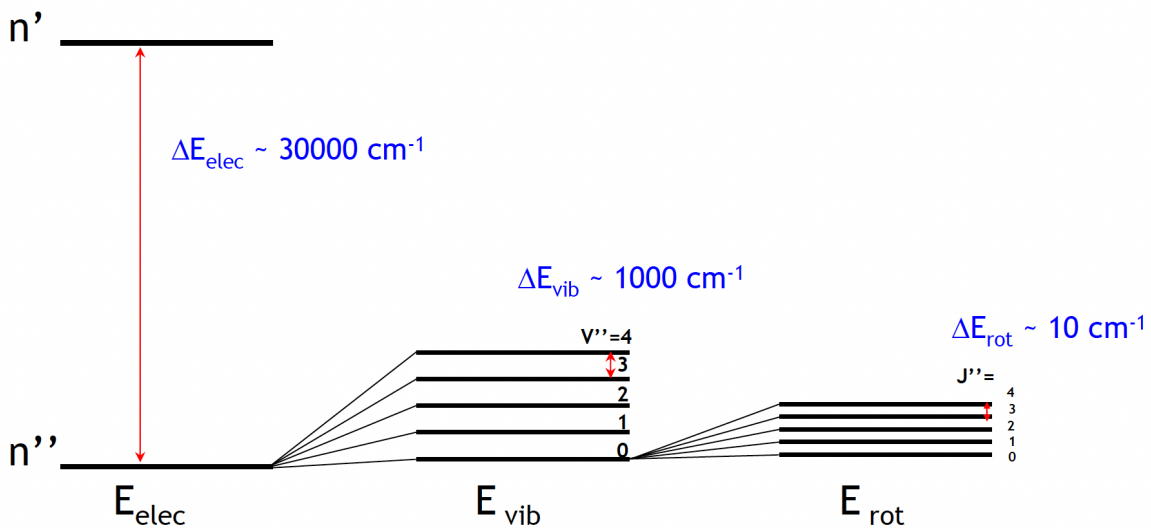


Figure 2.20 : Schéma des différents niveaux d'énergie pour une transition électronique

La structure électronique est résolue en « figeant » les noyaux à des positions fixes et en résolvant l'équation d'onde de Schrödinger électronique :

$$H_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (2.13)$$

Où H est l'hamiltonien et Ψ la fonction d'onde.

L'énergie des niveaux vibrationnels est obtenue en considérant la molécule comme un oscillateur anharmonique de fréquence d'oscillation $\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, avec μ la masse réduite de la molécule et k la constante de force de la liaison. En résolvant l'équation de Schrödinger, on obtient l'expression de l'énergie vibrationnelle :

$$E_{vib} = hc \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (2.14)$$

Où ω_e est la fréquence de vibration fondamentale de l'oscillateur harmonique, $\omega_e x_e$ le premier critère d'anharmonicité et v le niveau vibrationnel.

Les règles de sélection pour une transition vibrationnelle sont $\Delta v = 0, \pm 1$. Dans le cas d'un spectre en absorption, seules les transitions où $\Delta v = +1$ sont observées.

L'énergie rotationnelle est liée au moment cinétique de la molécule et dépend de la constante de rotation notée B , et de la force de distorsion centrifuge associée à la constante D telle que :

$$E_{rot} = hc[BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2] \quad (2.15)$$

Les constantes B et D dépendent aussi des niveaux vibrationnels selon les équations (2.16) et (2.17) :

$$B = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.16)$$

$$D = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.17)$$

Où B_e est la constante rotationnelle d'équilibre, α_e le premier terme de la constante rotationnelle, D_e la constante de distorsion centrifuge d'équilibre, et β_e le premier terme de la constante de distorsion centrifuge.

2.2.2 Structure globale d'un spectre

Dans le domaine VUV, les transitions se produisent entre deux états électroniques d'un même système. La figure 2.21 de gauche est une représentation de la transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ de CO que j'ai étudiée dans le chapitre 3. Initialement, les électrons se trouvent dans l'état électronique fondamental, noté X. Chaque état électronique est divisé en plusieurs sous-niveaux correspondant aux niveaux vibrationnels, notés v , et aux niveaux rotationnels, notés J . Les électrons vont transiter depuis ces différents niveaux vers les niveaux vibrationnels et/ou rotationnels de l'état électronique excité, noté A. Les transitions qui partent d'un même niveau de vibration forment ce qu'on appelle une bande. Il existe deux types de bandes : les bandes froides, dont les transitions proviennent du premier niveau vibrationnel de l'état fondamental ($v'' = 0$), et les bandes chaudes, qui sont formées depuis les niveaux excités $v'' \geq 1$. Ces transitions rovibrationnelles sont à l'origine de la structure fine des spectres, constituée de raies spectrales, propre à chaque molécule. La partie droite de la figure 2.21 est un spectre de CO mesuré au LISA sur lequel on distingue deux bandes froides (4-0 et 3-0) et deux bandes chaudes (6-1 et 5-1). C'est ainsi qu'il est possible de déterminer la présence d'une molécule dans un spectre et ou bien encore d'étudier la température du gaz formé par ces molécules. Les raies spectrales sont définies par leur position, leur intensité et leur largeur.

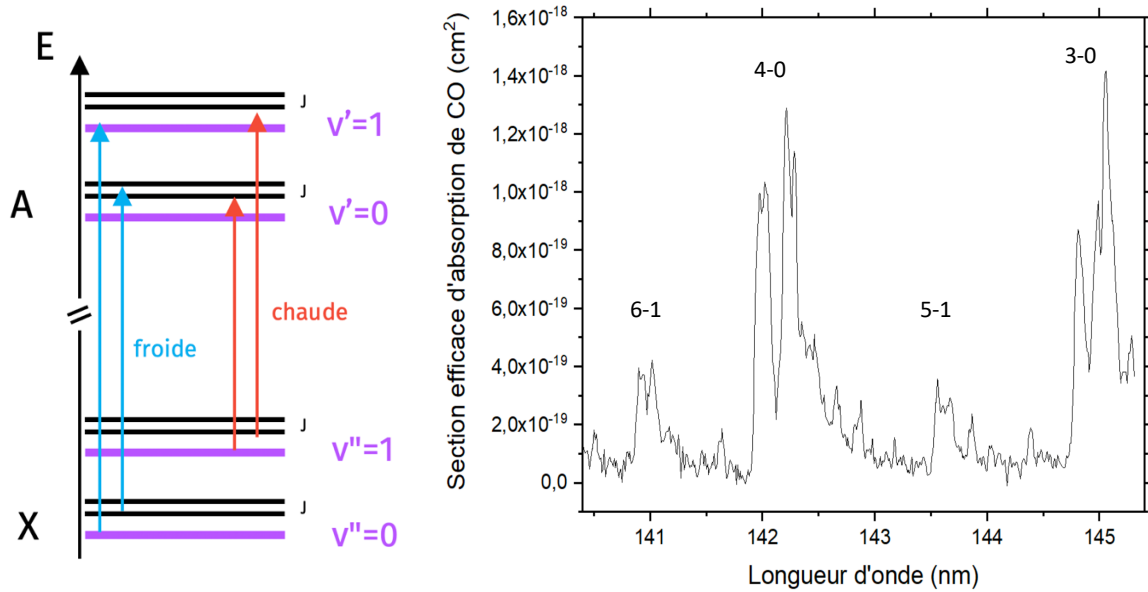


Figure 2.21 : À gauche, diagramme des différents niveaux d'énergie et transitions entre les niveaux rovibrationnels de l'état électronique fondamental X vers le niveau excité A. À droite, spectre de CO à 650 K où l'on peut voir deux bandes chaudes (6-1 et 5-1) et deux bandes froides (4-0 et 3-0).

2.2.3 Position des raies

Les positions des raies sont obtenues à partir des équations définissant les positions des raies des différentes branches (2.18) à (2.20) basées sur les règles de sélection d'une bande vibrationnelle (paragraphe 2.2.1).

$$\nu_P = \nu_0 + B'J(J-1) - B''J(J+1) - [D'J^2(J-1)^2 - D''J^2(J+1)^2] \quad (2.18)$$

$$\nu_Q = \nu_0 + (B' - B'')J(J+1) - (D' - D'')J^2(J+1)^2 \quad (2.19)$$

$$\nu_R = \nu_0 + B'(J+1)(J+2) - B''J(J+1) - [D'(J+1)^2(J+2)^2 - D''J^2(J+1)^2] \quad (2.20)$$

Où ν_P , ν_Q et ν_R sont les positions des raies appartenant aux bandes P, Q et R respectivement, ν_0 la position de l'origine de la bande, B' et B'' les constantes rotationnelles du niveau excité et fondamental, D' et D'' les constantes de distorsion centrifuge du niveau excité et fondamental, et J le nombre quantique de rotation.

2.2.4 Intensité des raies

Les intensités individuelles des raies ont été déterminées en se basant sur les intensités de bandes intégrées qui sont calculées à partir des forces d'oscillateur. Le moment dipolaire de la transition A-X de CO, ainsi que les forces d'oscillateur peuvent être déduits en utilisant l'approximation r-centroïde.

La force $S_{J'J''}$ d'une raie pour une transition rovibrationnelle $(v'', J'') \rightarrow (v', J')$ est donnée par l'équation (2.21).

$$S(A, v', J'; X, v'', J'') = |\langle A, v', J' | \mu | \langle X, v'', J'' \rangle| \quad (2.21)$$

Où μ est l'opérateur du moment dipolaire de la molécule.

La force d'oscillateur d'une raie pour une transition permise comme la transition A-X du CO, est reliée à la force de raie $S_{J'J''}$ par (Larsson 1983) :

$$f_{v'J', v''J''} = \left(\frac{8\pi^2 m c a_0^2}{3h} \right) \nu_{v'J', v''J''} \left[\frac{S_{J'J''}}{2J'' + 1} \right] \quad (2.22)$$

$$f_{v'J', v''J''} = 3,038 \times 10^{-6} \nu_{v'J', v''J''} \left[\frac{S_{J'J''}}{2J'' + 1} \right] \quad (2.23)$$

Où m est la masse de l'électron (kg), c la vitesse de la lumière (m.s^{-1}), a_0 le rayon de la première orbite de Bohr (m) et h la constante de Planck ($\text{m}^2.\text{kg.s}^{-1}$).

La force d'oscillateur d'une bande est obtenue par la somme sur tous les J' qui peuvent être atteints à partir d'un J'' donné, en suivant les règles de sélection des branches P, Q et R.

$$f_{v', v''} = 2 \times \left(\frac{8\pi^2 m c a_0^2}{3h} \right) \nu_{v', v''} |\langle v'' \rangle|^2 \quad (2.24)$$

Avec g'' le facteur de dégénérescence du niveau électronique supérieur, qui vaut 2 lorsque celui-ci est de symétrie Π .

Dans le cas de l'approximation de Born-Oppenheimer, on considère que les mouvements du noyau sont bien plus lents que ceux des électrons. On peut donc considérer que le centre d'un atome correspond au centre du noyau. On parle alors d'approximation r-centroïde. Cette approximation permet de séparer la force de bande en un terme vibratoire pur (le facteur Franck-Condon $q_{v', v''}$) et un terme électronique (le moment de transition électronique $Re(r)$).

$$f_{v', v''} = 3.038 \times 10^{-6} \nu g'' q_{v', v''} (R_e(r_{v', v''}))^2 \quad (2.25)$$

Où ν est l'énergie moyenne de la transition électronique en cm^{-1} , et $r_{v', v''}$ est le r-centroïde propre aux niveaux v' et v'' , c'est-à-dire la valeur de la séparation internucléaire r où la transition entre les niveaux v' et v'' a le plus de chance de se produire.

Les forces d'oscillateurs sont reliées aux intensités de bandes intégrées par la relation :

$$f_{v', v''} = 1,13 \times 10^{-6} \int \sigma d\nu \quad (2.26)$$

où σ est la section efficace d'absorption (cm^2) et ν le nombre d'onde (cm^{-1}).

L'intensité individuelle d'une raie qui correspond à une transition entre deux niveaux rovibrationnels dépend de la température et est décrite par :

$$S_{J'J''} = I_a \left(\frac{A_{J'J''}}{8\pi c \nu_{J'J''}^2} \right) \left(\frac{g' e^{-\frac{c_2 E''}{T}} \left(1 - e^{-\frac{c_2 \nu_{J'J''}}{T}} \right)}{Q(T)} \right) \quad (2.27)$$

où I_a est l'abondance isotopique de la molécule, $A_{J'J''}$ est le coefficient d'Einstein pour une émission spontanée (cm^{-1}), g' est le poids statistique de l'état excité, $c_2 = hc/k$ (m.K), et $Q(T)$ est la fonction de partition donnée par :

$$Q(T) = \sum_k g_k \exp\left(\frac{-c_2 E_k}{T}\right) \quad (2.28)$$

2.2.5 Largeur des raies

La largeur d'une raie peut provenir de son élargissement naturel, qui dépend de la durée de vie de l'état excité qui a été peuplé par l'absorption du photon. Cette largeur est généralement de l'ordre $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Dans la pratique, d'autres phénomènes ont un effet plus important que l'élargissement naturel, et vont déterminer la largeur des raies. Un de ces phénomènes est l'élargissement collisionnel. Il est dû aux collisions entre particules (atomes ou molécules) qui perturbent la durée de vie des niveaux d'énergie, et dépend donc de la pression du gaz. Expérimentalement, cet effet commence à être plus important que l'élargissement naturel pour des coefficients d'élargissement supérieurs à $0,1 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$, donc pour des pressions de $5 \times 10^{-3} \text{ atm}$, soit environ 5 mbar. Un autre effet est l'élargissement Doppler qui est dû à la distribution de vitesse des particules qui constituent le gaz, et qui absorbent à une certaine fréquence ν_0 le long de la ligne de visée. La largeur Doppler $\Delta\nu$, exprimée en cm^{-1} , dépend de la température T et est notée de la façon suivante :

$$\Delta\nu = \nu_0 \sqrt{\frac{kT}{mc^2}} = \nu_0 \sqrt{\frac{RT}{Mc^2}} \quad (2.29)$$

Où $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann, $R = 8,3145 \text{ J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, m la masse de la particule (kg), M la masse molaire de la particule ($\text{kg}.\text{mol}^{-1}$) et c la célérité de la lumière ($\text{m}.\text{s}^{-1}$).

Par exemple, pour le CO ($M = 28 \text{ g/mol}$) à une température de 300 K, la largeur Doppler est d'environ $0,07 \text{ cm}^{-1}$. Elle devient donc prépondérante sur la largeur collisionnelle pour des pressions inférieures à 0,7 atm, soit 700 mbar. À 773 K, la largeur Doppler devient égale à $0,11 \text{ cm}^{-1}$, donc est prépondérante pour des pressions inférieures à 110 mbar. Pour nos mesures de sections efficaces d'absorption, la pression maximale utilisée est de 80 mbar, donc nous sommes systématiquement dans le régime de l'élargissement Doppler.

2.3 Mesures avec produit

Dans cette partie sont décrits les protocoles expérimentaux mis en place pour effectuer nos mesures de spectres d'absorption de CO et C₂H₂, ainsi que leurs préparations, en tenant compte des divers phénomènes pouvant influencer sur les spectres.

Comme je l'ai mentionné dans le paragraphe 2.1.6, au début de chaque journée de mesures, un spectre de dark (cellule à vide, lampe est éteinte) puis un spectre de la lampe à vide sont mesurés avant d'injecter le gaz. Entre ces deux spectres, nous avons choisi de laisser la lampe allumée pendant trente minutes afin de laisser un temps de chauffe suffisant et éviter des fluctuations de la lampe trop importantes qui viendraient nuire à l'analyse des spectres. Cependant, une fois toutes nos mesures réalisées, nous nous sommes rendu compte que ce temps d'attente n'est pas suffisant, et qu'il serait plus adéquat de laisser la lampe chauffer pendant 1h30 min. Les spectres pour chaque pression de gaz souhaitée sont ensuite mesurés.

2.3.1 Calcul des sections efficaces d'absorption

En considérant que le gaz absorbe à une température moyenne (qui sera déterminée dans le chapitre 3) le long du parcours optique, les sections efficaces d'absorption sont calculées selon la loi de Beer-Lambert :

$$\sigma = \frac{1}{nL} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.30)$$

Où σ correspond à la section efficace d'absorption (cm²), I_0 est l'intensité du signal mesuré en sortie de cellule à vide (en mA), I l'intensité du signal transmis à travers le gaz (en mA), L le parcours optique (cm) et n la concentration du gaz (cm⁻³).

Pour faire apparaître la dépendance en température de la section efficace d'absorption, qui est l'un des enjeux principaux de cette thèse, nous pouvons introduire la loi de gaz parfaits à l'équation (2.30) qui devient :

$$\sigma(\lambda, T) = \frac{1}{n_0 L} \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.31)$$

Où n_0 est le nombre de Loschmidt (cm⁻³), P est la pression de gaz injecté, P_0 est la pression standard (1 atm=1013 mb), T la température moyenne du gaz et T_0 la température standard (273 K).

Pour pouvoir interpréter nos spectres et n'avoir que l'absorption due aux molécules de gaz introduites dans la cellule, il est nécessaire de soustraire le spectre de la lampe à nos mesures. Cette soustraction est prise en compte dans l'équation (2.30) par le rapport I_0/I . Par exemple, sur la figure 2.22 sont superposés les intensités du signal I_0 provenant de la lampe (en noir) et celle du signal I transmis à travers le gaz (en rouge) pour 1 mbar de CO à 300 K. On voit aisément la différence entre ces deux spectres aux alentours de 142 et 145 nm. Ces deux bandes sont dues à l'absorption du CO présent dans la cellule. On les voit apparaître sur le spectre en transmittance (I/I_0) représenté en figure 2.23.

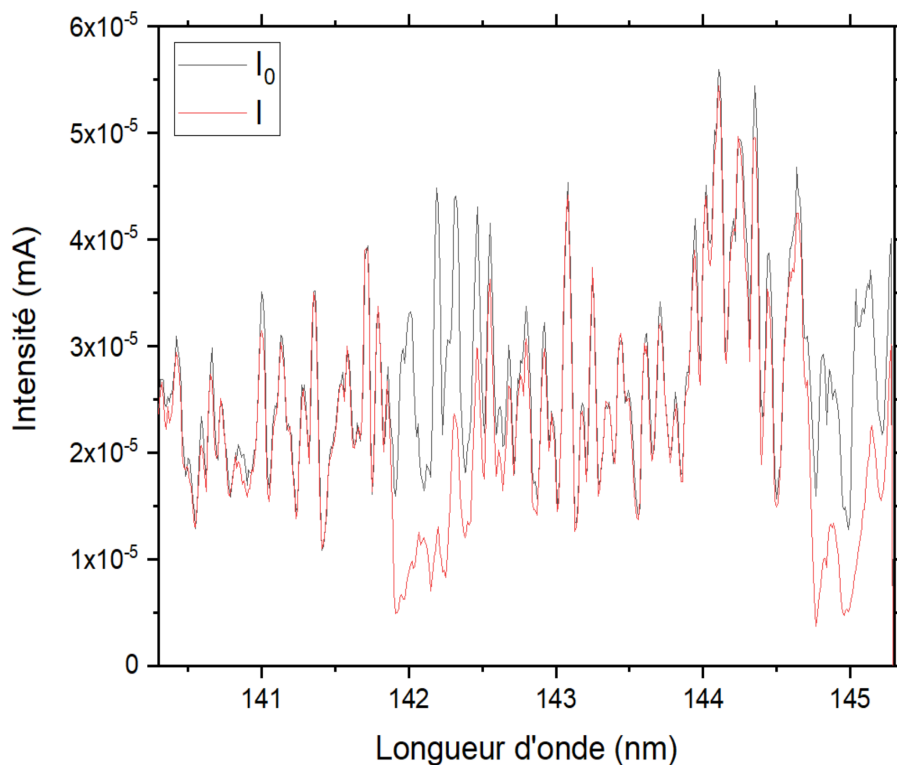


Figure 2.22 : Intensité I_0 du signal de la lampe transmise avec la cellule vide en noir, et l'intensité du signal I à travers 1 mbar de CO à 300 K en rouge.

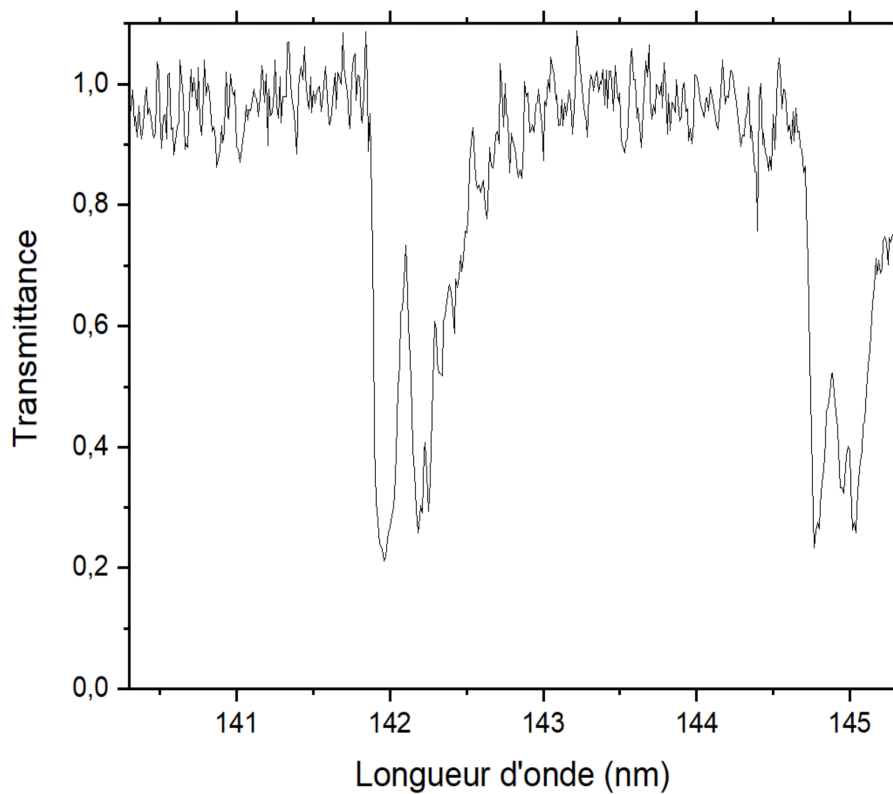


Figure 2.23 : Spectre en transmittance obtenu au LISA avec 1 mbar de CO à 300 K

2.3.2 Mesure de l'effet de saturation

Avant de commencer les mesures de sections efficaces d'absorption, il est important de définir au préalable la gamme de pressions et de températures avec lesquelles nous allons travailler. Celles-ci vont déterminer la densité de colonne de gaz présente au sein de notre cellule. La densité de colonne, exprimée en cm^{-2} , est définie comme la densité volumique intégrée le long d'une ligne de visée, et s'écrit :

$$N = \int_0^L n(x)dx \quad (2.32)$$

En supposant la pression et la température constantes le long du parcours optique, on peut intégrer l'équation (2.32) entre 0 et L :

$$N = n_0 \times \frac{P \times T_0}{P_0 \times T} \times L \quad (2.33)$$

Nous avons vu dans le paragraphe 2.1.6 que la température n'est pas constante à l'intérieur de la cellule, ce qui implique des variations de la densité de colonne. Pour une même pression, lorsque la température augmente, la densité de colonne diminue. On va donc avoir des densités plus faibles au centre de la cellule qu'au niveau des extrémités.

Un phénomène très important à prendre en compte avant de faire nos mesures est l'effet de saturation. Il peut apparaître si la densité de colonne est trop élevée, et va avoir une conséquence sur l'intensité des raies observées.

Lorsqu'une molécule absorbe un rayonnement, on peut aussi parler de transmission lorsque l'on regarde la quantité de rayonnement qui n'a pas été absorbé, et qui a donc été transmis. Or, quand la densité augmente, la profondeur optique dans les raies augmente ce qui peut conduire à une transmission qui s'annule au centre de ces raies (voir figure 2.24 de gauche). Si la résolution instrumentale est plus grande que la largeur intrinsèque des raies, la transmission est moyennée sur un certain intervalle spectral qui comprend au centre des raies des transmissions nulles et dans les ailes des transmissions nulles. Dans ce cas, la transmission mesurée sera supérieure à la transmission réelle. Et en calculant l'absorbance de ces raies, on obtiendra donc une absorbance inférieure à l'absorbance réelle. Cela signifie que la section efficace de ces raies déterminée expérimentalement va être inférieure à leurs sections efficaces théoriques. C'est ce que l'on appelle le phénomène de saturation. Si l'intensité de la raie mesurée est notée $S_{\text{mesurée}}$, et que la surface de bande théorique est notée $S_{\text{théorique}}$, on peut définir le taux de saturation est calculé selon l'équation (2.34) :

$$\text{Taux de saturation} = 1 - \frac{S_{\text{mesurée}}}{S_{\text{théorique}}} \quad (2.34)$$

Sur la partie droite de la figure 2.24 est représenté le taux de saturation pour une raie de CO simulée à différentes profondeurs optiques. On observe que le taux de saturation augmente d'autant plus que la profondeur optique est élevée.

L'effet de saturation sur une raie est d'autant plus important que la résolution est grande devant la largeur de raie. De plus, cet effet est modulé dans une bande par la superposition des raies dont certaines peuvent saturer et d'autres non dans un intervalle spectral. On peut déterminer l'effet de saturation en calculant la surface de bande. Cette surface correspond à l'intégrale des intensités des raies sur l'ensemble d'une bande.

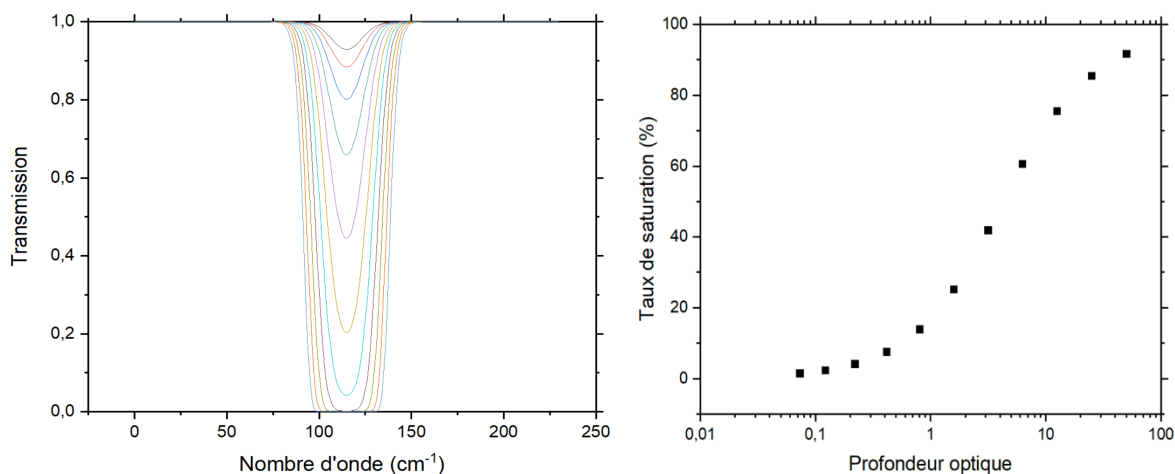


Figure 2.24 : Transmissions simulées pour une raie de CO en faisant varier les valeurs de profondeurs optiques à gauche. Partie droite : taux de saturation de cette même raie en fonction de la profondeur optique simulée.

Comme nous le verrons en détail dans le chapitre 3, l'un des objectifs de ces mesures est également de connaître la température exacte au sein de notre montage expérimental. Pour déterminer cette température, je me suis basée sur les intensités des raies spectrales de CO. Il est donc primordial de ne pas saturer les spectres afin que les intensités des raies mesurées correspondent bien à leurs intensités réelles.

Une façon de vérifier si un spectre expérimental peut être saturé ou non, est de comparer la largeur Doppler des raies (qui est la largeur prédominante dans nos conditions expérimentales) avec la résolution spectrale. Comme on l'a vu dans le paragraphe 2.1.2, la résolution spectrale à laquelle on s'attend pour des fentes de 40 μm , est de 0,033 nm. Dans le cas de CO, la largeur Doppler serait d'environ 0,07 cm^{-1} , soit $1,4 \times 10^{-4}$ nm. La largeur des raies est donc trop fine pour pouvoir être observée avec cette résolution. Par conséquent, les mesures qui ont été réalisées avec notre dispositif expérimental ne sont pas résolues et on s'attend à avoir des effets de saturation importants lorsque l'absorbance augmente. Ceci va avoir pour effet de diminuer l'intensité des bandes par rapport à leur valeur théorique.

Dans l'objectif de me prémunir de l'effet de saturation sur les spectres expérimentaux en définissant le taux de saturation en fonction de la densité de colonne, j'ai réalisé des simulations de spectres à plusieurs pressions et températures.

Les simulations de spectres ont été effectuées à l'aide d'un programme codé sous LabVIEW qui sera décrit dans le chapitre 3. Ces simulations permettent de créer un spectre théorique de la molécule de monoxyde de carbone (CO) en fonction de plusieurs paramètres tels que la pression et la température. Ces spectres sont ensuite comparés aux spectres expérimentaux de CO obtenus lors d'une campagne de mesures au synchrotron SOLEIL. La résolution choisie pour ces simulations est de 0,015 nm, ce qui correspond à la meilleure résolution théorique que l'on puisse obtenir avec notre réseau.

La gamme de température choisie pour cette étude s'étend de 300 à 1500 K, avec un spectre simulé tous les 100 K. Les différentes pressions paramétrées sont les suivantes : 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 et 0,1 mbar. Ainsi, on couvre des densités de colonne allant de $7,01 \times 10^{14}$ à $3,51 \times 10^{17}$ cm^{-2} .

Dans un premier temps, les simulations ont été réalisées pour deux bandes froides assez éloignées l'une de l'autre afin de couvrir une gamme spectrale la plus étendue possible. Il s'agit des bandes 5-0 et 9-0 (voir figure 2.25).

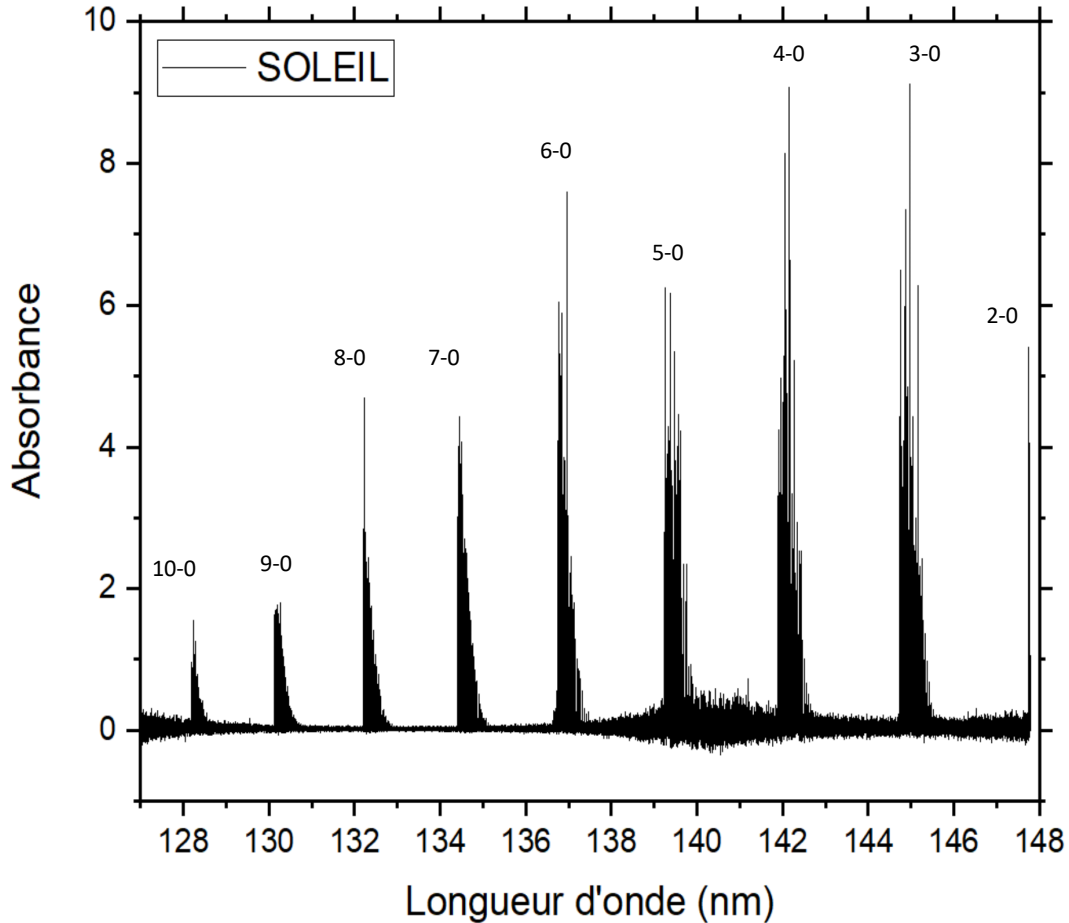


Figure 2.25 : Spectre en absorbance de 0,008 mbar de CO mesuré au synchrotron SOLEIL à 300 K (voir paragraphe 2.4.2 pour la présentation des données acquises à SOLEIL)

Dans un second temps, j'ai fait le même type de simulations pour deux bandes chaudes, la 5-1 et la 8-1. Les bandes chaudes nous intéressent tout particulièrement pour l'étude en température car ce sont elles qui vont varier avec la température. En effet, l'intensité des raies dépend de la population des niveaux. Lorsque la température augmente, l'énergie du système augmente également et les électrons vont venir peupler les niveaux vibrationnels plus élevés. Le rapport des populations entre deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 va alors changer. Il est décrit par la loi de Boltzmann :

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right) \quad (2.35)$$

Avec N_1 et N_2 les populations des niveaux d'énergie E_1 et E_2 , et k_B la constante de Boltzmann.

Les bandes chaudes deviennent observables à haute température lorsque le niveau vibrationnel $v''=1$ devient suffisamment peuplé. Pour le CO à la température ambiante, la population du niveau $v''=0$ est de 99,995 %. Le premier niveau de vibration pour CO étant au-delà de 2000 cm^{-1} , la population du niveau $v''=0$ devient de l'ordre de 96 % à 900 K, donc la température n'a quasiment aucun effet sur l'intensité des bandes froides.

Il est donc indispensable de ne pas les saturer. Or, une même valeur de densité de colonne peut correspondre à plusieurs couples de pression/température. Et comme l'intensité des bandes chaudes dépend beaucoup de la température (donc la surface de bande également), il est possible d'avoir plusieurs valeurs de surface de bande pour une même densité de colonne. Par exemple, sur la figure 2.26 en haut à gauche, on peut voir les taux de saturation que j'ai calculés pour deux bandes chaudes, la 5-1 et la 8-1. Les points de mesures forment des bouts de courbes qui correspondent à une pression fixe pour laquelle j'ai fait varier la température. Lorsque la pression change, on observe un saut sur les valeurs des taux de saturation, qui peuvent avoir plusieurs valeurs pour une même densité de colonne. Lorsque l'on regarde les points pour une même température (points reliés par des lignes), on observe une augmentation importante de la saturation pour les températures les plus élevées (ligne du dessus). En revanche, à basse température, la saturation est très faible car l'intensité des bandes est également faible. Par conséquent, je n'ai pas réussi à obtenir de résultats exploitables en calculant le taux de saturation de ces bandes chaudes.

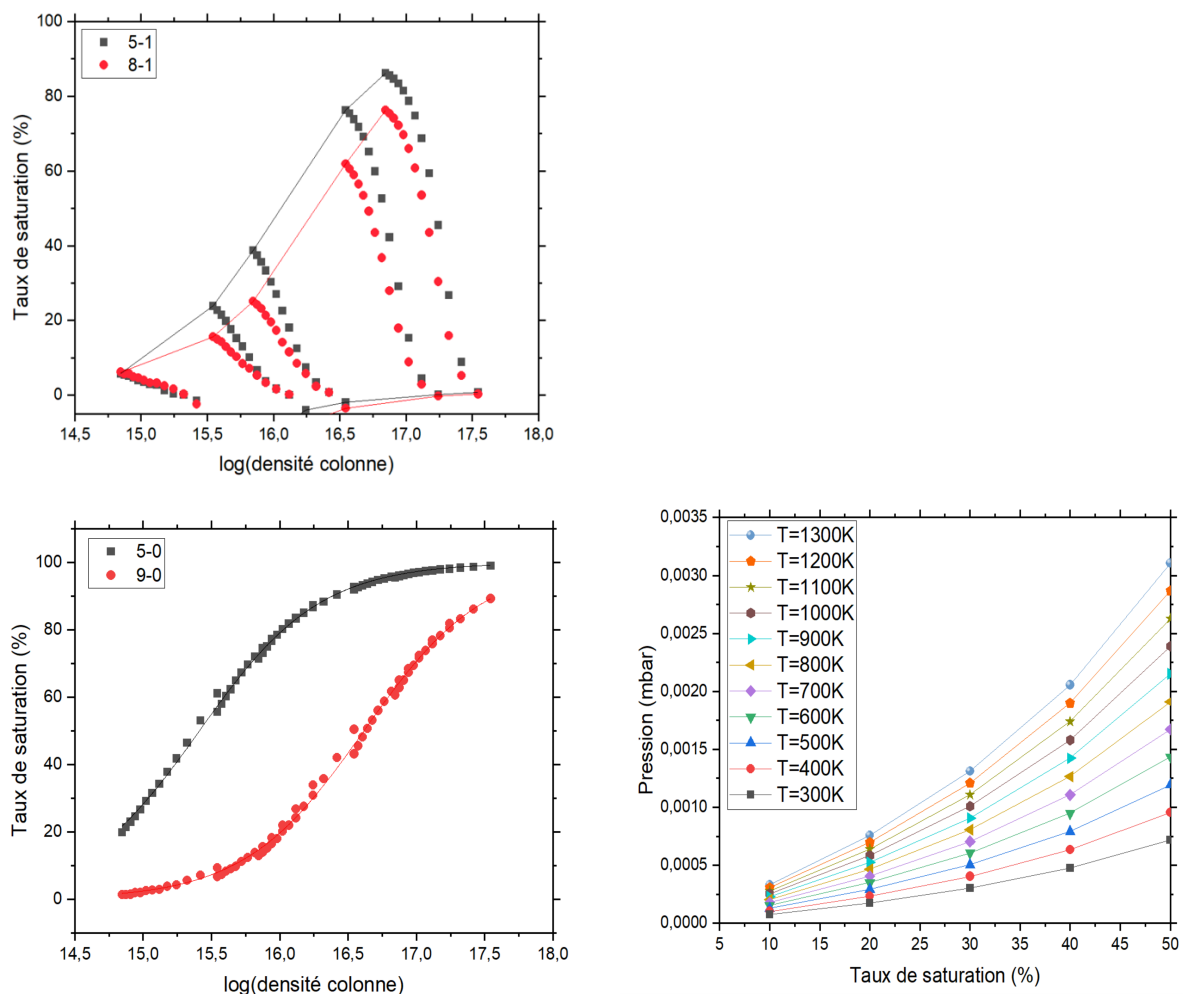


Figure 2.26 : Courbes de saturation en fonction du logarithme de la densité de colonne pour les bandes 5-1 (noir) et 8-1 (rouge) en haut à gauche, et pour les bandes 5-0 et 9-0 en bas à gauche. À droite, pression (mbar) en fonction du taux de saturation pour la bande 5-0.

La partie gauche de la figure 2.26 représente le taux de saturation en fonction de la densité de colonne pour ces deux bandes froides. La courbe noire représente le taux de saturation de la bande 5-0 et la courbe rouge, celui de la bande 9-0. Sur le tableau 2.3, on peut voir que la surface de bande (ou intensité de bande intégrée) de la bande 5-0 est de $1,24 \times 10^{-14}$ cm et celle de la bande 9-0 de $8,33 \times 10^{-16}$ cm. La surface de bande est donc quinze fois plus grande pour la 5-0. Je me suis donc servi de la bande 5-0 comme limite supérieure pour définir le taux de saturation et la 9-0 comme limite inférieure. On peut le voir aussi sur le calcul des taux de saturation, figure 2.26 de gauche. Le taux de la bande 5-0 (en noir) augmente plus rapidement avec la densité de colonne et atteint une saturation d'environ 70 % dès 10^{16} cm⁻² alors que pour cette même densité de colonne, le taux de saturation de la 9-0 est inférieur à 20 %. Les bandes 3-0 et 4-0 étant beaucoup trop saturées, je ne les ai pas considérées ici.

Pour limiter l'effet de saturation des futurs spectres expérimentaux, j'ai fixé un seuil de saturation inférieur à 20 %. Sur la figure 2.26 de gauche, la courbe de la bande 5-0 atteint ce seuil dès la première valeur de densité colonne à 10^{15} cm⁻². Par la suite, j'ai donc choisi d'établir les conditions de pression et température en me basant sur le taux de saturation de cette bande. Pour définir les conditions expérimentales, j'ai représenté sur la partie droite de la figure 2.25 la pression en fonction du taux de saturation de la bande 5-0 pour une gamme de température allant de 300 à 1300 K. On remarque que plus la température augmente, plus il est possible d'injecter du gaz à une pression élevée. Ceci est d'abord dû à l'effet de la densité du gaz. À pression constante, lorsque la température augmente, la densité diminue et donc la saturation diminue également. Ensuite, lorsque la température augmente, les niveaux rotationnels d'énergie plus élevée vont être plus peuplés, ce qui a pour conséquence d'étaler les bandes et donc réduire l'effet de saturation. Pour se limiter à un seuil de saturation de 20 %, il faudrait injecter du gaz à quelques 10^{-4} mbar, ce qui est trop faible pour pouvoir être mesuré avec nos jauges de pression (en dessous de 10^{-4} mbar, l'erreur sur les mesures devient supérieure à 10 %). D'un point de vue expérimental, il est donc plus aisé d'introduire un gaz neutre qui va permettre de diluer le gaz que l'on souhaite étudier afin de pouvoir introduire des pressions de gaz total plus élevées et aussi de réduire l'effet de saturation par élargissement collisionnel. Le gaz neutre que nous avons choisi pour diluer le CO est l'azote (N₂).

Bande	Longueur d'onde (nm)	Intensité de bande intégrée (cm/molecule)
3-0	144,74	$2,95 \times 10^{-14}$
4-0	141,91	$2,04 \times 10^{-14}$
5-0	139,27	$1,24 \times 10^{-14}$
6-0	136,77	$6,84 \times 10^{-15}$
7-0	134,42	$3,56 \times 10^{-15}$
8-0	132,21	$1,75 \times 10^{-15}$
9-0	130,14	$8,33 \times 10^{-16}$
10-0	128,18	$3,86 \times 10^{-16}$

Tableau 2.3 : Intensités de bande intégrée des principales bandes froides de CO, en (cm/molecule)

2.3.3 Application aux données CO

Nous avons commandé une bouteille de mélange de gaz de N₂/CO avec une teneur en CO de 1000 ppm. Le N₂ est un gaz inerte qui ne réagit pas et qui n'absorbe pas dans la région spectrale que nous étudions. Ceci permet d'injecter davantage de gaz sans saturer les bandes. Au lieu de

devoir injecter 10^{-4} mbar, il est dorénavant possible d'injecter jusqu'à 0,1 mbar de mélange. L'ajout de N_2 permet aussi d'élargir les raies spectrales du CO par effet de collision. Par exemple, pour 500 mbar de N_2 , l'élargissement sera de l'ordre de $0,05 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est comparable à l'élargissement Doppler ($0,07 \text{ cm}^{-1}$).

Les premières mesures ont été réalisées en injectant 5 à 10 mbar de mélange N_2/CO , ce qui équivaut à quelques 10^{-3} mbar de CO. La saturation des bandes est ainsi évitée, ce qui est indispensable pour pouvoir faire la détermination de la température. Ces mesures sont représentées sur la figure 2.27 où plusieurs bandes ont été identifiées (de 0-0 à 6-0). Cependant, on peut constater, sur cette figure, que l'absorbance mesurée est assez faible pour les bandes les moins intenses (de l'ordre de 0,2 pour la bande 6-0) et que le bruit est également important entre 130 et 140 nm. Pour les bandes aux longueurs d'ondes plus faibles (au-delà de la bande 6-0), il devient très difficile de les identifier. La qualité de ces spectres n'est donc pas suffisante pour pouvoir les analyser.

J'ai ensuite effectué plusieurs autres essais, notamment en ouvrant davantage les fentes, mais le rapport signal sur bruit n'était toujours pas suffisamment bon.

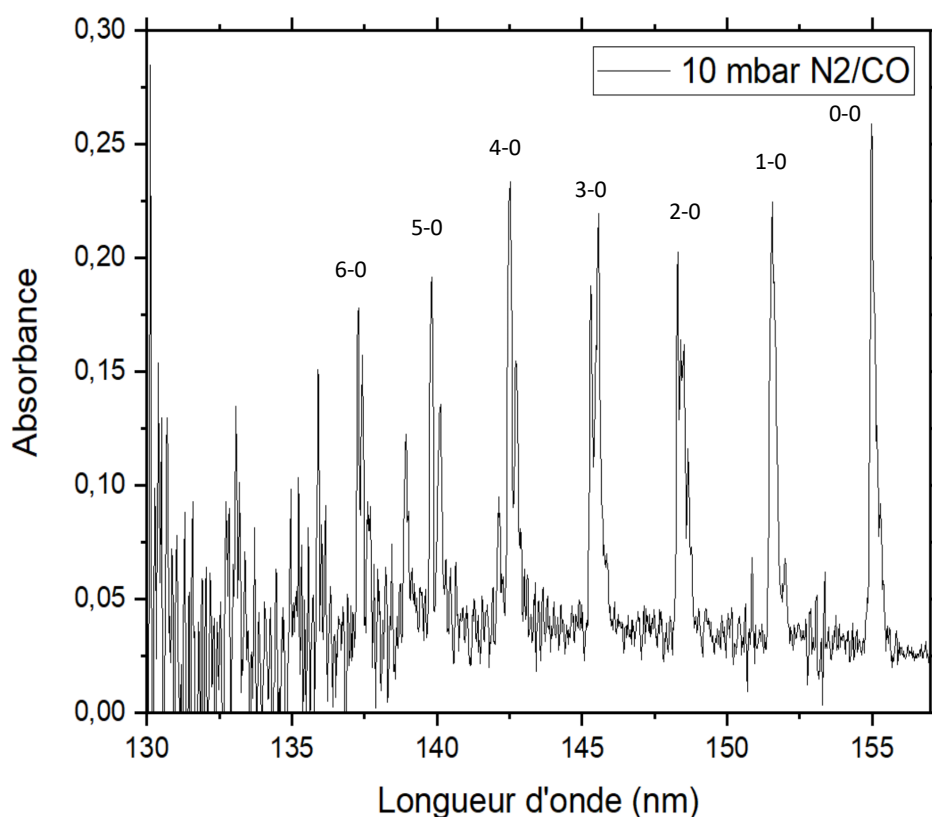


Figure 2.27 : Spectre en absorbance de 10 mbar de mélange N_2/CO à température ambiante

Pour augmenter l'intensité du signal, l'autre solution a été d'injecter plus de gaz mais au risque de saturer complètement les bandes. J'ai donc pensé à ajouter plus de pression d'un gaz neutre, N_2 , à notre mélange afin d'augmenter l'effet de l'élargissement collisionnel et donc de diminuer la saturation.

J'ai fait plusieurs tests en injectant 0,5, 5 et 10 mbar de mélange N_2/CO et en ajoutant à chaque fois 500 mbar de N_2 provenant d'une bouteille dont la pureté est de 99,995 %.

Sur la figure 2.28, on peut voir le spectre en absorbance obtenu pour 0,5 mbar de mélange. On arrive à distinguer sept bandes dont l'absorbance est environ six fois plus élevée, et attribuée dans un premier temps au CO. Néanmoins, en comparant les intensités relatives des bandes avec celles des données obtenues sur synchrotron SOLEIL (qui servent de référence, voir figure 2.25, paragraphe 2.3.2), je n'ai pas trouvé de correspondance. Prenons par exemple la bande juste avant 140 nm, le rapport d'intensité est de 0,3, alors que pour la bande suivante, le rapport est de 0,2. Je me suis alors intéressée plus en détail à la position de chacune des bandes. Pour les données mesurées à SOLEIL, l'écart moyen entre deux bandes est de 2,2 nm, alors que pour les données mesurées au LISA, l'écart moyen est de 2,8 nm. Notre première hypothèse est qu'il pourrait s'agir non pas de bandes de CO mais de bandes provenant d'une impureté dans la bouteille. En cherchant dans la littérature, je n'ai trouvé aucun composé qui absorberait dans ce domaine et dont le spectre serait similaire. La deuxième hypothèse que nous avons formulée est qu'il puisse s'agir d'un spectre de N₂, bien que celui-ci ne devrait pas absorber dans cette région spectrale. Cependant, (Lofthus et Krupenie 1977) ont déterminé qu'il serait possible d'observer des transitions électroniques a priori interdites de N₂ dans cette région spectrale. D'après leurs travaux, il serait possible d'observer la transition $a^1\Pi_g-X^1\Sigma_g^+$ correspondant au système Lyman-Birge-Hopfield, s'étendant de 100 à 260 nm. Il s'agit d'une transition dipolaire magnétique de N₂ qui serait visible en absorption quand la densité de colonne dépasse 0,025 m.atm, ce qui correspond à $6,7 \times 10^{17}$ cm⁻². Le parcours optique faisant 1,65 m, il nous faudrait donc environ 15 mbar de N₂ pour pouvoir l'observer. Donc il semblerait cohérent que ces bandes soient très intenses avec 500 mbar de pression. De plus, en comparant la valeur des têtes de bandes figurant dans la Table 7 de leur étude, et reportées dans le tableau 2.4, avec les bandes que l'on observe, on retrouve bien le même système où l'on peut identifier les bandes froides allant de la 0-0 à la 6-0.

Bande	Longueur d'onde (nm)	Référence (Lofthus et Krupenie 1977)
0-0	144,677	145,0125
1-0	141,3977	141,5923
2-0	138,1582	138,3823
3-0	135,2387	135,3664
4-0	132,5192	132,5272
5-0	139,6797	129,8506
6-0	127,2	127,3249

Tableau 2.4 : Positions des bandes observées sur le spectre de N₂ comparées aux valeurs de l'article de Lofthus et Krupenie (1977)

Enfin, pour valider cette hypothèse, nous avons pris de nouvelles mesures en injectant uniquement 500 mbar de N₂. Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.29, on observe bien les mêmes bandes que sur la figure 2.27. Ma conclusion est qu'il s'agit bien de bandes de N₂ et que donc, nous ne pouvons pas utiliser ce gaz pour faire de l'élargissement collisionnel. Un autre gaz inerte tel que l'argon pourrait servir en remplacement dans le cadre de futures études.

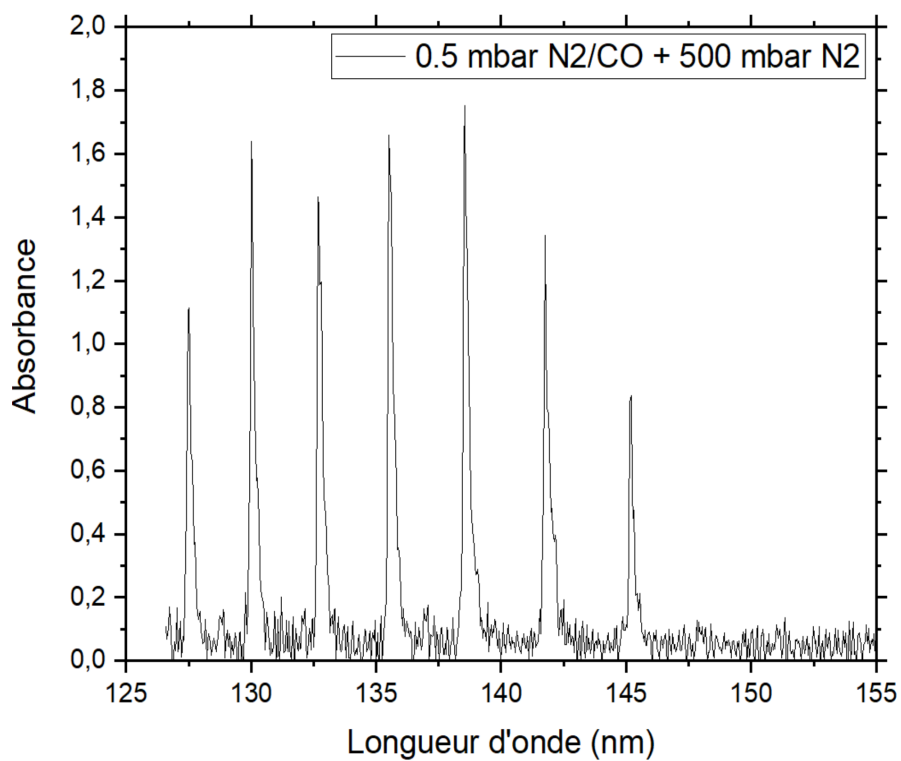


Figure 2.28 : Spectre en absorbance de 0,5 mbar de N₂/CO plus 500 mbar de N₂ à température ambiante

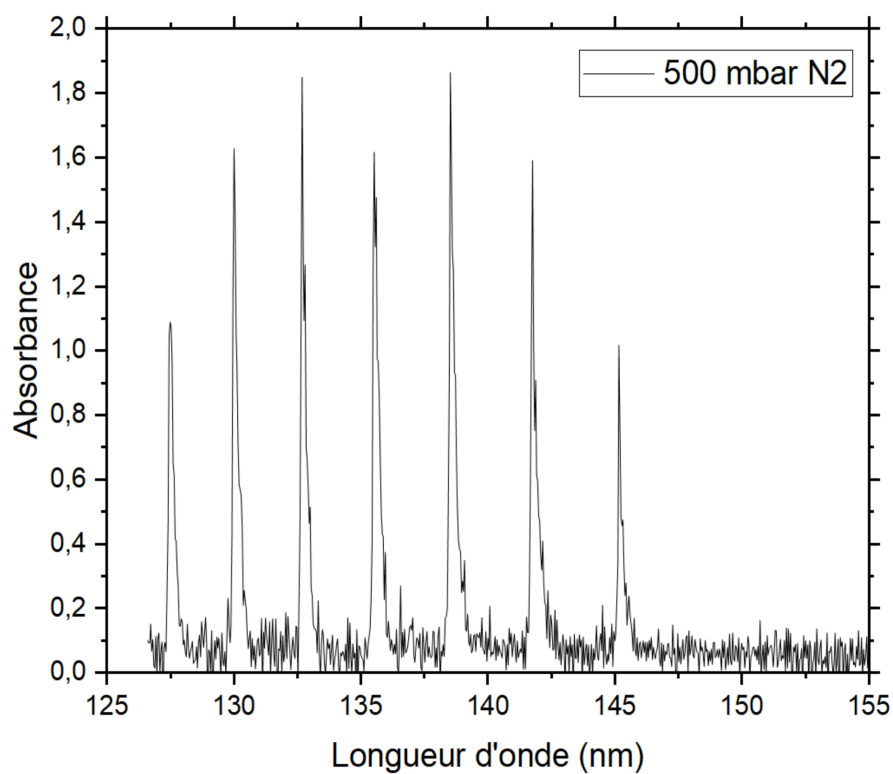


Figure 2.29 : Spectre en absorbance de 500 mbar N₂ à température ambiante

Pour toutes les mesures effectuées au LISA et présentées dans le chapitre suivant, j'ai décidé de travailler uniquement avec une bouteille de CO pur à 99,997 %. L'objectif premier de ces mesures étant de remonter à la température du gaz en étudiant les raies spectrales de CO, je suis concentrée sur les bandes chaudes 5-1 et 6-1. Trois pressions différentes de gaz ont été injectées : 0,1, 0,5 et 1 mbar. Ces pressions sont trop élevées pour ne pas saturer les bandes froides, comme nous l'avons vu précédemment, mais nécessaires pour faire apparaître les bandes chaudes moins intenses tout en limitant la saturation.

Au début de notre campagne de mesure, nous avons rencontré des problèmes de calibration du monochromateur. Nous avons effectivement observé un décalage en longueur d'onde sur nos spectres, qui s'accroissait de jour en jour. Nous ne sommes malheureusement pas parvenus à résoudre ce problème. J'ai donc décidé de réaliser mes mesures sur une gamme restreinte de cinq nanomètres entre 140,5 et 145,5 nm pour se concentrer uniquement sur deux bandes chaudes.

En procédant ainsi, les décalages sont minimes pour les spectres pris lors d'une même journée (généralement équivalent à un pas de mesure, soit 0,01 nm). Tous les spectres ont ensuite été recalibrés en se basant sur les spectres mesurés à SOLEIL.

La gamme spectrale étudiée se situe entre 140,5 et 145,5 nm, où se situent deux bandes chaudes (5-1 et 6-1), ainsi que deux bandes froides (3-0 et la 4-0). Les mesures ont été réalisées pour une gamme de températures comprise entre 300 et 800 K, par pas de 50 K. À chaque température, cinq spectres ont été mesurés par pression, soit un total de 15 spectres. Pour chaque pression, une moyenne sur les cinq spectres a été calculée afin d'avoir une meilleure qualité de spectre et un bruit plus faible. Pour l'analyse des spectres, seules les données à 0,5 et 1 mbar sont présentées dans le chapitre 3, car les spectres à 0,1 mbar ne sont pas suffisamment intenses.

2.3.4 Spectre sur 5 ordres de grandeur, cas de C₂H₂

Le gaz utilisé pour les mesures de l'acétylène (C₂H₂) possède une pureté de 99,6 % et est stabilisé par de l'acétone. Dans un premier temps, j'ai choisi de faire des spectres préliminaires de l'acétylène entre 115 et 230 nm. Les spectres ont été pris tous les 100 K, pour des températures comprises entre la température ambiante (296 K) et 873 K. Ces premières mesures m'ont permis de mieux définir les paramètres expérimentaux.

La gamme spectrale étant très étendue, les spectres comprennent plusieurs ordres de grandeur de différence en intensité entre les courtes et les plus grandes longueurs d'onde. Aux courtes longueurs d'onde, les bandes sont très intenses et saturent très vite avec la pression, d'où la nécessité d'injecter de faibles pressions. Inversement, pour les grandes longueurs d'onde, les intensités sont très faibles donc il est nécessaire d'injecter de fortes pressions pour faire apparaître les bandes et avoir un bon rapport signal sur bruit.

Pour ces raisons, j'ai choisi de scinder nos mesures en dix domaines pour lesquels j'ai injecté différentes pressions de gaz. Ces domaines sont précisés dans le tableau 2.5. Les domaines possèdent des recouvrements entre eux de plusieurs nanomètres pour pouvoir combiner tous les spectres afin de reconstituer le spectre total sur tout le domaine de longueur d'onde. Au total, entre trois et neuf spectres ont été acquis à différentes pressions pour chaque domaine afin d'avoir d'une part des spectres avec des bandes non saturées, et d'autre part des spectres avec un bon rapport signal sur bruit dans les creux entre les bandes. Ensuite, le programme que j'ai développé pour traiter les spectres fait une moyenne de tous les spectres d'un même domaine. Enfin, les spectres moyennés sont mis bout à bout afin de reconstituer le spectre complet. Pour les zones de recouvrement, nous avons choisi de garder le spectre le mieux défini des deux.

Domaine spectral (nm)	Pressions utilisées (mbar)	Nombre de spectres
115 - 138	$10^{-3} - 5 \times 10^{-2}$	8
135 - 152	$10^{-3} - 5 \times 10^{-2}$	8
147 - 160	$10^{-3} - 3 \times 10^{-2}$	9
155 - 167	0.3 – 0.5	3
164 - 177	0.2 – 0.4	3
174 - 186	0.3 – 0.5	3
180 - 200	0.5 – 3	4
196 - 210	2 – 5	4
207 - 220	5 – 13	4
216 - 230	20 – 80	4

Tableau 2.5 : Pressions injectées en fonction du domaine étudié pour les mesures de l'acétylène réalisées au LISA

Traitement des données

Pour le traitement et la sélection des spectres dans chaque domaine, j'ai codé un programme en python qui permet de filtrer les points des spectres trop saturés ou trop bruités selon deux critères, et qui retourne un spectre moyenné sur tous les points retenus.

Le programme va d'abord lire les fichiers bruts du signal du dark, du signal de la lampe et ceux des spectres aux différentes pressions. Il va ensuite calculer les transmittances pour chaque pression qui est définie par le rapport I/I_0 , ainsi que les profondeurs optiques égales à $-\ln(I/I_0)$. Le premier critère de sélection est celui qui filtre les points supérieurs à une certaine limite de bruit. Cette limite de bruit est fixée à partir d'une région spectrale définie par l'utilisateur dans laquelle il n'y a pas de bandes d'absorption. Ensuite le code calcule la déviation standard des points dans cette région pour chaque spectre, qui peut être multipliée par un facteur choisi par l'utilisateur. Une figure représentant les transmittances apparaît avec une ligne horizontale pour le seuil de bruit ainsi défini, tel qu'illustré sur la figure 2.30 pour le domaine 115-138 nm à 0,0204 mbar (attention ici le spectre n'est pas calibré en longueur d'onde). Cette figure permet à l'utilisateur de vérifier si la limite filtre bien les points trop bruités, et de modifier le facteur multiplicatif au besoin.

Le second critère de sélection s'effectue à partir des spectres déjà filtrés. Il concerne cette fois-ci les points des bandes trop saturées. Pour définir à partir de quelle absorbance une bande est saturée, on se base sur la linéarité de l'absorbance au niveau des pics. Pour une bande non saturée, l'absorbance est linéaire en fonction de la pression. La linéarité des points est donc vérifiée à l'aide d'une régression linéaire effectuée à chaque longueur d'onde, entre les points des spectres aux différentes pressions. Cette régression se fait à l'intérieur d'une boucle dans laquelle on introduit à chaque incrément une nouvelle pression. Le critère de sélection des points s'effectue ensuite sur les coefficients de régression¹⁴ qui sont comparés à chaque incrément. Lorsqu'un coefficient de régression diffère de plus d'un certain pourcentage (défini par l'utilisateur, généralement 10 %) de la valeur précédente, alors le point est considéré comme non linéaire et est donc filtré.

À la fin, le code calcule les sections efficaces d'absorption selon la loi de Beer-Lambert pour chaque spectre ainsi filtré, puis fait une moyenne sur les points restants afin d'obtenir un spectre unique pour chaque domaine.

¹⁴ Coefficient directeur de la droite de régression.

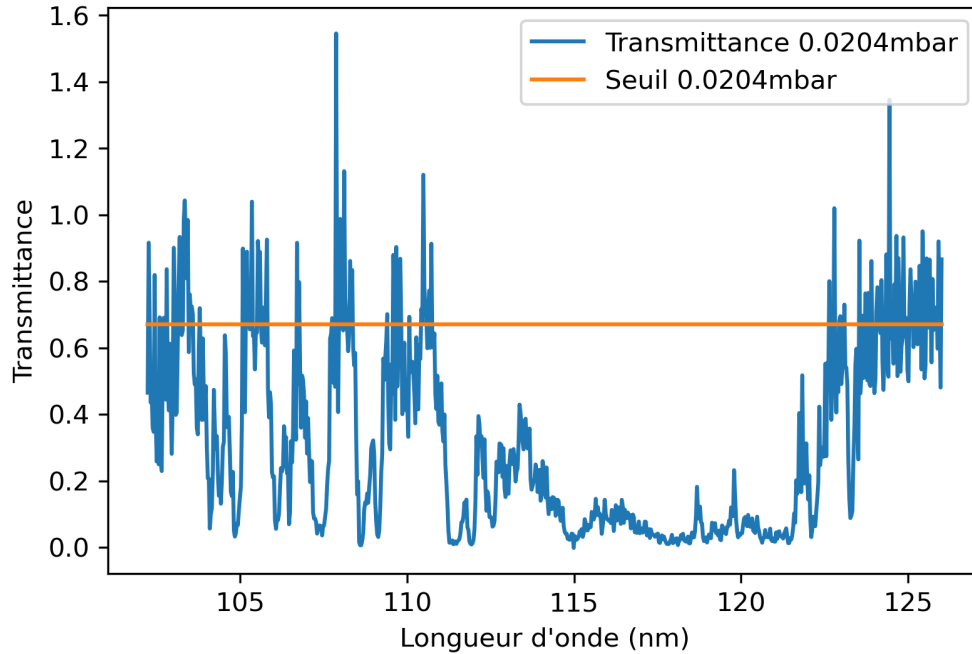


Figure 2.30 : Spectre en transmittance de C_2H_2 mesuré à 0,0204 mbar pour le premier domaine spectral (115-138 nm) et seuil défini pour filtrer les points constituant le bruit. Attention ce spectre n'est pas calibré en longueur d'onde.

2.3.5 Impureté dans l'échantillon

Comme je l'ai mentionné dans le paragraphe précédent, le gaz que nous utilisons pour nos mesures de C_2H_2 est stabilisé par de l'acétone, ce qui peut représenter une source de contamination dans nos spectres (Bénilan et al. 1995). Pour nos mesures, nous voulons éviter d'avoir des bandes dues à l'absorption de l'acétone.

Dans la région entre 185 et 200 nm apparaît justement deux bandes de l'acétone, une entre 191 et 192 nm et l'autre vers 195 nm. Pour faire disparaître ces bandes, j'ai capturé l'acétone dans un piège à froid à $-90^\circ C$ fait à partir d'un mélange d'azote liquide et d'acétone.

Le principe a consisté à verser de l'azote liquide à $-196^\circ C$ dans un dewar, puis ajouter peu à peu l'acétone tout en mélangeant jusqu'à atteindre une température d'environ $-90^\circ C$. La température de fusion de l'acétone étant de $-95^\circ C$, on obtient un liquide un peu pâteux de couleur blanchâtre (appelé slush). Ensuite, le gaz contenant l'acétylène et l'acétone est introduit dans un tube en spirale qui est plongé dans le dewar à $-90^\circ C$. L'acétone sous forme gazeuse va ainsi se trouver piégée dans le serpentín et ne sera pas injectée dans la cellule.

Un schéma de ce montage est illustré sur la figure 2.31 de gauche. Sur la partie droite de cette figure sont représentés deux spectres de l'acétylène. Le spectre en noir a été enregistré sans faire de piégeage, et le spectre en rouge avec piégeage. On retrouve bien une différence entre les deux spectres au niveau des deux bandes de l'acétone vers 191 et 195 nm.

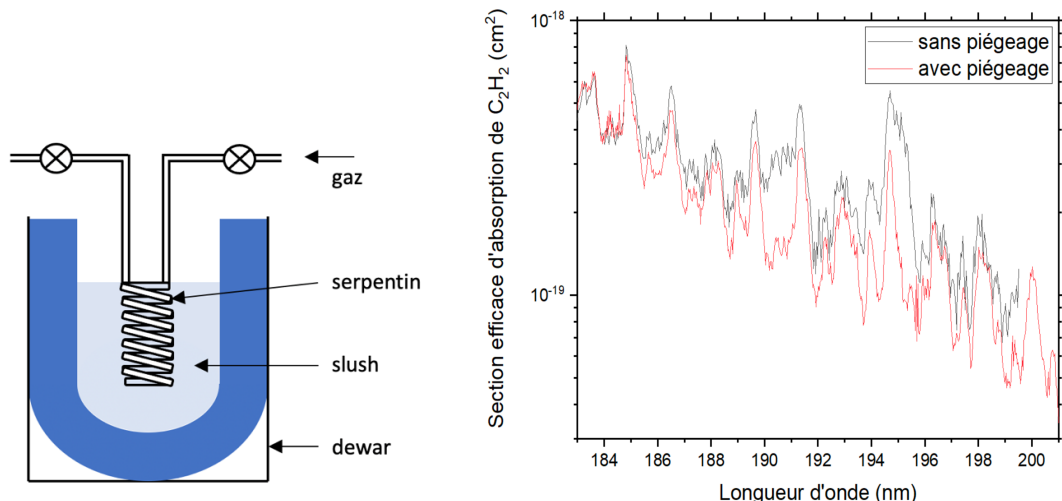


Figure 2.31 : À gauche, schéma du piégeage de l'acétone. À droite, spectres de C₂H₂ à température ambiante avec piégeage de l'acétone en rouge et sans piégeage en noir.

2.4 Campagnes de mesures sur synchrotron

En amont des mesures réalisées au LISA, deux campagnes de mesures ont été effectuées par l'équipe de recherche du LISA au synchrotron SOLEIL en 2015 et 2016. Lors de ces campagnes, plusieurs molécules d'intérêt atmosphérique ont été étudiées. Je m'intéresse ici uniquement au monoxyde de carbone (CO), dont j'ai entièrement traité les données, et à l'acétylène (C₂H₂), dont les données avaient déjà été traitées avant ma thèse. Ces mesures ont été réalisées à très haute résolution sur la ligne de lumière DESIRS (proposals 20141255, PI : O.Venot ; proposal 20150691, PI : O.Venot) avec un spectromètre à transformée de Fourier dont la calibration en longueur d'onde est extrêmement précise. Ceci nous a permis d'avoir des spectres de référence qui nous ont servi pour calibrer la position des bandes spectrales sur les spectres obtenus au LISA. La très haute résolution est également très utile pour pouvoir séparer les raies spectrales rotationnelles à l'intérieur des bandes de ro-vibration. On sait alors que chaque raie est liée à une transition ro-vibronique et donc son intensité est proportionnelle à la température.

2.4.1 Fonctionnement d'un synchrotron

Un synchrotron est un système d'accélérateurs de particules servant à produire un rayonnement électromagnétique continu appelé rayonnement synchrotron. Ce rayonnement, aussi appelé rayonnement de courbure, est émis par des particules chargées qui se déplacent avec une vitesse proche de celle de la lumière, et dont la trajectoire est déviée par un champ magnétique. Le faisceau émis est de grande intensité et de forte brillance. Son spectre s'étend sur une gamme de longueur d'onde allant de l'infrarouge (IR) jusqu'aux rayons X. Son utilisation principale est l'étude de la matière sous toutes ses formes pour des applications en recherche fondamentale ou en recherche appliquée. En France, il existe deux anneaux de stockage de type synchrotron : l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble et SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE) proche de Paris.

SOLEIL

Le synchrotron SOLEIL se situe sur le Plateau de Saclay à Saint Aubin (Essonne), non loin de Paris. Il possède un anneau de stockage de 354 mètres de circonférence (soit 113 mètres de diamètre) dont le faisceau atteint les 2.75 GeV. Ce faisceau d'électrons est d'abord émis par un canon à électrons puis accéléré dans un accélérateur linéaire de 16 m de long : le LINAC. Ensuite, il est dirigé vers un deuxième accélérateur circulaire appelé Booster qui porte son énergie à 2.75 GeV. Les électrons sont alors injectés dans l'anneau de stockage où ils tournent pendant plusieurs heures, et leur trajectoire est déviée à l'aide d'aimants de courbure et d'onduleurs. Sous cet effet, les électrons vont osciller et perdre de l'énergie sous forme de lumière : le rayonnement synchrotron. Enfin ce rayonnement est dirigé par des systèmes optiques vers les stations expérimentales au niveau des lignes de lumière. Les lignes de lumière sont constituées de cabines d'expérience permettant aux chercheurs du monde entier de venir faire des mesures (voir figure 2.32).

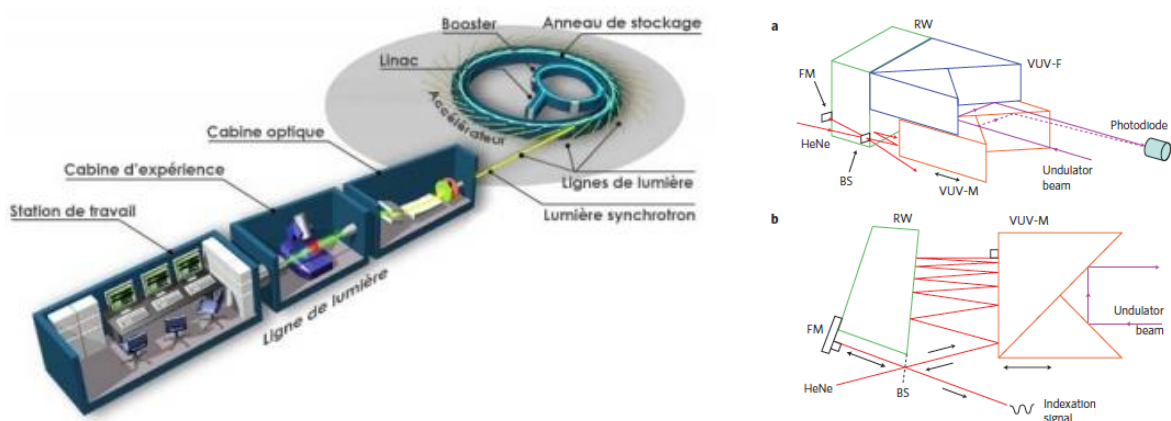


Figure 2.32 : Schéma d'une ligne de lumière sur synchrotron à gauche. Schéma du fonctionnement du spectromètre à transformée de Fourier de la ligne DESIRS à droite.

Toutes les mesures réalisées à SOLEIL ont été faites sur la ligne de lumière DESIRS (Dichroïsme Et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron), avec le spectromètre à transformée de Fourier VUV (de Oliveira et al. 2011). DESIRS est une ligne de lumière dans le domaine VUV (entre 30 et 250 nm) basée sur un onduleur (Nahon et al. 2012). Le faisceau est focalisé à l'aide de miroirs vers l'entrée du spectromètre à TF. La résolution spectrale est constante sur tout le domaine à la valeur de 0,00015 nm. Cette valeur est environ deux cent fois plus petite que la résolution spectrale obtenue au LISA avec la nouvelle plateforme spectroscopique.

2.4.2 Mesures de CO

Les mesures du monoxyde de carbone ont été effectuées lors d'une campagne en juin 2015 avec un dispositif expérimental similaire à celui décrit en début de chapitre (voir paragraphe 2.1). La première différence vient de la cellule utilisée, qui était en kanthal et qui était plus courte. La longueur du parcours optique était de 146 cm. La seconde différence est la source lumineuse qui provient ici du rayonnement synchrotron.

La résolution spectrale est de $0,25 \text{ cm}^{-1}$, soit $0,0005 \text{ nm}$ à 140 nm , ce qui équivaut à un pouvoir de résolution d'environ 300 000. La largeur Doppler des raies étant de $0,07 \text{ cm}^{-1}$ à 300 K pour le CO, la résolution spectrale n'est pas suffisante pour résoudre les raies. Cependant, pour des températures plus élevées, on arrive à une largeur du même ordre de grandeur que la résolution spectrale. L'effet de saturation va donc être plus important sur les bandes les plus intenses aux

plus basses températures. La gamme spectrale étudiée se situe entre 68 000 et 80 000 cm^{-1} , soit entre 125 et 147 nm. Les spectres ont été pris à quatre températures différentes entre 300 et 773 K, et deux pressions ont été injectées à chaque température, une pression faible pour ne pas saturer les bandes froides et une plus élevée pour faire sortir les bandes chaudes (voir tableau 2.6). Des spectres à vide ont été pris régulièrement, avant et après injection du gaz.

Température (K)	Pression (mbar)
300	0,008 – 1
573	0,008 – 1,008
673	0,009 – 0,9
773	0,015 – 1,1

Tableau 2.6 : Gammes de pression et température utilisée pour mesurer les spectres de CO au synchrotron SOLEIL

Le profil thermique a également été recalculé à partir des équations (1) et (2) de Venot et al. (2013) et ajusté avec des coefficients correctifs pour le convertir avec le bon type de thermocouple. En effet, lors des mesures du gradient thermique sur notre nouvelle plateforme spectroscopique avec la cellule en quartz, j'ai utilisé le même thermocouple que Venot et al. (2013), qui est de type K. Or, lors de l'acquisition de leurs données, ces derniers avaient converti le signal provenant du thermocouple avec un type E. J'ai donc dû corriger ces données pour qu'elles soient bien traitées avec un thermocouple de type K. Après correction, les températures maximales des profils obtenus sont plus élevées de 20 à 40 % et correspondent mieux aux températures de consigne indiquées par le four.

Le traitement des données est assez similaire à celui employé pour les mesures réalisées au LISA. La différence provient du fait que les spectres à vide I_0 pris à basse résolution ont d'abord été interpolés pour avoir le même échantillonnage que pour les spectres I de CO. Les intensités I_0 et I ont également été normalisées car elles dépendent de la résolution. Ensuite j'ai calculé les sections efficaces d'absorption en utilisant la loi de Beer-Lambert. Par exemple, on peut voir sur la figure 2.33 un spectre à vide en rouge d'intensité I_0 , et un spectre avec 0,008 mbar de CO en noir d'intensité I . La figure 2.25 montre l'absorbance correspondante. L'analyse des données résultant de ces mesures est présentée dans le chapitre suivant.

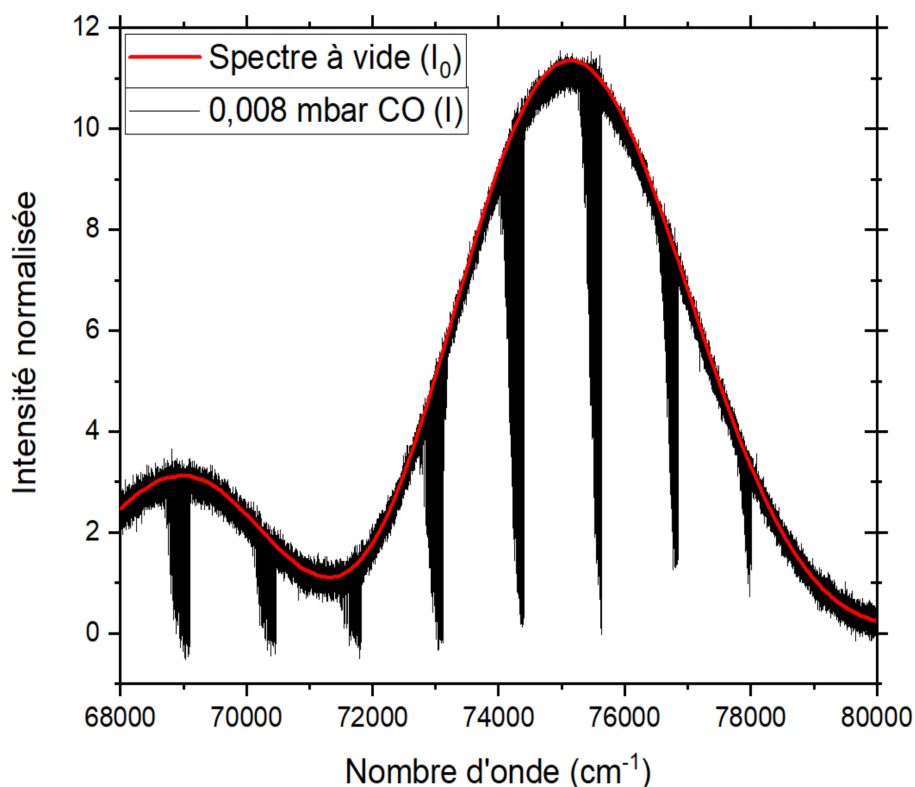


Figure 2.33 : Spectres à vide d'intensité I_0 en rouge, et avec 0,008 mbar de CO à température ambiante en noir acquis à SOLEIL

2.3.3 Mesures de C_2H_2

Les mesures de l'acétylène ont été effectuées lors d'une campagne en juin 2016 avec un dispositif expérimental similaire à celui de 2015. La résolution spectrale varie entre 2 et 8 cm^{-1} , ce qui équivaut à un pouvoir de résolution compris entre 7500 et 25 000. La gamme spectrale étudiée se situe entre $42\,500$ et $66\,000\text{ cm}^{-1}$, soit entre 151 et 235 nm. Les spectres ont été pris à trois températures différentes, 300, 573 et 773 K ; et les pressions injectées varient entre 10^{-3} et 60 mbar (voir tableau 2.7). Un piège à froid à -90°C a été utilisé pour piéger l'acétone présent dans la bouteille de gaz.

Température (K)	Pression (mbar)
300	0,0014 – 61,1
573	0,0016 – 0,8
773	0,002 – 4

Tableau 2.7 : Gammes de pression et température utilisée pour mesurer les spectres de C_2H_2 au synchrotron SOLEIL

Seul le spectre à 300 K s'étend jusqu'à 235 nm et a donc nécessité des pressions plus élevées (jusqu'à 61,1 mbar) pour avoir de l'absorption dans cette région. Les spectres aux autres températures ne vont pas au-delà de 205 nm.

Le traitement de données est similaire à celui réalisé pour le CO.

Les données résultant de ces mesures sont présentées dans le chapitre 4.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai décrit le dispositif expérimental que j'ai développé au LISA pour pouvoir faire des mesures de sections efficaces d'absorption à hautes températures. L'intérêt de ce dispositif est de ne plus être dépendant du temps de faisceau limité sur synchrotron. Cette nouvelle plateforme de spectroscopie VUV se compose d'une lampe à deutérium comme source de lumière VUV, d'un monochromateur pour disperser le faisceau de la lampe, d'une cellule en quartz placée à l'intérieur d'un four, et d'un photomultiplicateur pour mesurer le signal transmis à travers la cellule.

En étudiant la variation de largeur de la bande à Lyman α , j'ai pu déterminer la dispersion réciproque de façon expérimentale. La valeur trouvée est de $0,822 \pm 0,014$ nm/mm, ce qui correspond à la valeur théorique de 0,821 nm/mm. J'ai également fait une étude de vide statique à température ambiante, qui montre une augmentation de pression d'environ 2×10^{-4} mbar sur le temps d'acquisition de nos données, ce qui est totalement négligeable.

Dans la configuration du dispositif expérimental, les extrémités de la cellule ne sont pas chauffées, ce qui induit un gradient de température au sein de la cellule. Nous avons mesuré ce gradient à l'aide d'un thermocouple, puis nous en avons déterminé l'équation du profil en fonction de la température de consigne, de la température aux extrémités et de la pente du gradient définie par le paramètre Δx .

Le dernier test que nous avons effectué concerne la mesure du niveau du dark (niveau de bruit lampe éteinte). Le premier photomultiplicateur que nous avons utilisé était sensible à la lumière visible et couplé à un scintillateur pour convertir le signal dans l'UV. Les mesures du dark réalisées avec ce photomultiplicateur étaient très élevées car il captait une partie du rayonnement de l'éclairage de la salle. Nous avons ensuite changé pour un photomultiplicateur *solar blind*, sensible dans l'UV. Les nouvelles mesures étaient bien meilleures mais nous avons observé une augmentation du dark lorsque l'on chauffait la cellule. Celle-ci émet un rayonnement de corps noir dont le maximum d'émission se décale vers l'UV lorsque la température augmente. Par conséquent, nos mesures sont limitées au-delà de 873 K où le niveau de dark augmente de plus de deux ordres de grandeur.

J'ai également introduit les notions de spectroscopie permettant de comprendre les structures vibrationnelle et rotationnelle d'un spectre. Les spectres d'absorption que nous mesurons sont composés de bandes qui se divisent en deux catégories : les bandes froides et les bandes chaudes. Ces notions seront notamment utiles pour l'étude théorique que j'ai effectué sur CO et que je présente dans le chapitre 3. Nous avons vu que dans les conditions expérimentales de pressions et températures utilisées pour acquérir nos données, la largeur des raies qui constituent les bandes est définie par un profil Doppler.

Pour déterminer ces conditions expérimentales, j'ai, au préalable, réalisé une étude sur l'effet de saturation qui peut modifier l'intensité des raies spectrales si la densité colonne est trop élevée. J'ai conclu qu'il faudrait utiliser des pressions de l'ordre de 10^{-4} mbar, ce qui est trop faible pour pouvoir être mesuré avec les jauges de pression dont nous disposons. Nous avons alors essayé de prendre des mesures en introduisant un mélange N_2/CO à 1000 ppm. Les premières mesures effectuées avec des pressions de 10 mbar de mélange, afin d'avoir 10^{-2} mbar de CO, ont montré des absorbances soit trop faibles par rapport au bruit pour les plus courtes longueurs d'onde, soit saturées pour les plus grandes longueurs d'onde. J'ai donc tenté d'ajouter 500 millibars de N_2 afin d'élargir les raies par collisions et tenter de désaturer les bandes. Cependant, les premiers résultats ont montré une absorption autre que celle provenant du CO, que nous avons attribuée à N_2 . Finalement, nous nous sommes limités à des mesures avec du CO pur, en saturant les bandes froides, mais pas les bandes chaudes.

Pour l'acétylène, les gammes de pressions étant plus larges, j'ai écrit un programme en python afin de traiter automatiquement le grand nombre de données acquises. Ce dernier permet de

filtrer les points de données aberrants à partir de deux seuils : l'un sur le niveau de bruit, et l'autre sur le niveau de saturation. Nous avons également mis en place un piège à froid (-90°C) pour capturer l'acétone utilisée dans la bouteille en tant que stabilisateur.

Chapitre 3

Étude de la transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ ($v' = 3 - 10$, $v'' = 0, 1$) de CO et détermination de la température

- 3.1 La molécule CO
 - 3.1.1 Transition électronique $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$
 - 3.1.2 Utilisation comme sonde de température
- 3.2 Sections efficaces de CO obtenues à SOLEIL
- 3.3 Développement d'un modèle théorique
 - 3.3.1 Détermination de la position des raies
 - 3.3.2 Perturbations de l'état $A^1\Pi$
 - 3.3.3 Détermination de l'intensité des raies
 - 3.3.4 Obtention d'une nouvelle liste de raies de CO
 - 3.3.5 Programme de simulation de spectres de CO
- 3.4 Étude de la variation en température
 - 3.4.1 Première estimation de la température
 - 3.4.2 Modification du profil thermique
 - 3.4.3 Calcul des sections efficaces d'absorption
 - 3.4.4 Nouvelles mesures de sections efficaces d'absorption
 - 3.4.5 Comparaison avec les données SOLEIL
 - 3.4.6 Intégration des bandes chaudes
- 3.5 Conclusions et perspectives

Résumé

La première molécule que j'ai étudiée pendant ma thèse est le monoxyde de carbone (CO) car il s'agit de l'une des molécules les plus abondantes dans les atmosphères d'exoplanètes. Sa signature spectrale, facilement observable dans le domaine infrarouge, a déjà été détectée au sein de plusieurs exoplanètes chaudes (Brogi et al. 2012, 2013, 2014; Rodler, Kürster, et Barnes 2013; Rustamkulov et al. 2023; Sheppard et al. 2017; Snellen et al. 2010).

De plus, la spectroscopie du monoxyde de carbone a été étudiée depuis de nombreuses années, permettant une bonne connaissance de ses propriétés spectrales. Ces connaissances m'ont permis de réaliser une étude spectroscopique de la transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ de CO dans le domaine allant de 128 à 147 nm. J'ai ainsi pu obtenir une nouvelle liste de raies de CO dans le domaine VUV à partir de laquelle j'ai développé un modèle théorique permettant de simuler des spectres de CO en fonction des conditions expérimentales (pression, température, résolution, ...). En comparant ces simulations aux spectres expérimentaux mesurés lors d'une campagne de mesures sur le synchrotron SOLEIL, j'ai pu mieux contraindre les valeurs du gradient thermique au sein de notre montage expérimental.

Dans ce chapitre, je présente également les mesures que j'ai effectuées au LISA à l'aide de la plateforme spectroscopique que j'ai développée au cours de ma thèse. Ces données me conduisent à une nouvelle analyse de la température du gaz au sein de notre montage.

Sauf mention contraire, tous les programmes que j'ai utilisés dans ce chapitre ont été développés par l'équipe "Exobiologie et Astrochimie" du LISA.

3.1 La molécule CO

Le monoxyde de carbone est l'une des molécules les plus étudiées en astrophysique car elle présente des transitions permises dans tous les domaines de longueur d'onde du domaine radio au domaine VUV (voir figure 3.1), et se trouve également être l'une des plus abondantes dans l'univers. CO a déjà été observé à plusieurs reprises au sein des atmosphères d'exoplanètes, que ce soit dans le domaine infrarouge, en émission (Sheppard et al. 2017) et par imagerie directe (Konopacky et al. 2013; Lee, Heng, et Irwin 2013), ou le domaine visible, par la méthode des vitesses radiales (Brogi et al. 2012, 2013, 2014, 2016; Rodler et al. 2013; Snellen et al. 2010). Une des absorptions de CO les plus observées correspond à la transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ du CO dans le domaine VUV. Cette transition a été beaucoup étudiée pour pouvoir mesurer les abondances de CO dans le milieu interstellaire (Hanson, Snow, et Black 1992; Jolly et al. 1998; Lambert et al. 1994). Pour appuyer les données d'observation, de nombreuses expériences de laboratoire ont été menées pour déterminer de façon toujours plus précise la spectroscopie de CO (Gendriesch et al. 2009; Mina-Camilde, Manzanares I., et Caballero 1996; Mink et al. 1981; Rank et al. 1960; Salumbides et al. 2012; Simmons, Bass, et Tilford 1969; Tilford et Simmons 1972; Varberg et Evenson 1992).

3.1.1 Transition électronique $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$

Dans le domaine VUV, le monoxyde de carbone possède des bandes d'absorption issues de transitions électroniques entre le niveau fondamental $X^1\Sigma^+$ et divers niveaux excités (voir figure 3.1). La première transition permise est la transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$. Ici, l'état excité est noté $A^1\Pi$ (voir chapitre 2, paragraphe 2.2). Celle-ci est schématisée sur la figure 3.2 où les niveaux rovibrationnels sont représentés en mauve et sont notés v'' dans l'état électronique fondamental, et v' dans l'état électronique excité. Les niveaux rotationnels de chaque niveau vibrationnel sont notés en noir.

Les bandes d'absorption sont formées à partir de transitions entre les états vibrationnels de l'état fondamental v'' vers les niveaux vibrationnels de l'état excité v' . La transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ possède un total de 23 bandes rovibrationnelles principales, observables entre 111,5 et 154,4 nm.

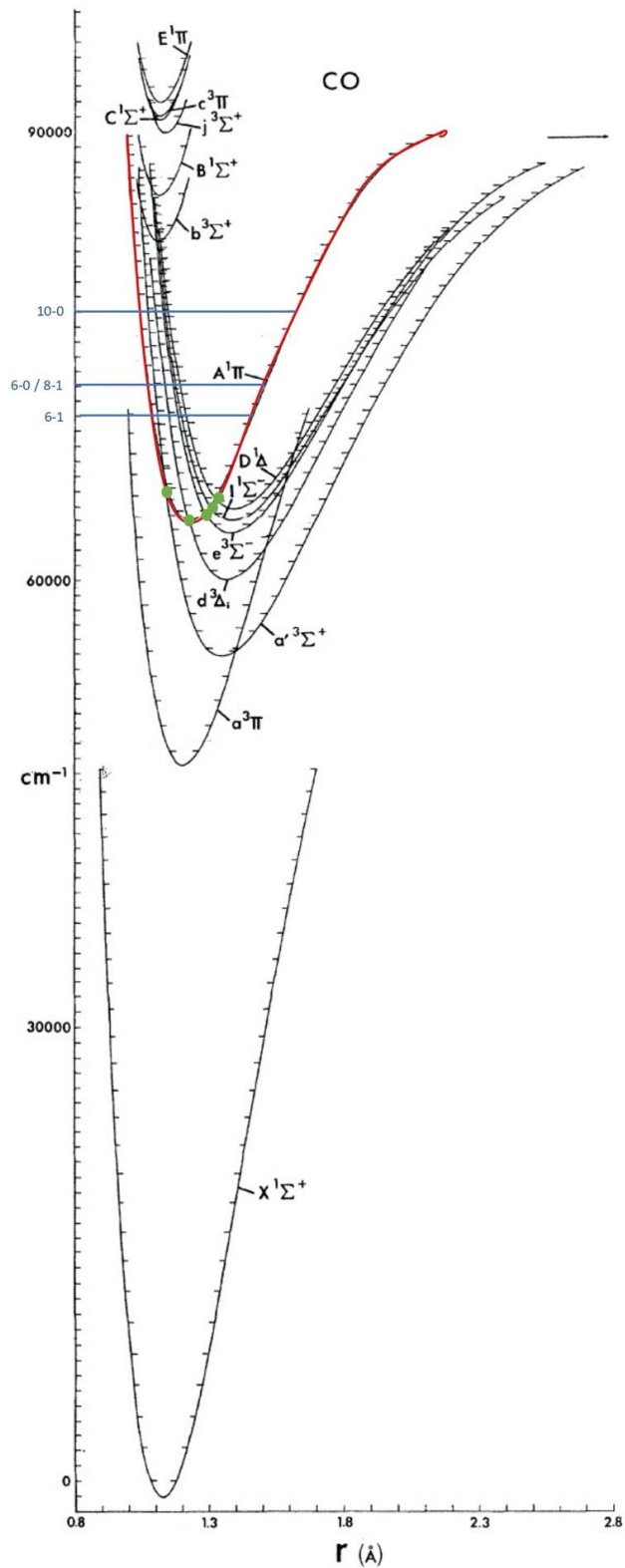


FIGURE 3. Potential energy curves for the observed states of CO below 11.77 eV.

Figure 3.1 : Principaux états électroniques de CO et possibles perturbations de l'état excité $A^1\Pi$ (Tilford et Simmons 1972)

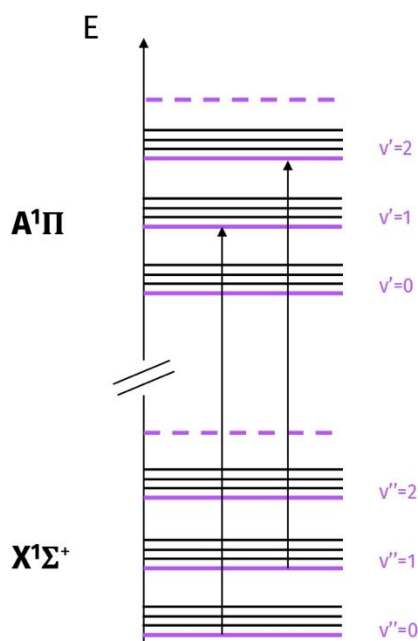


Figure 3.2 : Schéma de la transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ du CO. Les niveaux vibrationnels v'' de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ et v' de l'état excité $A^1\Pi$ sont numérotés en mauve. Les traits noirs correspondent aux niveaux rotationnels J.

3.1.2 Utilisation comme sonde de température

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, au sein de notre cellule, nous observons un gradient de température dont j'ai déterminé la forme (équation 2.8).

En raison de ce gradient, les molécules de gaz présentes dans la cellule n'absorbent pas toutes à la même température. L'absorption est fonction de l'endroit où les molécules se situent dans la cellule.

On peut alors diviser la cellule en plusieurs tronçons de quelques centimètres au sein desquels on estime que la température, et donc l'absorption, est constante. On a alors l'absorption totale sur tout le parcours optique qui est égale à la somme des absorptions partielles provenant de chaque tronçon de la cellule.

Afin de déterminer les températures auxquelles le gaz absorbe dans chacun de ces tronçons, j'ai choisi d'étudier la variation d'intensité des bandes chaudes de CO avec la température. Grâce aux propriétés intrinsèques du gaz, il est possible de se servir du CO comme sonde de température.

Pour ce faire, j'ai testé au cours de ma thèse, trois différentes méthodes que je développe dans le paragraphe 3.4. Pour les deux premières méthodes, je me suis basée sur les données acquises à SOLEIL en développant un modèle théorique capable de reproduire un spectre de CO en fonction de plusieurs paramètres tels que la pression, la température ou encore la largeur instrumentale dont dépend la résolution du spectre. Grâce à ce modèle, j'ai pu étudier la variation d'intensité des bandes, notamment des bandes chaudes qui dépendent fortement de la température du gaz. Pour la troisième méthode, j'ai utilisé les données que nous avons mesuré au LISA en étudiant cette fois-ci la surface des bandes chaudes.

3.2 Données CO obtenues à SOLEIL

Les données d'absorption recueillies à SOLEIL sur la ligne DESIRS entre le 17 et le 20 juin 2015 (proposals 20141255, PI : Venot) s'étendent sur une gamme spectrale allant de 128 à 147 nm et comprennent quatorze bandes d'absorption de la transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ de CO.

Les sections efficaces d'absorption calculées à partir de ces données sont représentées sur la figure 3.3. Sur cette figure, les sections efficaces ont été calculées en me basant sur la température de consigne indiquée par le four. On distingue cinq bandes froides allant de la 6-0 à la 10-0, et deux bandes chaudes, la 8-1 à la 9-1. Les conditions d'obtention de ces données ainsi que leur traitement sont décrits dans le chapitre 2 (paragraphe 2.4.2).

On observe que les bandes froides sont des dizaines de fois plus intenses que les bandes chaudes. Par exemple, pour les bandes 9-0 et 9-1 à 773 K, le rapport des intensités intégrées est de $9,37 \times 10^{-16} / 3,45 \times 10^{-17} \approx 27$. Pour les bandes 8-0 et 8-1, ce rapport vaut $1,8 \times 10^{-15} / 4,47 \times 10^{-17} \approx 40$. Ceci est en accord avec le calcul des rapports de population : à 773 K, on a $N_0/N_1 = \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \approx 54$, soit 1,8 % des molécules sont présentes dans le niveau vibrationnel excité N_1 et 98,2 % des molécules se trouvent dans le niveau vibrationnel fondamental N_0 .

On remarque également que plus la température augmente, plus l'intensité des têtes de bandes diminue, mais en contrepartie, les bandes sont plus étalées en longueur d'onde. Ce phénomène s'explique par la répartition de la population rotationnelle sur les différents niveaux.

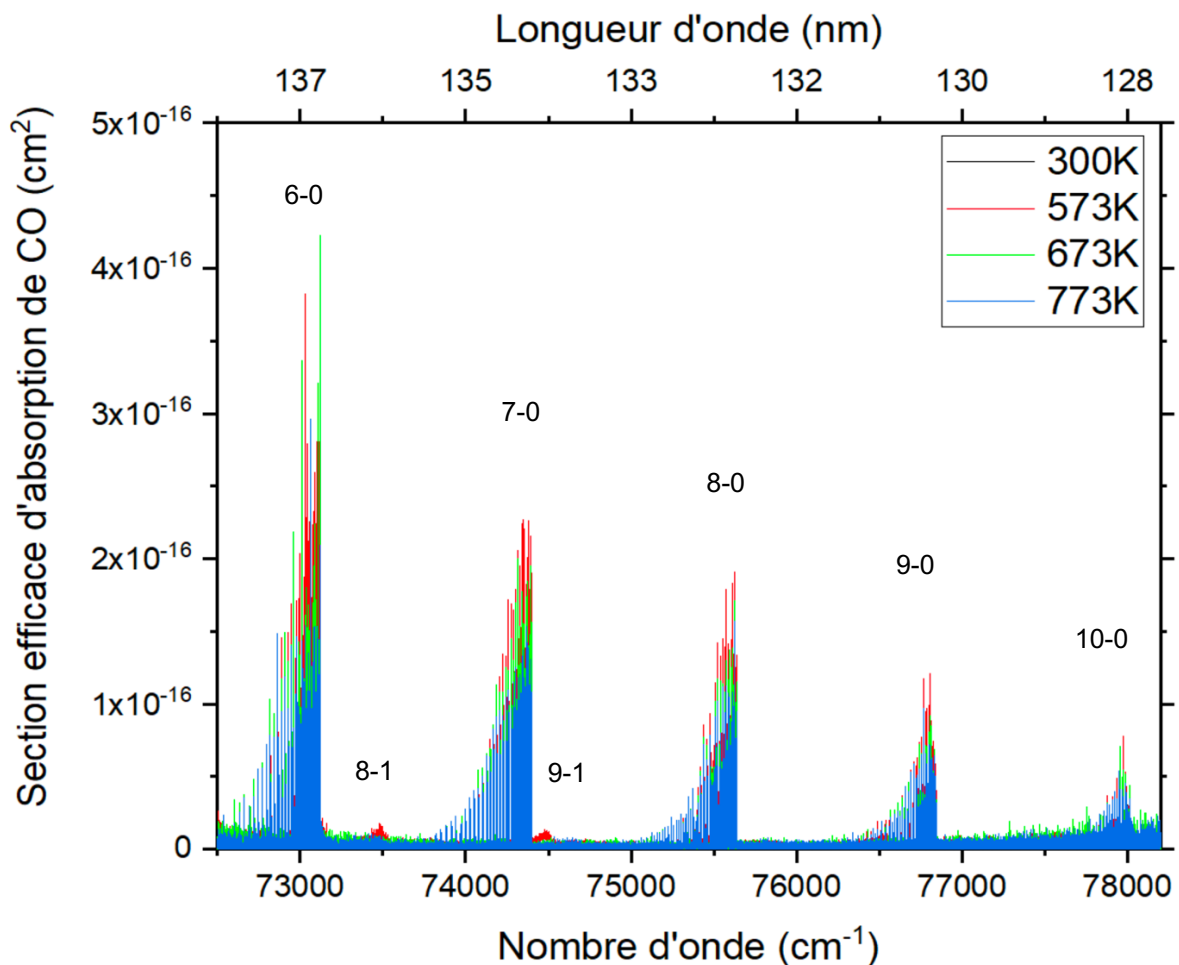


Figure 3.3 : Sections efficaces d'absorption de CO mesurées à SOLEIL pour des températures de consigne de 300, 573, 673 et 773 K entre 72 500 et 78 250 cm⁻¹ (128 - 138 nm).

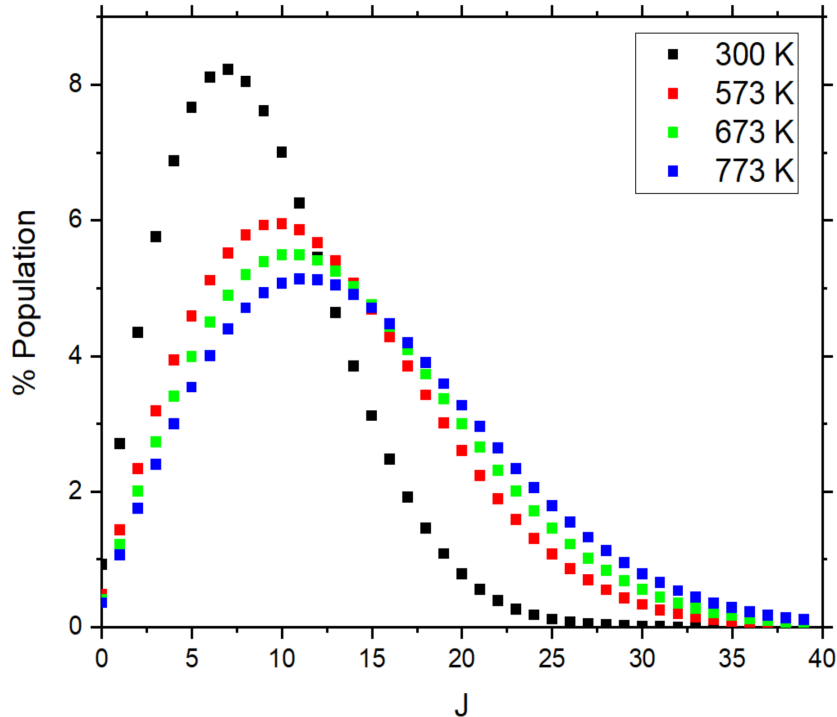


Figure 3.4 : Répartition de la population des niveaux rotationnels J à différentes températures

À température ambiante, les niveaux rotationnels du niveau vibrationnel fondamental ayant les J les plus faibles vont être davantage peuplés. L'intensité des raies liées à ces transitions sera donc plus grande. Ceci est illustré sur la figure 3.4 qui représente la répartition de la population en fonction des niveaux rotationnels J pour les températures de 300, 573, 673 et 773 K. Lorsque la température augmente, les niveaux rotationnels ayant les J les plus élevés vont se peupler et les niveaux ayant des J plus faibles ont alors une population moins importante. Par conséquent, quand la température augmente, les raies dans les têtes de bande deviennent moins intenses car elles correspondent à des transitions ayant des niveaux rotationnels faibles¹⁵. En revanche, les bandes sont plus étalées en longueur d'onde puisqu'il y a une augmentation des niveaux rotationnels J élevés.

Pour les bandes chaudes qui sont issues du premier niveau vibrationnel de CO à $2143,2 \text{ cm}^{-1}$, ce phénomène est beaucoup moins marqué. En effet, lorsque la température globale du système augmente, les températures vibrationnelles et rotationnelles vont augmenter relativement de la même quantité si le système se trouve à l'équilibre thermodynamique. Par conséquent, la population des niveaux va aussi globalement augmenter et les raies vont être plus intenses. Selon la loi de Boltzmann, la population relative du premier état vibrationnel passe de $3,6 \times 10^{-7}$ à 300 K, à $4,6 \times 10^{-3}$ à 573 K, et à $1,8 \times 10^{-2}$ à 773 K. On peut le constater sur la figure 3.5 où j'ai effectué un zoom sur la bande chaude 9-1. À 300 K, l'intensité est quasiment nulle, puis à 573 K on voit apparaître les raies spectrales avec des intensités d'environ $1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. Les sections efficaces d'absorption augmentent ensuite à 673 K, puis à 773 K où elles atteignent environ $2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. Comme la résolution spectrale de ces données est de $0,25 \text{ cm}^{-1}$, elle n'est pas suffisante pour résoudre les raies, comme nous l'avons vu au chapitre 2. Les intensités de certaines raies présentées ici peuvent donc dépendre de la résolution.

¹⁵ Ces raies correspondent au début de la transition vibrationnelle et constituent la tête de la bande (voir figure 3.6)

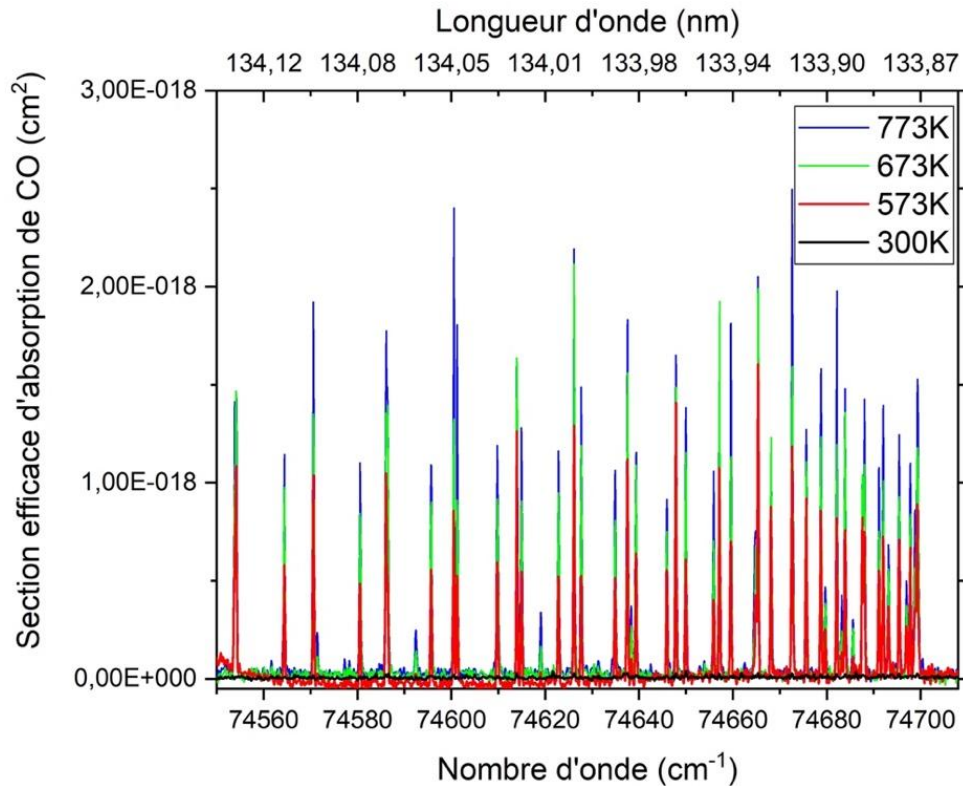


Figure 3.5 : Zoom sur les sections efficaces d'absorption de la bande 9-1 du CO à pour des températures de consigne de 300, 573, 673 et 773 K

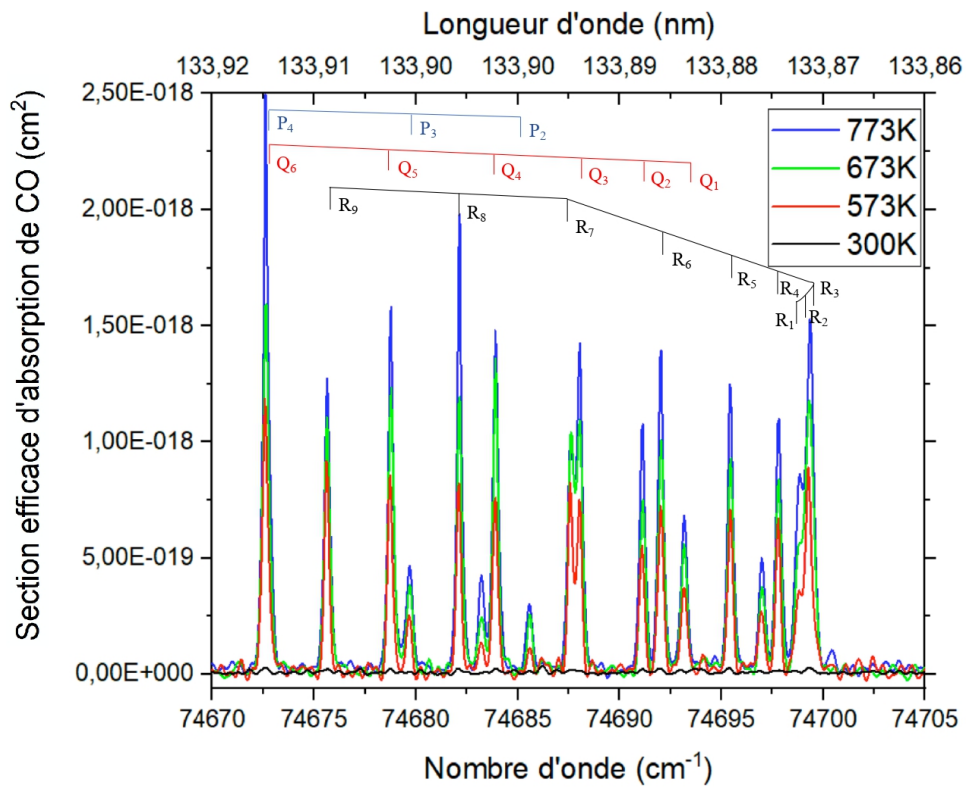


Figure 3.6 : Zoom sur la tête de la bande 9-1 du CO et identification des branches P, Q et R

3.3 Développement d'un modèle théorique

Pour pouvoir étudier la variation en température des bandes chaudes du CO, j'ai développé un modèle théorique qui permet de reproduire un spectre du CO à la température de mon choix. Pour développer ce modèle, je me suis basée sur les données mesurées à SOLEIL qui s'étendent entre 128 et 147 nm, et qui définissent donc ma région d'étude. C'est pourquoi je me suis uniquement intéressée à la transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ du CO qui se situe dans le domaine VUV. Les deux éléments essentiels à déterminer en amont pour utiliser ce modèle théorique sont la position de chacune des raies spectrales ainsi que leur intensité. Les positions sont calculées à l'aide de plusieurs paramètres que l'on appelle des paramètres de bandes¹⁶ qui dépendent de la géométrie de la molécule. Leurs valeurs dépendent donc de la transition rovibrationnelle. Les intensités des raies dépendent de la température (équation (2.27)) et des forces d'oscillateur de la molécule.

3.3.1 Détermination de la position des raies

La spectroscopie du CO ayant été très étudiée, de nombreuses expériences ont été menées pour déterminer les paramètres de bande de la transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ (Gendriesch et al. 2009; Mina-Camilde et al. 1996; Mink et al. 1981; Rank et al. 1960; Simmons et al. 1969). Pour les deux niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental, je me suis basée sur les paramètres de bande de Gendriesch et al. (2009) car il s'agit de l'étude la plus récente. Ces paramètres sont reportés dans le tableau 3.1. Il s'agit de la constante rotationnelle B'' et la constante de distorsion centrifuge D'' .

Pour la détermination des paramètres B' et D' de l'état électronique excité, je me suis appuyée sur les positions des spectres expérimentaux obtenus à SOLEIL. La calibration avec le spectromètre à transformée de Fourier permet d'avoir une très bonne confiance sur la mesure en longueur d'onde. J'ai donc relevé les positions de chacune des raies à l'aide d'un programme codé sous LabVIEW par l'équipe "Exobiologie et Astrochimie" du LISA qui permet de détecter les raies et de les ajuster à l'aide d'une gaussienne dont le centre correspond à la position de la raie. Pour chaque bande, j'ai pu récupérer la position d'une soixantaine de raies en moyenne, et un total de 1918 raies sur toute la gamme de longueur d'onde des spectres obtenus à SOLEIL. Pour les bandes froides, je me suis basée sur les spectres SOLEIL mesurés à 300 K et pour les bandes chaudes sur les spectres mesurés à 673 et 773 K. Puis, j'ai attribué les positions une à une aux branches P, Q et R. Pour les premières raies de chaque branche, je me suis référée à l'article de (Salumbides et al. 2012). J'ai ensuite poursuivi l'attribution des raies de proche en proche jusqu'à avoir une vingtaine de raies par branche, sachant que l'écart d'énergie entre deux niveaux rotationnels successifs est à peu près de $\Delta E = 2B$, où B est la constante rotationnelle. Au total, j'ai pu identifier 879 raies, soit environ la moitié du nombre total de raies détectées. Cet écart peut provenir d'une part de la superposition de certaines bandes chaudes avec les bandes froides, ce qui complique leur identification, et d'autre part, du seuil de détection de pics qui était trop bas, rajoutant des pics de faibles intensités provenant soit du bruit, soit d'autres transitions.

¹⁶ Les paramètres de bande sont des constantes qui relatent les phénomènes de rotation et de vibration d'une molécule. Il s'agit de la constante rotationnelle B , la constante de distorsion centrifuge D , la fréquence de vibration ν , les paramètres d'anharmonicité ... Tous ces paramètres sont décrits au chapitre 2, paragraphe 2.2.3.

Enfin, j'ai utilisé un autre programme codé sous LabVIEW pour ajuster ces positions et en déduire les paramètres de bandes. Ces paramètres sont obtenus à partir des équations (2.18) à (2.20) (chapitre 2, paragraphe 2.2.3).

	B'' (cm^{-1})	D'' (cm^{-1})
$v'' = 0$	1,9225	$6,1211 \times 10^{-6}$
$v'' = 1$	1,905	$6,1206 \times 10^{-6}$

Tableau 3.1 : Paramètres de bande de l'état fondamental pour les deux premiers niveaux vibrationnels $v''=0$ et $v''=1$ (Gendriesch et al. 2009)

Connaissant les positions des raies de chaque branche P, Q, R pour des niveaux rotationnels allant jusqu'à $J=29$, ainsi que les valeurs de B'' et D'' , le programme en déduit les valeurs de ν_0 , B' et D' par un ajustement par moindres carrés. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 3.2 pour les bandes froides et pour les bandes chaudes.

Bande	ν_0 (cm^{-1})	B' (cm^{-1})	$D' \times 10^{-6}$ (cm^{-1})
3-0	69088,6(1)	1,534(1)	$7,37 \pm 1,48$
4-0	70466,7(1)	1,5083(15)	$3,70 \pm 3,17$
5-0	71809,0(1)	1,4879(14)	$8,36 \pm 2,74$
6-0	73116,6(3)	1,4588(336)	132 ± 746
7-0	74391,6(1)	1,4397(15)	$8,25 \pm 3,38$
8-0	75631,5(1)	1,4132(15)	$5,38 \pm 2,93$
9-0	76837,5(1)	1,3902(15)	$7,40 \pm 3,16$
10-0	78008,7(2)	1,3672(34)	$18,3 \pm 14,6$
4-1	68323,5(1)	1,509(1)	$4,74 \pm 1,49$
5-1	69665,7(1)	1,4879(8)	$8,294 \pm 0,955$
6-1	70973,3(2)	1,4736(92)	495 ± 6
7-1	72248,3(1)	1,4395(18)	$8,14 \pm 4,58$
8-1	73486,1(1)	1,4267(17)	$18,49 \pm 3,94$
9-1	74694,2(1)	1,3904(12)	$7,75 \pm 2,08$

Tableau 3.2 : Paramètres de bandes calculés pour l'état excité et les erreurs associées à la détermination de chacun des paramètres

La partie gauche de la figure 3.7 est un exemple d'ajustement des positions des raies pour la bande 9-1. Chaque point correspond à la position d'une raie avec le nombre quantique J en abscisse et le nombre d'onde (cm^{-1}) en ordonnée. La courbe noire est l'ajustement obtenu pour la branche R, la courbe rouge pour la branche Q et la courbe bleue pour la branche P.

Le programme donne aussi le résidu entre la position des raies du fichier expérimental et celle calculée par le programme (figure 3.7 de droite).

La résolution de ces données expérimentales étant de $0,25 \text{ cm}^{-1}$, la précision sur la valeur de la position d'une raie (correspondant à la largeur Doppler de la raie) est de $0,07 \text{ cm}^{-1}$. On considère donc avoir un bon ajustement de ces paramètres lorsque l'écart type du résidu est inférieur à $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Pour la bande 9-1 présentée sur la figure 3.7, l'écart type est de $2,83 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, donc les valeurs obtenues pour les paramètres de bande sont en très bon accord avec les positions du spectre expérimental.

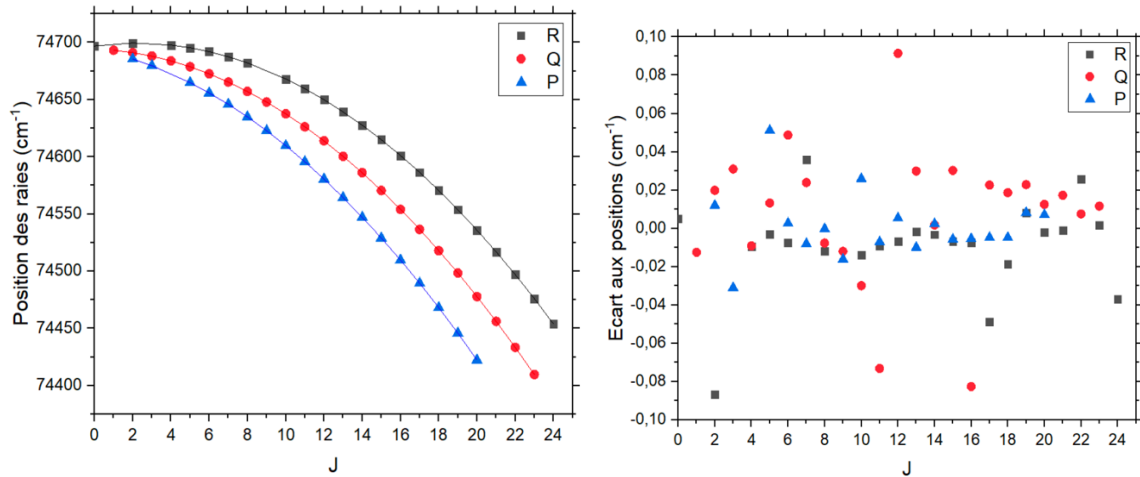


Figure 3.7 : Ajustements de la positions des raies de la bande 9-1 (à gauche) pour les branches P en bleu, Q en rouge et R en noir, permettant l'obtention des paramètres de bande B' et D' de l'état excité, ainsi que leurs écarts aux positions théoriques (à droite).

À partir des valeurs de bandes du tableau 3.2, on peut obtenir les valeurs des termes d'anharmonicité des équations (2.14), (2.16) et (2.17). Pour cela, j'ai tracé les valeurs des constantes B' et D' en fonction du niveau vibrationnel $v' + \frac{1}{2}$ (voir figure 3.8). Les pentes des droites d'ajustement nous donnent la valeur de α_e et β_e , et les ordonnées à l'origine correspondent à B_e et D_e . Ces valeurs sont notées dans le tableau 3.3 pour les bandes froides (en noir sur la figure 3.8) et les bandes chaudes (en rouge sur la figure 3.8).

Pour les termes d'anharmonicité ω_e et $\omega_e x_e$, j'ai également tracé ν_0 en fonction de $v' + \frac{1}{2}$.

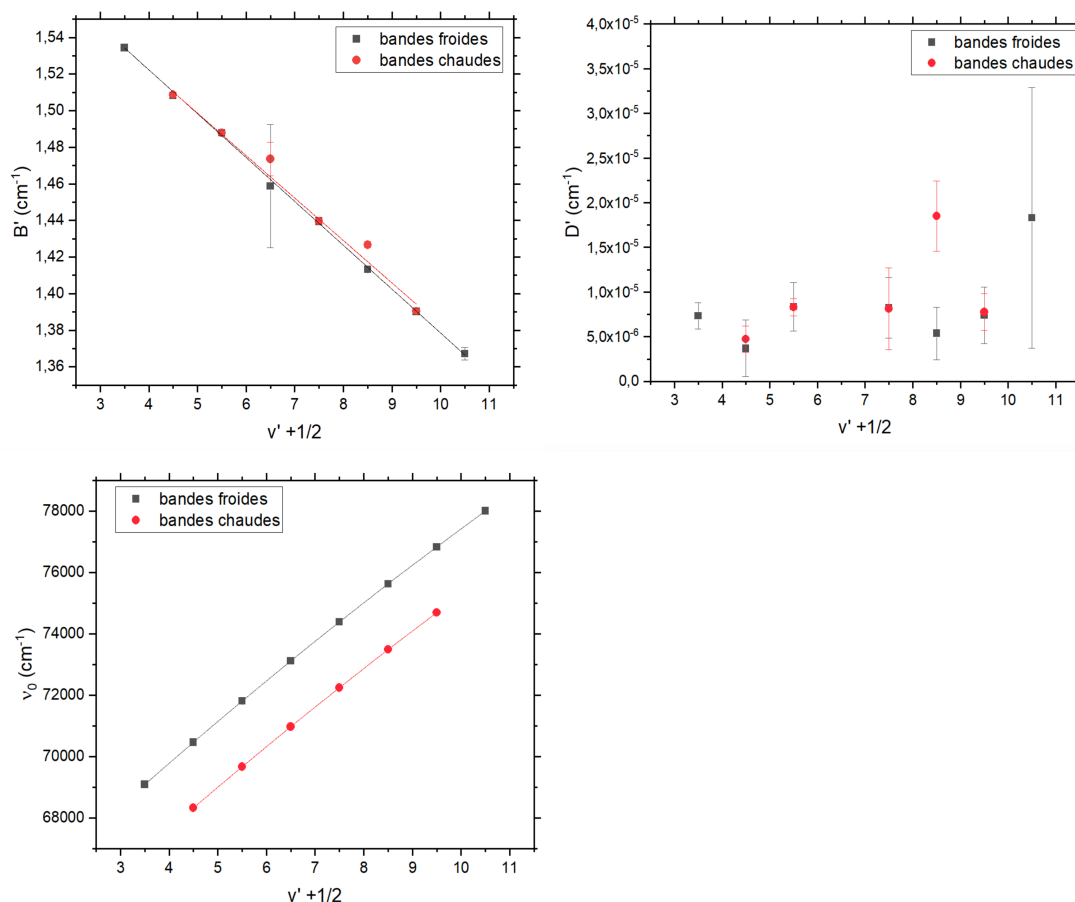


Figure 3.8 : Variation des paramètres de bande B' , D' et ν_0 en fonction du niveau de vibration de l'état excité $v' + \frac{1}{2}$ pour les bandes froides en noir et bandes chaudes en rouge. Les droites d'ajustement pour le paramètre B' donnent la valeur de α_e et B_e , et les courbes d'ajustement pour le paramètre ν_0 donnent les valeurs de ω_e et $\omega_e X_e$.

Pour les constantes B' , on constate que les valeurs sont très similaires entre les bandes froides et chaudes, sauf pour le niveau vibrationnel $v' = 8$ où l'on trouve un écart de l'ordre de 1 %. Pour le niveau vibrationnel $v' = 6$, on trouve également un écart de l'ordre de 1 % entre les bandes froides et les bandes chaudes, mais les barres d'erreur sur ces valeurs sont très importantes. Ceci vient des difficultés à identifier les raies de cette bande (voir discussion au paragraphe 3.3.2).

Pour les constantes D' , j'ai fixé la valeur de β_e à 0 pour pouvoir retrouver la valeur de D_e car d'après les valeurs de Tilford et Simmons (1972) $\beta_e \ll D_e$. En revanche, j'ai retiré les valeurs de D' du niveau vibrationnel $v' = 6$ dans le calcul de D_e car elles sont surestimées d'environ deux ordres de grandeur et je les considère donc aberrantes.

Pour les valeurs des positions ν_0 , on trouve des droites avec des pentes similaires pour les bandes froides et pour les bandes chaudes.

Dans le tableau 3.3, j'ai comparé les valeurs que j'ai obtenues pour les bandes froides et les bandes chaudes avec des valeurs prises dans Tilford et Simmons (1972). Je retrouve des valeurs similaires pour les bandes froides et les bandes chaudes, ce qui est cohérent car il s'agit des paramètres de l'état excité, qui est identique pour les bandes froides et chaudes. Ces valeurs sont également très proches de la littérature pour les constantes B_e , ω_e , et $\omega_e X_e$ avec des écarts de moins de 1 %. Pour les termes α_e et D_e , en revanche, l'écart est plus grand et est de l'ordre de 14 % et 23 % respectivement. Pour D_e , cet écart s'explique par les incertitudes importantes

sur les valeurs de D' , et pour α_e , nous n'avons pas d'explication sur le fait que nos valeurs soient un peu supérieures à celle de Tilford et Simmons (1972).

	B_e (cm ⁻¹)	α_e (cm ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	$D_e \times 10^{-6}$ (cm ⁻¹)
Bandes froides	1,6183 ± 0,0013	0,0240 ± 0,0002	1514,38 ± 0,43	17,15 ± 0,03	8,39
Bandes chaudes	1,6147 ± 0,006	0,0232 ± 0,0009	1511,46 ± 2,44	16,96 ± 0,17	9,48
Tilford et Simmons 1972	1,6105 ± 0,0015	0,0206 ± 0,0012	1515,4 ± 0,8	17,25 ± 0,16	7,29

Tableau 3.3 : Valeurs des paramètres d'anharmonicité de l'état excité A¹Π obtenus à partir de notre liste de raies de CO, comparées aux valeurs de Tilford et Simmons (1972)

3.3.2 Perturbations de l'état A¹Π

Sur le tableau 3.2, on peut noter que pour les bandes 6-0, 10-0, 6-1, et 8-1, les incertitudes sur les valeurs des paramètres de bandes sont supérieures d'un à deux ordres de grandeur en comparaison des valeurs que l'on obtient pour les autres bandes. Ceci s'explique par des difficultés à identifier les raies spectrales.

Pour l'illustrer, j'ai représenté sur la figure 3.9 l'ajustement des positions des raies de la transition 6-0 ainsi que l'écart aux positions calculé à partir des équations (2.18) à (2.20). On voit surtout au niveau du résidu que l'écart est très important, compris entre -3 et 3 cm⁻¹, et qu'il n'est pas centré autour de 0 cm⁻¹.

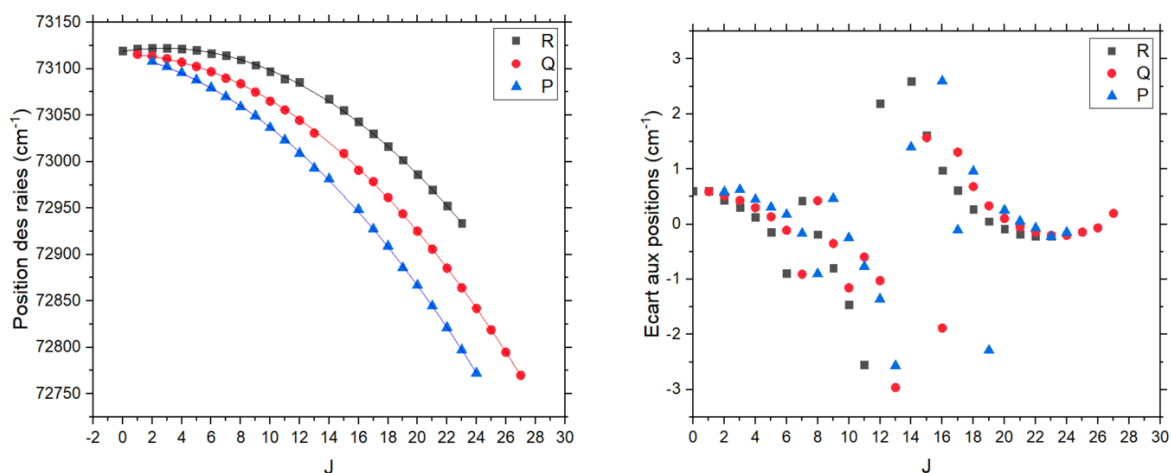


Figure 3.9 : Positions des raies de la bande 6-0 et leurs ajustements (à gauche) : branche P en bleu, Q en rouge et R en noir ; ainsi que les écarts entre positions mesurées et théoriques (à droite).

Une hypothèse que j'ai émise est que ces transitions seraient perturbées par d'autres niveaux d'énergie qui viendraient modifier légèrement la position des raies. (Morton et Noreau 1994) ont décrit ce phénomène en expliquant que les positions et les intensités des raies peuvent être perturbées par des états électroniques qui croisent l'état A¹Π.

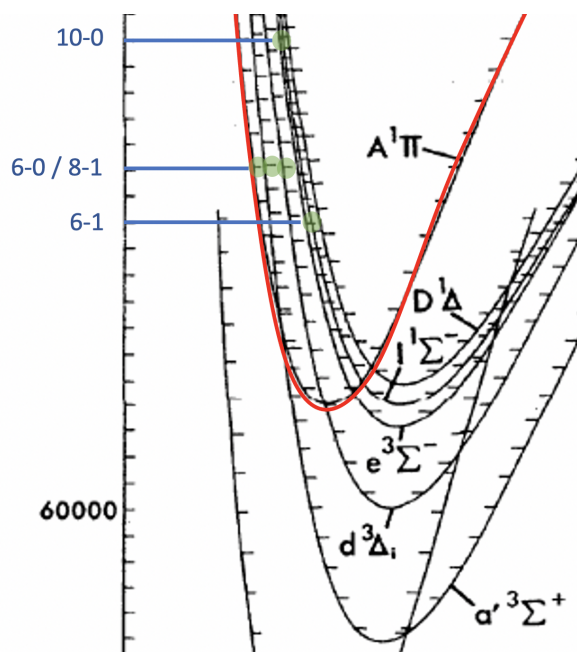


Figure 3.10 : Zoom sur les niveaux rovibrationnels de l'état excité $A^1\Pi$ (Tilford et Simmons 1972) pour lesquels j'ai observé des écarts liés à des perturbations dues aux états électroniques $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta_i$, $e^3\Sigma^-$, $I^1\Sigma^-$ et $D^1\Delta$. Les points verts correspondent aux niveaux rovibrationnels des états perturbateurs qui interagissent avec les niveaux de l'état électronique A.

La figure 3.10 représente les courbes d'énergie potentielle des états électroniques excités de CO qui sont impliqués dans les perturbations observées. Les états $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $e^3\Sigma^-$, $I^1\Sigma^-$ et $D^1\Delta$ possèdent des niveaux rovibrationnels qui se situent à des énergies très proches de ceux du niveau $A^1\Pi$ (surligné en rouge). Ces niveaux, entourés de vert sur la figure, impliquent des perturbations pour les bandes 6-0, 10-0, 6-1 et 8-1 par des interactions spin-orbite et spin-rotation.

Lorsque les énergies des niveaux rovibrationnels sont proches dans les deux états électroniques, une partie de l'énergie peut être transférée à une raie de l'état perturbateur. Des raies supplémentaires apparaissent alors en plus de raies appartenant aux branches P, Q et R.

Malgré l'incertitude sur les valeurs des paramètres des bandes 6-0, 10-0, 6-1 et 8-1, je les ai incluses dans mon modèle théorique, mais en excluant les bandes 6-1 et 8-1 lors de mes études en température.

Pour obtenir des valeurs plus précises sur les paramètres de bande, il faudrait développer un modèle spectroscopique beaucoup plus poussé. (Field et al. 1972) puis (Le Floch, Rostas, et Rostas 1990) ont étudié ces perturbations et ont obtenu des constantes déperturbées des niveaux rovibrationnels de l'état A et de ses états perturbateurs (voir tableau 3.4).

J'ai comparé les valeurs de ces constantes déperturbées avec les valeurs obtenues pour les bandes froides et pour les bandes chaudes. On constate que pour le niveau vibrationnel $v'=4$, l'écart est moins important avec les constantes déperturbées qu'avec les valeurs observées par Field et al. (1972) lors de leur étude.

Pour le niveau $v'=6$ les écarts sont assez similaires dans les deux cas de figure, et restent très élevés, surtout pour la bande chaude 6-1 (au-dessus de 0,6 %). Pour le niveau $v'=8$, on trouve une meilleure correspondance avec le B' observé pour la bande froide 8-0.

En revanche pour la bande chaude c'est l'inverse, l'écart est bien plus faible avec la constante déperturbée. On peut donc supposer que la bande chaude est plus impactée par les perturbations que la bande froide.

(Kurucz 1976) a utilisé ces constantes pour établir une liste de raies mais de nouvelles perturbations apparaissent pour des J élevés.

Niveau vibrationnel de A ¹ Π	B' (cm ⁻¹) déperturbé	Écart bandes froides (%)	Écart bandes chaudes (%)	B' (cm ⁻¹) observé	Écart bandes froides (%)	Écart bandes chaudes (%)	D' x10 ⁻⁶ calculée (cm ⁻¹)
v'=3	1,53505(2)	0,05	-	1,5346	0,01	-	7,72
v'=4	1,51153(2)	0,21	0,19	1,5208	0,83	0,81	7,83
v'=5	1,48784(3)	0,007	0,007	1,4877	0,01	0,01	7,94
v'=6	1,46405(3)	0,36	0,65	1,4630	0,29	0,72	8,06
v'=7	1,44007(3)	0,03	0,04	1,4396	0,007	0,007	8,19
v'=8	1,42567(3)	0,88	0,07	1,4151	0,13	0,81	8,32
v'=9	1,39096(3)	0,05	0,04	1,3906	0,03	0,01	8,46
v'=10	1,36655(4)	0,04	-	1,3653	0,14	-	8,60

Tableau 3.4 : Valeurs des constantes rotationnelles déperturbées et écarts avec celles observées par Field et al. (1972), comparées aux valeurs que nous avons obtenues. Les constantes de distorsion centrifuge de l'état excité A¹Π déterminée par Field et al. (1972), sont aussi données.

3.3.3 Détermination de l'intensité des raies

Les intensités de bandes intégrées que nous utilisons dans notre modèle ont été calculées à partir des forces d'oscillateur de (Jolly et al. 1997) et (Spielfiedel et al. 1999) (voir équation (2.26), chapitre 2). Les valeurs obtenues à 300 K sont reportées dans le tableau 3.5 pour les bandes froides et les bandes chaudes.

Bande	Longueur d'onde (nm)	Intensité de bande intégrée (cm/molecule)
3-0	144,74	2,95x10 ⁻¹⁴
4-0	141,91	2,04x10 ⁻¹⁴
5-0	139,27	1,24x10 ⁻¹⁴
6-0	136,77	6,84x10 ⁻¹⁵
7-0	134,42	3,56x10 ⁻¹⁵
8-0	132,21	1,75x10 ⁻¹⁵
9-0	130,14	8,33x10 ⁻¹⁶
10-0	128,18	3,86x10 ⁻¹⁶
4-1	146,36	5,46x10 ⁻¹⁹
5-1	143,56	7,76x10 ⁻¹⁹
6-1	140,9	7,51x10 ⁻¹⁹
7-1	138,41	5,85x10 ⁻¹⁹
8-1	136,07	3,97x10 ⁻¹⁹
9-1	133,88	2,44x10 ⁻¹⁹

Tableau 3.5 : Intensités de bande intégrées à 300 K (cm/molecule) et positions de la tête de bande (nm)

3.3.4 Obtention d'une nouvelle liste de raies de CO

À partir des paramètres de bandes et des intensités de bandes intégrées, j'ai utilisé un programme codé sous LabVIEW afin de créer une nouvelle liste de raies de CO. Le programme calcule la position des raies à partir des équations (2.18) à (2.20) pour des J'' allant jusqu'à 30. Leurs intensités sont déterminées à partir des surfaces de bandes intégrées du tableau 3.5 et du rapport de population entre les niveaux d'énergie à 296 K.

Par exemple, pour la bande 9-0 à 296 K, on peut voir la répartition des populations pour des niveaux rotationnels allant jusqu'à $J'' = 30$ sur la figure 3.11 de gauche. À droite, on peut voir le spectre reconstitué de la bande 9-0 en intensités relatives, avant l'étape de convolution par le spectre expérimental (cette étape est détaillée dans le paragraphe suivant).

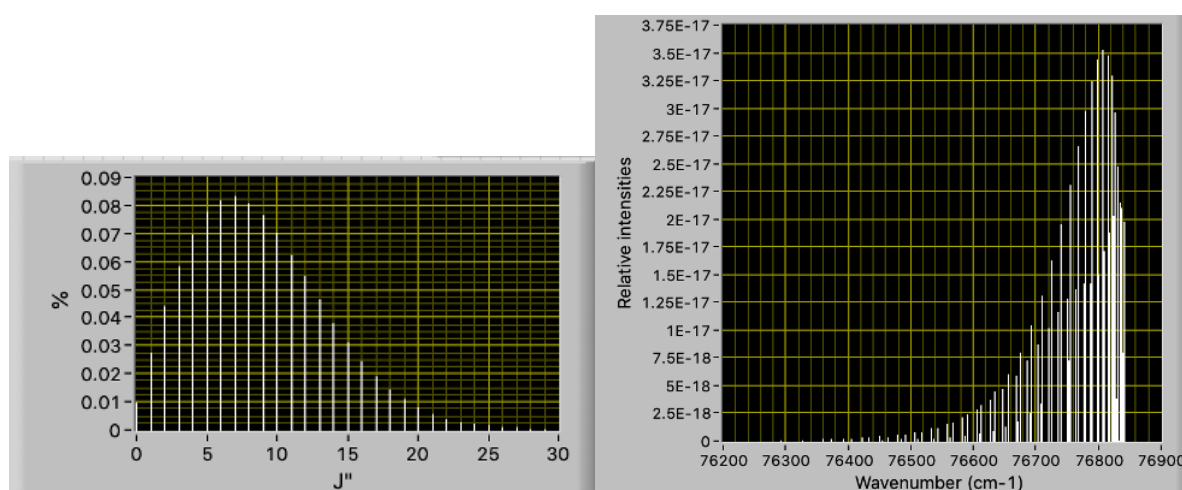


Figure 3.11 : À gauche, répartition de la population des niveaux rotationnels à 296 K. À droite, spectre calculé en intensité relative de la bande 9-0 à 296 K avant la convolution avec la fonction d'appareil.

Finalement, j'ai appliqué ce programme pour toutes les bandes et j'ai ensuite reconstitué la liste complète des raies.

Cette liste comprend :

- les positions des raies (en nombre d'onde) pour les bandes froides allant de la 3-0 à la 10-0 et des bandes chaudes allant de la 4-1 à la 9-1
- les énergies du niveau fondamental d'où est issue chaque transition rovibrationnelle
- leur intensité à 296 K
- l'élargissement de la raie qui est fixée à $0,1 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ par défaut.

Cette liste s'étend sur une gamme spectrale allant de $67\,900$ à $78\,000 \text{ cm}^{-1}$ ($128 - 147 \text{ nm}$), qui correspond au domaine VUV. Or les listes disponibles aujourd'hui à haute température (qui comprennent les bandes chaudes) sont pour la plupart dans le domaine IR, comme dans la base de données HITEMP¹⁷ (Li et al. 2015; Rothman et al. 2010a).

Cette nouvelle liste de raies comprend 1232 raies individuelles et sera mise à disposition de la communauté sur le site de l'ANR EXACT¹⁸. Ce nombre est plus important que le nombre de raies initialement relevé à partir des spectres mesurés à SOLEIL car j'ai calculé ici la position de près de 90 raies par bandes, dont certaines n'avaient pas été identifiées au préalable.

¹⁷ <https://hitran.org/hitemp/>

¹⁸ <https://www.anr-exact.cnrs.fr>

3.3.5 Programme de simulation de spectre de CO

À partir de ma nouvelle liste de raies, j'ai pu créer un programme également codé sous LabVIEW, permettant de simuler un spectre théorique de CO dans des conditions expérimentales spécifiques. Ce programme requiert plusieurs paramètres en entrée tels que la température de consigne du four (K), la pression (mbar), la largeur instrumentale (cm^{-1}), et le profil de raies (Voigt, Lorentz ou Doppler). L'utilisateur choisit la région spectrale (en nombre d'onde) qu'il désire simuler.

La température de consigne permet de calculer le profil thermique observé dans la cellule. La pression est utilisée pour calculer la densité de colonne. La largeur Doppler moyenne des raies est obtenue à partir du profil thermique. La largeur instrumentale peut influencer sur la largeur des raies si celle-ci est plus élevée que la largeur Doppler, comme vu dans le chapitre 2.

Il est aussi possible de superposer un spectre expérimental au spectre simulé par le programme, ce qui deviendra indispensable pour la détermination de la température (voir paragraphe 3.4). Dans le cas où le spectre expérimental ne serait pas bien calibré en longueur d'onde, un décalage positif ou négatif peut être ajouté pour avoir une bonne superposition.

Sur la figure 3.12, j'ai schématisé le fonctionnement de ce programme.

Dans un premier temps, le programme calcule le profil de température, puis l'utilise dans le rapport des populations de Boltzmann qui est obtenu à partir du mode de vibration de CO ($\nu = 2143,2 \text{ cm}^{-1}$) et des niveaux rotationnels J. Ce calcul permet aussi de redéfinir l'intensité des raies avec la température. En parallèle, la largeur des raies est calculée en fonction de la largeur Doppler et de la largeur de Lorentz, créant un profil de Voigt.

Dans un deuxième temps, le programme fait la sélection des raies en fonction des bornes de début et de fin données par l'utilisateur, et de la liste de raies que j'ai élaborée.

Le programme procède aussi à la lecture du fichier expérimental, s'il y en a un, en retirant les valeurs de transmissions inférieures à zéro (points aberrants), et en faisant la même sélection des raies que pour le spectre simulé.

Le spectre théorique est calculé en absorbance à partir des sections efficaces puis est convolué par la largeur instrumentale, ce qui permet de prendre en compte la saturation et d'avoir la même résolution que le spectre expérimental. Les deux spectres sont ensuite comparés et représentés dans une fenêtre graphique où le résidu entre ces deux spectres est calculé.

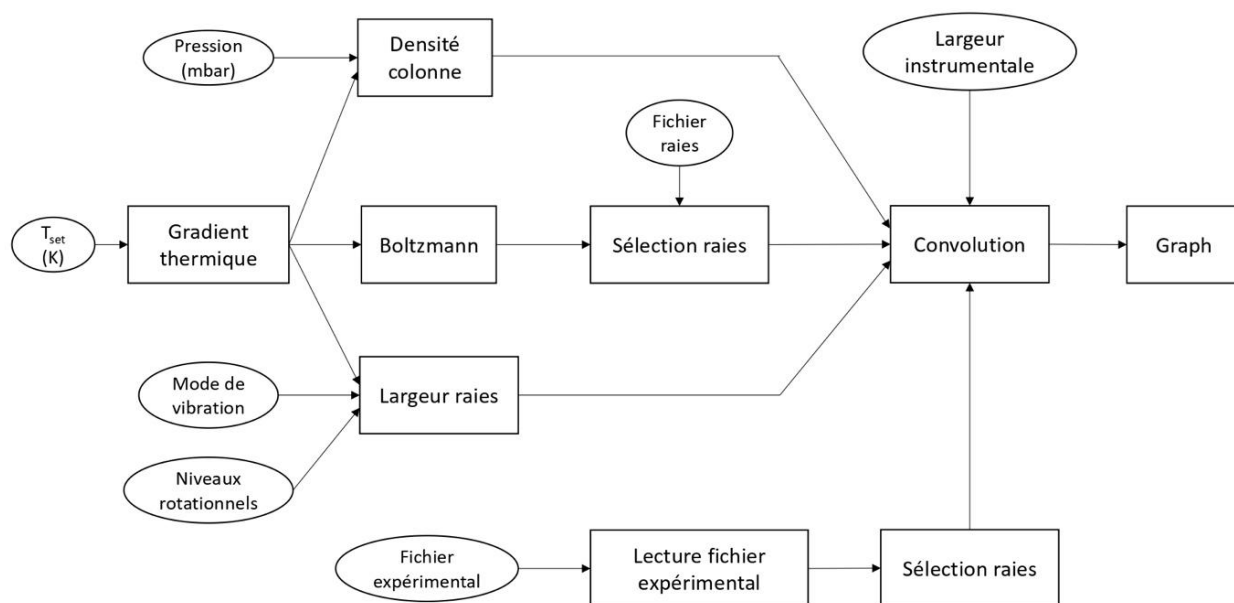


Figure 3.12 : Schéma du fonctionnement du programme LabVIEW pour la simulation de spectres théoriques de CO

Un exemple de simulation pour quelques raies de la bande 9-1 est montré sur la figure 3.13. Le spectre noir correspond au spectre expérimental pris à SOLEIL à 673 K et 0,9 mbar, le spectre rouge est la simulation, et le bleu le résidu. On constate que le résidu est centré autour de 0 avec des écarts maxima sur la profondeur optique de $\pm 0,05$, et un écart type de 0,047. Ceci indique que la simulation reproduit très bien le spectre expérimental.

Finalement, grâce à ce programme, j'ai pu recréer des spectres théoriques de CO pour les bandes des niveaux rovibrationnels $3 \leq v' \leq 10$ et $v'' = 0-1$ de la transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$.

Sur la figure 3.14, j'ai représenté les sections efficaces d'absorption obtenues de façon théorique à une résolution de $0,17 \text{ cm}^{-1}$ pour les températures de 300 et 673 K entre 72 500 et 78 250 cm^{-1} . On peut comparer ces spectres théoriques aux spectres expérimentaux mesurés à SOLEIL, figure 3.3. On constate que l'intensité des bandes est plus élevée pour les spectres théoriques, ce qui indique que les spectres expérimentaux sont sûrement saturés. Pour la bande 6-0, on a un facteur 4 entre l'intensité du spectre expérimental et théorique, et ce facteur diminue jusqu'à 1,5 pour la bande 10-0 car les bandes sont de moins en moins intenses, donc moins sensibles à l'effet de saturation.

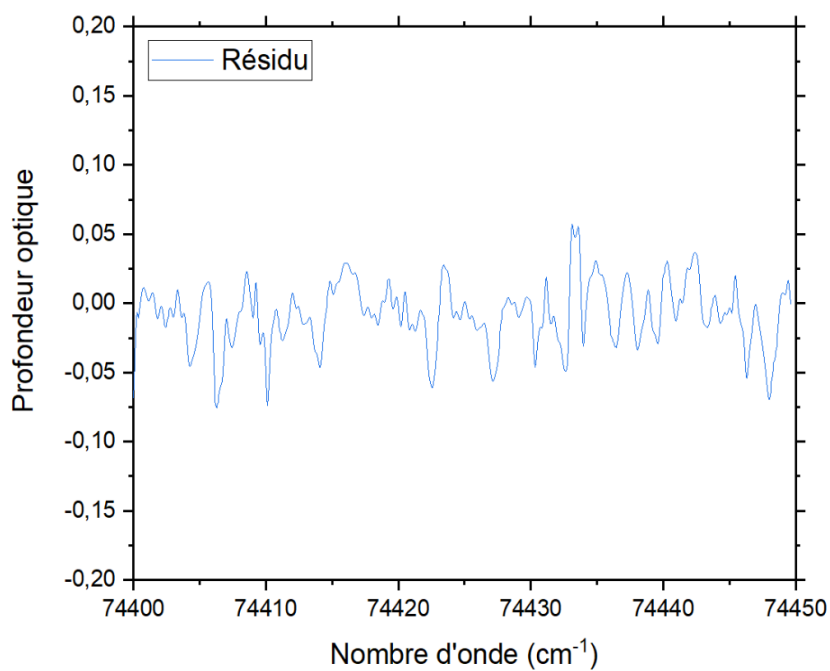
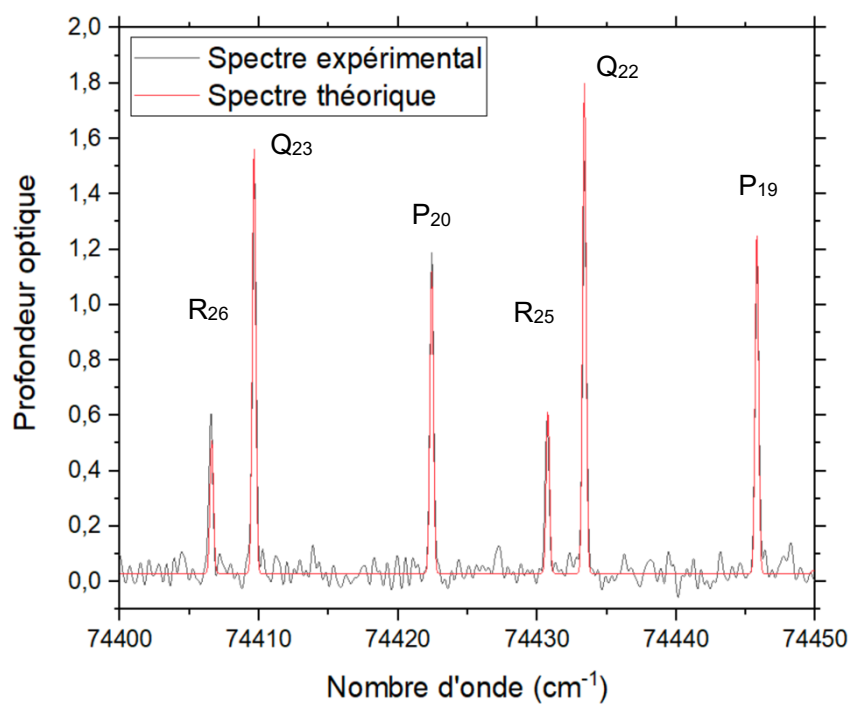


Figure 3.13 : Quelques raies du spectre théorique simulé (en rouge) de la bande 9-1, comparées au spectre expérimental pris à SOLEIL à 673 K et 0,9 mbar. En dessous, en bleu, le résidu entre les deux spectres.

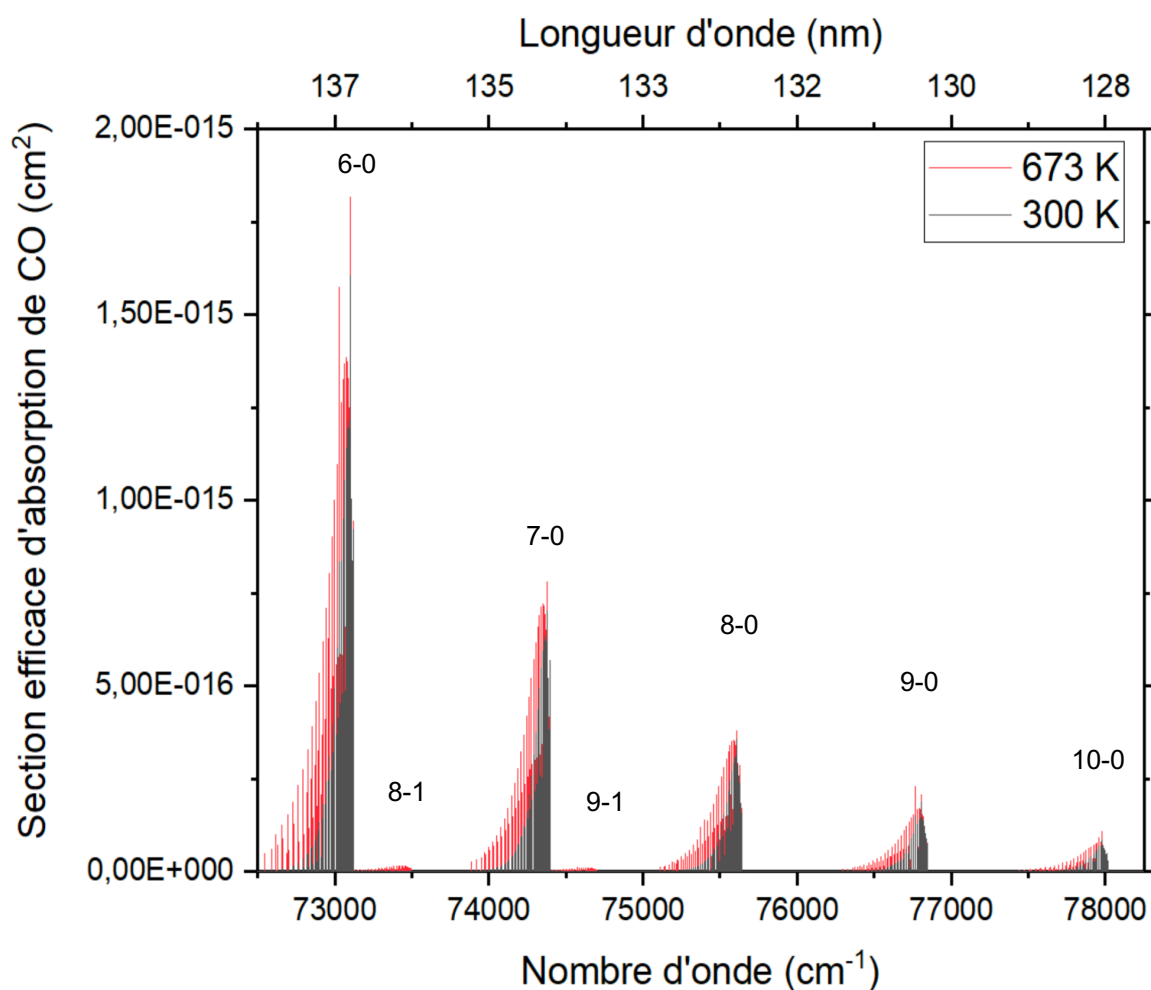


Figure 3.14 : Sections efficaces d'absorption de CO simulées pour des températures de consigne de 300 et 673 K, entre 72 500 et 78 250 cm^{-1} (128 - 138 nm) avec une résolution de 0,17 cm^{-1} (0,00027 nm à 128 nm).

3.4 Étude de la variation en température

3.4.1 Première estimation de la température

À l'aide du modèle que je viens de décrire, j'ai pu simuler des spectres théoriques en faisant varier la température maximale du profil thermique. J'ai ensuite comparé ces spectres théoriques avec les spectres expérimentaux pris à SOLEIL afin de déterminer le/les profil(s) permettant de reproduire la température du gaz le long de la cellule.

Cette comparaison a été effectuée pour les spectres expérimentaux aux trois températures de consigne du four ($T_{\text{set}} = 573, 673, 773 \text{ K}$) à la pression la plus élevée (environ 1 mbar).

Je me suis uniquement focalisée sur les bandes 5-1, 7-1 et 9-1 car les bandes 6-1 et 8-1 ont des incertitudes trop importantes sur les positions des raies, comme je l'ai détaillé dans le paragraphe 3.3.2. Les bandes de plus basse énergie que la 5-1 sont trop saturées à 1 mbar pour être utilisées dans cette étude.

J'ai procédé aux simulations en faisant varier par pas de 5 K la température de consigne (T_{set}). Cette dernière sert à calculer le profil thermique qui entre ensuite dans le calcul de l'absorbance

à partir des spectres théoriques. Le calcul est répété pour une vingtaine de points (100 K) autour de la température qui ajuste le mieux les spectres expérimentaux.

Afin de mieux voir la comparaison entre les spectres expérimentaux et mes simulations, j'ai représenté sur la figure 3.15 différents profils obtenus pour une raie de la bande 9-1. Le spectre expérimental (en points noirs) est celui correspondant à la température de consigne $T_{\text{set}} = 573$ K. Les simulations (en traits pleins) ont été faites entre 461 et 520 K.

Pour cette raie, le meilleur ajustement est obtenu pour la courbe mauve, qui correspond à une température de 490 K. Ceci signifie que la température de consigne qui correspond au profil de température pour lequel le gaz absorbe dans la cellule serait de 490 K. L'écart avec la température de consigne expérimentale est de 83 K (15%), ce qui est assez conséquent.

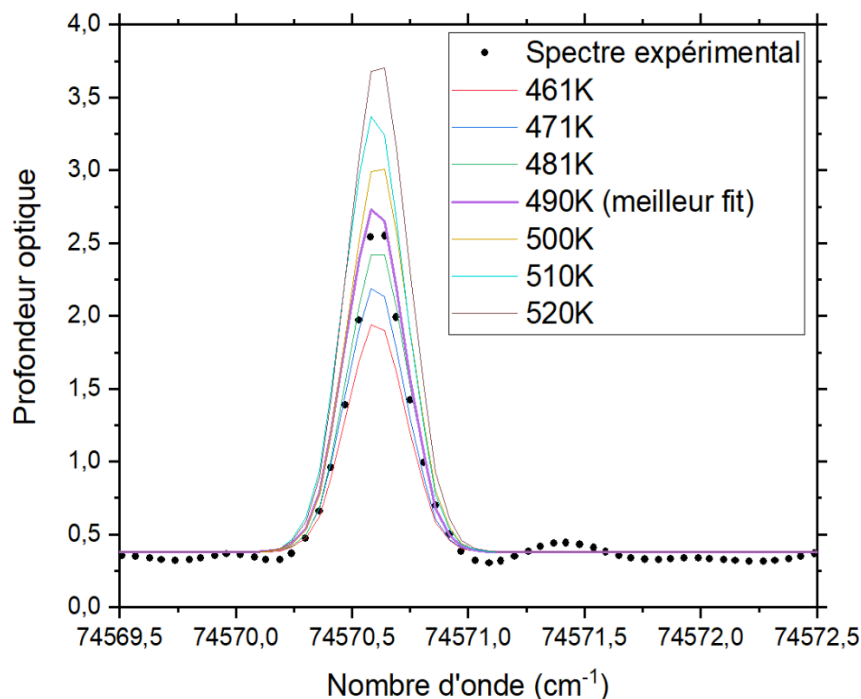


Figure 3.15 : Simulations de spectres à différentes températures comparées au spectre expérimental à $T_{\text{set}} = 573$ K pour la raie Q_{15} de la bande 9-1

À chaque pas de température, le programme calcule l'écart quadratique moyen entre les spectres expérimentaux et théoriques sur une dizaine de raies pour chaque bande. Les domaines pour lesquels ces calculs ont été effectués sont précisés dans le tableau 3.6. En prenant l'inverse des écarts types, les points de mesures forment une gaussienne dont le maximum correspond à la meilleure corrélation entre les spectres théoriques et expérimentaux. La largeur à mi-hauteur de la gaussienne donne une estimation de l'incertitude sur la valeur optimale de la température.

La figure 3.16 montre les trois gaussiennes obtenues pour les trois températures de consigne sur la bande 9-1. Les carrés sont les points de calcul de l'inverse des écarts types que j'ai obtenus pour chaque simulation effectuée. Les gaussiennes qui ajustent ces points sont en traits pleins noir pour le spectre expérimental à $T_{\text{set}} = 573$ K, rouge pour le spectre à $T_{\text{set}} = 673$ K et bleu pour le spectre à $T_{\text{set}} = 773$ K.

Le tableau 3.7 contient les paramètres des gaussiennes ainsi obtenues. On constate que pour les trois températures, on obtient la meilleure corrélation entre les deux spectres pour une température bien inférieure à celle de consigne. On voit de plus que l'erreur sur la détermination de la température (estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des gaussiennes) est bien plus faible que l'écart avec la température mesurée avec le thermocouple. On retrouve cette même

tendance sur l'ensemble des bandes chaudes étudiées, dont les températures obtenues sont indiquées dans le tableau 3.8.

T_{set} (K)	Région bande 5-1 (cm^{-1})	Région bande 7-1 (cm^{-1})	Région bande 9-1 (cm^{-1})
573	69350 - 69450	71930 - 71980	74555 - 74612
673	-	71900 - 71980	74400 - 74477
773	-	-	74400 - 74477

Tableau 3.6 : Régions spectrales utilisées pour le calcul de l'écart quadratique moyen entre les spectres expérimentaux et les spectres théoriques, pour les bandes 5-1, 7-1 et 9-1 aux trois températures de consigne $T_{set} = 573, 673$ et 773 K.

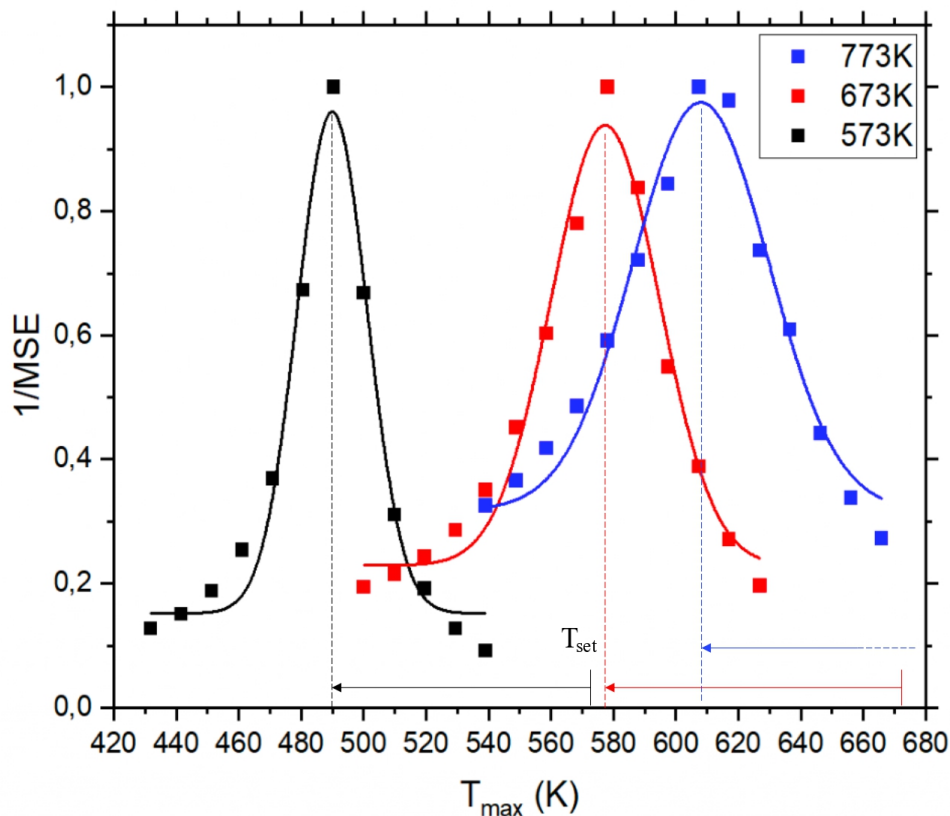


Figure 3.16 : Inverse des écarts types calculés à chaque pas de température pour les trois spectres expérimentaux (en noir $T_{set} = 573$ K, en rouge $T_{set} = 673$ K, en bleu $T_{set} = 773$ K) pour la bande 9-1.

Paramètres	$T_{set} = 573$ K	$T_{set} = 673$ K	$T_{set} = 773$ K
x_c (K)	$489,95 \pm 0,63$	$577,36 \pm 0,90$	$607,98 \pm 1,08$
w (K)	$26,36 \pm 1,71$	$40,79 \pm 2,73$	$51,27 \pm 3,98$

Tableau 3.7 : Paramètres des gaussiennes obtenues pour la détermination de la température du gaz pour la bande 9-1 (x_c correspond au centre de la gaussienne, en K, et w à la largeur à mi-hauteur, en K)

T_{set} (K)	T_{5-1} (K)	T_{7-1} (K)	T_{9-1} (K)	T_{moyenne} (K)
573	525 ± 24	518 ± 22	490 ± 13	511 ± 20
673	-	561 ± 11	577 ± 20	569 ± 16
773	-	-	608 ± 26	608 ± 26

Tableau 3.8 : Températures du gaz déterminées par l'ajustement des gaussiennes pour les spectres expérimentaux aux trois températures de consigne ($T_{\text{set}} = 573, 673$ et 773 K) et pour les bandes chaudes 5-1, 7-1 et 9-1.

De manière générale, pour les trois températures de consigne, les températures obtenues sont bien inférieures, avec des écarts de l'ordre de 11 à 21 %. Deux hypothèses peuvent expliquer ces écarts. La première est que les mesures effectuées avec le thermocouple ne sont pas fiables, et possèdent des erreurs de plus de 11 %. La seconde est que le gaz ne suit pas parfaitement le profil thermique mesuré avec le thermocouple, et donc que les paramètres x_0 (qui correspond aux positions où la température est égale à la température moyenne du profil) et Δx (qui indique le degré de la pente du profil entre T_{amb} et T_{max}) de ce profil thermique pourraient varier (voir équation (2.6)).

3.4.2 Modification du profil thermique

Pour tester cette seconde hypothèse, j'ai effectué une nouvelle étude à partir des mêmes spectres expérimentaux, mais en faisant varier les paramètres x_0 et Δx du profil, en plus de la température. Je me suis d'abord focalisée sur la bande 9-1 pour fixer les autres paramètres de la simulation (gamme spectrale et seuil d'absorbance pour éviter la saturation).

La première étape a été de choisir la gamme spectrale sur laquelle réaliser ces simulations. En effet, aux pressions utilisées, les absorbances sont souvent très élevées et certaines raies peuvent être saturées. Pour un même profil thermique, j'obtiens des résultats très différents si je prends ou non toute la bande spectrale, ou lorsque j'introduis une limite sur la profondeur optique.

Pour la bande 9-1, j'ai reporté dans le tableau 3.9 les valeurs de température obtenues pour un profil avec $T_{\text{set}} = 673$ K, $x_0 = 26$ et $\Delta x = 8$, pour différentes régions de longueurs d'onde et différents seuils de profondeur optique. Pour comparaison, à $T_{\text{set}} = 673$ K, les valeurs de x_0 et Δx du profil mesuré avec le thermocouple (Venot et al. 2013 corrigé) sont de 49 et 9 respectivement.

Lorsque l'on considère toute la bande, on trouve une diminution de 90 K entre un seuil de 1,5 et un seuil de 3 sur la profondeur optique. Cela indique que de nombreuses raies spectrales ont des absorbances élevées et sont donc probablement saturées, faisant baisser la température.

Pour une région de quelques raies située à des niveaux rotationnels J élevés (où l'absorbance est plus faible qu'en tête de bande), cet écart est seulement 20 K entre le seuil à 1,5 et celui à 3. Cependant, même avec un seuil de 1,5, on trouve une température de 657 K avec une erreur de plus ou moins 56 K, soit d'environ 9 %. On constate également que l'incertitude sur les valeurs de température diminue lorsque l'on considère moins de raies. Cette incertitude est de l'ordre de 100 K pour la bande entière, 45 K pour six raies et 28 K pour une seule raie.

J'ai donc choisi de me concentrer uniquement sur des régions avec quelques raies seulement et un seuil de profondeur optique de 1,5.

Seuil d'absorbance	74405 - 74700 cm ⁻¹ (bande entière)	74405 - 74450 cm ⁻¹ (six raies)	74405 - 74408 cm ⁻¹ (une seule raie)
1,5	634 ± 85 K	657 ± 56 K	673 ± 28 K
2	554 ± 121 K	639 ± 43 K	673 ± 28 K
3	544 ± 97 K	635 ± 34 K	673 ± 28 K

Tableau 3.9 : Températures de consigne obtenues lors de simulations de la bande 9-1 sur différentes gammes spectrales et différents seuils d'absorbance, en comparaison au spectre SOLEIL à 673 K et 0,9 mbar.

Pour cette étude, j'ai fait varier les paramètres x_0 et Δx du profil thermique par pas de 1. Pour chaque valeur de x_0 et Δx , j'ai fait varier la température par pas de 5 K sur une gamme de 100 K, comme lors de la précédente étude. J'obtiens des gaussiennes similaires dont le centre correspond à la température maximale au centre de la cellule, équivalente à la température de consigne T_{set} .

Le programme calcule ensuite pour chaque couple x_0 et Δx , l'écart entre la valeur de température maximale obtenue et la température de consigne du four.

Le tableau 3.10 est un exemple d'écart entre les deux températures (température maximale mesurée (T_{set}) et température simulée) pour la bande 9-1 à 673 K pour le tableau du haut et à 773 K pour le tableau du bas. On observe que les valeurs les plus basses forment une diagonale selon x_0 et Δx croissants. Les profils correspondant à cette diagonale pour la température de consigne de 673 K sont représentés sur la figure 3.17.

J'ai ensuite comparé ces profils à celui de Venot et al. (2013) corrigé pour $T_{set} = 673$ K, en noir sur la figure (il s'agit de la forme de profil utilisé lors de la première méthode). Ce dernier possède un palier sur environ 80 cm au centre de la cellule où la température est constante. On ne retrouve pas ce palier pour les profils qui permettent de reproduire l'absorption de CO. Il semblerait donc que la température maximale ne soit réellement atteinte qu'au centre de la cellule.

J'ai également comparé ces profils avec celui trouvé lors de ma précédente étude, c'est-à-dire en considérant que le profil est bien celui mesuré avec le thermocouple, et qui correspond à une température maximale à 577 ± 40 K.

Des profils ayant des gradients avec des pentes plus ou moins grandes ($2 \leq \Delta x \leq 15$) sont compatibles avec les mesures d'absorption de CO.

On peut exclure tous les profils dont la valeur de température aux extrémités est supérieure à celle du profil de Venot et al. (2013) corrigé car je considère que la température du gaz ne peut être supérieure à celle mesurée à l'aide d'un thermocouple.

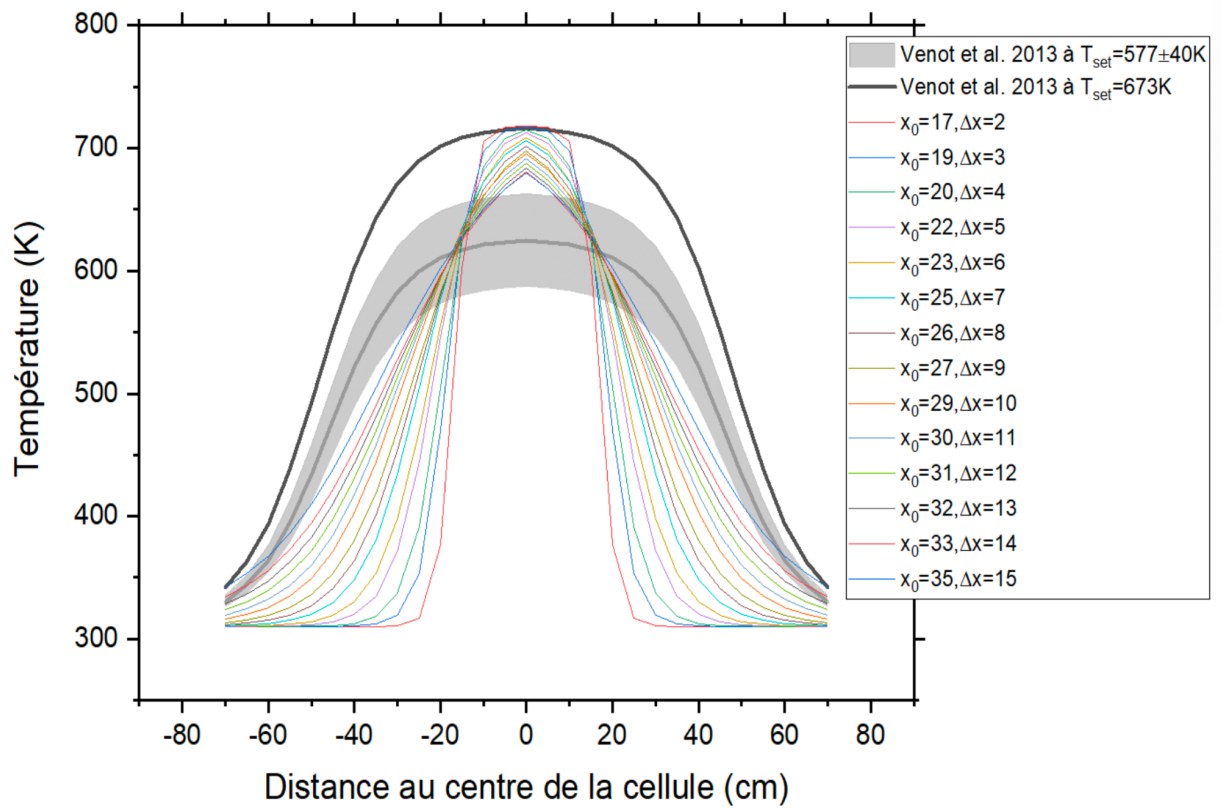


Figure 3.17 : Différents profils thermique dans la cellule pour lesquels les simulations s'ajustent le mieux à la bande 9-1 du spectre expérimental mesuré à SOLEIL à 673 K. Pour comparaison en noir, le profil thermique de Venot et al. (2013) corrigé à $T_{\text{set}} = 673 \text{ K}$, et en gris celui à $T_{\text{set}} = 577 \pm 40 \text{ K}$.

$X_0 \backslash X$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
15	7,043	20,428	40,774	62,802	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
16	5,708	9,432	27,796	47,79	68,826	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100
17	19,339	1,198	16,02	34,582	53,276	75	90	100	100	100	100	100	100	100	100
18	27,318	10,879	5,378	22,578	40,166	57,364	75	95	100	100	100	100	100	100	100
19	30,967	18,949	4,189	11,647	28,133	44,414	60,078	80	90	100	100	100	100	100	100
20	34,596	26,266	12,97	1,721	17,095	32,555	47,41	61,673	80	90	100	100	100	100	100
21	42,683	32,845	21,154	7,367	6,986	21,585	35,865	49,357	62,284	80	90	100	100	100	100
22	51,543	39,622	28,367	15,82	2,998	11,456	24,968	38,195	51,517	60,92	75	90	85	100	100
23	56,996	45,841	35,155	23,545	10,974	2,124	14,938	27,71	40,184	50,305	61,901	75	85	95	100
24	59,513	51,275	41,416	30,554	18,888	6,527	5,795	17,897	29,938	39,884	51,108	61,435	75	80	90
25	61,995	56,067	47,164	37,091	26,225	14,555	2,836	8,713	20,452	30,232	41,093	51,203	59,628	69,003	80
26	67,531	60,72	52,508	43,188	32,939	22,242	11,013	0,059	11,501	22,881	31,651	40,61	49,852	58,894	70
27	73,955	65,436	57,539	48,819	39,178	29,015	18,517	7,791	2,358	13,182	23,935	32,136	42,152	49,624	58,108
28	77,864	69,874	62,235	53,996	45,015	35,462	25,975	14,805	5,969	4,809	14,941	24,148	33,076	40,327	48,737
29	79,71	73,76	66,635	58,881	50,449	41,468	31,98	22,155	13,196	2,953	6,764	15,242	24,311	31,878	40,246
30	81,604	77,186	70,759	63,455	55,534	47,077	38,133	28,563	20,002	10,319	1,101	7,395	16,364	25,202	32,54
31	87,671	80,452	74,623	67,76	60,315	52,278	43,882	34,727	28,854	16,947	9,177	1,272	8,701	17,334	23,247
32	98,748	84,075	78,092	71,833	64,763	57,25	49,18	40,829	32,206	23,156	14,697	6,067	1,247	9,599	16,646
33	101,341	90,76	81,741	75,757	68,96	61,804	53,334	46,852	38,054	29,458	21,719	13,048	5,348	3,134	10,74
34	103,934	98,638	86,132	78,583	72,795	66,122	58,674	51,738	43,605	35,507	27,738	19,375	10,829	4,357	3,403
35	106,801	101,926	91,707	82,63	76,791	70,226	63,11	55,129	48,5	40,604	33,175	26,178	17,508	10,884	2,786

$X_0 \backslash X$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
12	10	43,258	80	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
13	4,365	30,302	55	85	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
14	4,002	16,337	36,568	65	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
15	11,056	4,71	23,543	43,935	70	95	100	100	100	100	100	100	100	100	100
16	19,349	8,857	12,555	30,816	46,91	70	95	100	100	100	100	100	100	100	100
17	57,633	14,773	2,376	17,256	33,389	55	75	90	100	100	100	100	100	100	100
18	115,187	32,544	7,341	4,846	22,391	38,659	55	75	90	100	100	100	100	100	100
19	141,029	55,399	19,09	8,681	10,191	25,475	39,636	55	70	85	100	100	100	100	100
20	161,858	101,516	37,295	12,661	3,581	13,851	27,348	41,745	51,89	70	85	85	100	100	100
21	189,992	149,391	65,122	26,344	7,277	1,241	16,964	30,335	40,592	54,014	70	80	90	100	100
22	215,953	178,036	120,274	46,68	17,204	9,946	5,519	20,49	28,865	40,536	55	65	75	85	95
23	184,414	202,263	156,753	85,672	33,049	14,007	5,146	9,305	17,429	28,709	40,938	50,048	65	75	85
24	190,646	215,121	188,638	133,257	58,342	26,579	11,565	1,828	7,723	15,92	28,901	42,59	46,258	65	68,539
25	187,028	203,417	206,62	169,743	112,975	44,383	20,33	4,62	5,78	11,273	16,571	28,358	34,353	45,747	60
26	186,66	195,399	222,42	193,175	150,266	93,104	33,81	16,051	2,433	0,879	8,248	21,886	28,023	36,192	45,024
27	152,887	205,526	204,428	218,811	183,579	140,164	64,99	27,148	17,565	6,032	3,075	15,453	22,985	24,102	34,952
28	123,727	169	180,328	216,883	210,27	171,575	118,894	43,186	26,076	10,355	5,152	2,126	12,661	19,01	26,739
29	145,852	154,897	190,711	191,952	224,605	197,9	156,176	87,378	47,221	22,237	9,573	9,272	6,839	10,411	16,156
30	122,103	129,352	180,27	205,743	205,773	215,253	223,568	149,507	74,985	37,384	23,611	8,44	7,866	6,741	8,443
31	147,881	129,009	144,709	198,824	199,607	220,096	239,968	158,169	130,652	60,934	28,964	17,363	10,987	6,934	0,118
32	136,067	147,003	137,652	174,561	212,482	206,156	249,547	182,613	184,274	72,772	47,871	28,743	17,07	12,797	4,764
33	114,934	143,8	129,26	160,058	186,34	188,31	217,251	204,748	212,306	120,436	96,701	37,742	27,975	17,055	13,637
34	107,342	137,365	131,22	137,36	166,857	178,817	202,186	183,105	191,545	206,505	115,153	63,271	37,268	29,106	15,569
35	114,443	118,872	138,231	149,606	160,445	191,975	161,545	194,895	215,141	155,832	160,549	128,322	53,498	36,758	26,454

Tableau 3.10 : Écart entre la température de consigne T_{set} des spectres expérimentaux de SOLEIL et les spectres simulés pour la bande 9-1 en faisant varier les paramètres x_0 et Δx du gradient thermique. Le tableau du haut correspond à $T_{set} = 673$ K et celui du bas à $T_{set} = 773$ K.

3.4.3 Conséquences sur les sections efficaces d'absorption

J'ai ensuite extrait de mes simulations les deux profils de température les plus extrêmes permettant de reproduire les intensités des bandes chaudes des spectres expérimentaux.

En parallèle du calcul de l'écart en température, le programme fait aussi la somme des densités le long du parcours optique pour chaque profil afin d'obtenir la densité de colonne correspondante. J'ai reporté dans le tableau 3.11 les valeurs des densités de colonne pour chacun de ces profils extrêmes, calculées pour des pressions de 1 mbar.

Par exemple, pour la température de consigne $T_{\text{set}} = 773$ K, les deux profils les plus extrêmes sont pour $x_0 = 15$ et $\Delta x = 2$, et $x_0 = 31$ et $\Delta x = 15$. Les densités de colonne correspondantes sont de $3,18 \times 10^{18}$ et $2,25 \times 10^{18}$ cm^{-2} comme on peut le voir au tableau 3.11. Finalement, pour les trois températures de consigne, on observe une densité de colonne moyenne de $2,5_{-0,7}^{+0,4} \times 10^{18}$ cm^{-2} , soit avec une erreur maximale de 28 %.

Température de consigne (K)	573	673	773
Densité de colonne supérieure (cm^{-2})	$2,87 \times 10^{18}$	$2,59 \times 10^{18}$	$3,18 \times 10^{18}$
Densité de colonne inférieure (cm^{-2})	$2,23 \times 10^{18}$	$1,80 \times 10^{18}$	$2,25 \times 10^{18}$

Tableau 3.11 : Densités de colonne correspondant aux deux gradients de température les plus extrêmes pour les trois températures de consigne 573, 673 et 773 K

À partir de ces valeurs de densité de colonne, j'ai recalculé les sections efficaces d'absorption pour les deux profils les plus extrêmes et j'ai ainsi obtenu une plage de valeurs comprise entre une limite haute et une limite basse.

Sur la figure 3.18, j'ai représenté ces sections efficaces d'absorption pour la bande 9-1 aux trois températures de consigne du four. Le spectre en noir correspond aux sections efficaces d'absorption calculées à partir de la température de consigne T_{set} . La zone rouge correspond à la plage des nouvelles valeurs de sections efficaces d'absorption. J'ai effectué un zoom sur la raie Q_{15} de la bande 9-1 à la température de consigne de 573 K dans le graphique du bas à droite. Sur cet exemple à 573 K, la plage des nouvelles sections efficaces d'absorption s'étend sur 6×10^{-19} cm^2 au niveau des raies, ce qui donne une incertitude sur la valeur réelle d'environ 25 %, ce qui est en adéquation avec l'erreur sur les densités de colonne. On peut donc estimer que l'on a une dégénérescence sur ces différents profils qui donne une incertitude sur la détermination des sections efficaces d'absorption de l'ordre de 25 %.

On retrouve aussi que les températures auxquelles le gaz absorbe sont inférieures aux températures de consigne du four. Ceci est cohérent avec le fait que le gaz absorbe à des températures plus basses aux extrémités de la cellule, et que la somme de ces absorptions est plus faible que si elle était constante sur la totalité du parcours optique.

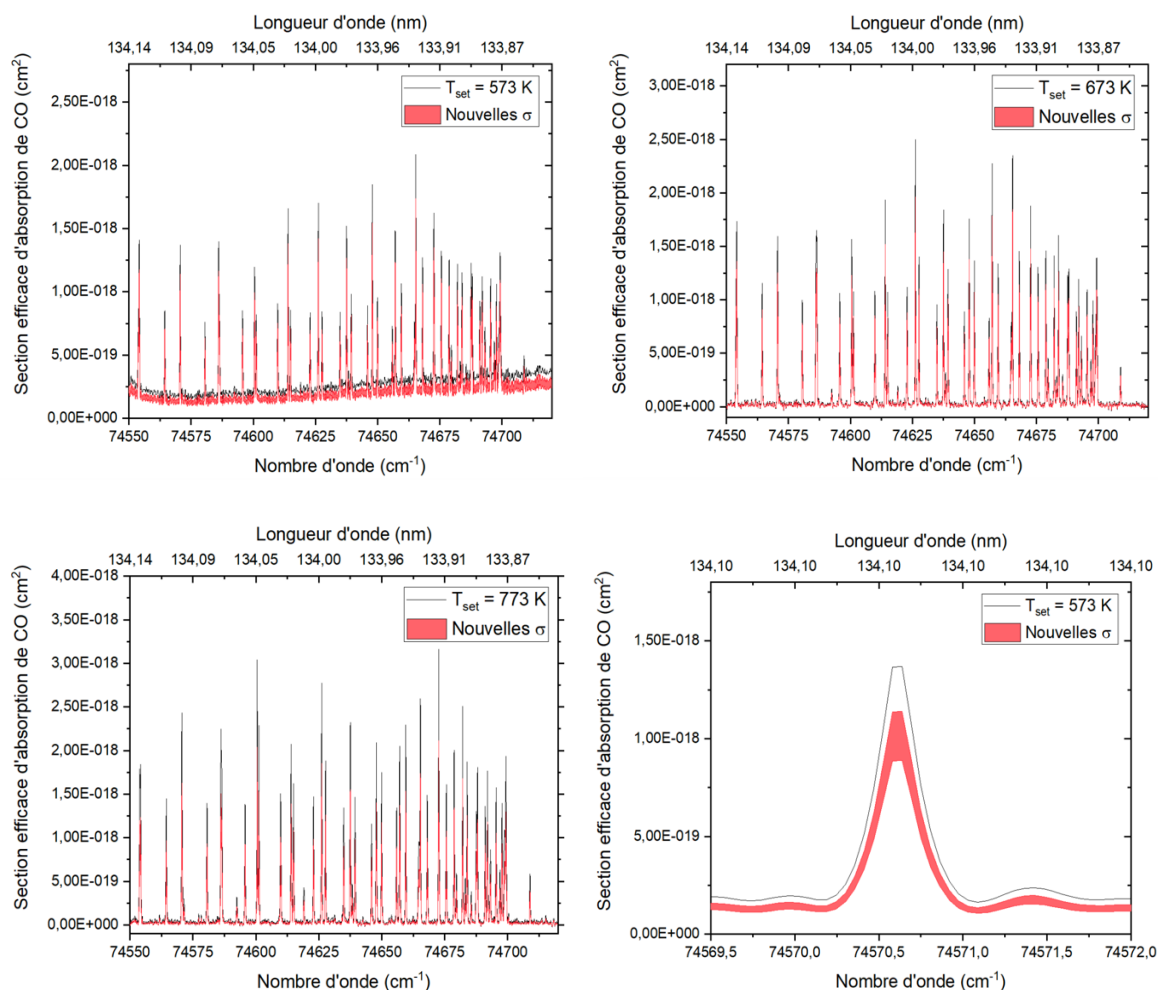


Figure 3.18 : Sections efficaces d'absorption de la bande 9-1 du CO calculées à partir des densités de colonne correspondantes aux deux profils de température les plus extrêmes obtenus avec mon modèle, comparées à celles calculées avec la température de consigne du four T_{set} .

3.4.4 Nouvelles mesures de sections efficaces d'absorption

Les mesures de sections efficaces de CO réalisées sur la nouvelle plateforme spectroscopique du LISA ont pour but d'améliorer la détermination de la température du gaz au sein de notre montage expérimental car les deux méthodes que je viens de présenter ne sont pas concluantes. Pour ces premières mesures, j'ai calculé les sections efficaces d'absorption en me référant à la température indiquée par le four.

La figure 3.19 représente les sections efficaces d'absorption de CO entre 140,5 et 145,5 nm pour les spectres mesurés au LISA à des températures comprises entre 300 K et 800 K. Dans cette région spectrale, on observe aisément les deux bandes froides 3-0 et 4-0 qui sont plus intenses, et les bandes chaudes 5-1 et 6-1 situées avant et après la bande 4-0. On peut noter que les intensités des deux bandes chaudes augmentent bien avec la température. On voit également que l'intensité des bandes froides augmente avec la température mais ceci est dû au fait que ces bandes sont très saturées aux pressions utilisées (0,5 mbar pour la figure 3.19).

En effet, lorsque la température augmente, l'absorbance maximale des bandes froides est plus faible car la densité de colonne est plus faible. Les bandes froides sont donc moins saturées, les sections efficaces semblent alors augmenter.

Pour déterminer la température, le procédé est toujours de se servir des propriétés intrinsèques du gaz afin de déterminer sa température. Je me suis donc intéressée uniquement aux bandes chaudes. On peut voir sur la figure 3.20 un zoom sur lequel on constate que l'intensité est quasiment nulle de 300 à 400 K, puis les bandes chaudes commencent à apparaître à partir de 450 K. L'intensité de la bande augmente ensuite progressivement avec la température jusqu'à 800 K.

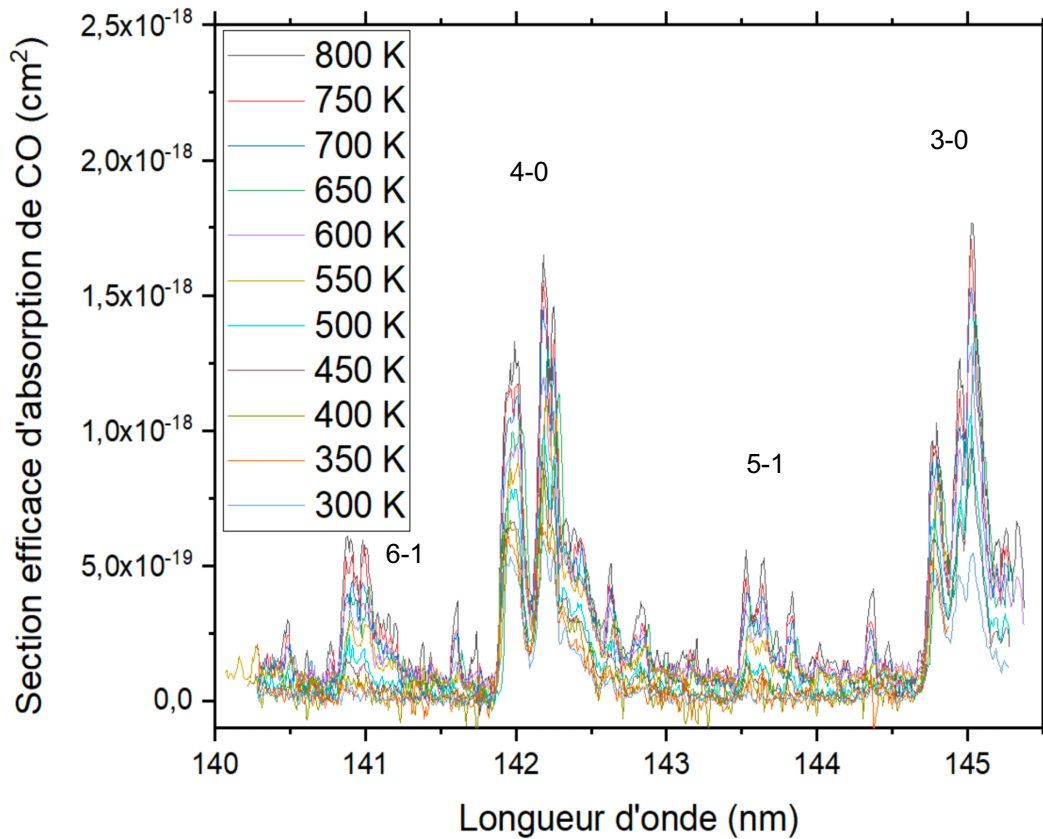


Figure 3.19 : Sections efficaces de CO à différentes températures allant de 300 à 800 K mesurées au LISA entre 140,5 et 145,5 nm

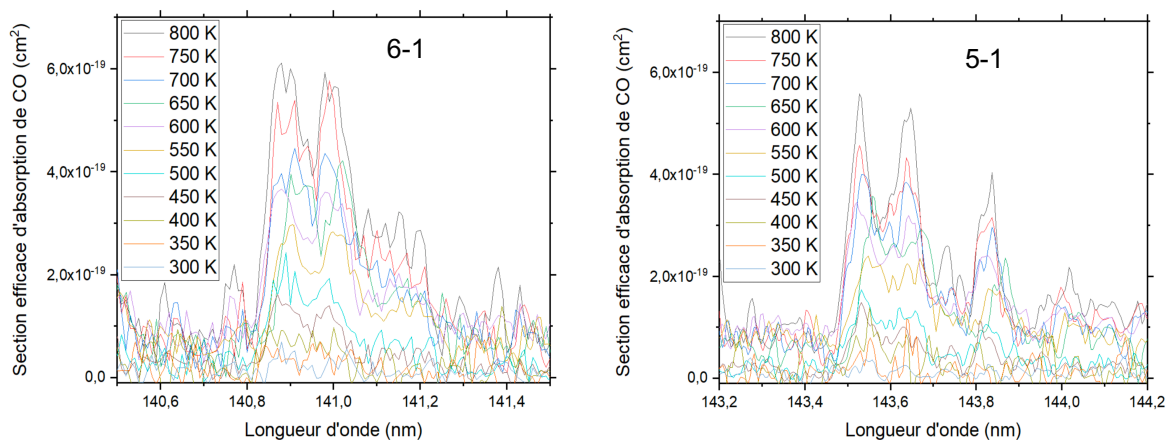


Figure 3.20 : À gauche, zoom sur la bande 6-1 du CO à différentes températures allant de 300 à 800 K. À droite, zoom sur la bande 5-1 du CO aux mêmes températures.

3.4.5 Comparaison avec les données SOLEIL

Contrairement aux sections efficaces d'absorption mesurées à SOLEIL, celles acquises au LISA n'ont pas une résolution suffisante pour distinguer les différentes transitions rovibrationnelles. Seul le contour de la bande est accessible, ce qui est bien visible sur la figure 3.21 de gauche où l'on compare les données en transmission prises à SOLEIL en noir, à celles prises au LISA en rouge. Par conséquent, l'information sur la structure des bandes est perdue et il est donc impossible d'utiliser le modèle que j'ai développé pour remonter à la température du gaz.

Sur la figure de droite, j'ai également fait une comparaison entre les sections efficaces d'absorption mesurées à SOLEIL et au LISA avec une simulation de la bande 6-1. La résolution des données SOLEIL a été dégradée afin d'avoir une résolution similaire à celle des données LISA, soit 0,03 nm (voir chapitre 2). La résolution de la simulation est également de 0,03 nm. Cette simulation a été faite avec un profil thermique calculé à partir de l'équation (2.8) du chapitre 2, pour une température de consigne T_{set} de 673 K, comme pour le spectre de SOLEIL. Le spectre mesuré LISA a été acquis avec une température de consigne de 650 K et une pression de 1,2 mbar.

Sur les données en transmission, on s'aperçoit que de nombreuses raies du spectre SOLEIL sont saturées, avec une transmission qui atteint 0. Au niveau des sections efficaces d'absorption, on observe des différences entre les trois spectres. Les intensités de tête de bande entre la simulation et le spectre pris au LISA sont identiques à $2,25 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. En revanche, sur le reste de la bande, la simulation donne des intensités plus faibles que pour les spectres expérimentaux qui présentent des épaulements. Ceux-ci sont peut-être dus aux perturbations évoquées dans le paragraphe 3.3.2, et/ou à l'effet de saturation des raies.

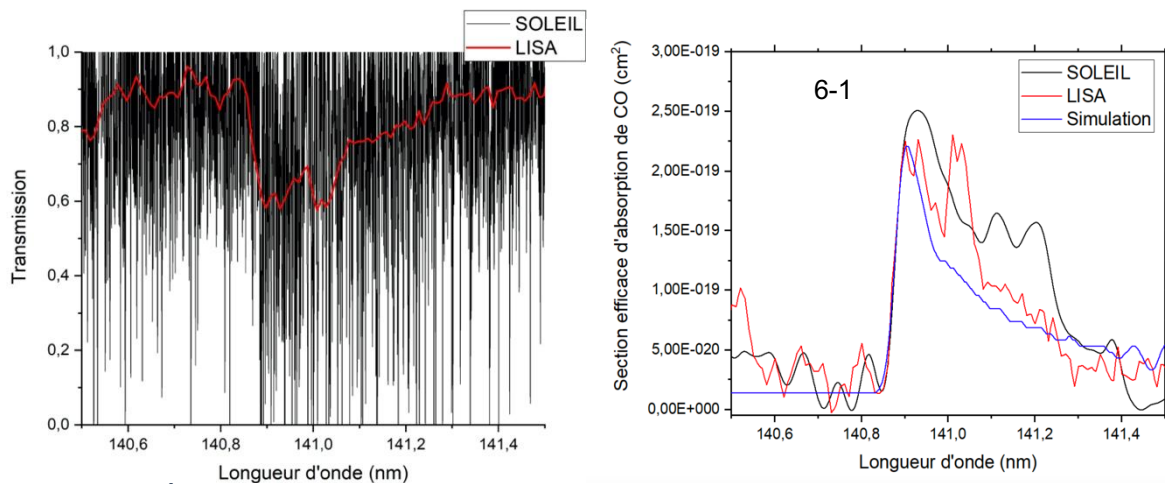


Figure 3.21 : À gauche, comparaison des données en transmission de la bande 6-1 du CO prises à SOLEIL à 673 K et à 0,9 mbar en noir, et au LISA à 650 K et 1,2 mbar en rouge. À droite, comparaison des sections efficaces d'absorption simulées à 673 K de la bande 6-1 du CO, avec le spectre SOLEIL à 673 K (en noir) à une résolution dégradée de 0,03 nm, et le spectre LISA à 650 K (en rouge).

3.4.6 Intégration des bandes chaudes

Comme je n'ai pas pu me servir du modèle que j'ai développé pour déterminer la température du gaz, je me suis basée pour cette troisième méthode sur l'intégration de la surface des bandes chaudes.

La surface de bande est reliée au rapport des populations donné par la loi de Boltzmann (voir équation (3.1)). Connaissant la valeur du mode de vibration de CO pour l'état électronique fondamental ($\nu = 2143,2 \text{ cm}^{-1}$), on peut en déduire le rapport de population N_1/N_0 , entre les niveaux $v''=0$ et $v''=1$.

À la température ambiante, ce rapport vaut $N_1/N_0 = \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \approx 3,4 \times 10^{-5}$. Ceci signifie que la population du niveau excité est négligeable devant la population de l'état fondamental, et donc que l'absorption des bandes chaudes est négligeable devant celle des bandes froides.

À 800 K (la température de consigne du four la plus élevée pour les mesures réalisées au LISA), la température mesurée aux bords de la cellule est de 335 K. Le rapport des populations à cette température est d'environ 1×10^{-4} . On peut donc considérer que l'absorption des bandes chaudes est également négligeable aux extrémités de la cellule.

Pour confirmer cette hypothèse, j'ai effectué de nouvelles simulations avec mon modèle pour calculer la contribution de l'absorption du gaz le long du parcours optique en fonction de la température. Un exemple de cette contribution pour la bande 9-1 à $T_{\text{set}} = 673 \text{ K}$ est montré figure 3.22. On constate bien que la totalité de l'absorption est comprise entre +/- 40 cm par rapport au centre de la cellule, avec plus de 80 % entre +/- 20 cm. L'absorption aux bords de cellule étant nulle, comme prédit par le calcul des rapports de population.

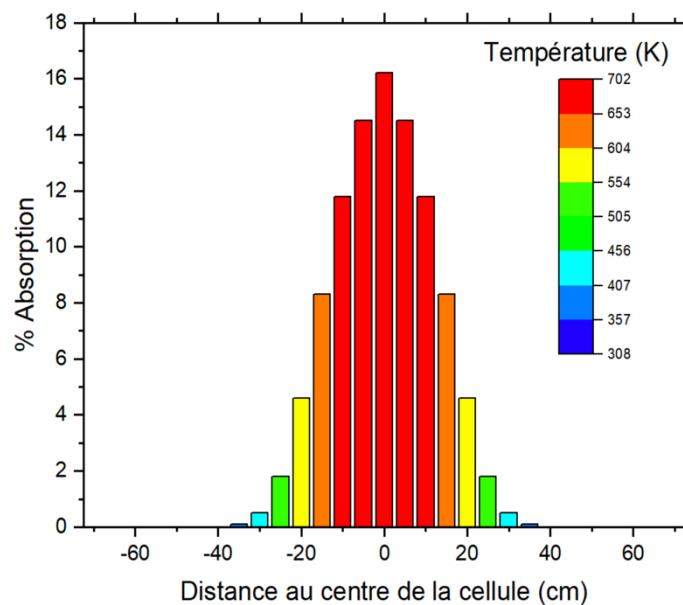


Figure 3.22 : Contribution de l'absorption du gaz (en %) en fonction de la température pour la bande 9-1 simulée avec un gradient de température à $T_{\text{set}} = 673 \text{ K}$, $x_0 = 26$ et $\Delta x = 8$

Pour déterminer l'intégrale des bandes chaudes, j'ai donc fait l'approximation d'avoir un profil de température scindé en deux parties. La première partie où les molécules de gaz absorbent sur 40 cm du parcours optique et pour laquelle j'estime que la température est constante à la température de consigne T_{set} . La seconde partie du parcours optique est considérée comme étant à température ambiante avec une absorption nulle.

J'ai alors recalculé les sections efficaces d'absorption en considérant un trajet optique de 40 cm, puis j'ai relevé les intégrales des deux bandes chaudes (5-1 et 6-1) pour les températures comprises entre 400 et 800 K. En dessous de 400 K, on ne distingue plus la bande donc je considère l'intégrale comme étant presque nulle.

D'après la loi des gaz parfaits : $n = n_0 \left(\frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{P}{P_0}\right)$. On peut alors considérer que n varie en $1/T$ tel que $n = B/T$, où B est une constante qui dépend de P .

D'autre part, connaissant le rapport des populations pour une bande chaude de population N_1 ($\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{3087}{T}\right)$, avec $\nu \times \frac{hc}{k_B} \approx 3087 \text{ K}^{-1}$), on a :

$$\sigma = CN_1 = CN_0 \exp\left(\frac{-3087}{T}\right) \quad (3.1)$$

Avec σ l'intensité de bande intégrée (cm/molecule) et C une constante.

On peut faire l'approximation que $N_0 \approx n$ car la population des niveaux excités est négligeable devant celle du niveau fondamental. Ce qui donne $N_0 = B/T$.

En prenant le logarithme népérien de l'équation (3.1), on obtient :

$$\ln(\sigma) = \ln(D) + \ln\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{3087}{T} \quad (3.2)$$

Où D est une constante ($D = B \times C$)

En traçant l'équation (3.2), on obtient théoriquement une courbe dont la pente dépend de la température. Or notre inconnue est la température du gaz, et les seules températures auxquelles j'ai accès sont les températures de consigne. Cette méthode nous permet seulement d'avoir une tendance sur la température de notre gaz.

Les deux graphiques de la figure 3.23 correspondent aux valeurs du logarithme de l'intégrale des bandes chaudes 5-1 (à gauche) et 6-1 (à droite) en fonction de $1/T$. L'ajustement des points de mesure par l'équation (3.2) est représenté par une courbe noire pour le spectre pris à 0,5 mbar, et rouge pour le spectre à 1 mbar.

Pour les deux bandes, on observe que les pentes des courbes ajustent assez bien les six premiers points de mesure en tenant compte des barres d'erreur. Sur l'ensemble des mesures en revanche, les pentes des courbes d'ajustement semblent plus élevées que les points de mesure. On peut noter que pour les températures inférieures à 600 K, l'incertitude sur les mesures est plus grande car l'intensité des bandes chaudes est plus faible. Il est donc préférable de se fier aux mesures d'intégrales pour des températures élevées. Ainsi, les résultats obtenus indiquent que les températures trouvées correspondent aux températures de consignes indiquées par le four.

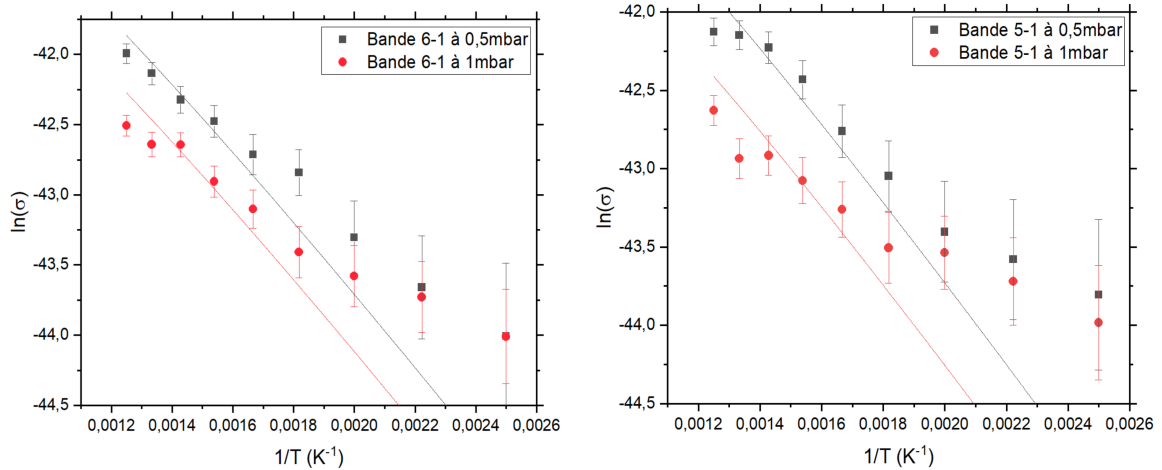


Figure 3.23 : Mesures du logarithme de l'intégrale des bandes chaudes en fonction de $1/T$ pour les spectres acquis au LISA à 0,5 mbar et 1 mbar. Les courbes ajustant ces points sont issues de l'équation (3.2). Celle en noir est pour 0,5 mbar et en rouge pour 1 mbar.

3.5 Conclusions et perspectives

Le monoxyde de carbone est une molécule qui a déjà été détectée dans des atmosphères d'exoplanètes (Sheppard et al. 2017, Konopacky et al. 2013, Lee et al. 2013, Snellen et al. 2010, Brogi et al. 2012, 2013, 2014, 2016, Rodler et al. 2013).

En me basant sur les données de sections efficaces d'absorption acquises lors d'une campagne de mesure sur le synchrotron SOLEIL, j'ai pu étudier la transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ dans le domaine VUV (entre 128 et 147 nm). CO étant une molécule linéaire (elle ne possède que deux atomes), j'ai pu calculer les positions et les intensités de 1232 raies spectrales en utilisant les propriétés spectroscopiques liées à cette transition. Ce travail m'a permis d'établir une liste de raies pour les bandes froides allant de la 3-0 à la 10-0 et des bandes chaudes allant de la 4-1 à la 9-1. Cette nouvelle liste de raies est intéressante car elle contient six bandes chaudes dans le domaine VUV, ce qui permet d'étudier le CO à hautes températures. Or les quelques données spectroscopiques de CO existantes à hautes températures se situent dans le domaine IR. Cependant, les paramètres des bandes 6-0, 10-0, 6-1, et 8-1 possèdent des incertitudes importantes à cause de perturbations par des états excités de CO dont les courbes potentielles croisent celle de l'état A. Il serait donc intéressant de réaliser une étude spectroscopique plus poussée en tenant compte de ses perturbations afin de lever ces incertitudes.

À partir de cette liste de raies, j'ai ensuite développé un modèle permettant de simuler des spectres de CO en fonction de la pression, de la température et de la résolution instrumentale. Ce modèle m'a permis de faire des comparaisons entre les spectres expérimentaux acquis à SOLEIL et des spectres théoriques, afin de déterminer de façon plus précise le profil de température du gaz au sein de notre cellule.

J'ai donc réalisé trois études sur les bandes chaudes, car on connaît la variation de leur intensité en fonction de la température. Dans un premier temps, j'ai supposé que le profil de température suivait celui mesuré avec un thermocouple. J'ai regardé la variation d'intensité de trois bandes chaudes : la 5-1, la 7-1 et la 9-1, pour les trois températures de consignes utilisées à SOLEIL qui sont de 573, 673 et 773 K. Les résultats que j'ai obtenus indiquent que les températures de consigne seraient bien inférieures à celles indiquées par le four, de l'ordre de 11 à 21 % plus faibles. Pour expliquer ces résultats, on peut supposer soit que l'indication de la température de consigne par le four n'est pas fiable, soit que le profil de température au sein de la cellule ne correspond pas à celui mesuré avec le thermocouple.

Pour confronter cette seconde hypothèse, j'ai modifié mon modèle pour pouvoir simuler des profils de températures qui varient en fonction de deux paramètres : x_0 (qui correspond aux positions où la température est égale à la température moyenne du profil) et Δx (qui indique le degré de la pente du profil entre T_{amb} et T_{max}).

À partir des mêmes spectres expérimentaux, j'ai fait de nouvelles simulations en faisant varier le profil de température et j'ai obtenu une gamme de profils qui permettent de reproduire les intensités des bandes chaudes étudiées. Pour recalculer les sections efficaces d'absorption à partir de ces profils, j'ai sélectionné les deux profils les plus extrêmes afin d'en calculer la densité de colonne et d'avoir une limite haute et une limite basse. Ces densités de colonne peuvent être considérées constantes avec une incertitude de l'ordre de 28 %, qui se répercute sur le calcul des sections efficaces d'absorption. Ces résultats nous indiquent donc que les profils trouvés entraînent une dégénérescence impliquant une incertitude sur les sections efficaces d'absorption de l'ordre de 25 %.

Grâce à la plateforme spectroscopique que j'ai développée au LISA, j'ai pu faire de nouvelles mesures de sections efficaces d'absorption pour les bandes 5-1 et 6-1 sur lesquelles je me suis appuyée pour faire une troisième étude sur la détermination de la température. Cependant, la résolution de ce dispositif expérimental n'est pas suffisante pour permettre une étude spectroscopique des bandes chaudes, comme je l'ai fait pour les données SOLEIL. J'ai pu toutefois émettre une approximation sur la température à laquelle le gaz absorbe dans notre cellule en calculant les intégrales des surfaces des bandes chaudes. Ces dernières sont reliées au rapport des populations et donc à la température. En considérant que le gaz n'absorbe dans les bandes chaudes que sur 40 cm du parcours optique à haute température, j'ai obtenu des courbes dont la pente indique que l'absorption du gaz se fait à une température proche de la température de consigne du four. Cependant, ce résultat n'est valable qu'en tenant compte des six points de mesures correspondants aux températures les plus élevées. Donc on ne peut pas affirmer avec certitude que le gaz absorbe à la température indiquée par le four.

Pour pouvoir avoir une meilleure estimation de la température à laquelle le gaz absorbe dans notre dispositif expérimental, il serait nécessaire d'avoir d'autres données à haute résolution (sur synchrotron), à différentes températures et à des pressions intermédiaires de celles utilisées à SOLEIL. Cela permettrait d'éviter la saturation des bandes chaudes et d'avoir plus de jeux de données pour l'étude en température en utilisant le modèle théorique que j'ai développé.

Enfin, sur les spectres mesurés au LISA, le niveau de bruit observé est assez élevé (de l'ordre de $1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$) ce qui réduit la limite de détection, notamment pour les températures les plus basses. Une solution pour améliorer le rapport signal sur bruit serait de refocaliser le flux de la lampe en sortie du monochromateur. Un système de refocalisation a été commandé et devrait prochainement être livré au laboratoire, puis raccordé au dispositif expérimental. Le gain estimé avec ce nouveau système est de l'ordre de 100 à 150.

Chapitre 4

Mesures de sections efficaces d'absorption de C_2H_2 à hautes températures

- 4.1 La molécule de C_2H_2 en astrochimie
 - 4.1.1 Observations de C_2H_2
 - 4.1.2 Spectroscopie de C_2H_2 dans le domaine VUV
- 4.2 Mesures de sections efficaces d'absorption de C_2H_2
 - 4.2.1 Mesures réalisées à SOLEIL
 - 4.2.2 Mesures réalisées au LISA
- 4.3 Traitement et analyse des données
 - 4.3.1 Étude à 873 K
 - 4.3.2 Spectres de C_2H_2 après traitement
- 4.4 Comparaison des résultats
 - 4.4.1 Comparaison avec les spectres SOLEIL
 - 4.4.2 Comparaison avec la littérature
- 4.5 Conclusion

Résumé

L'acétylène (C_2H_2) est une molécule qui a été détectée dans de nombreux objets du milieu interstellaire, et aussi dans les planètes du Système Solaire. On peut donc penser que cette molécule est également présente dans les atmosphères d'exoplanètes, en particulier celles riches en carbone. L'acétylène possède une forte absorption dans la région entre 115 et 200 nm et joue aussi un rôle important dans la photochimie des atmosphères planétaires, notamment en formant C_2H et H . C'est une des raisons pour laquelle nous avons choisi de mesurer les sections efficaces d'absorption de C_2H_2 à haute température entre 115 et 230 nm¹⁹. Dans ce chapitre, je présenterai les données que nous avons mesurées à l'aide de notre plateforme spectroscopique développée au LISA et lors d'une campagne sur synchrotron SOLEIL en 2016. Je parlerai aussi du traitement et de l'analyse de ces données, qui ont nécessité un travail conséquent au vu des contraintes expérimentales. Enfin, j'effectuerai une comparaison entre les données acquises au LISA et à SOLEIL, et avec la littérature.

Toutes les mesures présentées dans ce chapitre et leurs analyses font l'objet d'un article en préparation (Fleury et al. in prep).

¹⁹ L'autre raison vient des contraintes expérimentales, avec les fenêtres en MgF_2 qui coupent le flux à 115 nm et l'absorption qui devient presque nulle au-delà de 230 nm.

4.1 La molécule de C₂H₂ en astrochimie

4.1.1 Observations de C₂H₂

La première observation de l'acétylène dans le domaine VUV a été faite par (Moos et Clarke 1979) en observant l'atmosphère de Saturne. La présence de C₂H₂ a ensuite été observée dans les atmosphères de Jupiter (Clarke, Moos, et Feldman 1982; Morrissey et al. 1995; Owen et al. 1980; Wagener et al. 1985), d'Uranus (Encrenaz et al. 1986; Herbert et al. 1987) et de Neptune (Yelle et al. 1993). Les sondes Voyager, parties de la Terre en 1977, ont aussi détecté l'absorption de C₂H₂ dans l'atmosphère de Titan (Smith et al. 1982) lors d'une occultation solaire.

L'acétylène a aussi été détectée dans le milieu interstellaire en émission et en absorption autour de jeunes étoiles (Carr et Najita 2008; Lahuis et van Dishoeck s. d.) ainsi qu'à l'intérieur de nuages moléculaires (Lacy et al. 1989). On peut noter l'observation de bandes de C₂H₂ dans l'infrarouge par le télescope Spitzer dans le grand nuage de Magellan (Matsuura et al. 2006). L'observation dans des chevelures de comètes par Mumma et al. (2003), nous permet de penser que l'acétylène peut également se trouver à l'intérieur des glaces cométaires.

Dans les atmosphères d'exoplanètes, la présence de C₂H₂ a été détectée dans l'atmosphère de HD 209458b (Giacobbe et al. 2021) avec un indice de confiance à 6.1σ. Cette détection indique que l'acétylène a une très forte probabilité de se trouver dans l'atmosphère de HD 209458b. De plus, la présence de l'acétylène a déjà été prédite par les modèles d'atmosphère appliqués aux exoplanètes riches en carbone (Baeyens et al. 2022; Venot et al. 2015).

Le JWST a récemment permis d'affirmer pour la première fois la présence du dioxyde de carbone dans l'atmosphère de WASP-39b (Alderson et al. 2023; Rustamkulov et al. 2023). Cette détection permet de dire que le JWST pourra confirmer la présence de C₂H₂ dans une atmosphère exoplanétaire.

4.1.2 Spectroscopie de C₂H₂ dans le domaine VUV

L'acétylène, formée de quatre atomes, est une molécule linéaire²⁰ dans son état fondamental. Elle possède sept degrés de liberté définissant cinq modes normaux de vibration dont deux dégénérés, les modes ν_4 et ν_5 (voir tableau 4.1). Ces modes normaux correspondent à différents mouvements d'élongation ou de pliage de la molécule. Ceux-ci sont représentés sur la figure 4.1.

Symétrie	Mode de vibration
σ_g^+	$\nu_1 = 3373,7 \text{ cm}^{-1}$
σ_g^+	$\nu_2 = 1973,8 \text{ cm}^{-1}$
σ_u^+	$\nu_3 = 3281,9 \text{ cm}^{-1}$
π_g	$\nu_4 = 611,8 \text{ cm}^{-1}$
π_u	$\nu_5 = 730,3 \text{ cm}^{-1}$

Tableau 4.1 : Modes de vibration de l'acétylène

(base de données NIST, (Shimanouchi 1972))

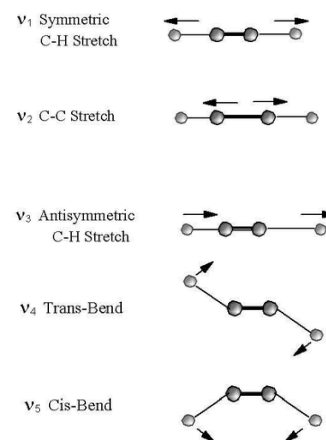


Figure 4.1 : Mouvements des modes de vibration de C₂H₂ (V.Tyng 2004)

²⁰ C'est-à-dire que le centre de ces atomes sont alignés.

Sur la figure 4.2 sont représentées les sections efficaces d'absorption de C_2H_2 à température ambiante, mesurées au LISA entre 115 et 230 nm. On observe des signatures spectrales très intenses avec des raies très fines entre 115 et 135 nm, puis une deuxième région intense entre 135 et 155 nm où les bandes sont plus larges. Ensuite, l'intensité baisse de deux ordres de grandeur aux alentours de 155 nm. Entre 155 et 185 nm, les signatures spectrales ressemblent à des enveloppes de bandes assez larges, puis entre 185 et 230 nm, elles deviennent plus fines. Ces différentes signatures spectrales sont attribuées à diverses transitions électroniques détaillées ci-dessous.

- **Transition A-X**

Entre 185 et 230 nm, les signatures spectrales sont attribuées principalement à la transition $A^1A_u-X^1\Sigma_g^+$ composée de nombreuses sous-bandes (Van Craen et al. 1985, 1986; Watson et al. 1982). Dans l'état excité A, la molécule est pliée, et possède une symétrie C_{2h} (Herzberg 1966; Ingold et King 1953). Cette transition possède une succession de transitions vibrationnelles partant du mode ν_3 , et une combinaison entre les modes ν_2 et ν_3 (voir figure 4.3).

- **Transition B-X**

Entre 153 et 193 nm, la région est très complexe et diffuse (Herman et Colin 1981, 1982; Herzberg 1966), mais Foo et Innes (1973) ont identifié la signature de l'état excité B^1B_u appartenant au groupe de symétrie D_{2h} . On peut donc considérer que ces signatures spectrales proviennent de la transition $B^1B_u-X^1\Sigma_g^+$. Cette transition est une succession de bandes appartenant au mode de vibration ν_3 et dont l'origine de la bande 0-0 est à 185 nm. Aucune bande chaude n'a été identifiée pour cette transition.

- **Transition C-X**

Entre 135 et 155 nm, les signatures observées sont attribuées à une transition de Rydberg $C^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$ dont l'origine se situe à $65\,860\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 151,8\text{ nm}$) (Gedanken 1976; Herzberg 1966).

- **Transitions D-X, E-X et F-X**

Entre 114 et 135 nm, les bandes ont été identifiées comme appartenant aux états de Rydberg C, D, F, G, H, I et J et à l'état E de valence, avec une combinaison Rydberg-valence entre les états E et F (Boyé et al. 2004), et proviendraient du mode de vibration ν_2 .

Les signatures entre 125 et 135 nm ont été identifiées comme provenant majoritairement de la transition $E^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$ (Wu, Chen, et Judge 2001). L'origine de cette transition se situe à 134,05 nm (Herman et Colin 1981).

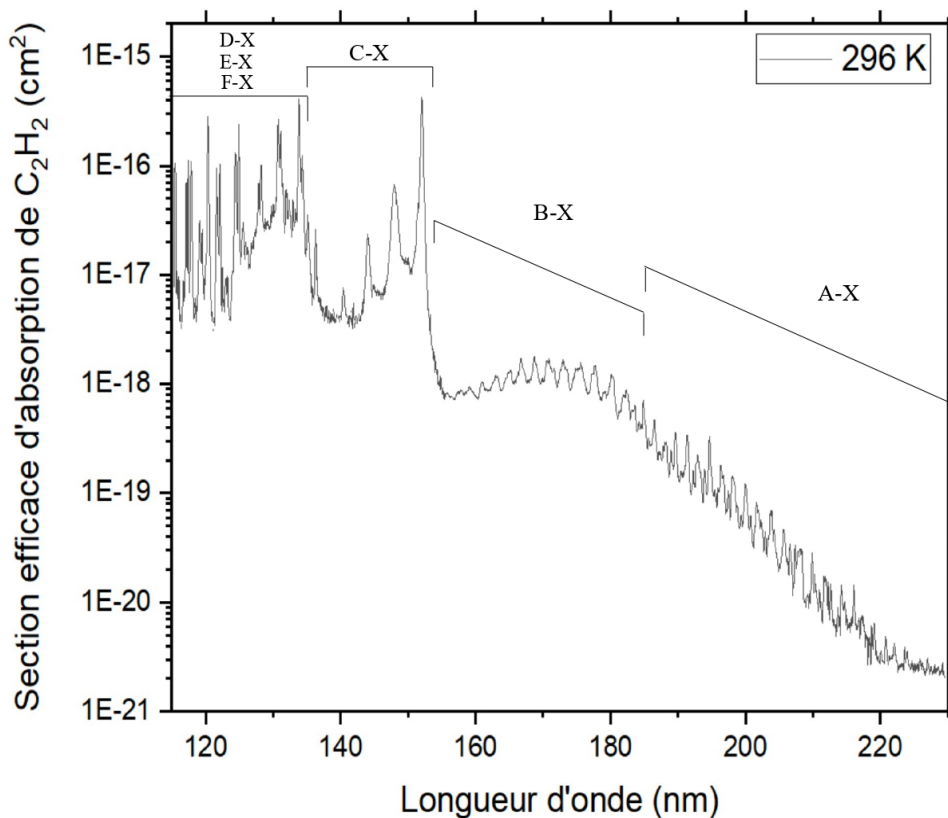


Figure 4.2 : Sections efficaces d'absorption de C_2H_2 à température ambiante mesurées au LISA et attribution des transitions électroniques associées

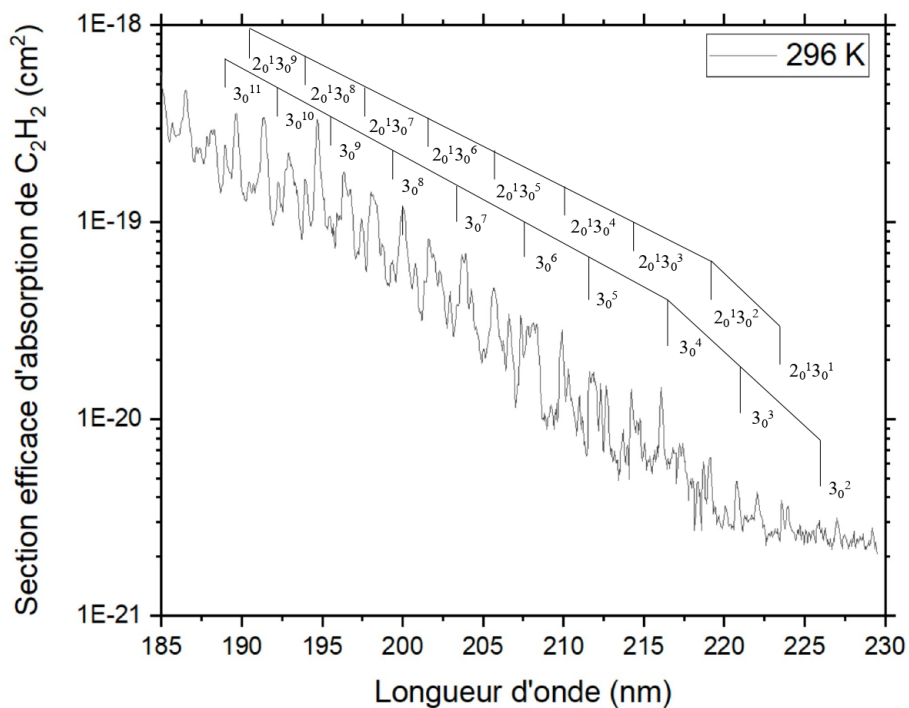


Figure 4.3 : Transition A-X de C_2H_2 et identification des bandes vibrationnelles issues des modes ν_3 et $\nu_2 + \nu_3$ à partir des études de Watson et al. (1982) et Van Craen et al. (1985, 1986)

4.2 Mesures de sections efficaces d'absorption de C₂H₂

4.2.1 Mesures réalisées à SOLEIL

Les données recueillies à SOLEIL lors d'une campagne de mesures entre le 10 et le 13 juin 2016 (proposals 20150691, PI : Venot) s'étendent sur une gamme spectrale allant de 155 à 235 nm. Les sections efficaces d'absorption ont été mesurées à trois températures : 300, 573 et 773 K. Les spectres à 573 et 773 K ne vont pas au-delà de 205 nm contrairement au spectre à température ambiante. En revanche, ce dernier ne s'étend que de 160 à 235 nm. Les conditions d'obtention de ces données sont décrites dans le chapitre 2.

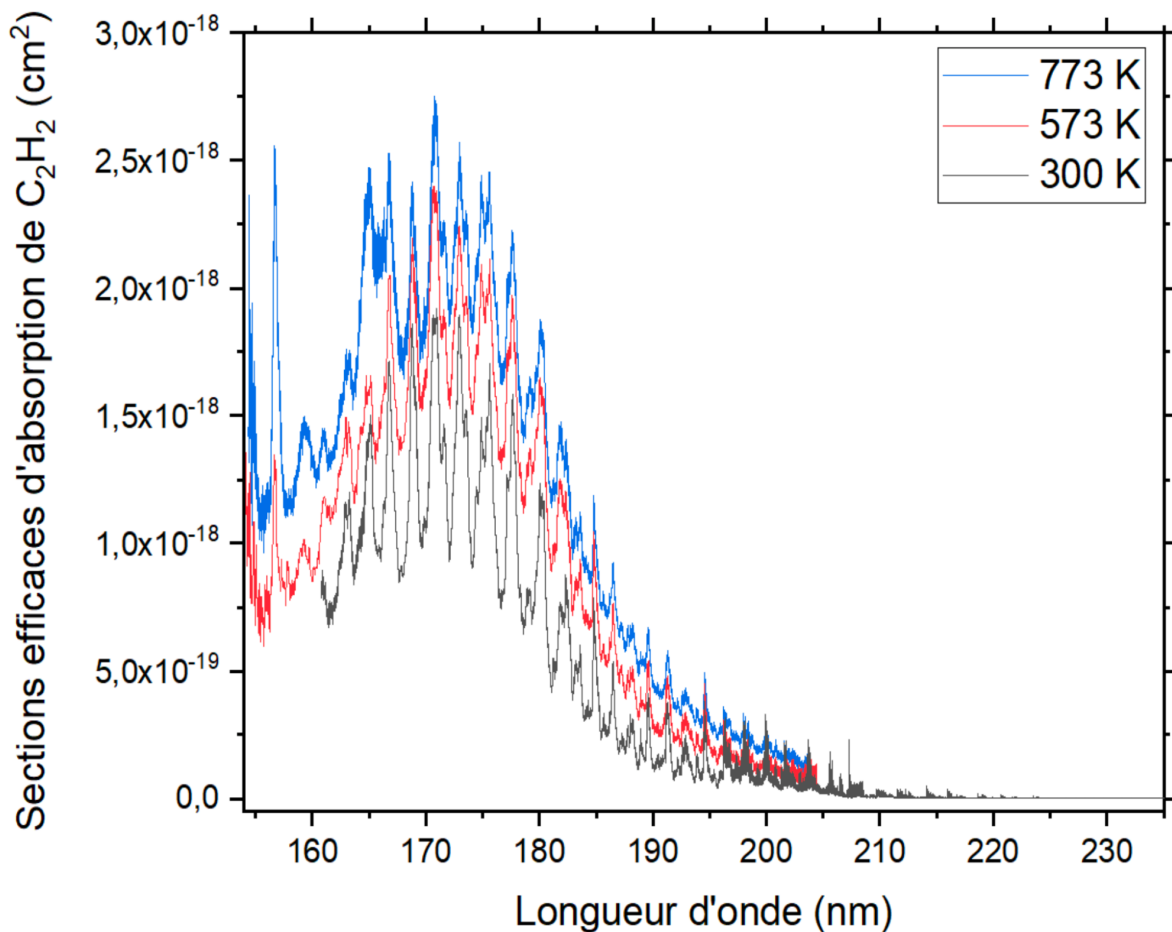


Figure 4.4 : Sections efficaces d'absorption de C₂H₂ mesurées à SOLEIL à 300, 573 et 773 K

Les sections efficaces d'absorption calculées à partir de ces données sont représentées sur la figure 4.4. Ces sections efficaces ont été calculées en se basant sur la température de consigne indiquée par le four. On observe aisément la structure spectrale dans cette gamme de longueurs d'onde provenant des bandes d'absorption de la transition B-X entre 160 et 185 nm, puis la transition A-X jusqu'à 235 nm. Ces structures sont identiques à température ambiante et à plus haute température, donc on peut en déduire qu'elles proviennent de bandes froides, ce qui semble confirmer l'analyse de Foo et Innes (1973). Lorsque la température augmente, on observe une augmentation du continu d'environ 20 % entre chaque température. Cette augmentation est probablement due à une contribution de bandes chaudes qui n'ont pas encore été identifiées. D'après Watson et al. (1982), les bandes chaudes sont surtout visibles entre 215

et 247 nm. Or les spectres à 573 et 773 K ne vont pas au-delà de 205 nm. Pour aller plus loin dans l'étude de l'effet de la température sur les bandes chaudes, il serait nécessaire d'avoir des mesures à haute température aux plus grandes longueurs d'onde.

4.2.2 Mesures réalisées au LISA

Avec la plateforme de spectroscopie développée au LISA, nous pouvons acquérir davantage de spectres à des températures intermédiaires à celles de SOLEIL, voire plus élevées. De plus, les données mesurées à SOLEIL commencent à 155 nm ; or les transitions E-X et C-X ont lieu avant 155 nm. Donc l'acétylène absorbe également à des longueurs d'onde plus courtes que celles mesurées à SOLEIL. Comme nous sommes limités d'un point de vue expérimental par les fenêtres en MgF_2 qui coupent le rayonnement à 115 nm, nous avons effectué nos mesures entre 115 et 230 nm.

Nous avons d'abord fait des mesures préliminaires pour voir si on observait une augmentation du continu similaire à celle observée sur les spectres acquis à SOLEIL. Les sections efficaces d'absorption calculées à partir de ces données préliminaires ont été obtenues pour des températures de consigne comprises entre la température ambiante (296 K) et 873 K par pas de 100 K.

Les mesures préliminaires nous ont permis d'optimiser nos protocoles afin d'avoir des spectres de meilleure qualité. Sur la totalité de la gamme spectrale, les mesures de section efficace d'absorption s'étendent sur plus de cinq ordres de grandeur. Nous avons donc divisé la gamme spectrale en dix sous-domaines et, dans chacun d'entre eux, nous avons réalisé des mesures à différentes pressions (voir chapitre 2).

La région où nous avons rencontré le plus de difficultés pour définir les bandes sans les saturer est la région comprise entre 115 et 160 nm. Étant limité par la sensibilité de la jauge de pression, les pressions les plus faibles que nous pouvons injecter sont de l'ordre de 10^{-3} mbar. Aux alentours de 155 nm, on a observé sur les spectres préliminaires, une diminution des sections efficaces d'absorption sur trois ordres de grandeurs. Il a donc fallu aussi injecter des pressions plus élevées (jusqu'à 0,5 mbar) pour bien définir cette descente. C'est pourquoi la gamme de pressions utilisée est plus étendue dans cette région aux courtes longueurs d'onde que sur le reste du spectre (entre huit et neuf pressions au lieu de trois à quatre pressions).

Pour le domaine compris entre 180 et 200 nm, nous avons observé une bande aux alentours de 195 nm qui n'est pas présente sur les spectres SOLEIL. Cette bande est due à l'absorption de l'acétone qui est utilisée comme stabilisateur dans les bouteilles d'acétylène (voir chapitre 2). Nous avons donc réalisé un piégeage de l'acétone avec le dispositif décrit dans le chapitre 2.

Un exemple de spectres en absorbance est représenté sur la figure 4.5 pour le domaine entre 115 et 138 nm. Les deux spectres correspondent aux pressions les plus extrêmes utilisées pour ce domaine. Le spectre à la pression la plus faible, en rouge, a des profondeurs optiques inférieures à deux, ce qui permet d'éviter la saturation des bandes. On repère aisément les bandes à partir d'une profondeur optique de 0,5. En dessous, elles se confondent avec le bruit. Le spectre à la plus haute pression, en noir, a des profondeurs optiques beaucoup plus élevées, ce qui va saturer les bandes. En revanche, l'intérêt d'injecter une pression si élevée est de bien définir les creux entre les bandes. On le constate assez bien au-delà de 135 nm où l'on observe une baisse importante de la profondeur optique passant de 3 à 1.

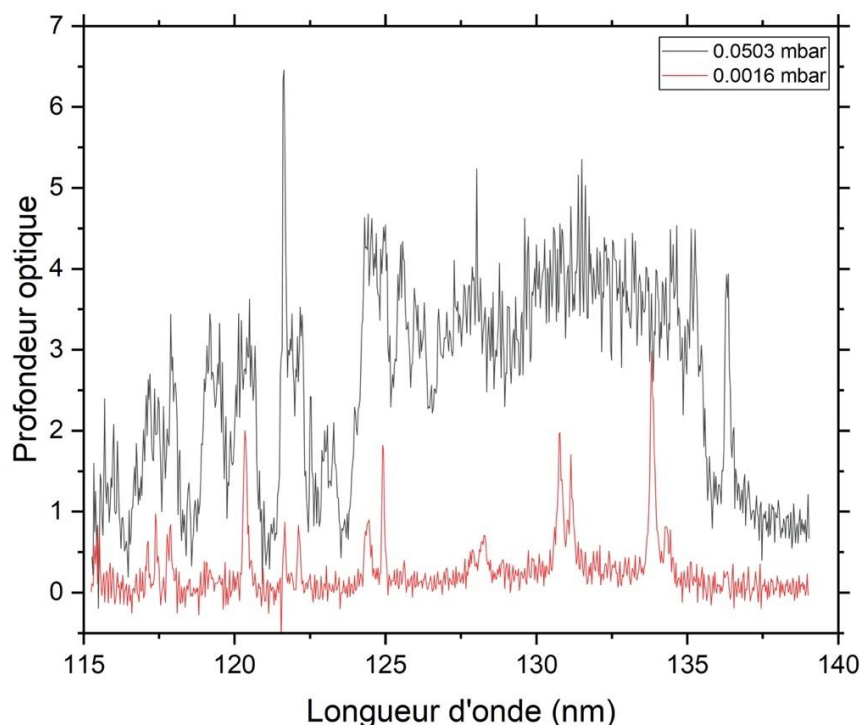


Figure 4.5 : Profondeurs optiques de C_2H_2 mesurées au LISA entre 115 et 138 nm pour des pressions de 0,0016 mbar en rouge, et 0,0503 mbar en noir.

Au total, nous avons mesuré une cinquantaine de spectres par température qu'il a fallu recalibrer en longueur d'onde les uns par rapport aux autres suite à nos problèmes de calibration du monochromateur évoqués dans le chapitre 3. De légers décalages en longueur d'onde entre les spectres pris au cours d'une même journée ont été observés, ce qui a nécessité un premier recalage. Sachant que pour obtenir les spectres à une température sur toute la gamme spectrale, une semaine de mesures est requise, les décalages peuvent atteindre le nanomètre entre deux sous-domaines. Ces variations étant linéaires, nous nous sommes basés sur les spectres mesurés à SOLEIL pour pouvoir recalibrer tous nos spectres aux bonnes longueurs d'onde. Nous avons commencé par la région aux plus courtes longueurs d'onde où les signatures spectrales sont plus intenses, et nous les avons fait correspondre aux mêmes signatures des spectres SOLEIL. Nous avons ainsi procédé de proche en proche sur tout le domaine spectral jusqu'à obtenir un spectre complet.

4.3 Traitement et analyse des données

4.3.1 Étude à 873 K

Lors de nos mesures aux plus hautes températures (au-delà de 673 K), nous avons constaté que la pression pouvait varier au sein de la cellule le temps de l'acquisition des données (entre 10 et 15 minutes par acquisition). Pour les pressions injectées inférieures à 3×10^{-2} mbar, la pression augmente au cours de l'acquisition. Le plus gros écart que l'on observe est pour les pressions les plus basses.

Par exemple, à 873 K, pour les plus courtes longueurs d'onde, la pression initiale était de 4×10^{-3} mbar et la pression finale de $1,5 \times 10^{-2}$ mbar, ce qui représente une augmentation d'un facteur 3,75. Pour les pressions de l'ordre de 10^{-2} mbar, les pressions varient beaucoup moins,

allant de 2×10^{-2} mbar au moment de l'injection à 3×10^{-2} mbar à la fin de la mesure. Pour les pressions comprises entre 3×10^{-2} mbar et 10 mbar, nous n'avons pas noté de variations pendant les acquisitions. En revanche, lorsque les pressions injectées sont supérieures à 10 mbar, la pression a tendance à légèrement diminuer. Par exemple, pour une pression de 12 mbar, la diminution est de 0,3 mbar (soit 2,5 %).

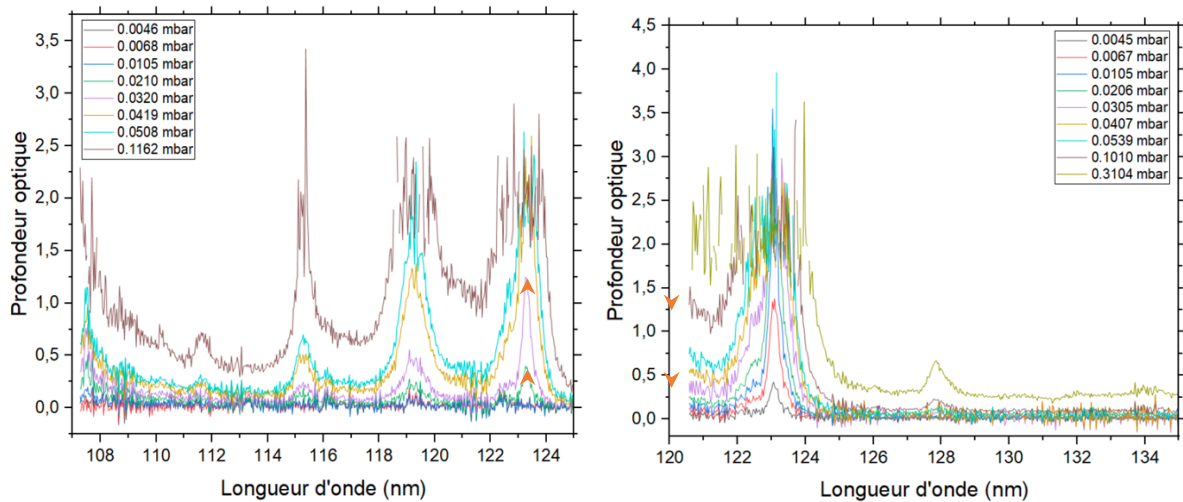


Figure 4.6 : Mesures des profondeurs optiques de C_2H_2 à 873 K, entre 107 et 125 nm à gauche, et entre 120 et 135 nm à droite. Attention ces spectres ne sont pas recalibrés en longueur d'onde. Ils correspondent aux deux premiers sous-domaines de nos mesures (voir tableau 2.5, chapitre 2).

Notre première hypothèse est qu'il pourrait y avoir une décomposition thermique de l'acétylène à ces températures, provoquant l'apparition d'un nouveau composé qui ferait augmenter la pression. Des études ont montré que la décomposition thermique de l'acétylène par ondes de choc à hautes températures (entre 1700 et 3400 K) peut produire des polymères (Frank et Just 1980; Tanzawa et Gardiner Jr 1980). Les températures auxquelles nous avons effectué nos mesures sont bien inférieures (maximum 873 K). Cependant, nous pensons que des réactions aux parois de la cellule sont favorisées et peuvent donc se produire à des températures inférieures à 1700 K.

Pour pouvoir vérifier cette hypothèse, il serait intéressant de coupler un spectromètre de masse à notre dispositif expérimental pour détecter les éventuels produits de la décomposition thermique.

Lors de nos mesures à 873 K, nous avons constaté qu'une même bande n'avait pas les mêmes valeurs de profondeur optique entre deux sous-domaines différents. Ceci est illustré sur la figure 4.6, où l'on voit les mesures de profondeurs optiques à 873 K pour les deux premiers sous-domaines (attention ces spectres ne sont pas calibrés en longueur d'onde). La dernière bande d'absorption de la figure de gauche (vers 123 nm) se retrouve sur la figure de droite. Prenons par exemple les courbes vertes et mauves de la figure de gauche (indiquées par les flèches), qui correspondent à 0,0210 et 0,0320 mbar respectivement. Leurs profondeurs optiques sont de 0,4 pour la courbe verte et 1,25 pour la courbe mauve. Pour cette même bande d'absorption, figure de droite, ces profondeurs optiques correspondent à des pressions de 0,0045 mbar et 0,0067 mbar respectivement. On a donc une diminution de la pression d'acétylène qui serait d'un facteur 5 entre le début et la fin de l'acquisition. On explique cette variation par une possible décomposition thermique du gaz le temps de l'acquisition, qui est d'environ dix minutes.

La seconde hypothèse est que les joints dégazent à haute température et par conséquent, on aurait des fuites plus importantes. Pour rappel, à température ambiante, on observait une augmentation de pression d'environ 2×10^{-4} mbar au bout de 20 min, et 6×10^{-4} mbar au bout de 60 min.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait deux tests de vide statique à 873 K, avec un protocole similaire à ceux réalisés à température ambiante (voir chapitre 2). Les résultats sont présentés sur la figure 4.7. Contrairement à la température ambiante, l'augmentation de la pression n'est pas tout à fait linéaire. Jusqu'à 10 min, la croissance est assez faible, puis la pression augmente de plus en plus rapidement. De 0 à 10 min, la pression passe de $1,3 \times 10^{-3}$ mbar à $3,3 \times 10^{-3}$ mbar pour le premier test, et de 2×10^{-4} à $3,5 \times 10^{-3}$ mbar pour le second test. La différence de pression initiale provient du temps de pompage pour la mise sous vide de la cellule qui était plus long lors du second test.

Au-delà de 10 min, la pression augmente jusqu'à atteindre $3,01 \times 10^{-2}$ mbar au bout de 60 min pour le premier test, et $3,23 \times 10^{-2}$ mbar pour le second test.

On peut en déduire que l'augmentation de pression observée jusqu'à 10 min est cohérente avec les augmentations relevées lors des mesures avec l'acétylène, sauf pour les plus faibles pressions où l'augmentation de pression est plus importante.

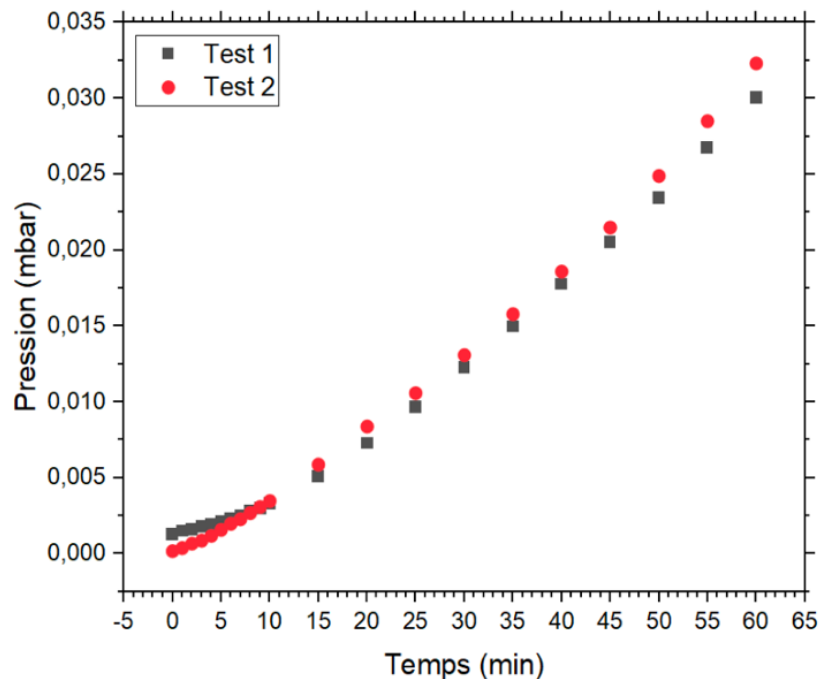


Figure 4.7 : Évolution de la pression en fonction du temps en vide statique à 873 K

En conclusion, l'augmentation de la pression lors de ces tests est trop faible pour expliquer nos observations. On peut donc penser qu'en plus d'une légère augmentation de la pression due à la fuite de la cellule, de la décomposition thermique se produit certainement. Par conséquent, les données mesurées à 873 K ne sont pas exploitables pour notre étude en température.

4.3.2 Spectres de C₂H₂ après traitement

Pour traiter toutes les données mesurées dans les différents domaines, il est d'abord indispensable de sélectionner les données que l'on souhaite garder. En effet, sur la gamme de pressions utilisées pour les mesures au sein d'un même domaine, les pressions élevées ont pour objectif de bien définir les creux entre les bandes mais vont avoir pour effet de saturer les bandes. Inversement, les faibles pressions permettent de bien quantifier les bandes sans les saturer mais sont insuffisantes pour définir proprement les creux entre les bandes. Donc pour avoir un spectre bien défini, il nous faut garder les points de données pour les bandes qui ne sont pas saturées, et éliminer les points qui sont trop bruités.

Pour effectuer cette sélection sur toutes nos données expérimentales, j'ai développé un code en python décrit dans le chapitre 2. Ce code nous permet d'avoir un spectre moyenné pour chaque sous-domaine, après sélection des points. Le spectre total est ensuite recombinaé à partir de chacun des spectres traités à une même température. Pour les zones de recouvrement entre les domaines, les données du domaine qui semblent avoir le meilleur rapport signal sur bruit sont sélectionnées manuellement.

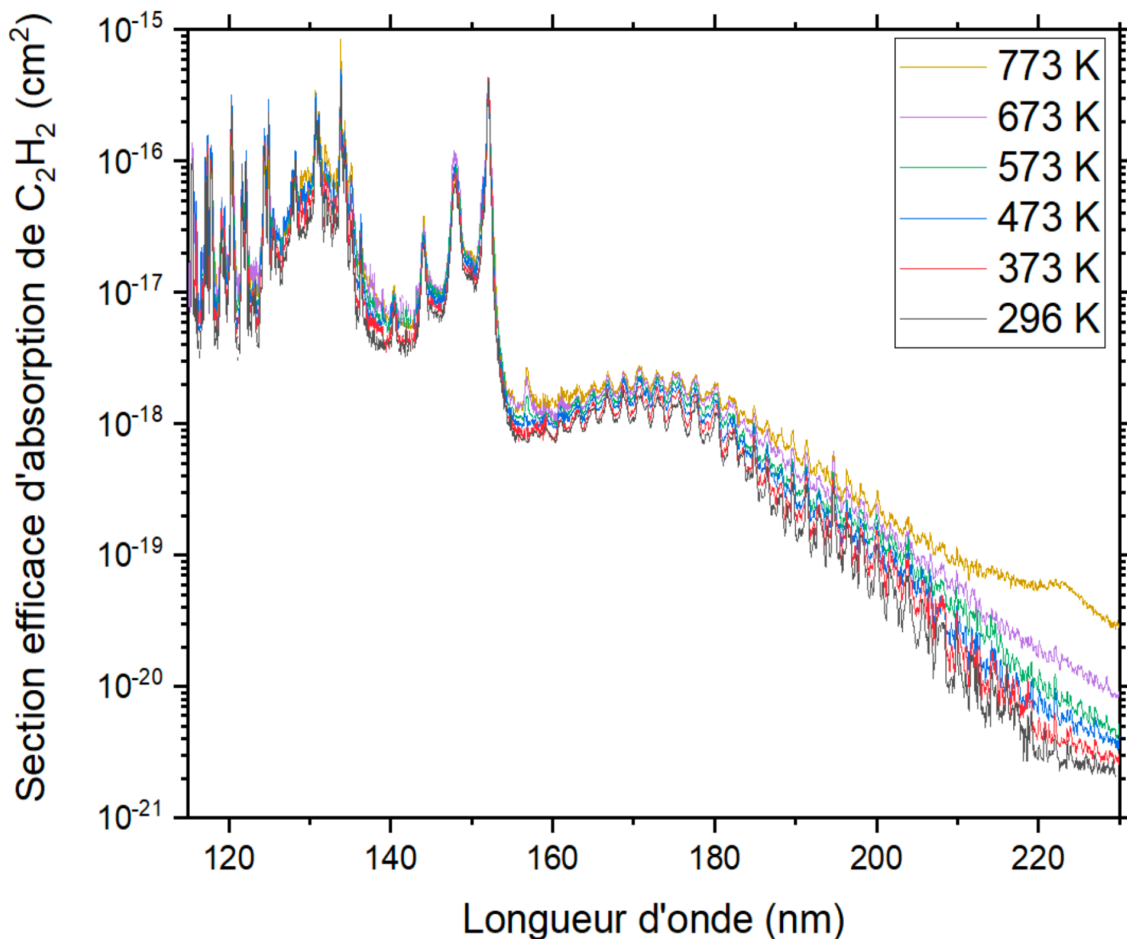


Figure 4.8 : Sections efficaces d'absorption de C₂H₂ entre 115 et 230 nm mesurées au LISA pour des températures comprises entre 296 et 773 K, après traitement des données

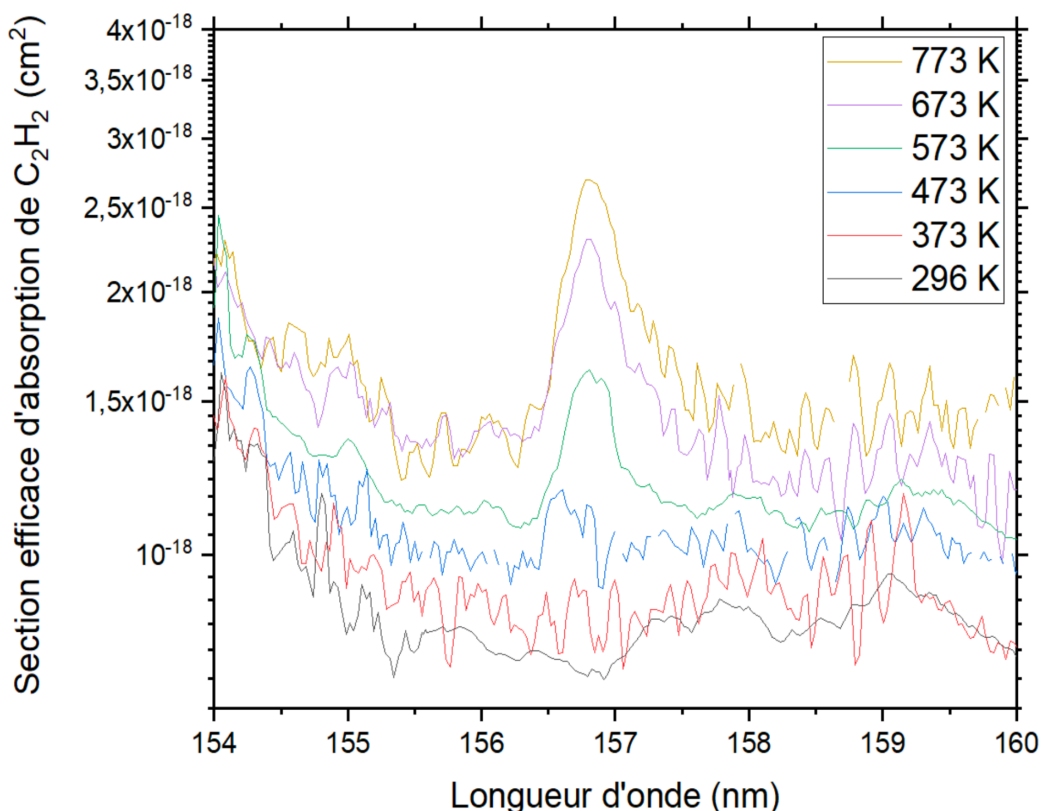


Figure 4.9 : Apparition d'une bande chaude du mode de vibration ν_2 de C_2H_2 à 156,7 nm en fonction de la température, entre 296 K et 773 K

La figure 4.8 représente les sections efficaces d'absorption de l'acétylène à des températures comprises entre 296 K et 773 K après traitement des données. Grâce au programme de traitement de données que j'ai développé, nous avons obtenu des spectres beaucoup moins bruités et avec des bandes bien mieux définies que lors des mesures préliminaires. On arrive à distinguer une légère variation sur l'intensité des spectres aux différentes températures entre 115 et 155 nm que l'on ne voyait pas sur nos spectres préliminaires. Quand la température augmente, on observe une augmentation du continu d'un facteur $\sim 1,8$ et une diminution de l'intensité des bandes principales, ce qui implique une diminution du contraste de ces bandes. À 156,7 nm, on observe l'apparition d'une bande à partir de 473 K qui devient de plus en plus intense avec la température (voir figure 4.9). Nous avons attribué cette absorption à une bande chaude du mode de vibration ν_2 ($\nu_2 = 1973,8 \text{ cm}^{-1}$). En effet, l'origine de la transition se situe à $65789,5 \text{ cm}^{-1}$ et la bande chaude est à 63816 cm^{-1} , donc l'écart entre les deux niveaux est de 1973 cm^{-1} , ce qui correspond au mode de vibration ν_2 .

En soustrayant la valeur du continu, l'intensité de cette bande est de $0,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ à 473 K, puis elle augmente jusqu'à atteindre une intensité relative de $1,4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ à 773 K.

À partir de 155 nm, on voit une augmentation du continu avec la température (figure 4.8), qui devient de plus en plus importante aux grandes longueurs d'onde. À 230 nm, la différence entre le spectre à 296 K et celui à 773 K est de plus d'un ordre de grandeur. On constate également que l'augmentation du continu devient plus importante pour le spectre à 773 K. On peut donc supposer que cette augmentation n'est pas linéaire et qu'elle sera encore plus grande pour les températures supérieures à 773 K.

Des tentatives de mesures à 873 K ont été effectuées mais n'ont pas pu être exploitées à cause des importantes variations de pressions relevées pendant les acquisitions (voir paragraphe 4.3.1). Nous avons également vu dans le chapitre 2 que le niveau du dark est beaucoup plus élevé à cette température à cause de l'émission de corps noir de la cellule. Le traitement des données est d'autant plus difficile que l'intensité du dark est en moyenne cinq fois plus faible que celle de la lampe à cette température, ce qui réduit fortement le contraste de notre signal.

À 773 K, on commençait déjà à observer une augmentation de pression pendant l'acquisition des données, augmentation qui provient probablement aussi de la décomposition thermique de C_2H_2 . Celle-ci pourrait également être responsable de la bosse que l'on voit apparaître aux alentours de 220 nm sur le spectre à 773 K. En effet, cette bosse est comparable aux observations faites dans le milieu interstellaire, où l'on voit également une bosse vers 217,5 nm qui est attribuée à l'absorption de grains carbonés (Duley et Seahra 1998; Fitzpatrick et Massa 2007; Hecht 1986).

Une autre possibilité pour expliquer l'apparition de cette bosse est une forte contribution des bandes chaudes dans cette région, telle que prédit par Watson et al. (1982).

4.4 Comparaison des résultats

4.4.1 Comparaison avec les spectres SOLEIL

Dans un premier temps, pour valider nos mesures réalisées au LISA et recalibrer en longueur d'onde nos spectres, nous les avons comparés à ceux mesurés à SOLEIL. Pour faire cette comparaison, j'ai dégradé la résolution des spectres SOLEIL afin qu'elle soit similaire à celle des mesures LISA, soit 0,1 nm. J'ai donc fait trois comparaisons, aux trois températures de mesures faites pour les spectres SOLEIL, qui sont représentées sur les figures 4.10, 4.11 et 4.12, correspondant respectivement aux températures de 296 K, 573 K et 773 K. Les spectres mesurés au LISA sont en noir et ceux à SOLEIL en mauve.

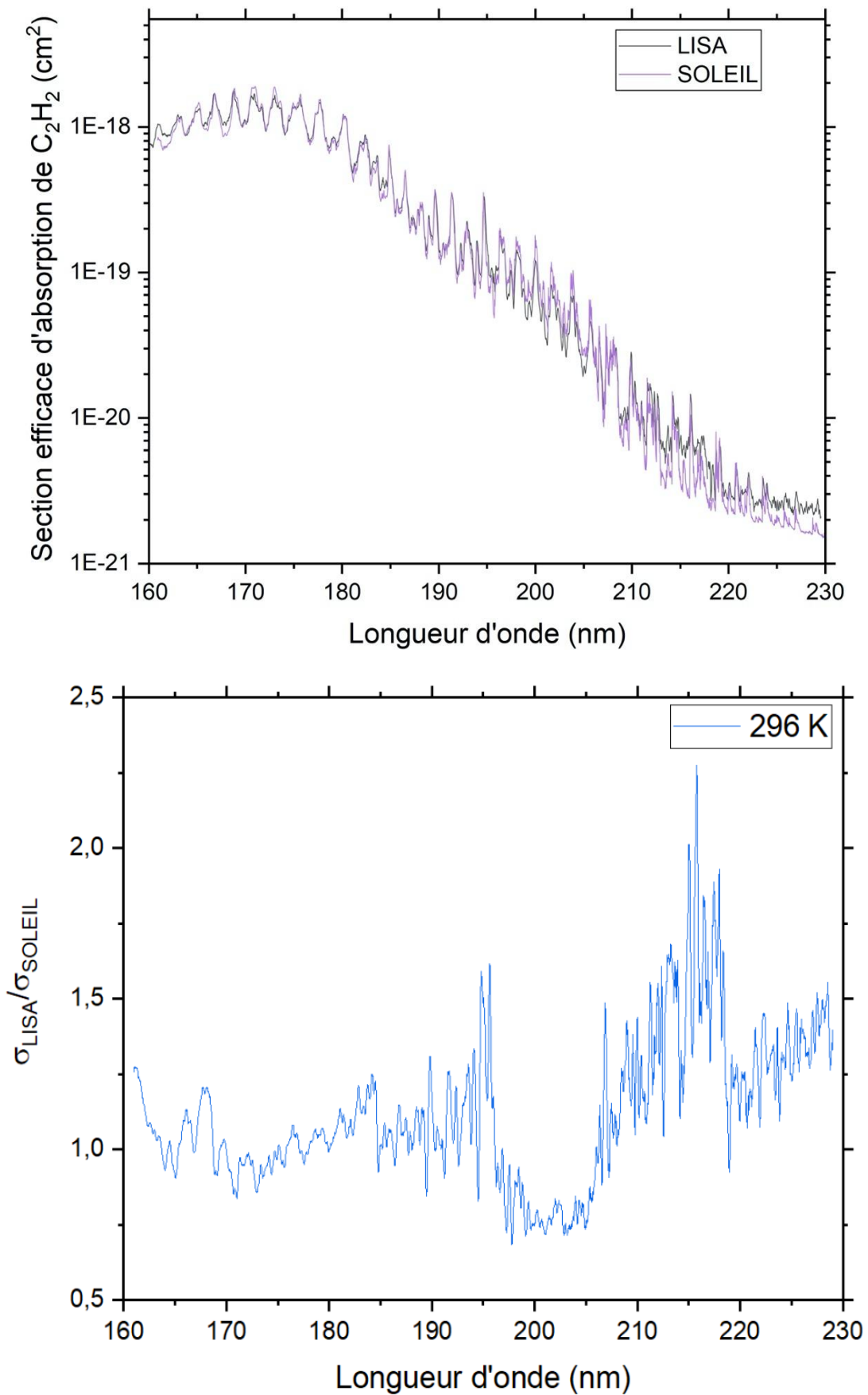


Figure 4.10 : Comparaison des sections efficaces d'absorption de C_2H_2 mesurées au LISA en noir et à SOLEIL en mauve entre 160 et 230 nm à 296 K, et rapport entre ces deux spectres

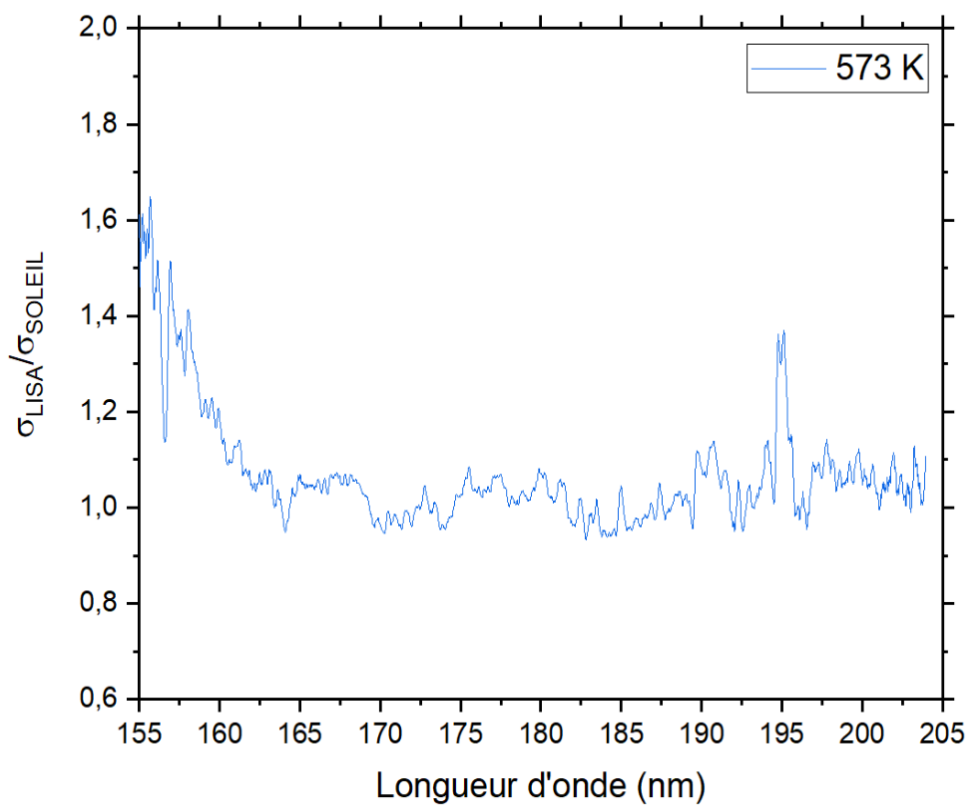
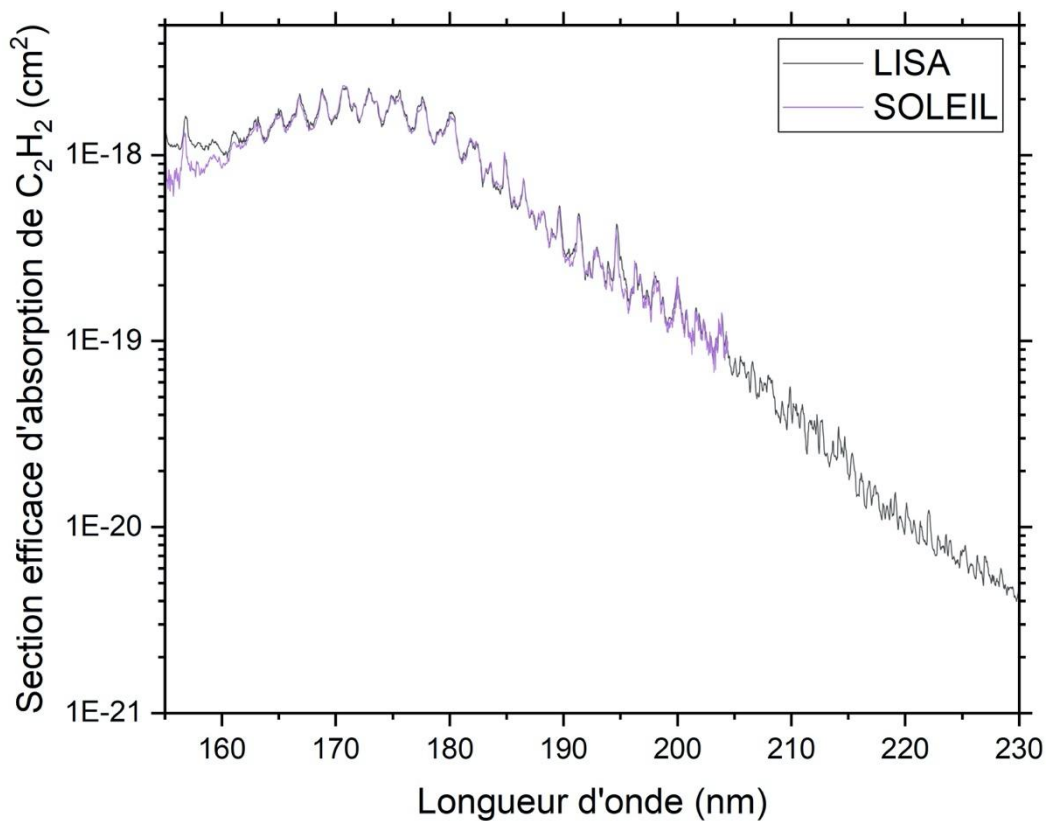


Figure 4.11 : Comparaison des sections efficaces d'absorption de C_2H_2 mesurées au LISA en noir et à SOLEIL en mauve entre 155 et 230 nm à 573 K, et rapport entre ces deux spectres

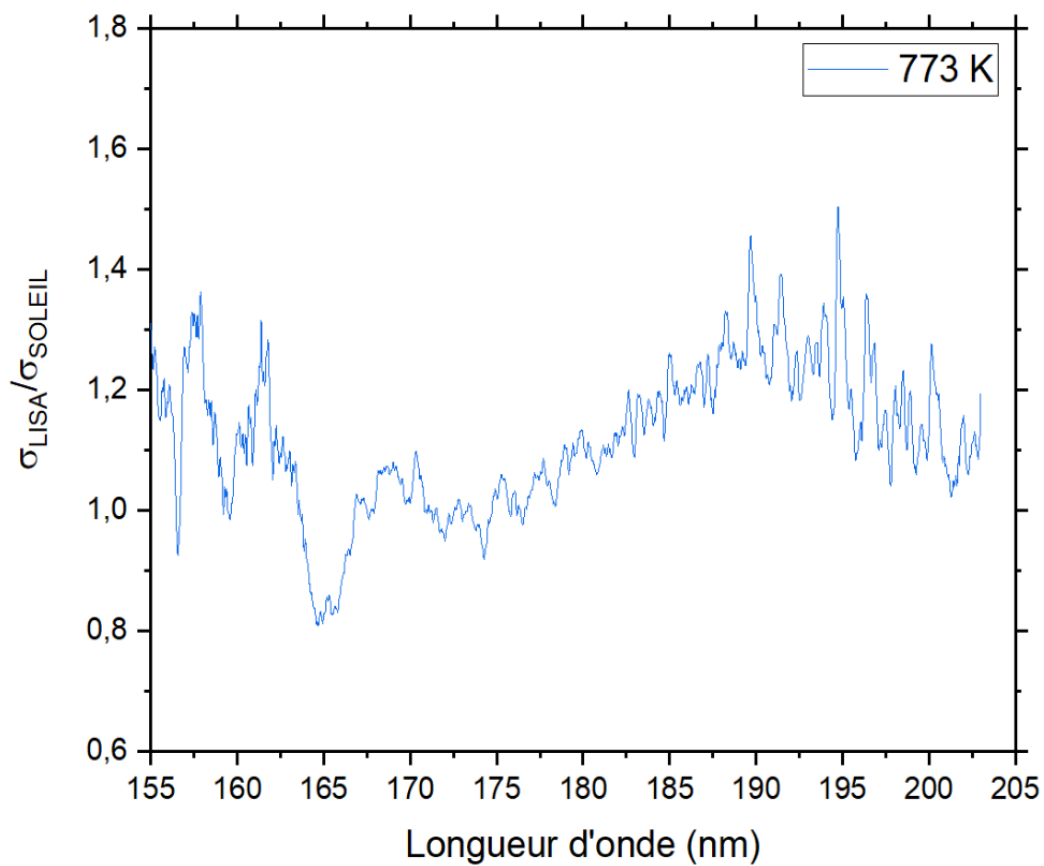
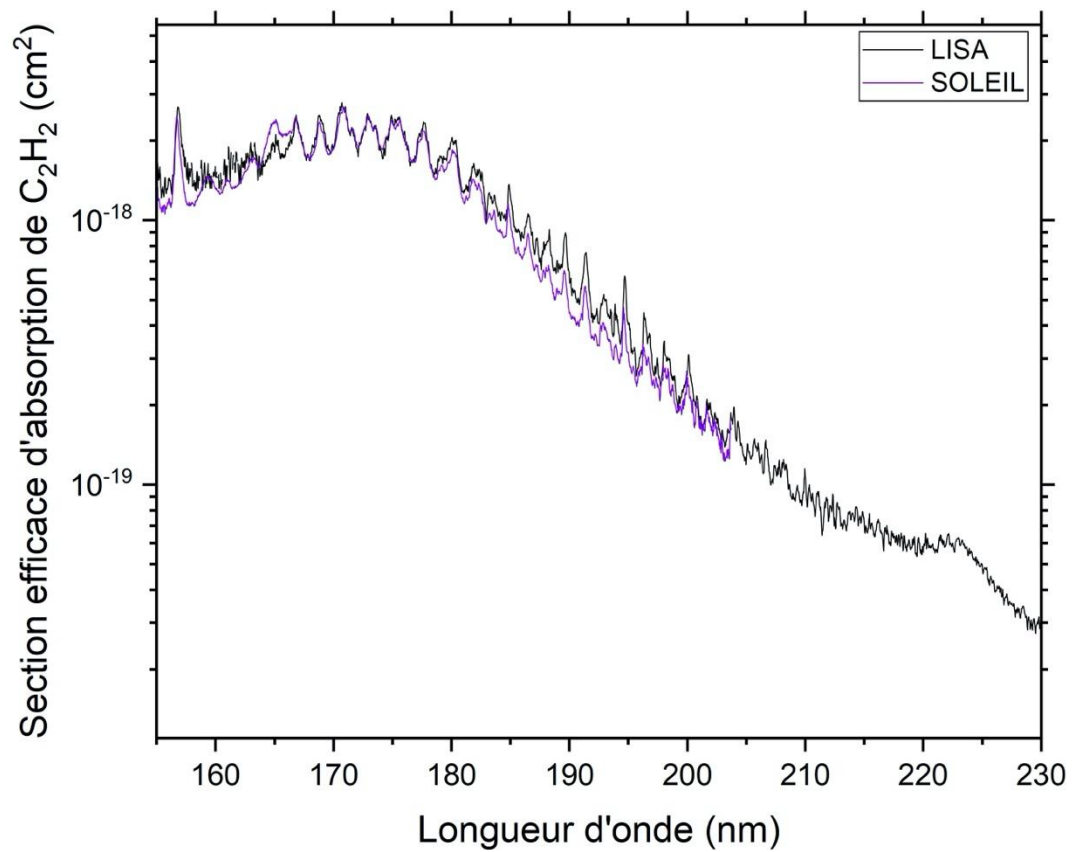


Figure 4.12 : Comparaison des sections efficaces d'absorption de C_2H_2 mesurées au LISA en noir et à SOLEIL en mauve entre 155 et 230 nm à 773 K, et rapport entre ces deux spectres

À 296 K, on retrouve bien les mêmes structures spectrales entre les deux spectres, avec un rapport d'intensité situé autour de 1 (figure 4.10). On peut toutefois noter un écart plus grand entre 192 et 195 nm, qui correspond à la bande d'absorption de l'acétone. On peut supposer qu'elle n'a pas été totalement piégée lors des mesures réalisées au LISA.

On constate également que le rapport augmente au-delà de 207 nm, entre 1,5 et 2,5, où le continu du spectre SOLEIL descend plus bas en intensité que celui mesuré au LISA. Il est possible que dans cette région spectrale nous n'avions pas injecté une pression suffisamment élevée pour avoir une bonne valeur du continu. Pour le domaine spectral entre 207 et 220 nm, nous avons utilisé des pressions comprises entre 5 et 10 mbar, alors que pour les acquisitions des spectres SOLEIL, les pressions sont de 3,4 à 20,8 mbar. En regardant les profondeurs optiques sur la figure 4.13, on voit que dans cette région, elles sont plus élevées pour le spectre SOLEIL rouge qui correspond aux mesures à 20,8 mbar.

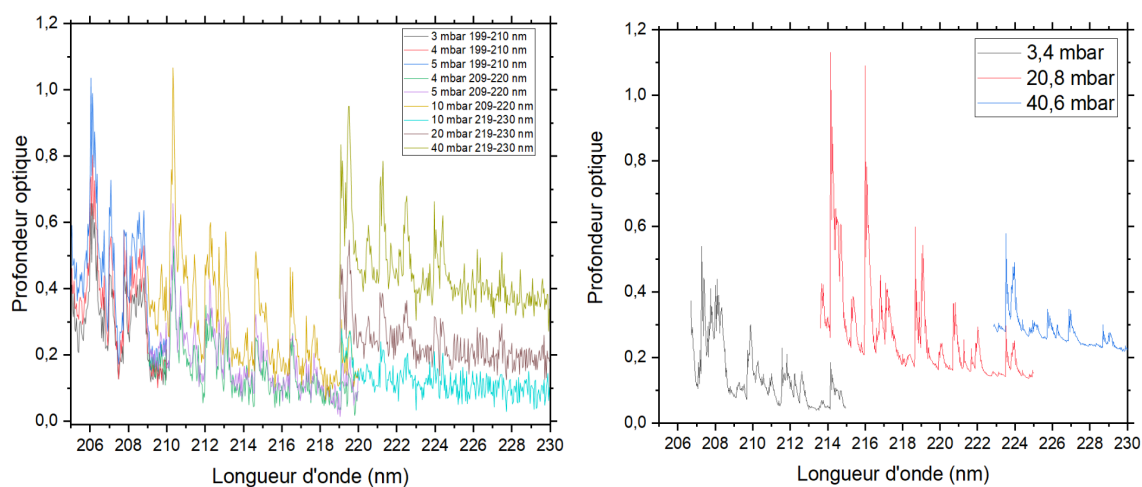


Figure 4.13 : Profondeur optique des spectres mesurés au LISA à gauche et à SOLEIL à droite en fonction des pressions injectées.

À 573 K, on trouve également un rapport entre les deux spectres proche de 1 sur toute la gamme de longueur d'onde, hormis entre 155 et 163 nm où le spectre SOLEIL est plus bas que celui mesuré au LISA (avec un rapport de 1,6 à 155 nm) et de nouveau vers 195 nm où l'on a un rapport de 1,4 entre les deux spectres (figure 4.11). La différence entre 155 et 163 nm se retrouve également avec le spectre de Smith et al. (1991) (voir figure 4.16, paragraphe 4.4.2). La seule explication que nous ayons est que cette partie du spectre est très bruitée car elle se situe au niveau des bandes d'émission de H_2 de la lampe dont les fluctuations produisent du bruit. On peut voir que nos mesures sont assez bruitées sur les profondeurs optiques de la figure 4.14, notamment pour la pression de 0,3064 mbar. Ceci induit des incertitudes sur la définition du seuil lors du traitement de données (voir chapitre 2, paragraphe 2.3.4). En fonction du niveau de seuil choisi, l'intensité des creux entre les bandes peut légèrement varier. Cependant, sur la figure 4.11, on voit bien apparaître la bande chaude à 156,7 nm sur les deux spectres.

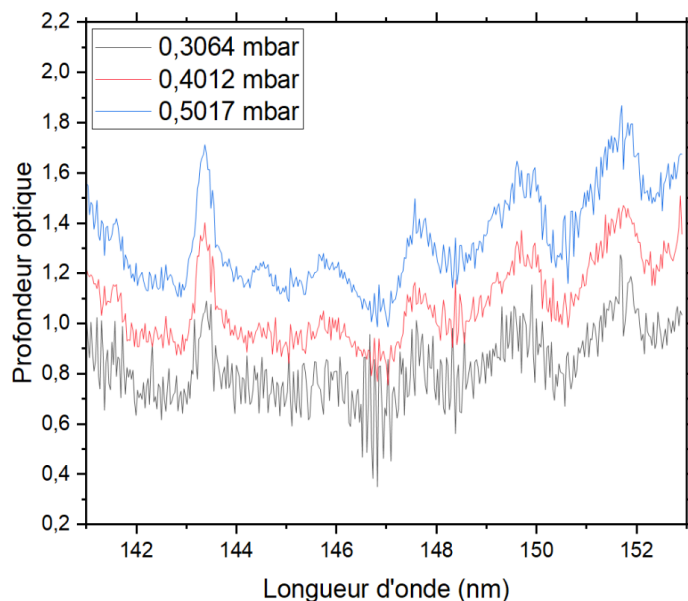


Figure 4.14 : Profondeur optique des spectres mesurés au LISA entre 155 et 167 nm pour des pressions de 0,3, 0,4 et 0,5 mbar (Attention cette figure n'est pas calibrée en longueur d'onde)

À 773 K, on observe aussi la bande chaude à 156,7 nm qui devient plus intense (figure 4.12). Entre 155 et 163 nm, on a toujours un rapport entre les deux spectres supérieur à 1 (avec un maximum à 1,4). Et entre 182 et 195 nm, on voit le rapport augmenter jusqu'à 1,4, avec une intensité du continu qui est plus basse pour le spectre SOLEIL. Pour le moment, nous supposons que le niveau du dark est trop élevé à cette température pour avoir une intensité du signal suffisante. À cette température, le traitement des données est également plus compliqué car on suppose une dégradation thermique de l'acétylène qui peut faire varier la pression d'un ordre de grandeur dans certains cas.

D'autres mesures dans cette région spectrale pourront peut-être permettre d'avoir de meilleures données en réduisant le temps d'acquisition, ce qui ne laisserait pas assez de temps à l'acétylène pour se dégrader.

4.4.2 Comparaison avec la littérature

Dans un second temps, nous avons comparé nos mesures avec des données de la littérature. Pour la région entre 115 et 160 nm, nous avons comparé nos mesures, en noir sur la figure 4.15, avec celles de Cheng et al. (2011), en rouge. On remarque que l'on a une très bonne correspondance au niveau de l'intensité des bandes. En revanche, on peut noter quelques différences dans les creux des bandes.

Cette différence est surtout visible entre 138 et 152 nm où le spectre de Cheng et al. (2011) descend plus bas en intensité, jusqu'à $2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ alors que notre spectre se situe plutôt à $4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. Cela provient probablement du fait qu'il nous manque une mesure à une pression encore plus élevée que celles que l'on a injectées dans cette région spectrale afin de bien atteindre le bas des creux entre les bandes.

On peut également noter un décrochage sur le spectre de Cheng et al. (2011) vers 138 nm avec un niveau de bruit plus important avant 138 nm. On observe par ailleurs que notre spectre descend plus bas entre les bandes dans cette région avant 138 nm. Cependant Cheng et al. (2011) ne donnent pas de précision sur les pressions utilisées pour réaliser leurs mesures, donc nous ne pouvons pas comparer nos gammes de pression.

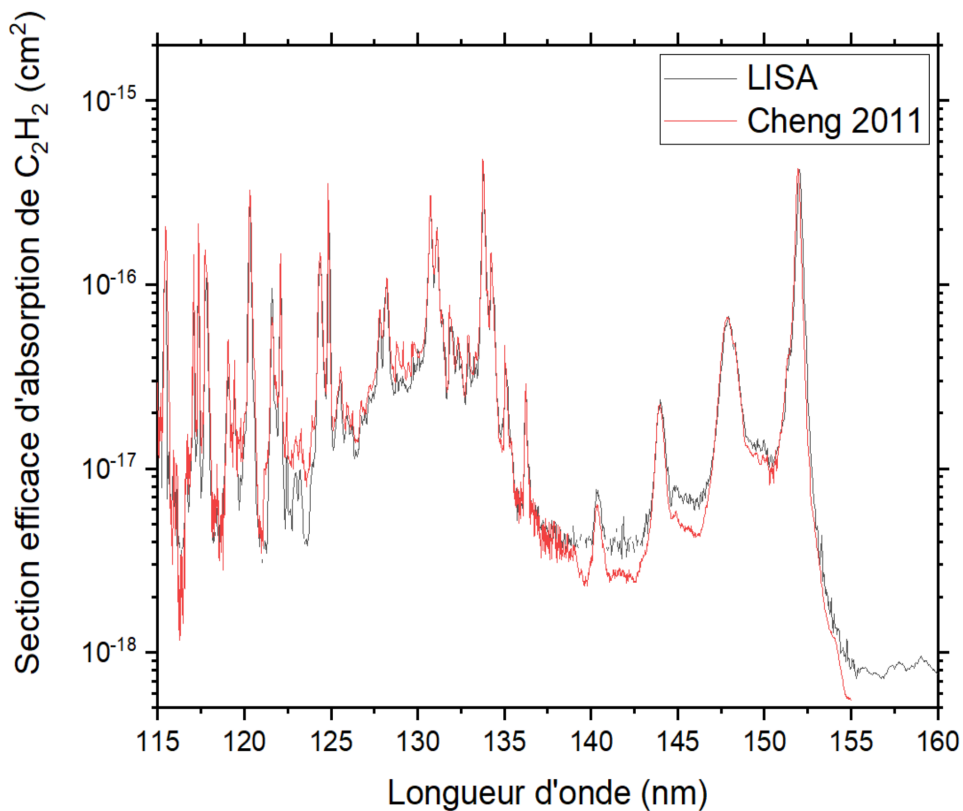


Figure 4.15 : Comparaison des sections efficaces d'absorption de C_2H_2 mesurées au LISA à température ambiante (296 K) entre 115 et 160 nm avec le spectre de Cheng et al. (2011) mesuré à 298 K.

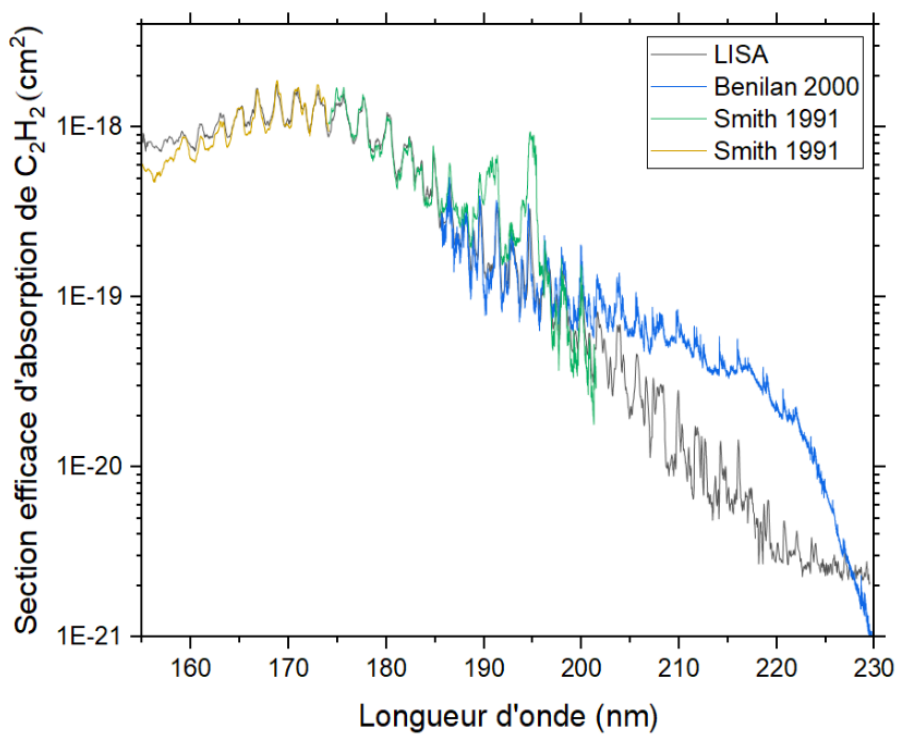


Figure 4.16 : Comparaison des sections efficaces d'absorption de C_2H_2 mesurées au LISA à température ambiante (296 K) entre 160 et 230 nm avec les spectres de Bénilan et al. (2000) et Smith et al. (1991) mesurés à 295 K.

Pour la région entre 155 et 203 nm, nous avons comparé nos mesures avec celles de Smith et al. (1991), en jaune (jusqu'à 175 nm) et vert (à partir de 175 nm) sur la figure 4.16. Entre 170 et 185 nm, on a une très bonne correspondance entre les deux spectres. Avant 170 nm, on retrouve la même baisse du continu que sur les spectres mesurés à SOLEIL, ce qui confirme l'idée que les pressions que nous avons utilisées dans cette région ne sont pas suffisantes pour bien définir le niveau du continu.

Entre 185 et 195 nm, on voit les bandes d'absorption de l'acétone sur le spectre de Smith et al. (1991) qui n'ont pas fait de piégeage contrairement à nos mesures et celles de Bénilan et al. (2000), en bleu sur la figure 4.16.

Entre 185 et 230 nm, nous avons fait la comparaison avec le spectre de Bénilan et al. (2000). Jusqu'à 200 nm, les deux spectres se superposent très bien, notamment au niveau des bandes d'absorption de l'acétone, ce qui indique que notre piégeage a bien fonctionné.

Au-delà de 200 nm, on voit une augmentation très nette du continu sur le spectre de Bénilan et al. (2000) qui n'est pas en adéquation avec nos mesures réalisées au LISA et à SOLEIL. Nous supposons donc que les mesures de Bénilan et al. (2000) ne sont bonnes dans cette gamme spectrale et gardons comme source de comparaison le spectre mesuré à SOLEIL à 296 K (figure 4.10).

4.5 Conclusion

J'ai réalisé des mesures de sections efficaces d'absorption de l'acétylène entre 115 et 230 nm pour des températures comprises entre 296 et 773 K, par pas de 100 K. Grâce à ces mesures, j'ai pu étudier la dépendance en température de ces sections efficaces. J'ai pu constater une augmentation globale du continu avec la température, allant d'un facteur $\sim 1,8$ entre 115 et 155 nm, à un facteur 20 à 230 nm. Cette augmentation est moins importante que pour les sections efficaces d'absorption de CO₂ mesurées par Venot et al. (2018), qui varient de quatre ordres de grandeur vers 230 nm à 800 K (chapitre 1, figure 1.10).

Nous avons également noté l'apparition d'une bande chaude attribuée au mode de vibration ν_2 à 156,7 nm.

À 773 K, nous supposons une décomposition thermique de C₂H₂ qui serait à l'origine de la bosse observée au-delà de 220 nm. Cette hypothèse semble se confirmer lors de nos tentatives de mesures à 873 K où des variations importantes de la pression lors des acquisitions des spectres ont été observées. De plus, l'étude de vide statique réalisée dans la cellule à 873 K ne permet pas d'expliquer les variations de pression observées pour les pressions d'acétylène les plus faibles. C'est pourquoi nous n'avons pas pu exploiter nos mesures à 873 K.

Enfin, en comparant nos spectres avec ceux de la littérature, je trouve une bonne correspondance au niveau de l'intensité des bandes. Cependant, pour la région entre 138 et 165 nm, on peut noter des différences dans le creux des bandes, avec des niveaux plus élevés sur nos spectres. De même au-delà de 210 nm, le spectre mesuré à SOLEIL descend plus bas en intensité que celui acquis au LISA. Ces différences peuvent provenir du faible rapport signal sur bruit que nous avons pour les grandes longueurs ou d'une pression d'acétylène pas assez élevée pour bien définir le creux des bandes. Une autre possibilité peut venir de notre traitement de données qui exclut certains points de mesure considérés comme participant au bruit.

Chapitre 5

Modèles 1D d'atmosphère et application aux exoplanètes chaudes

- 5.1 Modèles d'inversion de données
 - 5.1.1 Le code TauREx 3
 - 5.1.2 Application aux données HST
- 5.2 Modèles d'atmosphère 1D et code cinétique ATMO
 - 5.2.1 Structure de l'atmosphère
 - 5.2.2 Transfert radiatif
 - 5.2.3 Composition à l'équilibre
 - 5.2.4 Équation de continuité
 - 5.2.5 Transport vertical
 - 5.2.6 Photochimie
- 5.3 Application à GJ 436b
 - 5.3.1 Paramètres initiaux
 - 5.3.2 Profils thermiques
 - 5.3.3 Schéma chimique
 - 5.3.4 Sections efficaces d'absorption de C_2H_2
 - 5.3.5 Résultats
- 5.4 Conclusions

Résumé

Pour étudier les atmosphères d'exoplanètes, des modèles physico-chimiques ont été développés permettant de calculer la composition chimique de ces atmosphères. Il existe des modèles à zéro, une, deux ou trois dimensions spatiales, qui prennent en compte les processus physiques et chimiques ayant lieu dans les atmosphères planétaires. Dans le cadre de ma thèse, j'ai utilisé un modèle à une dimension : le code d'équilibre radiatif/convectif ATMO (Tremblin et al. 2015) dans lequel j'ai implémenté nos mesures de sections efficaces d'absorption de C_2H_2 afin de voir leur impact sur les simulations. De façon générale, les résultats de ces modèles sont confrontés aux données d'observation afin de comprendre la chimie des atmosphères exoplanétaires. Le code TauREx3 (Al-Refai et al. 2021) est un code d'inversion de données qui permet d'analyser les données d'observation. Je m'en suis servie au début de ma thèse pour traiter des observations réalisées par le télescope spatial Hubble et que je présenterai dans ce chapitre. Je détaillerai ensuite le fonctionnement du code ATMO en décrivant les phénomènes physiques jouant un rôle dans la structure d'une atmosphère planétaire, tels que le transfert radiatif ou le transport diffusif. Je parlerai aussi des schémas chimiques utilisés par ATMO pour décrire toutes les réactions ayant lieu dans les atmosphères. Enfin, je montrerai les résultats que j'ai obtenus en comparant la composition chimique de l'atmosphère d'une exoplanète chaude calculée avec des sections efficaces de C_2H_2 à température ambiante et à haute température (773 K).

5.1 Modèles d'inversion de données

Les modèles d'inversion de données (Gandhi et Madhusudhan 2018; Irwin et al. 2008; Lavie et al. 2017; Line et al. 2013; Madhusudhan et Seager 2009; Waldmann et al. 2015) permettent de dériver les propriétés atmosphériques d'une planète (profils de température, composition, présence de nuages ou de brumes) à partir d'un spectre observé. Ces propriétés, une fois connues, peuvent fournir des informations clés sur les processus physico-chimiques à l'œuvre dans les atmosphères d'exoplanètes ainsi que sur leurs mécanismes de formation.

Les modèles d'inversion de données sont constitués d'une série d'algorithmes qui tentent d'associer un spectre d'observation donné en entrée à un modèle atmosphérique.

Les spectres utilisés pour faire l'inversion de données sont obtenus à partir d'observation de transit (spectre en transmission et en émission) ou par imagerie directe (spectre en émission).

Initialement, les modèles d'inversion de données supposaient des profils thermiques et d'abondances verticaux constants (Pinhas et al. 2019; Tsiaras et al. 2018). Dans ces modèles, l'abondance de chaque molécule est entièrement déterminée par un seul paramètre libre, ce qui est suffisant pour interpréter les données dont la résolution n'est pas très élevée.

Cependant avec l'arrivée des nouveaux télescopes tels que le JWST, ARIEL ou l'ELT, les données d'observations vont avoir une résolution plus élevée et un meilleur rapport signal sur bruit.

Pour pouvoir interpréter ces nouvelles données, des modèles faisant une paramétrisation à deux dimensions ont été développés (Changeat et al. 2019). En supposant que les futurs télescopes permettent de contraindre les profils d'abondance des espèces chimiques en fonction de l'altitude, ces modèles adoptent une approche plus complexe et plus flexible dans l'interprétation des données par rapport à l'hypothèse d'abondance constante pour chaque espèce chimique. Ces modèles sont donc capables d'identifier des signatures spectrales issues de phénomènes hors équilibre, comme le transport vertical ou la photochimie.

D'autres modèles ont été développés pour faire de l'inversion de données à deux dimensions (2D) alors que les précédents modèles sont à une dimension (1D). Ces modèles atmosphériques 2D (Zingales et al. 2022) sont un bon compromis entre la précision du modèle et l'exigence de calcul pour une analyse bayésienne. Ils permettent notamment de prendre en compte la dichotomie entre le côté jour et le côté nuit des Jupiters chauds.

Les derniers développements pour ces modèles comprennent un couplage avec des modèles cinétiques (Ma et al. 2023) afin de mieux contraindre les paramètres à partir de la chimie hors équilibre et du transfert radiatif (voir figure 5.1). C'est le cas du code TauREx dont je me suis servie au début de ma thèse, et qui peut se diviser en deux parties. Un modèle paramétrique de transfert radiatif, ayant pour paramètres libres le profil P/T, les abondances chimiques et la présence de nuages/brumes, et qui calcule des spectres atmosphériques à partir des paramètres de l'atmosphère (partie droite de la figure 5.1). Et un algorithme d'optimisation (basé sur des méthodes statistiques) qui permet de rechercher l'ensemble des paramètres qui correspond le mieux aux données d'observation en calculant des fonctions de densité de probabilité a posteriori (PDFs) de tous les paramètres du modèle (partie gauche de la figure 5.1).

Enfin, les modèles peuvent inclure des sources d'opacité due à la présence de nuages ou de brumes dans l'atmosphère (Benneke et Seager 2012; Kreidberg et al. 2015; Line et Parmentier 2016; Ma et al. 2023; MacDonald et Madhusudhan 2017).

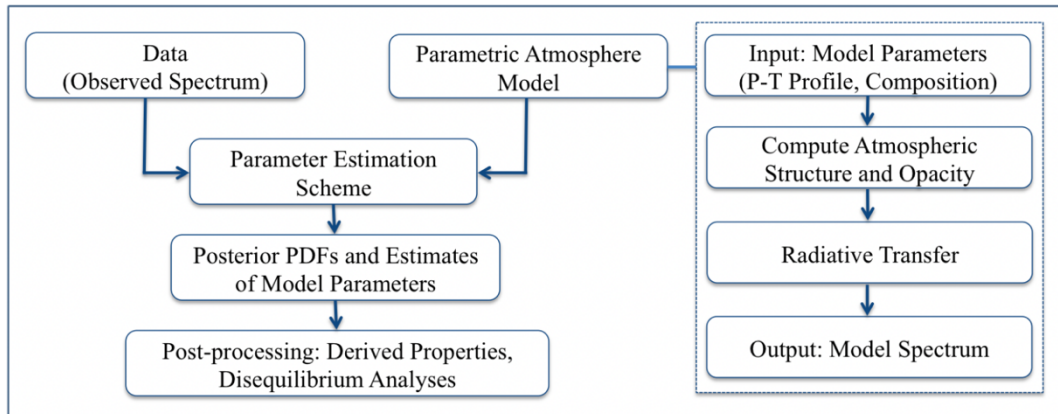


Figure 5.1 : Schéma de fonctionnement des modèles d'inversion de données (Madhusudhan 2018). La partie droite correspond au modèle de transfert radiatif qui permet de calculer des spectres à partir des paramètres de la planète. Ce spectre modélisé est ensuite comparé aux données d'observation, à gauche.

5.1.1 Le code TauREx 3

TauREx (Tau Retrieval for Exoplanets) est un code d'inversion de données basé sur l'approche bayésienne (Waldmann et al. 2015). Cette approche a pour objectif de déterminer la distribution a posteriori des paramètres du modèle à partir d'un ensemble de données d'observation. Il s'agit de la méthode la plus répandue aujourd'hui pour les modèles d'inversion de données, en réalisant des analyses qui utilisent la méthode de Monte-Carlo par chaînes de Markov (MCMC, (Jolliffe et Cadima 2016) ou l'algorithme d'échantillonnage imbriqué (Skilling 2012).

Le code TauREx 3 possède deux environnements : un modèle d'inversion des données qui est couplé à un modèle d'atmosphère en sens direct permettant de simuler des spectres à partir des paramètres de la planète et de son étoile (voir figure 5.2). Ces spectres sont ensuite comparés au spectre d'observation pour pouvoir ajuster les paramètres du modèle.

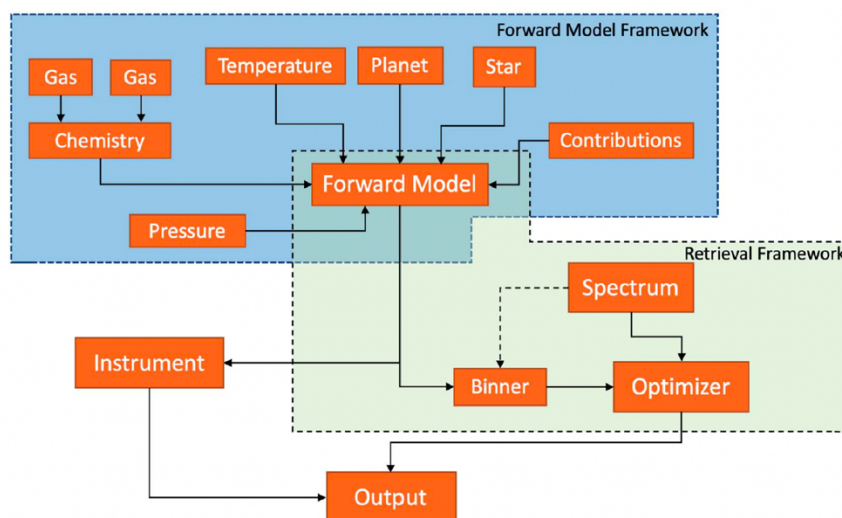


Figure 5.2 : Schéma de fonctionnement du code TauREx3 (Al-Refaie et al. 2021). La boîte verte décrit la partie du modèle d'inversion de données et la boîte bleue le modèle d'atmosphère en sens direct.

- **Modèle en sens direct**

Pour la partie du modèle en sens direct, TauREx 3 est basé sur le format des modèles de transfert radiatif, en considérant l'atmosphère comme une succession de couches de même épaisseur. La description du fonctionnement de ce genre de modèle est détaillée dans le paragraphe 5.2.

Les profils de pression sont calculés selon une grille logarithmique de $N_l + 1$ niveaux de pression espacés équitablement entre une pression maximale et une pression minimale. La pression P_l de chaque niveau de la grille est calculée selon l'équation (5.1) :

$$P_l = p_l \sqrt{\frac{p_{l+1}}{p_l}} \quad (5.1)$$

Où p_l et p_{l+1} sont les pressions aux limites de chaque niveau.

Les profils de température sont obtenus soit en supposant une atmosphère isotherme, soit en faisant une approximation radiative à deux flux (flux d'irradiation et flux intrinsèque) (Guillot 2010), soit directement implémentés par l'utilisateur.

Les profils d'abondances des espèces sont issus du calcul de la chimie à l'équilibre provenant du code ACE (Agúndez et al. 2012) qui utilise les données thermochimiques de Venot et al. (2012). Les diffusions de Rayleigh et de Mie ont été implémentées dans TauREx ainsi que la présence de nuages ou de brumes. Les listes de raies d'atomes et molécules utilisées pour calculer les sections efficaces d'absorption proviennent du projet ExoMol²¹ (Tennyson et al. 2016; Tennyson et Yurchenko 2012).

Les contributions aux absorptions sont considérées en calculant la fonction de contribution C_i :

$$C_i(\lambda, z) = 2 \int \sigma_i(\lambda) N_i(z) \rho(z) dz \quad (5.2)$$

Où σ_i est la section efficace de l'espèce i , $N_i(z)$ est le rapport de mélange de l'espèce i à l'altitude z et ρ la masse volumique de l'atmosphère.

On définit les profondeurs optiques τ comme la somme des fonctions de contribution :

$$\tau(\lambda, z) = \sum_i C_i(\lambda, z) \quad (5.3)$$

On peut alors calculer la profondeur optique équivalente de l'atmosphère α_λ (cm²) en sommant toutes les profondeurs atmosphériques selon l'altitude z :

$$\alpha_\lambda = 2 \int_0^{z_{max}} (R_p + z) (1 - \exp(-\tau(\lambda, z))) dz \quad (5.4)$$

Où z_{max} est la profondeur maximale de l'atmosphère considérée, et R_p le rayon de la planète.

²¹ www.exomol.com

La profondeur totale de transit δ_λ en fonction de la longueur d'onde est donnée par :

$$\delta_\lambda = \frac{R_p^2 + \alpha_\lambda}{R_*^2} \quad (5.5)$$

Où R_* est le rayon de l'étoile.

- **Modèle d'inversion de données**

L'inversion de données est faite par une approche bayésienne permettant de déterminer $p(\theta, d)$, la distribution a posteriori des paramètres du modèle θ à partir d'un ensemble de données d'observations d . Elle est basée sur le théorème de Bayes qui peut être écrit ainsi :

$$p(\theta, d) = \frac{p(d, \theta)p(\theta)}{p(d)} \quad (5.6)$$

Où $p(d, \theta)$ est la probabilité d'obtenir les données d étant donné un ensemble de paramètres θ , $p(\theta)$ est la distribution de probabilité a priori indépendamment des données, et $p(d)$ est la distribution de probabilité sur les données d .

Les valeurs des paramètres utilisés pour calculer la distribution de probabilité a priori $p(\theta)$ (tels que le nombre et l'abondance des molécules, ou la gamme de température) sont déterminées directement par TauREx en se basant sur la probabilité de chaque molécule individuellement d'être présente dans le spectre de l'exoplanète. TauREx contient un algorithme qui essaye d'identifier les signatures d'absorption (ou d'émission) qui sont « typiques » pour chaque molécule ou atome, et calcule la probabilité que cette signature soit due à une molécule spécifique comparativement aux autres. Cet algorithme génère des spectres d'atmosphère pour chaque espèce selon une gamme de températures T et de rapports de mélange χ assez large (généralement $500 \text{ K} \leq T \leq 2000 \text{ K}$ et $1 \times 10^{-8} \leq \chi \leq 1 \times 10^{-1}$), en se servant des sections efficaces d'absorption.

Ces spectres font l'objet d'analyse en composante principale (PCA, Principal Component Analysis, (Jolliffe et Cadima 2016)), méthode statistique multivariée qui permet de mettre en avant des corrélations entre les variables selon plusieurs axes, appelés composantes principales. Ici, la première composante indique la plage de longueurs d'onde sur laquelle les signatures spectrales sont les plus importantes (soit l'amplitude des variations), et la seconde composante reflète la modulation sur la variation globale (c'est-à-dire la morphologie des signatures spectrales). Ces analyses sont représentées par des graphiques à deux dimensions (pour les deux composantes principales).

5.1.2 Application aux données HST

Dans le cadre de la première école d'été ARIEL qui a eu lieu à Biarritz en octobre 2019, j'ai eu l'occasion d'analyser des spectres d'observation en transit de plusieurs exoplanètes chaudes à l'aide du code TauREx. Ces travaux ont fait l'objet de cinq publications (Edwards et al. 2020; Guilluy et al. 2020; Mugnai et al. 2021; Pluriel et al. 2020; Skaf et al. 2020) traitant chacune un type différent d'exoplanètes. Nous étions répartis en cinq groupes différents, chacun menant spécifiquement l'étude de son type d'exoplanète. Dans ce paragraphe, je parlerai uniquement

du travail qui concerne les géantes gazeuses WASP-127b, WASP-79b et WASP-62b, pour lesquelles j'ai contribué à l'étude et l'analyse (Skaf et al. 2020).

Les données spectroscopiques ont été acquises par l'instrument G141 (1,088 – 1,68 μm) de la Wide Field Camera 3 (WFC3) du télescope spatial Hubble (HST), et ont été analysées en utilisant le code TauREx3.

- **Méthodologie**

Dans un premier temps, les données sont réduites et calibrées à l'aide du logiciel Iraclis (Tsiaras et al. 2016). À partir de cette réduction, les courbes de transit sont reconstruites en fonction de la longueur d'onde. Les mesures aux différentes longueurs d'onde sont ensuite additionnées pour n'avoir qu'une courbe de transit pour toutes les longueurs d'onde (voir figure 5.3). Cette dernière est ensuite ajustée en utilisant les paramètres accessibles dans la littérature (voir tableau 5.1) et en ne gardant que le rapport du rayon de planète sur celui de l'étoile comme paramètre libre.

Paramètres	WASP-127b	WASP-79b	WASP-62b
Paramètres stellaires			
Type spectral	G5	F5	F7
T_{eff} (K)	5750 ± 85	6600 ± 100	6230 ± 80
$\log g$ (cgs)	3,9	$4,06 \pm 0,15$	$4,45 \pm 0,10$
[Fe/H]	$-0,18 \pm 0,06$	0,03	0,04
Paramètres planétaires			
Période (jours)	$4,17807015 \pm 2 \times 10^{-6}$	$3,662387 \pm 4 \times 10^{-6}$	$4,411953 \pm 4 \times 10^{-6}$
T_{mid} (BJD _{TDB-2450000})	8138,670144	7515,89868	5855,39195
i ($^\circ$)	$88,2^{+1,1}_{-0,9}$	$86,1 \pm 0,2$	$88,5^{+0,4}_{-0,7}$
M_P (M_J)	$0,18 \pm 0,02$	$0,85 \pm 0,8$	$0,58 \pm 0,03$
R_P (R_J)	$1,37 \pm 0,04$	$1,53 \pm 0,04$	$1,34^{+0,05}_{-0,03}$
$T_{\text{eq, A=0}}$ (K)	1400 ± 24	$1716,25^{+25,8}_{-24,4}$	$1475,3^{+25,1}_{-10}$
R_P/R_*	$0,09992^{+0,0028}_{-0,0029}$	$0,09609^{+0,0023}_{-0,0027}$	$0,1091^{+0,0038}_{-0,0023}$
a/R_*	7,846	6,069	9,5253
Références	(Palle et al. 2017)	(Brown et al. 2017)	(Brown et al. 2017)

Tableau 5.1 : Paramètres des exoplanètes et de leurs étoiles utilisés pour l'inversion de données

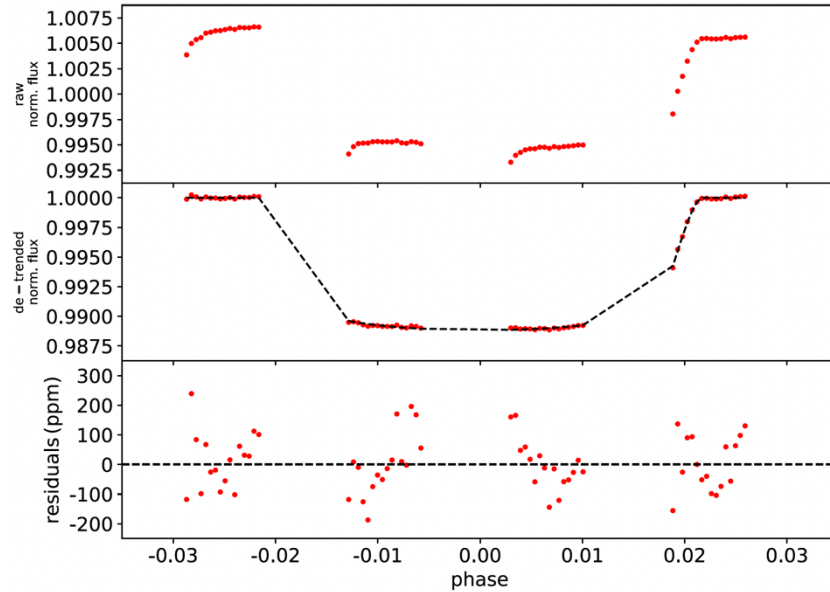


Figure 5.3 : Courbe de transit additionnée sur toutes les longueurs d'onde pour l'exoplanète WASP-127b. La partie haute correspond aux données brutes après normalisation, la partie centrale représente le meilleur ajustement trouvé pour cette courbe, et en bas figure le résidu.

Une fois les données réduites, elles ont été analysées avec le code d'inversion de données TauREx 3. TauREx utilise l'algorithme d'échantillonnage imbriqué Multinest (Feroz, Hobson, et Bridges 2009) pour explorer l'espace de probabilité des paramètres atmosphériques et inclut des listes de raies très précises du projet ExoMol (Tennyson et al. 2016) avec celles de HITRAN et HITEMP (Rothman et al. 1987, 2010b).

Plusieurs sources d'opacité ont été testées pour modéliser les spectres d'observation. Seuls les gaz d' H_2O , CH_4 , CO , CO_2 , NH_3 et FeH ont été considérés pour les modélisations car ce sont les principaux gaz susceptibles de se trouver dans des atmosphères d'exoplanètes chaudes et parce qu'ils présentent de fortes signatures spectrales dans le domaine de longueurs d'onde de l'instrument.

Pour la modélisation de l'atmosphère, l'approximation d'une atmosphère plan-parallèle divisée uniformément en 100 couches pour des pressions allant de 10^{-2} à 10^6 Pa a été utilisée.

Pour la chimie, des profils d'abondances moléculaires constants ont été appliqués, avec des rapports de mélange en volume pouvant varier entre 10^{-12} et 10^{-1} (voir paragraphe 5.1.1). Le rayon de la planète a été paramétré pour varier entre $0,5R_{\text{ref}}$ et $1,5R_{\text{ref}}$ où R_{ref} est le rayon trouvé dans la littérature pour chacune des planètes (voir tableau 5.1). La température de l'atmosphère est supposée suivre un profil isothermique avec des températures comprises entre 400 et 2500 K.

Les paramètres utilisés pour nos modélisations sont reportés dans le tableau 5.2.

Pour assurer la validité des modélisations, nous avons utilisé l'Indice de Détection Atmosphérique (ADI) développé par (Tsiaras et al. 2018). Cet indice est défini comme le facteur de Bayes entre le modèle nominal (incluant la dispersion de Rayleigh et les opacités moléculaires) et le modèle plat (représentant une atmosphère entièrement couverte de nuages). Lorsque cet indice est inférieur à 3, cela indique que les signatures spectrales ne sont pas assez intenses pour assurer une détection en raison des incertitudes sur les données.

● Résultats

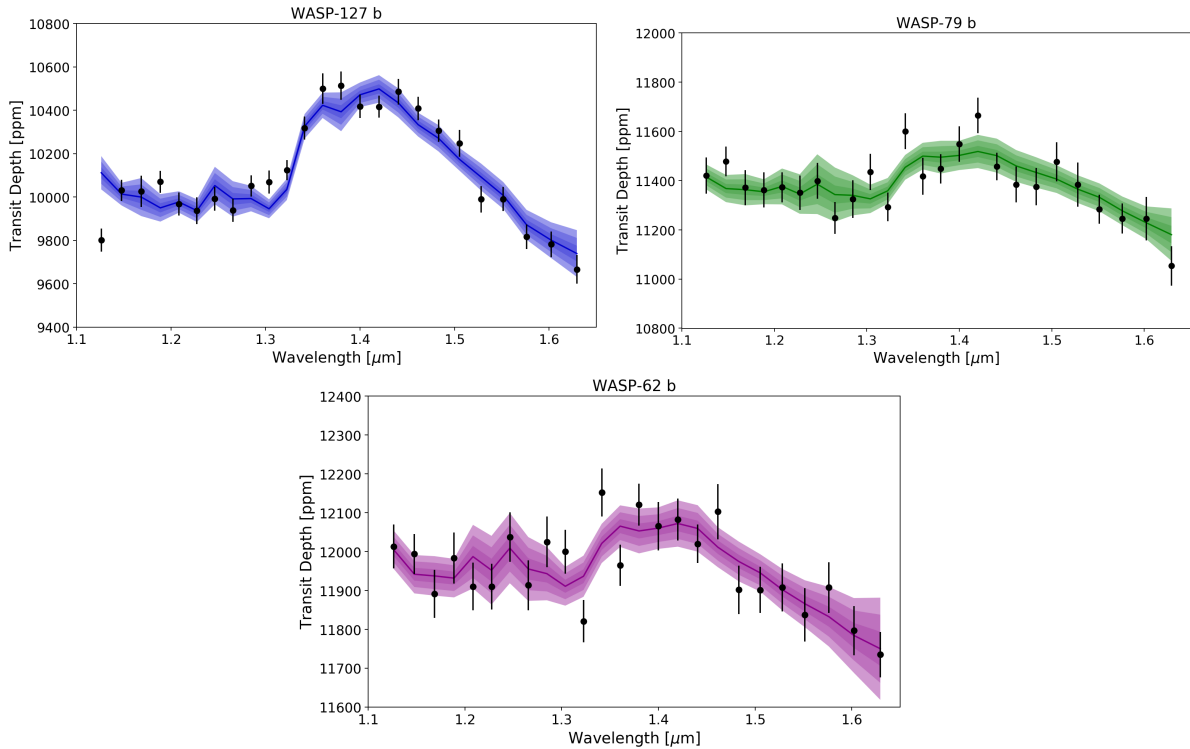


Figure 5.4 : Spectres en transmission obtenus avec l’instrument WFC3 du télescope HST avec les meilleurs ajustements trouvés par le code TauREX3 pour les trois exoplanètes WASP-127b, WASP-79b, et WASP-62b.

Pour chacune des trois planètes, les analyses ont permis de démontrer la présence de vapeur d’eau ainsi que la présence de nuages opaques pour deux des trois exoplanètes. Les meilleurs ajustements trouvés pour les spectres d’observations indiquent aussi la présence de FeH avec des abondances de $\log(\text{FeH})$ comprises entre -3,04 et -5,25. Initialement, cette molécule n’était pas incluse dans nos simulations, mais les résultats obtenus donnaient des températures très basses et des valeurs non physiques pour les sources d’opacités. FeH possède une signature spectrale très intense dans la gamme de longueurs d’onde étudiée, et a déjà été supposé présent dans des atmosphères d’exoplanètes à des températures similaires à celles étudiées ici (Madhusudhan et al. 2016; Tennyson et Yurchenko 2018). L’ajout de cette molécule dans nos simulations a permis de mieux reproduire les spectres observés.

Dans la gamme de longueur d’onde restreinte de l’instrument WFC3 (1,088 – 1,68 μm), la détection de signatures spectrales des espèces carbonées n’est pas très évidente en raison de leur faible intensité. En effet, ces espèces absorbent surtout à des longueurs d’onde plus élevées. Par conséquent, nous ne pouvons pas contraindre la métallicité de ces planètes à partir de cette gamme de longueur d’onde.

La figure 5.4 montre les meilleurs ajustements trouvés pour les trois exoplanètes (traits de couleurs), comparés aux données d’observation (points noirs).

Les paramètres obtenus pour le meilleur ajustement des trois exoplanètes sont inclus dans le tableau 5.2 et la distribution a posteriori de WASP-127b est représentée en figure 5.5.

Paramètres ajustés	Limites initiales	WASP-127b	WASP-79b	WASP-62b
$\log(\text{H}_2\text{O})$	$1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-1}$	$-2,71^{+0,78}_{-1,05}$	$-2,43^{+0,57}_{-0,76}$	$-2,03^{+0,52}_{-1,27}$
$\log(\text{FeH})$	$1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-1}$	$-5,25^{+0,88}_{-1,10}$	$-4,42^{+0,91}_{-1,18}$	$-3,04^{+2,18}_{-2,27}$
$\log(\text{CH}_4)$	$1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-1}$	< -5	< -5	< -5
$\log(\text{CO})$	$1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-1}$	< -3	< -3	< -3
$\log(\text{CO}_2)$	$1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-1}$	< -3	< -3	< -3
$\log(\text{NH}_3)$	$1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-1}$	< -5	< -5	< -5
T_p (K)	400 - 2500	1304^{+185}_{-175}	996^{+249}_{-228}	891^{+211}_{-164}
R_p (R_J)	$\pm 50 \%$	$1,15^{+0,04}_{-0,04}$	$1,55^{+0,02}_{-0,02}$	$1,35^{+0,01}_{-0,02}$
$\log(P_{\text{clouds}})$	$1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^6$	$1,7^{+0,93}_{-0,66}$	> 4	$3,63^{+1,46}_{-1,29}$
ADI	-	167,9	17,1	16,2
σ	-	$> 5\sigma$	$> 5\sigma$	$> 5\sigma$

Tableau 5.2 : Paramètres obtenus par ajustement des spectres d'observation de WASP-127b, WASP-79b, et WASP-62b, et leurs limites initiales.

Pour chacune des trois planètes, la température obtenue pour les profils atmosphériques est bien plus faible que la température d'équilibre, même en incluant FeH dans nos analyses. Ce résultat s'explique par le fait que la température d'équilibre est généralement calculée au niveau du point substellaire²² (côté jour de la planète, considérant un albédo A de 0) et que les observations en transit se font à la frontière entre le côté jour et le côté nuit de la planète (à des longitudes proches des terminateurs²³ est et ouest de la planète) qui est une zone bien plus froide que le point substellaire.

• Conclusion

Pour les trois exoplanètes étudiées, nous avons trouvé la présence de vapeur d'eau et de FeH. Cependant, malgré l'absorption de NH_3 , CH_4 , CO et CO_2 dans la gamme de longueurs d'onde de l'instrument WFC3 (voir figure 1.9, chapitre 1) aucune de leurs signatures spectrales n'a pu être attribuée. Pour pouvoir mieux contraindre la chimie de l'atmosphère de ces exoplanètes, des données de meilleure qualité et couvrant une plus grande gamme de longueurs d'onde sont nécessaires, telles que pouvant être fournies par le JWST.

²²Point de la planète le plus proche de l'étoile. En cet endroit, les rayons de l'étoile atteignent la planète perpendiculairement à sa surface.

²³ Ligne fictive qui sépare les faces éclairées et non éclairées d'un corps céleste.

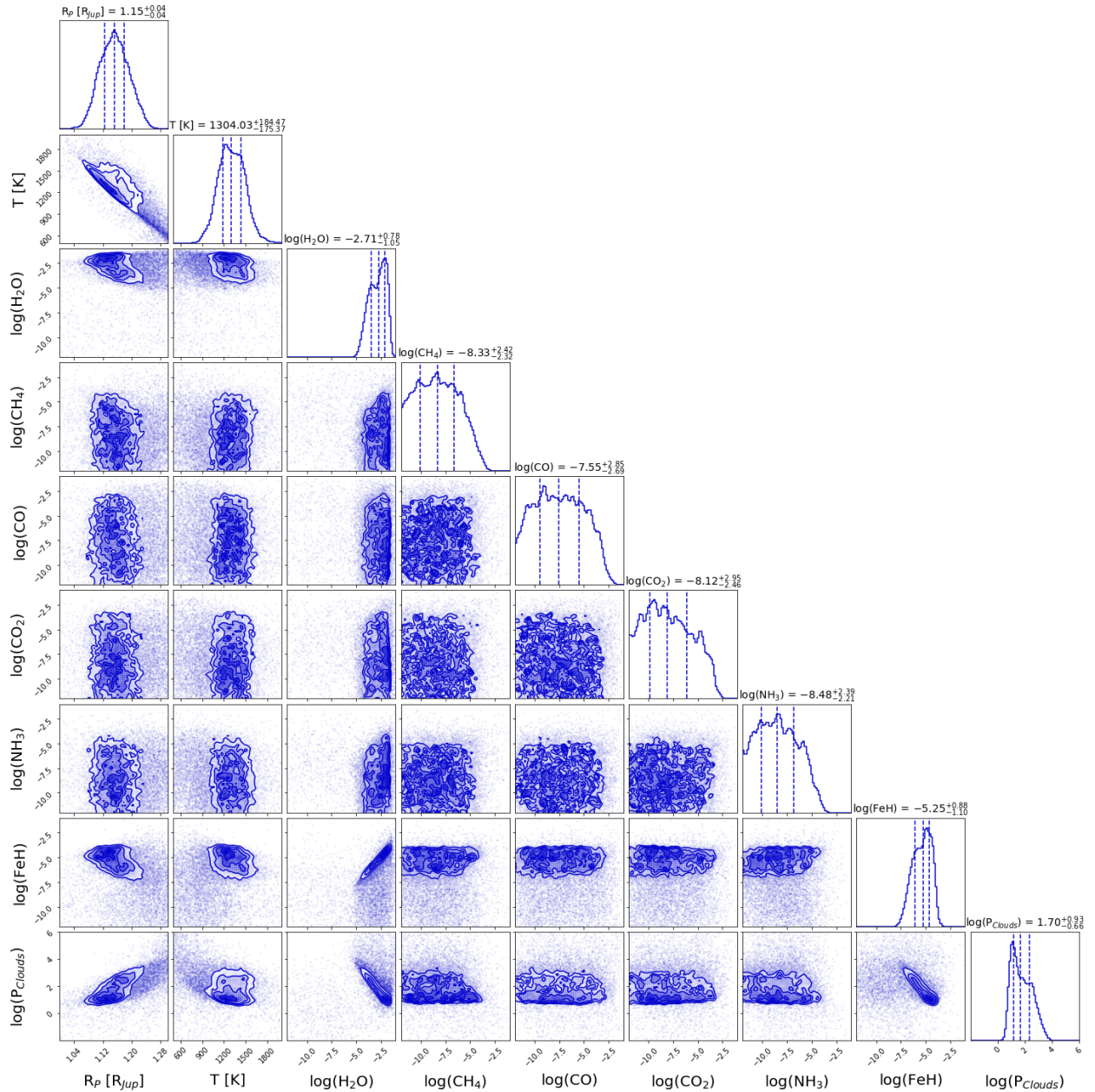


Figure 5.5 : Distributions de probabilité a posteriori des paramètres du modèle utilisés avec TauREx3 pour le meilleur ajustement du spectre de WASP-127b

5.2 Modèles d'atmosphère 1D et code cinétique ATMO

Contrairement aux modèles d'inversion de données, les modèles de cinétique atmosphérique se basent sur les propriétés physiques et chimiques de l'atmosphère pour déterminer les abondances moléculaires des espèces chimiques au sein de son atmosphère.

Les modèles photo-thermochimiques d'atmosphères à une dimension (1D) ont pour objectif de décrire la composition chimique de l'atmosphère en calculant les profils d'abondances d'un grand nombre de molécules ayant une forte probabilité de se trouver dans les atmosphères d'exoplanètes. Pour construire de tels modèles, il est nécessaire de bien contraindre la structure de l'atmosphère en définissant les phénomènes qui s'y déroulent.

Dans cette partie de chapitre, je vais décrire les processus physiques et chimiques pris en compte dans le modèle 1D ATMO (Tremblin et al. 2015), dont je me suis servie pour voir l'influence de nos mesures de sections efficaces d'absorption de C_2H_2 à haute température sur la composition de l'atmosphère de GJ 436b.

ATMO est basé sur un modèle de transfert radiatif qui permet de résoudre le profil P/T de l'atmosphère en supposant l'équilibre hydrostatique et l'équilibre radiatif/convectif. Un des atouts de ce modèle est qu'il permet également de calculer les compositions chimiques de l'atmosphère à l'équilibre et hors équilibre tout en résolvant en parallèle le profil thermique. D'une part, la structure thermique de l'atmosphère est en partie déterminée par la composition chimique via l'absorption et la diffusion moléculaire. Et d'autre part, les vitesses de réaction des espèces chimiques dépendent de la température et donc de la structure thermique de l'atmosphère. Pour prendre en compte cette interdépendance, il est important de pouvoir résoudre le profil P/T en parallèle de la composition chimique.

Enfin, les profils P/T obtenus peuvent servir à simuler la composition chimique de l'atmosphère et des spectres en transmission ou en émission de la planète étudiée.

5.2.1 Structure de l'atmosphère

Dans les modèles 1D, l'atmosphère est représentée comme une colonne à une dimension selon l'altitude z comme représentée sur la figure 5.6. Je vais donc m'intéresser uniquement à la structure verticale de l'atmosphère. Celle-ci est caractérisée par son profil thermique qui donne la variation de la température en fonction de la pression aux différentes altitudes.

Pour faciliter la résolution du profil thermique, l'atmosphère est divisée en plusieurs couches de même épaisseur dans lesquelles sont pris en compte les réactions entre les composés, la photodissociation et leurs déplacements par transport vertical (voir figure 5.6). Pour l'application à GJ 436b (que je présente dans le paragraphe 5.3), j'ai choisi de diviser l'atmosphère en 50 couches réparties uniformément entre une pression maximale de 10^2 bars et une pression minimale de 10^{-8} bar. La limite haute a été choisie pour s'assurer que les abondances des espèces soient à l'équilibre chimique dans la basse atmosphère. La limite basse a été définie pour voir l'influence de la photochimie dans les hautes couches de l'atmosphère.

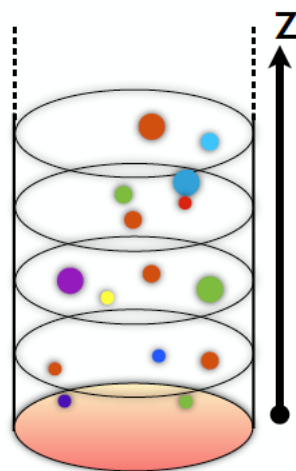


Figure 5.6 : Schéma représentatif d'une colonne d'atmosphère à une dimension selon l'altitude z

- **Loi hydrostatique**

Pour connaître le gradient de pression de l'atmosphère, on considère l'atmosphère comme un gaz compressible soumis à l'attraction gravitationnelle de la planète. La variation de pression $dP(z)$ dans une couche d'épaisseur dz à l'altitude z , dépend donc de la masse volumique de l'air $\rho(z)$ et de la gravité de la planète $g(z)$ telle que :

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\rho(z)g(z) \quad (5.7)$$

Le gaz constituant l'atmosphère est alors considéré comme étant à l'équilibre hydrostatique.

- **Loi barométrique**

D'après la loi des gaz parfaits, $P(z) = n(z)RT(z)$. En combinant avec l'équation (5.7), on obtient :

$$\frac{dP(z)}{P(z)} = -\frac{\rho(z)g(z)}{n(z)RT(z)}dz \quad (5.8)$$

On peut alors introduire la masse molaire moyenne de l'atmosphère $M(z) = \rho(z)/n(z)$ qui s'exprime en kg/mol, et la hauteur d'échelle $H(z)$ en m :

$$H(z) = \frac{RT(z)}{M(z)g(z)} \quad (5.9)$$

Ce qui nous donne la relation :

$$\frac{dP(z)}{P(z)} = -\frac{dz}{H(z)} \quad (5.10)$$

Si on connaît la pression à l'altitude minimale $P(z=0)$ de la planète, il nous est alors possible de calculer la pression à n'importe quelle altitude z :

$$P(z) = P(0)\exp\left(-\int_0^z \frac{dz}{H(z)}\right) \quad (5.11)$$

Comme la hauteur d'échelle peut varier avec l'altitude, on se place dans le cas d'une couche d'atmosphère d'épaisseur $\Delta z = z_{sup} - z_{inf}$ suffisamment mince pour que la hauteur d'échelle puisse être considérée comme constante²⁴ (soit $\Delta z \ll H$). On peut alors déterminer la pression de proche en proche à partir de $P(z_{inf}=0)$.

$$P(z) = P(z_{inf})\exp\left(-\frac{z - z_{inf}}{H}\right) \quad (5.12)$$

Avec z compris entre z_{inf} et z_{sup} .

²⁴ En revanche, la hauteur d'échelle varie d'une couche à l'autre, donc on considère une hauteur d'échelle moyenne H entre z_{inf} et z_{sup} .

5.2.2 Transfert radiatif

Le rayonnement d'une atmosphère I_λ se compose d'une part du rayonnement incident de l'étoile, qui peut être absorbé dans l'atmosphère ou bien diffusé, et d'autre part de l'émission de l'atmosphère. Cette dernière provient des particules présentes dans l'atmosphère qui constituent une source d'émission. La variation de l'intensité du rayonnement dI_λ à travers une longueur d'atmosphère dl est donnée par :

$$dI_\lambda = (\eta_\lambda - k_\lambda I_\lambda)dl \quad (5.13)$$

où η_λ est le coefficient d'émission monochromatique qui correspond à la puissance émise, et k_λ le coefficient d'absorption tel que $k_\lambda I_\lambda$ correspond à la puissance absorbée.

En considérant que l'atmosphère est constituée de couches planes parallèles²⁵, l'intensité I_λ ne dépend plus que de l'altitude z , de la longueur d'onde λ et de l'angle du rayonnement entrant dans l'atmosphère par rapport à la verticale θ (voir figure 5.7). L'équation générale du transfert radiatif est alors définie ainsi :

$$\mu \frac{dI_\lambda}{d\tau_\lambda} = I_\lambda - (1 - \varepsilon_\lambda)J_\lambda - \varepsilon_\lambda B_\lambda \quad (5.14)$$

où $\mu = \cos \theta$, τ_λ est la profondeur optique totale, J_λ est l'intensité moyenne du rayonnement et $\varepsilon_\lambda B_\lambda$ correspond à l'émission thermique de l'atmosphère, avec ε_λ la probabilité de destruction de photons. On définit J_λ tel que :

$$J_\lambda = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 I_\lambda d\mu \quad (5.15)$$

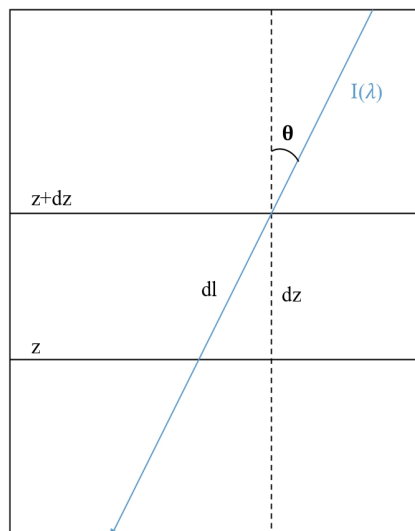


Figure 5.7 : Schéma représentatif d'une couche d'atmosphère plan-parallèle d'épaisseur dz recevant un rayonnement d'intensité $I(\lambda)$.

²⁵ Ce qui revient à négliger la courbure de l'atmosphère pour la couche considérée.

Le transfert radiatif $F_{rad}(\lambda)$ dépend aussi de l'intensité du rayonnement I_λ tel que :

$$F_{rad}(\lambda) = 2\pi \int_{-1}^1 I_\lambda \mu d\mu \quad (5.16)$$

- **Profondeur optique**

La partie du rayonnement absorbée dans l'atmosphère peut être convertie en chaleur ou alors servir à dissocier les molécules présentes dans l'atmosphère de la planète. On s'intéresse alors à l'atténuation du flux de photons en fonction de l'altitude z . On définit la profondeur optique totale d'extinction $\tau(\lambda, z)$ comme la somme des profondeurs optiques d'absorption $\tau_{abs}(\lambda, z, \theta)$ et de diffusion $\tau_{diff}(\lambda, z)$ telle que :

$$\tau(\lambda, z) = \tau_{abs}(\lambda, z, \theta) + \tau_{diff}(\lambda, z) \quad (5.17)$$

Dans le modèle ATMO, la diffusion est prise en compte par de la diffusion de Rayleigh. Celle-ci est dominante lorsque la longueur d'onde du rayonnement incident est grande devant la taille du diffuseur. Pour les atmosphères des exoplanètes que l'on étudie, les molécules sont de petite taille (de l'ordre du nanomètre), et la longueur d'onde du rayonnement UV est de plusieurs centaines de nanomètres. On se trouve donc dans le cas de la diffusion Rayleigh.

La profondeur optique d'absorption est définie par la loi de Beer-Lambert telle que :

$$\tau_{abs}(\lambda, l) = \sigma_{abs}(\lambda) \int_l^\infty n(h) dh \quad (5.18)$$

où $\sigma_{abs}(\lambda)$ la section efficace d'absorption des composés du milieu (cm^2) et $n(h)$ la densité en nombre du milieu (cm^{-3}).

En considérant que l'atmosphère est constituée de couches planes parallèles, la profondeur optique va dépendre de l'angle d'incidence θ du flux de photons. La longueur dl que parcourt ce flux entre deux couches d'épaisseur dz s'exprime par :

$$dl = \frac{dz}{\cos\theta} \quad (5.19)$$

Et l'expression de la profondeur optique à l'altitude z devient :

$$\tau_{abs}(\lambda, z, \theta) = \frac{\sigma_{abs}(\lambda)}{\cos\theta} \int_z^\infty n(h) dh \quad (5.20)$$

- **Bilan d'énergie**

Pour résoudre la structure de l'atmosphère en pression et température, la conservation de l'énergie doit être vérifiée pour chaque couche du modèle :

$$\int_0^{\infty} \left(F_{rad}(\lambda) + F_*(\lambda) \exp\left(-\frac{\tau_\lambda}{\mu}\right) \right) d\lambda + F_{conv} = \sigma T_{int}^4 \quad (5.21)$$

où $F_{rad}(\lambda)$ et F_{conv} sont les flux radiatifs et convectifs, $F_*(\lambda)$ est le flux d'irradiation de l'étoile au sommet de l'atmosphère, τ_λ la profondeur optique, $\mu = \cos \theta$ et T_{int} la température interne de la planète (soit le flux de surface en l'absence d'irradiation).

5.2.3 Composition à l'équilibre

La composition chimique d'une atmosphère est définie par les abondances des espèces qui la constituent. Pour un système fermé et à l'équilibre, la composition de ces espèces (atomes, molécules ou ions) est déterminée par les lois de la thermodynamique. Lorsque ce système est hors-équilibre (par des phénomènes de mélange ou de photodissociation), il est nécessaire d'utiliser un modèle cinétique pour résoudre la composition chimique (voir paragraphe 5.2.4). Pour déterminer la composition à l'équilibre de l'atmosphère, ATMO utilise la minimisation de l'énergie de Gibbs²⁶ (Gibbs 1873).

- **Thermodynamique**

L'énergie de Gibbs est la fonction d'état notée G qui est la plus utilisée pour étudier un système thermodynamique. Elle s'applique dans le cas d'un système fermé à température et pression constantes. Elle peut s'exprimer en fonction de l'enthalpie H par l'équation (5.22).

$$G = H - TS \quad (5.22)$$

Elle peut être vue comme le potentiel d'un système, qui, s'il est thermodynamique, le minimisera spontanément pour atteindre un état d'équilibre. Elle est associée au deuxième principe de la thermodynamique, qui décrit l'évolution des systèmes physico-chimiques. D'après ce principe, toute transformation réelle d'un système s'effectue en créant de l'entropie S telle que :

$$\Delta S = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} \geq 0 \quad (5.23)$$

Où ΔS_{sys} est la variation d'entropie du système et ΔS_{ext} la variation d'entropie de l'extérieur du système. Le système que l'on étudie est une réaction chimique se déroulant au sein d'un gaz (extérieur du système). Pour une réaction à pression et température constante, la variation d'enthalpie du système ΔH_{sys} est égale à la quantité de chaleur Q_p telle que $\Delta H_{sys} = Q_p$.

On peut décrire la variation d'entropie de l'extérieur en fonction de la variation d'enthalpie du système ΔH_{sys} :

$$\Delta S_{ext} = -\frac{Q_p}{T} = -\frac{\Delta H_{sys}}{T} \quad (5.24)$$

²⁶ Aussi appelée enthalpie libre.

D'après la deuxième loi de la thermodynamique, on obtient :

$$\Delta S_{sys} - \frac{\Delta H_{sys}}{T} \geq 0 \quad (5.25)$$

Soit,

$$\Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} \leq 0 \quad (5.26)$$

Finalement, en reprenant l'équation (5.22), on obtient un principe selon lequel, à pression et température constantes, la réaction ne peut se produire que si la fonction G_{sys} diminue :

$$\Delta G_{sys} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} \leq 0 \quad (5.27)$$

L'équilibre sera donc atteint pour le minimum de G_{sys} .

- **Résolution de l'équilibre chimique par minimisation de l'énergie de Gibbs**

La méthode de minimisation d'énergie de Gibbs permet de résoudre la composition à l'équilibre en trouvant l'ensemble des abondances chimiques qui minimise l'énergie de Gibbs du système. Cette méthode est très utilisée dans les modèles d'atmosphère (Blecic, Harrington, et Bowman 2016; Burrows et Sharp 1999; Fortney et al. 2005; Gordon et McBride 1994; Venot et al. 2012) car les voies de réaction n'ont pas besoin d'être connues. Seules les enthalpies et les entropies de chaque espèce chimique en fonction de la température (à partir desquelles nous pouvons calculer l'énergie de Gibbs du système) sont nécessaires.

À pression et température constantes, l'énergie de Gibbs est donnée par :

$$G_{sys} = \sum_{i=1}^I \mu_i n_i \quad (5.28)$$

où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i , n_i le nombre de moles de l'espèce i et I le nombre total d'espèces chimiques.

La condition pour atteindre l'équilibre chimique est de minimiser G_{sys} . Cette minimisation est contrainte par la conservation du nombre total d'éléments (C, H, N, O, ...) du mélange des espèces chimiques. Cette conservation est exprimée par :

$$\sum_{i=1}^I a_{ij} n_i - b_j^0 = 0 \quad (5.29)$$

Où a_{ij} est le nombre d'atomes de l'élément i par espèce j et b_j^0 est le nombre total de moles de l'élément j par kilogramme de mélange.

La méthode de multiplicateurs de Lagrange est utilisée pour minimiser l'énergie de Gibbs (équation (5.24)) sous condition de conservation des éléments (équation (5.29)).

5.2.4 Cinétique chimique

Pour traduire les phénomènes physiques et chimiques qui ont lieu dans une atmosphère planétaire et déterminer la composition hors-équilibre, il est nécessaire de développer un modèle cinétique qui prenne en compte les taux de production et de perte chimique dus aux réactions entre les espèces chimiques. Pour calculer ces taux, on a besoin de connaître les vitesses des réactions.

- **Vitesse de réaction**

En considérant que l'on se trouve dans un système fermé de volume constant, les réactions chimiques qui ont lieu sont notées de manière générale par la formule suivante :



Où ν_i sont les coefficients stœchiométriques des composés i de la réaction, r le nombre de réactifs A_i , et p le nombre de produits A'_i .

La conservation de la matière impose l'égalité suivante entre les concentrations des espèces $[A_i]$ participant à la réaction :

$$v = -\frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} = \frac{1}{\nu'_i} \frac{d[A'_i]}{dt} \quad (5.31)$$

Avec ν_i et ν'_i non nuls.

On définit alors v la vitesse de réaction comme étant égale au nombre de réactifs par unité de temps et de volume.

Le taux de perte est le nombre de molécules du composé A_i qui sont détruites au cours de la réaction par unité de temps et de volume. Il est défini par :

$$v_{A_i} = -\frac{d[A_i]}{dt} \quad (5.32)$$

Le taux de production est le nombre de molécules du composé A'_i produites au cours de la réaction par unité de volume et de temps. Il s'écrit :

$$v_{A'_i} = \frac{d[A'_i]}{dt} \quad (5.33)$$

- **Loi de Van't Hoff**

La vitesse de réaction dépend donc de la concentration des composés i , mais aussi de la probabilité de rencontre de ces composés. Celle-ci est d'autant plus grande que leur concentration est élevée. Van't Hoff a postulé que la vitesse de réaction devait être proportionnelle au produit des concentrations A_i des réactifs, tel que :

$$v = k \prod_i [A_i]^{v_i} \quad (5.34)$$

Où k est la constante de vitesse.

- **Loi d'Arrhénius**

La vitesse de réaction dépend aussi de la température par l'effet de l'agitation thermique. Plus elle est élevée, plus la probabilité de rencontre entre composés augmente. C'est la loi d'Arrhénius qui nous donne la variation de la constante de vitesse k en fonction de la température :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.35)$$

Où A est le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation de la réaction, et R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T la température en K. L'énergie d'activation correspond à l'énergie nécessaire pour franchir une « barrière énergétique » afin que la réaction ait lieu.

Pour prendre aussi en compte la dépendance en température du facteur pré-exponentiel, la loi d'Arrhénius devient la loi d'Arrhénius modifiée, telle que :

$$k(T) = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.36)$$

Où n peut valoir $\frac{1}{2}$ ou $\frac{3}{2}$ selon les cas.

Pour les réactions à deux corps, la constante de vitesse s'exprime en $\text{cm}^3\cdot\text{molécule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, pour les réactions à trois corps (le tiers corps étant en général le gaz majoritaire de l'atmosphère), elle est en $\text{cm}^6\cdot\text{molécule}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, et pour les réactions à un corps (décomposition thermique, photolyse), elle est en s^{-1} .

- **Constante d'équilibre**

Une réaction chimique peut avoir lieu dans les deux sens, c'est-à-dire en sens direct ou en sens indirect. Elle est alors notée avec un signe \rightleftharpoons entre les réactifs et les produits.



Dans le sens direct, on va avoir $A+B$ qui donne $C+D$ et dans le sens indirect, $C+D$ donne $A+B$. À l'équilibre, la vitesse de réaction dans le sens direct, notée v , et dans le sens indirect, notée v' , sont égales. On a alors :

$$k(T)[A]^a[B]^b = k'(T)[C]^c[D]^d \quad (5.38)$$

On introduit une grandeur qui s'appelle la constante d'équilibre, exprimée avec l'activité en unité de concentration moléculaire, et qui correspond au rapport des constantes de vitesse de la réaction :

$$K_{eq} = \frac{k(T)}{k'(T)} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (5.39)$$

Cette constante d'équilibre sert à calculer la constante de vitesse k' qui n'est pas toujours connue. En effet, il est souvent seulement possible de mesurer avec précision la constante de vitesse de réaction en sens direct k . Pour le réseau chimique de Venot et al. (2012), seules les constantes de vitesse k sont comprises pour la majorité des réactions et les constantes de vitesses k' doivent être calculées à partir de K_{eq} et k .

5.2.5 Équation de continuité

L'équation de continuité permet de calculer les abondances d'une espèce i en fonction du temps pour chaque couche d'atmosphère, selon l'altitude z . Cette équation permet de prendre en compte tous les phénomènes hors-équilibre (production et perte chimique, transport et photochimie) qui ont lieu dans les atmosphères planétaires.

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = P_i(z) - n_i L_i(z) - \text{div}(\Phi_i(z) \vec{e}_z) \quad (5.40)$$

Où $P_i(z)$ est le taux de production chimique du composé i à l'altitude z en $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $L_i(z)$ le taux de perte chimique en s^{-1} , $n_i(z)$ la concentration en cm^{-3} et $\Phi_i(z)$ le flux gazeux vertical en $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les taux de production et de perte chimique sont calculés à partir des formules (5.32) et (5.33) de cinétique chimique (paragraphe 5.2.4). Le flux gazeux est quant à lui calculé avec l'équation de diffusion (5.46) qui prend en compte la diffusion moléculaire et turbulente, que je décris dans le paragraphe suivant.

Chaque composé i du système est décrit par une équation de continuité, donc le système total est décrit par un système d'équations de continuité couplées.

5.2.6 Transport vertical

Le transport des molécules dans une atmosphère est un paramètre très difficile à contraindre par les observations, d'autant plus pour les exoplanètes. Les phénomènes de transport vertical sont regroupés en deux catégories : la diffusion moléculaire et la diffusion turbulente. Les modèles d'atmosphères prennent en compte ces deux phénomènes de transport.

- **Diffusion moléculaire**

La diffusion moléculaire est un phénomène de transport de la matière provoqué par l'agitation thermique des molécules. Cette diffusion peut être due à différents gradients qui existent au sein de l'atmosphère (pression, température ou concentration). Dans une atmosphère planétaire

composée d'une espèce majoritaire (H_2 pour les exoplanètes chaudes, qui induit de l'absorption par collision due à H_2-H_2 et H_2-He), les composés minoritaires subissent la diffusion moléculaire lorsque leur concentration s'écarte de l'équilibre hydrostatique. Cette diffusion a lieu dans les hautes couches de l'atmosphère en absence de transformations chimiques et de mélange. Les composés minoritaires i sont alors distribués verticalement selon leur propre équilibre hydrostatique :

$$\frac{1}{\tilde{n}_i(z)} \frac{\partial \tilde{n}_i(z)}{\partial z} = -\frac{1}{H_i(z)} - \frac{1}{T(z)} \frac{dT}{dz} \quad \#(5.41)$$

Où $\tilde{n}_i(z)$ est la concentration du composé i à l'équilibre hydrostatique, $H_i(z)$ la hauteur d'échelle et $T(z)$ la température à l'altitude z .

Comme les espèces chimiques réagissent entre elles dans les atmosphères, leur concentration n'est pas celle prédite par l'équilibre hydrostatique. La diffusion moléculaire va créer un flux Φ_i qui va mettre en mouvement les espèces tendant à les ramener vers leur équilibre hydrostatique. Ce flux est décrit par :

$$\Phi_i(z) = -D_i(z) \left(\frac{\partial n_i(z)}{\partial z} - \frac{n_i(z)}{\tilde{n}_i(z)} \frac{\partial \tilde{n}_i(z)}{\partial z} \right) \quad (5.42)$$

Où $D_i(z)$ est le coefficient de diffusion moléculaire exprimé en $cm^2.s^{-1}$ du composé i et $n_i(z)$ la concentration du composé i à l'altitude z .

En combinant les équations (5.24) et (5.25), on obtient :

$$\Phi_i(z) = -n_i(z) D_i(z) \left[\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{H_i(z)} + \frac{1}{T(z)} \frac{dT(z)}{dz} \right] \quad (5.43)$$

- **Diffusion turbulente**

La diffusion turbulente correspond à l'ensemble des processus qui tendent à mélanger l'atmosphère (hors diffusion moléculaire). Dans le détail, ces différents processus sont mal connus mais tendent à homogénéiser l'atmosphère. Dans la pratique, on définit cette diffusion de la même manière que la diffusion moléculaire en remplaçant le coefficient de diffusion moléculaire D par le coefficient de diffusion turbulente K . Cette diffusion est proportionnelle à l'écart de la concentration d'un composé i à la concentration totale. Il s'écrit donc :

$$\Phi_i(z) = -K(z) n(z) \frac{\partial \left(\frac{n_i(z)}{n(z)} \right)}{\partial z} \quad (5.44)$$

Où $n(z)$ et $n_i(z)$ sont respectivement la concentration totale de l'atmosphère et la concentration du composé i à l'altitude z , exprimées en molécule. cm^{-3} , et $K(z)$ le coefficient de diffusion turbulente, exprimé en $cm^2.s^{-1}$.

On peut introduire $y_i(z)$ la fraction molaire du composé i , sachant que $y_i(z) = n_i(z)/n(z)$, ce qui donne :

$$\Phi_i(z) = -n_i(z)K(z) \frac{1}{y_i(z)} \frac{\partial y_i(z)}{\partial z} \quad (5.45)$$

Le coefficient de diffusion turbulente $K(z)$ est très peu contraint, même pour les planètes du Système Solaire (Atreya et al. 1999, 2003). Des études ont été faites sur GCMs²⁷ (Global Climate Models) pour estimer sa valeur à partir de turbulences de vitesse verticale moyenne $v(z)$ tel que $K(z) = v(z)L(z)$, où $L(z)$ est la longueur caractéristique de la turbulence, généralement équivalente à la hauteur d'échelle H ($L(z) \sim H$). Les valeurs de $K(z)$ obtenues sont généralement de l'ordre de 10^6 à 10^{11} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Miguel et Kaltenecker 2013; Moses et al. 2011).

Devant ces incertitudes, on utilise souvent des profils de $K(z)$ constants avec l'altitude pour les simulations avec les modèles 1D. Par exemple, pour GJ 436b, Moses et al. (2013) ont utilisé des $K(z)$ constants de 10^7 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et 10^9 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. J'ai donc choisi de prendre un $K(z)$ constant de 10^8 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

- **Diffusion thermique**

La présence d'un gradient de température dans une atmosphère induit un transport de masse qui est indépendant de tout autre gradient. Il apparaît alors une diffusion thermique caractérisée par un facteur de diffusion thermique, noté α_i pour chaque composé i . Il s'agit d'un nombre sans dimension dont le rôle est notable seulement pour quelques composés (par exemple pour l'hélium ou l'hydrogène, $\alpha_{He} = \alpha_H = -0.38$, et pour l'argon $\alpha_{Ar} = 0.18$) (Kockarts 2000).

- **Diffusion globale**

Finalement, le transport vertical est dû à la diffusion moléculaire (équation (5.43)), à la diffusion turbulente (équation (5.45)) et à la diffusion thermique. On obtient la diffusion globale d'un composé i dans une atmosphère planétaire :

$$\Phi_i(z) = -n_i(z)D_i(z) \left[\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{H_i(z)} + \frac{(1 + \alpha_i)}{T(z)} \frac{dT(z)}{dz} \right] - n_i(z)K(z) \frac{1}{y_i(z)} \frac{\partial y_i(z)}{\partial z} \quad (5.46)$$

où $D_i(z)$ est le coefficient de diffusion moléculaire en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $K(z)$ le coefficient de diffusion turbulente en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, α_i le facteur de diffusion thermique, et $H_i(z)$ la hauteur d'échelle du composé i , à l'altitude z , en cm.

5.2.7 Photochimie

- **Photodissociation**

La photodissociation est un processus d'évolution des composés au sein d'une atmosphère planétaire induite par le flux de l'étoile. Elle peut engendrer la dissociation ou la formation de

²⁷ Modèle de circulation générale - 3D

molécules. Elle se produit lorsqu'une molécule absorbe un photon ultraviolet d'énergie $h\nu$. Prenons une molécule AB qui passe alors dans un état excité, noté AB^* :



Cet état excité peut être de nature différente : un état excité électronique, vibrationnel ou encore rotationnel. À partir de cet état excité, la molécule AB peut simplement se désexciter en réémettant un photon (fluorescence ou phosphorescence). Elle peut également être dissociée ou ionisée en fonction de la fréquence du photon absorbé.

Dans le cas des atmosphères d'exoplanètes chaudes, nous considérons que le flux UV de l'étoile est suffisamment puissant pour dissocier ou ioniser les molécules. Le modèle ATMO ne prenant pas en compte les ions, nous considérons ici uniquement les voies de dissociation. À une longueur d'onde donnée, une molécule peut se fractionner en empruntant différentes voies (k) auxquelles est associée une probabilité donnée par les rapports de branchements notés q_k . On parle alors de photolyse.



...

Les rapports de branchement étant des probabilités, leur valeur est comprise entre 0 et 1 et la somme des rapports de branchement est égale à 1.

$$\sum_k q_k(\lambda) = 1 \quad (5.50)$$

- **Taux de photodissociation**

Pour pouvoir quantifier la photochimie se produisant dans les atmosphères planétaires, on calcule des taux de photodissociation $J_i(z)$ de chaque espèce i à l'altitude z . Ceux-ci sont décrits dans le chapitre 1, paragraphe 1.3.3, équation (1.2).

5.3 Application à GJ 436b

5.3.1 Paramètres initiaux

Pour quantifier l'influence des nouvelles sections efficaces à haute température mesurées au LISA, sur la composition chimique des atmosphères d'exoplanètes, j'ai implémenté ces données dans le code ATMO. J'ai choisi de comparer les abondances moléculaires en utilisant les données de C_2H_2 à 296 et 773 K (voir paragraphe 5.3.4), pour avoir le plus gros écart de température possible. Le choix de la planète pour effectuer ces simulations s'est porté sur GJ 436b. Il s'agit en effet d'une exoplanète dont la température effective est de 649 K, ce qui correspond parfaitement à la gamme supérieure de température pour lesquelles nous avons des données. GJ 436b fait partie de la classe des Neptune chauds et a déjà été observée à plusieurs reprises, permettant la détection de CH_4 , CO , CO_2 , H , H_2O et Si dans son atmosphère (Bourrier, Ehrenreich, et Lecavelier Des Etangs 2015; Cridland, Pudritz, et Alessi 2016; Dos Santos et al.

2019; Kislyakova et al. 2019; Kulow et al. 2014; Line et al. 2013; Madhusudhan et Seager 2011; Stevenson et al. 2010). Les paramètres de l'étoile et de la planète ont été pris sur la base de données ExoDB²⁸ créée pour la mission ARIEL et sont reportés sur le tableau 5.3. Les paramètres en gras sont ceux utilisés par ATMO pour faire mes simulations.

Paramètres stellaires	
Type spectral	M2.5
Distance à la Terre (pc)	$9,753^{+0,00898}_{-0,00896}$
T_{eff} (K)	3350 ± 300
R^* (R_{\odot})	$0,43 \pm 0,01$
Métallicité	$-0,32 \pm 0,12$
$\log(g)$ (cm.s^{-2})	4,8
Paramètres planétaires	
T_{eff} (K)	649 ± 60
R_p (R_J)	$0,372 \pm 0,015$
M_p (M_J)	$0,07 \pm 0,007$
Paramètres orbitaux	
Demi grand axe (UA)	0,0285
Excentricité	$0,16 \pm 0,019$

Tableau 5.3 : Paramètres du système de GJ 436. Les paramètres utilisés dans ATMO sont en gras.

- **Abondances initiales**

Les abondances élémentaires utilisées dans ATMO correspondent aux abondances (proto)solaires de (Caffau et al. 2011) (pour C, N, O, P, S, K, Fe) et (Asplund et al. 2009) (pour Na, Si, Ar, Ti, V, Cl, Mg, Al, Ca, Cr, Rb, F, Li, Cs, He). Il existe assez peu de contraintes sur les abondances élémentaires des atmosphères d'exoplanètes chaudes. Les observations tendent cependant à indiquer que la métallicité de ces planètes peut être importante (Changeat et al. 2022; Rustamkulov et al. 2023).

Afin de voir si nos données influencent les concentrations de C_2H_2 dans l'atmosphère de GJ 436b, il est indispensable que cette molécule soit suffisamment abondante.

On peut déterminer la prépondérance de certaines molécules en fonction de leur rapport carbone sur oxygène (C/O). Pour des températures proches de celle de GJ 436b (entre 500 et 800 K), lorsque C/O est faible (inférieur à 0,5), les espèces dominantes dans l'atmosphères sont CO , CO_2 et H_2O . À l'inverse, lorsque C/O est élevé, il y aura majoritairement du CH_4 , C_2H_2 ou encore HCN (Madhusudhan 2012; Moses et al. 2013; Rocchetto et al. 2016).

Venot et al. (2015) ont fait des études comparatives sur les abondances moléculaires au sein des exoplanètes chaudes en fonction de la température et du rapport C/O. Ils ont montré que pour une température de 500 K, il n'y avait que très peu de différence sur la concentration en C_2H_2 pour un rapport C/O de 0,54 (solaire) ou de 1,1. En revanche, pour une température de 1000 K, l'abondance de C_2H_2 était faible pour un C/O = 0,54, mais élevée pour C/O = 1,1. Rocchetto et al. (2016) sont allés encore plus loin en testant davantage de rapport C/O pour des températures supérieures à 800 K. Ils ont démontré que les abondances de C_2H_2 étaient encore faibles pour un rapport C/O de 1 et augmentaient de façon significative pour un rapport C/O de 1,1.

²⁸ <https://exodb.space/db>

En conclusion, pour avoir des abondances de C_2H_2 suffisamment élevées, un rapport $C/O = 1,1$ semble être approprié. J'ai donc choisi de faire mes simulations sur ATMO avec cette valeur, soit en augmentant l'abondance initiale de C. Les abondances relatives de chaque élément utilisées lors de ma simulation sont décrites dans le tableau 5.4.

Élément	Abondances relatives
H	0,9117
He	0,08706
C	$5,766 \times 10^{-4}$
N	$6,604 \times 10^{-5}$
O	$5,246 \times 10^{-4}$

Tableau 5.4 : Abondances élémentaires des composés les plus abondants utilisées pour avoir un rapport C/O de 1,1

- **Flux stellaire**

Pour calculer les taux de photodissociation (équation (5.47)), les modèles se basent sur le flux UV de l'étoile. Cependant, les spectres complets d'étoiles basés sur des données d'observation pour des étoiles autres que le Soleil sont très rares. À défaut d'avoir un spectre complet de l'étoile hôte de la planète étudiée, le flux UV est souvent approximé par des modèles théoriques (X-exoplanets, Phoenix, Kurucz) ou alors recombinaison à partir de données d'observations et de modèles.

GJ 436 est une étoile naine de type M, donc moins lumineuse que le Soleil. J'ai reconstitué son flux stellaire à partir de trois références pour couvrir une gamme spectrale allant de 1 à 900 nm (figure 5.8). Entre 1 et 144 nm, il s'agit du spectre solaire de (Thuillier et al. 2004), à défaut d'autres données disponibles. Puis de 115-310 nm, ce sont des données d'observations de GJ 436 réalisées par (France et al. 2013) avec HST. Enfin, entre 310 et 900 nm, il s'agit d'un spectre extrait d'un modèle de la base de données Kurucz²⁹ avec $T_{\text{eff}} = 3750 \text{ K}$, $\log(g) = 4,5$, une métallicité de 0,3 (Le spectre d'irradiation qui sert au calcul du profil P/T a été pris sur ce même modèle). Ce flux reconstitué est présenté sur la figure 5.8 sur lequel on reconnaît bien la bande intense de Lyman α à 121,6 nm. On peut noter un décrochage entre 176 et 210 nm qui est dû à un manque de données dans les observations HST dans cette gamme spectrale.

²⁹ <http://kurucz.harvard.edu/grids.html>

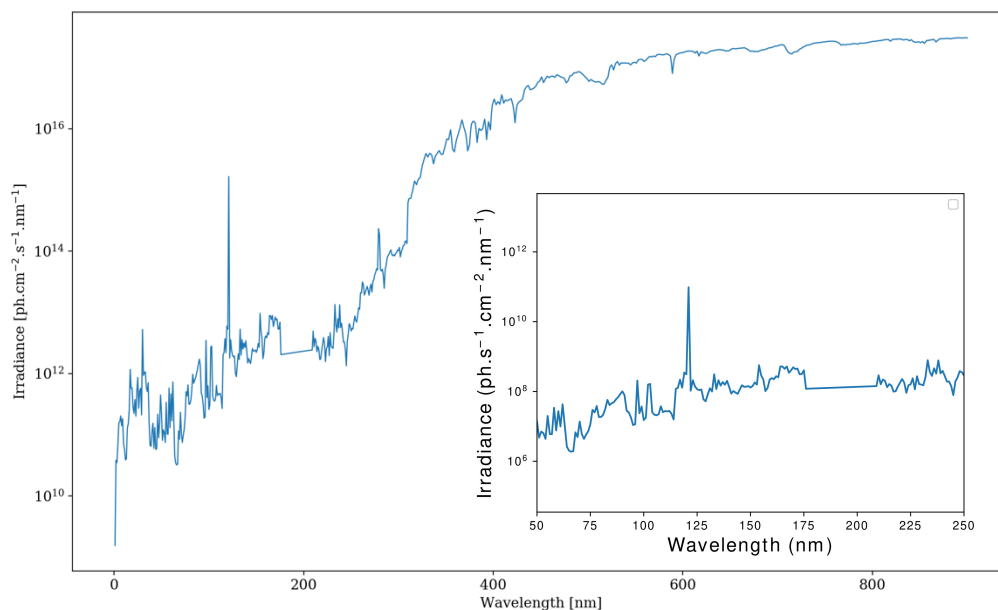


Figure 5.8 : Flux stellaire reconstitué de GJ 436 à partir du spectre solaire de Thuiller et al. (2004), des données d'observation de France et al. (2013) et d'un modèle pris sur la base de données Kurucz ($T_{\text{eff}} = 3750 \text{ K}$, $\log(g) = 4,5$, métallicité de 0,3).

5.3.2 Profil thermique

La résolution du profil de pression/température s'effectue en considérant une grille en pression de plans parallèles où l'atmosphère est scindée en 50 couches dont l'épaisseur est définie par la gravité de surface de la planète, exprimée en $\log g$ (voir figure 5.6).

ATMO cherche à déterminer le profil de pression/température qui satisfait l'équilibre hydrostatique (équation (5.7)) et la conservation de l'énergie (équation (5.21)) en utilisant un algorithme de Newton-Raphson³⁰.

Tout d'abord, le profil P/T est calculé en supposant l'équilibre chimique, où les abondances sont calculées à chaque itération en utilisant la méthode de minimisation de l'énergie de Gibbs. Ce premier calcul produit un profil P/T et des profils d'abondance chimique supposant l'équilibre chimique local. La figure 5.9 représente le profil P/T que j'ai obtenu pour GJ 436b à l'équilibre chimique.

Dans un second temps, le profil P/T et les profils d'abondance chimique calculés précédemment sont utilisés comme conditions initiales. L'équation de continuité (5.36) est résolue jusqu'à atteindre l'état stationnaire, tout en recalculant par itération le profil P/T. Lors de chaque étape de calcul du profil P/T, les profils d'abondance sont gelés. Puis, après chaque convergence réussie du profil P/T, l'intégration de l'équation de continuité se poursuit sur plusieurs itérations jusqu'à la prochaine étape du profil P/T, et ce jusqu'à atteindre l'état stationnaire.

³⁰ La méthode de Newton-Raphson, basée sur un algorithme itératif, permet de trouver la racine d'une fonction.

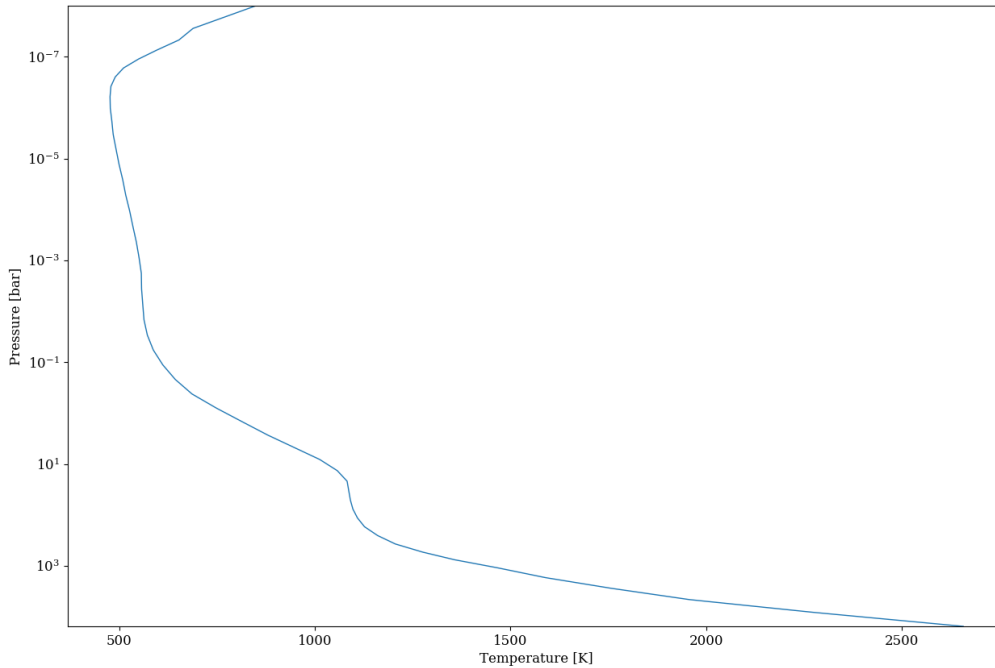


Figure 5.9 : Profil thermique de GJ 436b obtenu avec le code ATMO en considérant l'équilibre chimique

5.3.3 Schéma chimique

Pour pouvoir calculer les taux de production et de perte chimique de l'équation de continuité, les modèles ont besoin d'une liste d'espèces chimiques (atomes, molécules, ions, radicaux) ainsi qu'un réseau réactionnel dans lequel elles interviennent. Ce réseau contient les vitesses de réaction et les rapports de branchements pour chaque réaction. La chimie de l'atmosphère est très riche et de nombreuses réactions chimiques sont susceptibles d'avoir lieu. C'est pourquoi il est indispensable d'implémenter un schéma chimique robuste pour les modèles d'atmosphères.

Pour effectuer mes modélisations, j'ai utilisé le réseau chimique de Venot et al. (2012). Ce réseau chimique a été validé expérimentalement dans des conditions physiques de températures (300 - 2500 K) et pressions (0,001 – 100 bars) proches des environnements planétaires étudiés. Contrairement à la plupart des réseaux, le réseau de Venot et al. (2012) ne provient pas de modélisation de l'atmosphère du système solaire mais est issu de développements réalisés dans le domaine de la combustion.

Ce schéma contient un total de 105 espèces chimiques basées sur les éléments C, H, N et O possédant au maximum 14 atomes et comprenant entre 0 et 4 atomes de carbone. À ce schéma, ont été ajoutées 34 réactions de photodissociation qui jouent un rôle majeur dans la composition chimique et l'évolution des espèces dans la haute atmosphère. Toutes les réactions étant reversées (hormis les réactions de photodissociation), ce schéma chimique contient au total 1920 réactions.

Ce schéma a déjà été appliqué dans des modèles pour modéliser des atmosphères d'exoplanètes chaudes (Agúndez et al. 2012; Agúndez, Parmentier, et al. 2014; Agúndez, Venot, et al. 2014; Drummond et al. 2016; Venot et al. 2014).

Le réseau de Venot et al. (2012) est le premier schéma à avoir été implémenté dans ATMO mais celui-ci est constamment amélioré et possède déjà deux mises à jour. La première concerne

la chimie du méthanol (Venot et al. 2020) qui semble jouer un rôle important dans la composition des exoplanètes chaudes (Moses 2014). La seconde mise à jour concerne une amélioration du schéma grâce aux derniers développements dans le domaine de la combustion (Veillet et al. accepted 2023). Pour mon application, le schéma de Venot et al. (2012) est suffisant car je cherche à voir l'impact des nouvelles sections efficaces d'absorption de C_2H_2 .

5.3.4 Sections efficaces d'absorption de C_2H_2

Dans le chapitre 4, j'ai présenté les mesures que j'ai effectuées au LISA sur l'acétylène. J'ai obtenu un total de six spectres à différentes températures. La température la plus faible étant la température ambiante à 296 K, et la plus élevée à 773 K. J'ai choisi de prendre les spectres à ces deux températures extrêmes pour tester l'influence des sections efficaces à haute température sur les prédictions des modèles.

Avant d'implémenter ces données, j'ai dû dégrader la résolution des sections efficaces d'absorption de C_2H_2 pour être au format adapté à celui d'ATMO. La résolution utilisée pour ce modèle est de 1 nm car les données d'observation n'ont généralement pas de meilleure résolution et que cela permet de réduire le temps de calcul. J'ai donc fait une moyenne sur 33 points pour les deux jeux de données que j'ai ensuite intégrés pour avoir une résolution de 1 nm. Les deux spectres dégradés en résolution sont représentés sur la figure 5.10.

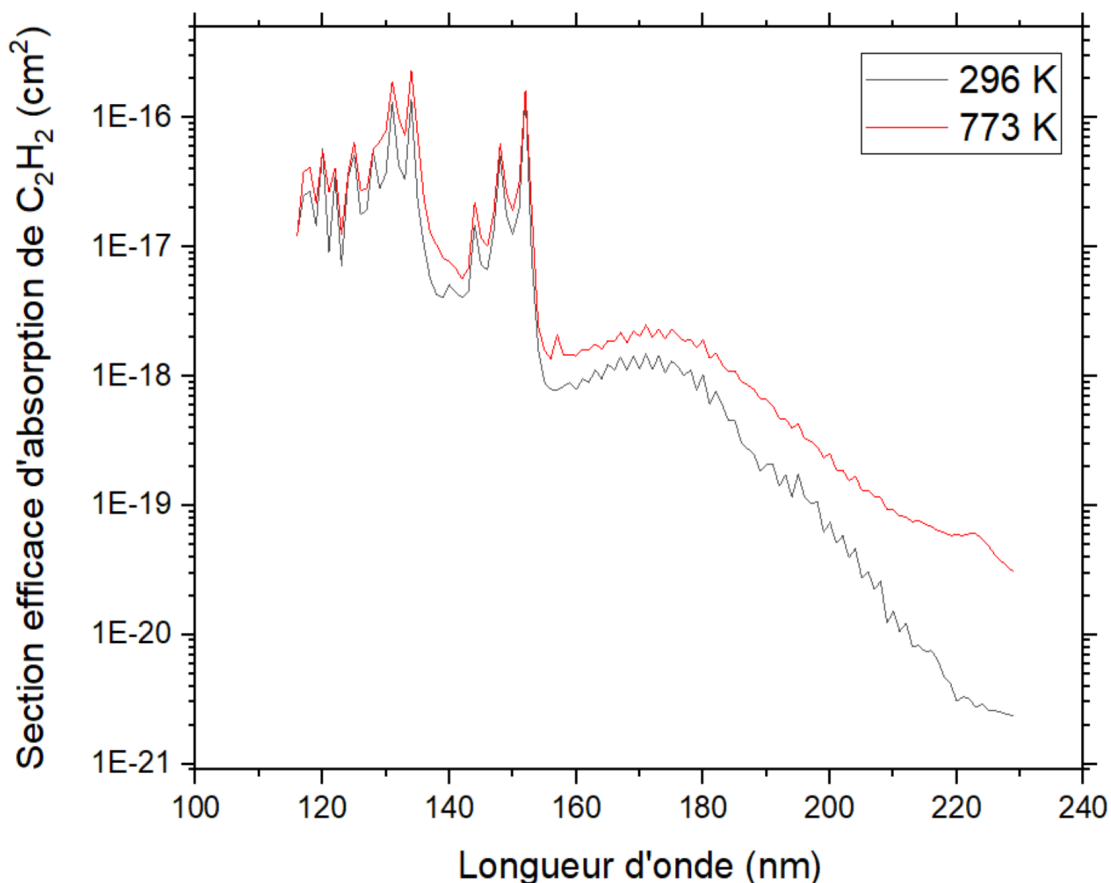


Figure 5.10 : Sections efficaces d'absorption de C_2H_2 à 296 et 773 K avec une résolution de 1 nm

5.3.5 Résultats

Dans un premier temps, j'ai déterminé la composition chimique de GJ 436b en utilisant les sections efficaces d'absorption de C_2H_2 à température ambiante (296 K), puis dans un second temps celles à 773 K.

- **Compositions à l'état stationnaire**

Sur la figure 5.11, je présente les abondances moléculaires des principaux composés de GJ 436b obtenues en tenant compte de la cinétique. Les traits pleins correspondent à la simulation avec les sections efficaces d'absorption à 296 K ($\sigma_{C_2H_2}(296\text{ K})$) et les traits pointillés pour celles à 773 K ($\sigma_{C_2H_2}(773\text{ K})$). Mise à part les sections efficaces de C_2H_2 , j'ai utilisé les mêmes paramètres pour ces deux simulations.

Les abondances de C_2H_2 sont représentées en orange sur cette figure. On observe très peu de variations entre les deux profils d'abondance, avec une légère diminution de l'ordre de 40 % pour le profil avec $\sigma_{C_2H_2}(773\text{ K})$.

On peut noter que les abondances de certaines espèces carbonées sont également légèrement impactées. Les plus grandes différences sont observées pour C_2H_4 (en violet) et C_2H_6 (en rose), dont les abondances diminuent également de l'ordre de 40 % avec $\sigma_{C_2H_2}(773\text{ K})$.

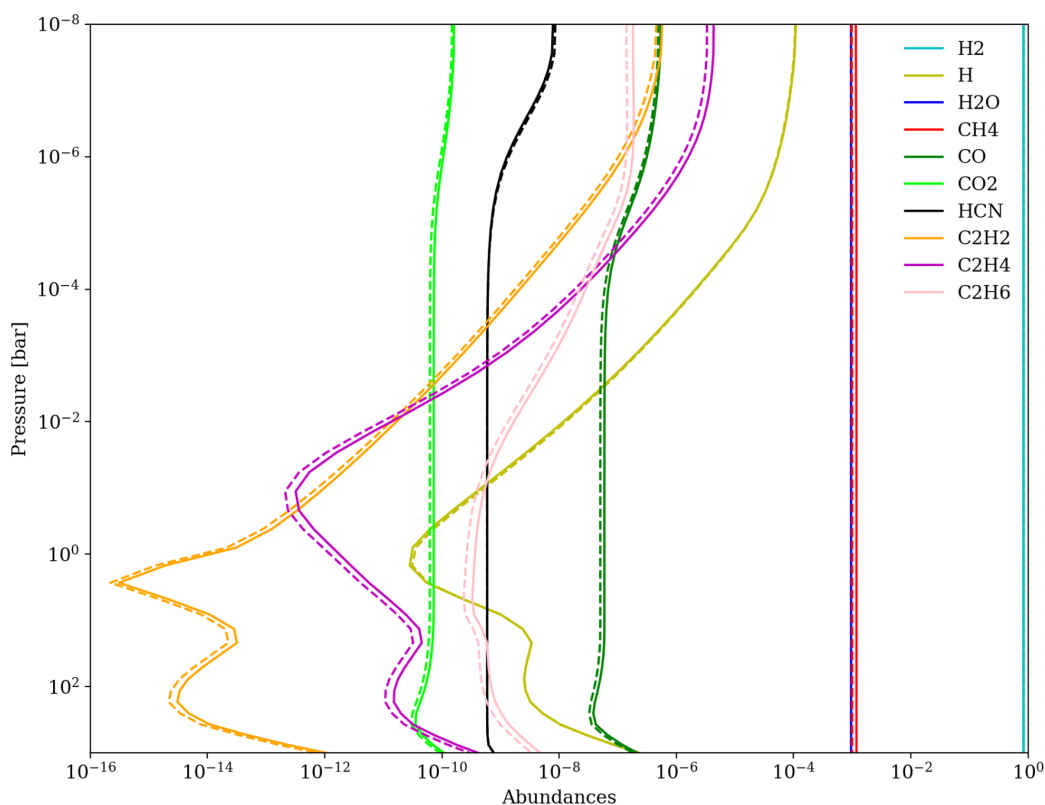


Figure 5.11 : Abondances des principaux composés de GJ 436b à l'état stationnaire obtenues lors de mes simulations avec ATMO. Les traits pleins correspondent aux abondances calculées avec les sections efficaces de C_2H_2 à 296 K et les pointillés avec les sections efficaces de C_2H_2 à 773 K

- **Taux de photodissociation**

Pour quantifier l'impact de la photochimie sur les abondances moléculaires, on peut calculer leurs taux de photodissociation (équation (5.47)). Sous l'effet du rayonnement UV de l'étoile, C₂H₂ peut se dissocier selon la voie suivante :



Lors de mes simulations, j'ai considéré que cette photodissociation a lieu entre 110 et 217 nm avec un rapport de branchement de 100 % (Vuitton et al. 2019).

Rapport de branchement	Gamme de longueurs d'onde (nm)
1	110 - 217

Tableau 5.5 : Rapport de branchement pour la photodissociation de C₂H₂

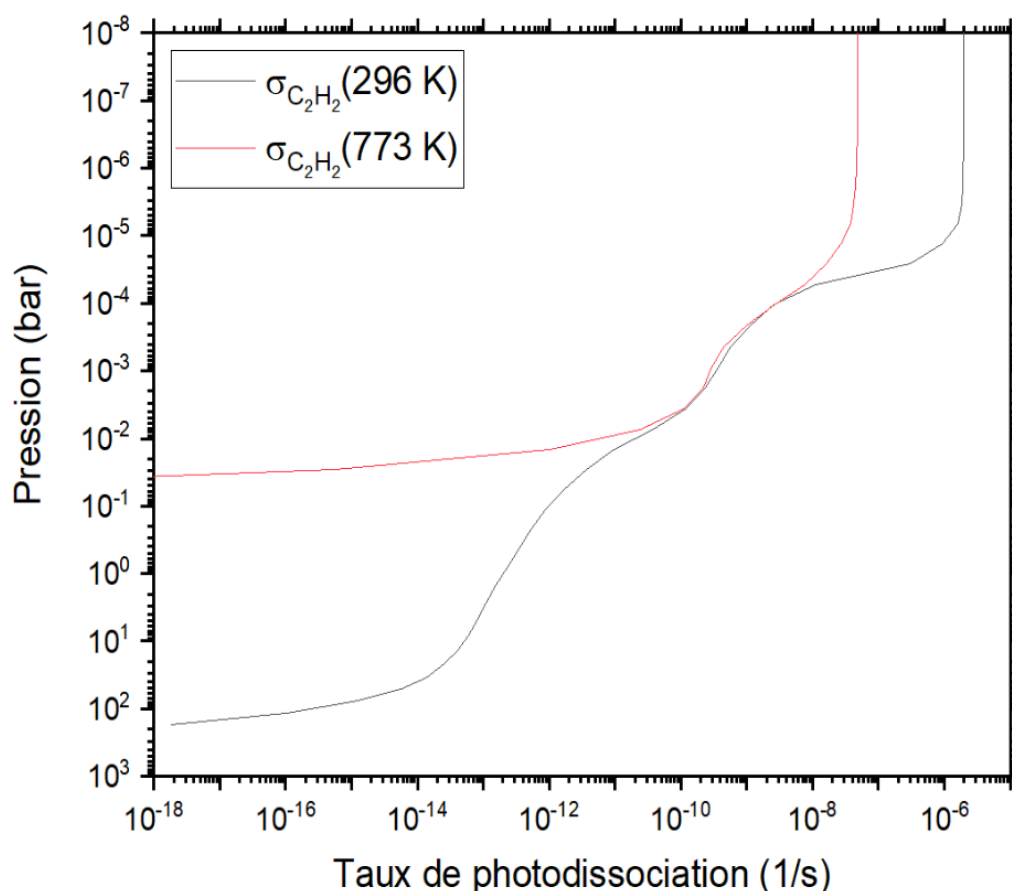


Figure 5.12 : Taux de photodissociation de C₂H₂ calculés par ATMO pour les sections efficaces d'absorption à 296 K en noir et à 773 K en rouge

Sur la figure 5.12, on peut voir que le taux de photodissociation de C₂H₂ est moins important à 773 K (en rouge), alors que les sections efficaces d'absorption augmentent avec la température. On pourrait donc s'attendre à observer un taux plus élevé à 773 K. Cependant, l'augmentation de la section efficace d'absorption joue également un rôle sur le flux UV de l'étoile qui peut se

trouver fortement réduit. Il y a donc moins de photons qui pénètrent dans l'atmosphère, ce qui fait baisser le taux de photodissociation.

On constate que le taux de photodissociation devient presque nul en dessous de 10^{-2} bar pour $\sigma_{\text{C}_2\text{H}_2}(773 \text{ K})$, ce qui est cohérent avec le fait que le flux de l'étoile descend moins profondément dans l'atmosphère à 773 K qu'à 296 K. En revanche, dans la haute atmosphère (au-delà de 10^{-4} bars), la différence entre les deux taux est d'un facteur 40 pour des pressions comprises entre 10^{-5} et 10^{-8} bars. Or c'est dans la haute atmosphère que les photodissociations dominent pour la destruction de C_2H_2 , ce qui explique la faible différence au niveau des abondances moléculaires de GJ 436b entre les deux températures de sections efficaces (figure 5.11). On pouvait s'attendre à un tel résultat car l'augmentation des sections efficaces d'absorption de C_2H_2 n'est que d'un facteur 20 au maximum entre la température ambiante et 773 K.

Lors de leurs mesures de sections efficaces d'absorption de CO_2 , Venot et al. (2018) avaient quatre ordres de grandeur de différence entre la température ambiante et 800 K aux plus grandes longueurs d'onde (voir chapitre 1, paragraphe 1.4.2). Leur application dans les modèles avaient donc permis de démontrer des variations importantes d'abondances de plusieurs ordres de grandeur pour les molécules CH_4 , NH_3 , N_2O , et CH_3 à une température de 800 K.

5.4 Conclusions

Dans ce chapitre, j'ai présenté le fonctionnement des modèles utilisés pour prédire les compositions chimiques des exoplanètes et interpréter les données d'observation.

Dans le cadre de la première école ARIEL qui a eu lieu en octobre 2019, je me suis servie du code TauREx3 pour étudier des données provenant du télescope spatial Hubble (HST). J'ai choisi de présenter uniquement le travail réalisé sur trois Jupiters chauds : WASP-127b, WASP-79b et WASP-62b (Skaf et al. 2020), pour lesquelles j'ai fait des analyses. Pour cette étude, nous avons simulé la présence de H_2O , CH_4 , CO , CO_2 , NH_3 et FeH car ce sont les principales molécules susceptibles de se trouver dans des atmosphères d'exoplanètes chaudes telles que celles étudiées, et qu'elles possèdent des signatures spectrales dans le domaine de longueurs d'onde de l'instrument WFC3 (1,088 – 1,68 μm). Sans la présence de FeH , les résultats obtenus donnaient des températures trop basses et des valeurs non physiques pour les sources d'opacités, c'est pourquoi elle a été ajoutée à nos simulations. Pour les autres molécules, seule la présence de vapeur d'eau a été trouvée pour les trois exoplanètes. Ce résultat est assez attendu car l'eau possède une forte absorption dans la gamme spectrale de WFC3 comparativement aux autres espèces dont la présence est plus difficile à mettre en évidence. C'est pourquoi il y a beaucoup d'attentes sur les mesures réalisées par ARIEL et JWST qui possèdent une gamme de longueurs d'onde bien plus grande (1,95-7,8 μm et 0,6 – 28,5 μm respectivement).

J'ai ensuite utilisé le code cinétique 1D ATMO pour implémenter les mesures de sections efficaces de C_2H_2 réalisées au LISA et voir leur impact sur la composition chimique d'une exoplanète chaude, GJ 436b. Mon choix s'est porté sur cette planète car sa température effective est proche des températures les plus élevées auxquelles nous avons mesuré les sections efficaces d'absorption de C_2H_2 . Les abondances initiales ont été prises sur les abondances solaires de Caffau et al. (2011) et Asplund et al. (2009) sauf pour C dont l'abondance a été augmentée afin d'avoir un rapport C/O de 1,1. Ce rapport permet de s'assurer que les abondances de C_2H_2 soient suffisamment élevées pour voir d'éventuelles variations. Pour le flux stellaire de GJ 436, à défaut d'avoir un spectre complet de l'étoile, je l'ai reconstitué à partir du spectre solaire de Thuiller et al. (2004), des données d'observation de France et al. (2013) et d'un modèle pris sur la base de données Kurucz ($T_{\text{eff}} = 3750 \text{ K}$, $\log(g) = 4,5$, métallicité de 0,3). Le schéma chimique utilisé pour ces simulations est celui de Venot et al. (2012) qui a l'avantage de provenir de données expérimentales réalisées dans le domaine de la combustion, ce qui le rend

particulièrement robuste. Le profil thermique de GJ 436b a été calculé directement par ATMO en même temps que la cinétique chimique car ces deux paramètres sont interdépendants (le résultat de l'un influe sur le résultat de l'autre). La seule photodissociation de C_2H_2 considérée est $C_2H_2 + hv \rightarrow C_2H + H$, avec un rendement quantique de 1 entre 110 et 217 nm. Les résultats montrent de faibles changements dans les abondances des espèces chimiques, avec une diminution de l'ordre de 40 % avec $\sigma_{C_2H_2}(773 \text{ K})$ pour C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 . En revanche, pour les taux de photodissociation, on observe une différence entre les deux taux d'un facteur 40 dans la haute atmosphère et un taux de photodissociation à 773 K qui tend vers 0 en dessous de 10^{-2} bar. Ces résultats n'indiquent donc pas de grands changements pour la composition chimique de GJ 436b mais sont toujours utiles pour la modélisation d'exoplanètes chaudes. En effet, comme nous l'avons vu avec CO_2 , le changement des sections efficaces d'absorption peut influencer la composition des autres espèces présentes dans l'atmosphère de la planète. C'est pourquoi il est indispensable de continuer à faire des mesures à hautes températures pour d'autres molécules.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

Il y a un peu moins de trente ans, en 1995, la découverte de la première exoplanète a marqué le début d'un bouleversement sur nos connaissances des systèmes planétaires. Une multitude d'autres exoplanètes aux paramètres physiques, orbitaux et compositions chimiques très variés ont remis en question notre conception de la formation du Système Solaire. Les premières exoplanètes découvertes, appelées Jupiters chauds, sont des géantes gazeuses situées très proche de leur étoile hôte, contrairement aux géantes du Système Solaire.

Pour essayer de comprendre comment et où de telles planètes se sont formées, il est nécessaire de développer des modèles qui permettent d'interpréter les observations réalisées par les télescopes. Avec les premières données acquises par le JWST en 2022, il est d'autant plus important de développer des modèles de plus en plus précis et en adéquation avec les planètes observées. En effet, le JWST a permis pour la première fois de mettre en évidence la présence de phénomènes photochimiques au sein d'une atmosphère d'exoplanète chaude. Mon travail de thèse a donc été de développer une plateforme de spectroscopie VUV au LISA afin de mesurer des sections efficaces d'absorption à hautes températures, entrant dans la modélisation de la photochimie. Ces dernières ont très peu été étudiées aux températures élevées des atmosphères des Jupiters chauds (> 500 K), c'est pourquoi il y a un réel besoin de ces données pour améliorer les modèles d'atmosphères.

La première phase de ma thèse a donc été de mettre en place une nouvelle plateforme spectroscopique. Pour cela, l'équipe "Exobiologie et Astrochimie" du LISA avait commandé un monochromateur VUV qui est arrivé vers la fin de ma deuxième année de thèse à cause de retards dus à la pandémie de COVID-19. Avec l'aide de Benjamin Fleury, post-doctorant au LISA, j'ai développé ce dispositif expérimental afin d'optimiser son utilisation pour faire des mesures de sections efficaces d'absorption pour des températures allant jusqu'à 800 K. J'ai effectué plusieurs tests en ajustant les différentes parties du dispositif expérimental : l'intensité de la lampe à deutérium, l'ouverture des fentes en entrée et en sortie du monochromateur, le type de photomultiplicateur ... Le meilleur compromis trouvé entre une bonne résolution spectrale et un signal suffisamment intense, est une résolution de 0,033 nm. J'ai également mesuré le gradient thermique au sein de la cellule à l'aide d'un thermocouple, ce qui m'a permis d'en déterminer le profil. Enfin, j'ai préparé les protocoles expérimentaux pour les mesures de sections efficaces d'absorption de CO et de C₂H₂.

Pour CO, nous avons utilisé dans un premier temps un mélange avec du N₂ pour limiter la saturation des bandes en induisant un élargissement collisionnel. Cependant, nous avons observé des bandes qui n'étaient pas dues au CO mais que j'ai attribuées à N₂. Les fortes pressions injectées ont conduit à faire apparaître dans le spectre des transitions interdites de N₂, qui se superposent aux bandes d'absorption de CO. Nous avons donc fait le choix d'utiliser du CO pur pour nos mesures, nécessitant de travailler avec des pressions très faibles pour ne pas saturer les bandes.

Pour C₂H₂, l'absorption se faisant sur plus de cinq ordres de grandeurs le long de la gamme spectrale étudiée, nous avons dû scinder les mesures sur plusieurs domaines de longueurs d'onde et injecter entre 4 et 9 pressions différentes par domaine. La quantité de données à traiter a été très importante, j'ai donc écrit un programme en python permettant de traiter

automatiquement les données brutes et d'en calculer les sections efficaces d'absorption. Nous avons également mis en place un piégeage à froid à -90°C afin de capturer l'acétone qui sert de stabilisateur dans la bouteille d'acétylène.

Une fois la plateforme spectroscopique mise en place, j'ai commencé par effectuer des mesures de sections efficaces d'absorption de CO. J'ai choisi cette molécule car l'équipe "Exobiologie et Astrochimie" du LISA l'avait déjà mesurée pour des températures allant jusqu'à 773 K lors d'une campagne sur le synchrotron SOLEIL en 2015.

En attendant la livraison du monochromateur, j'ai fait une étude théorique sur la variation d'intensité des bandes chaudes avec la température. L'idée de ce travail étant de se servir de CO comme sonde de température afin de vérifier les mesures réalisées avec le thermocouple. J'ai d'abord établi une nouvelle liste de raies de CO entre 128 et 147 nm pour la transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$. Cette liste comprend 1232 raies individuelles et inclut huit bandes froides et six bandes chaudes. La nouveauté de cette liste est l'ajout des bandes chaudes pour le domaine VUV, ce qui permet son étude avec la température. À partir de cette nouvelle liste de raies, j'ai développé un modèle permettant de simuler des spectres de CO en fonction de conditions expérimentales spécifiques, telles que la pression, la température et la résolution instrumentale.

J'ai réalisé trois études différentes sur la variation de l'intensité des bandes chaudes en fonction de la température. Dans un premier temps en comparant mes simulations aux spectres expérimentaux acquis à SOLEIL, et dans un second temps en étudiant la variation en température des surfaces des bandes chaudes des spectres mesurés au LISA. Les premiers résultats indiquent que les températures de consigne seraient bien plus basses que celles indiquées par le four. Si on suppose que le gaz absorbe aux températures indiquées par le four, mon modèle ne permet pas de reproduire les spectres expérimentaux, soit parce que les bandes sont très saturées, soit parce que les températures indiquées par le four sont erronées. Une autre hypothèse est que le gaz au sein de la cellule ne suit pas le profil de température mesuré par le thermocouple.

J'ai donc réalisé une seconde étude à partir des mêmes spectres expérimentaux en faisant varier les paramètres x_0 et Δx du profil thermique en plus de la température. J'ai obtenu une gamme de profils permettant de reproduire les intensités des bandes chaudes étudiées. Pour recalculer les sections efficaces d'absorption à partir de ces profils, j'ai sélectionné les deux profils les plus extrêmes dont j'ai extrait les densités de colonne afin d'avoir une limite haute et une limite basse. Ces densités de colonne sont équivalentes avec une incertitude de l'ordre de 28 %, ce qui donne une incertitude d'environ 25% sur la détermination des sections efficaces d'absorption. Ces nouveaux résultats ne permettent toujours pas de reproduire les spectres expérimentaux.

Je me suis alors basée sur de nouvelles mesures de sections efficaces d'absorption que j'ai réalisées au LISA pour les bandes chaudes 5-1 et 6-1. La résolution du dispositif expérimental n'étant pas suffisante pour faire une étude similaire sur les bandes chaudes, j'ai calculé les intégrales des surfaces des bandes chaudes car elles sont reliées au rapport des populations et donc à la température. Malheureusement, mes résultats permettent seulement d'avoir une indication sur l'absorption du gaz qui se ferait à une température inférieure à la température de consigne du four.

Grâce à la plateforme de spectroscopie que j'ai développée, j'ai également effectué des mesures de sections efficaces d'absorption de C_2H_2 . Cette molécule avait aussi été mesurée par l'équipe "Exobiologie et Astrochimie" du LISA sur le synchrotron SOLEIL en 2016 pour des températures de 300, 573 et 773 K. Les mesures réalisées au LISA ont été faites entre 115 et 230 nm pour des températures allant de l'ambiante à 773 K, tous les 100 K. J'ai pu observer une augmentation du continu avec la température, atteignant un facteur 20 entre l'ambiante et 773 K aux plus grandes longueurs d'onde. J'ai également noté l'apparition d'une bande chaude

à 156,7 nm lorsque la température dépasse les 400 K. Cette bande a été attribuée au mode de vibration ν_2 ($1973,8 \text{ cm}^{-1}$) de l'acétylène. Cependant, sur le spectre à 773 K a été observée une bosse aux alentours de 220 nm qui serait signe d'une possible décomposition thermique ayant lieu aux parois de la cellule. Cette hypothèse s'appuie également sur les tentatives de mesures à 873 K où d'importantes variations de pression lors des acquisitions des spectres ont été observées. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas pu réaliser des mesures à plus hautes températures. Cette hypothèse remet aussi en doute les mesures effectuées à 773 K. Enfin, la comparaison avec la littérature montre une bonne correspondance au niveau de l'intensité des bandes, avec quelques différences pour la région entre 138 et 165 nm, qui proviennent certainement du niveau de bruit élevé de nos mesures dû aux bandes d'émission de D_2 qui sont très intenses dans cette région. J'ai également constaté que le continu du spectre mesuré à SOLEIL à 296 K était plus bas que nos mesures au LISA au-delà de 210 nm. Il est donc probable qu'une pression d'acétylène plus élevée serait nécessaire dans cette gamme de longueurs d'onde.

J'ai ensuite pu tester l'influence de ces nouvelles données de C_2H_2 à hautes températures sur les résultats des modèles d'atmosphères 1D. Le modèle dont je me suis servi est le code cinétique ATMO, basé sur un modèle de transfert radiatif qui permet de résoudre le profil P/T de l'atmosphère en supposant l'équilibre hydrostatique et l'équilibre radiatif/convectif. Un des atouts de ce modèle est qu'il permet également de calculer les compositions chimiques de l'atmosphère à l'équilibre et hors équilibre tout en résolvant en parallèle le profil thermique. J'ai appliqué nos données à GJ 436b, un Neptune chaud dont la température effective est d'environ 650 K, ce qui correspond aux températures les plus élevées des mesures de C_2H_2 . De plus, du fait de sa température relativement faible (comparée aux Jupiters chauds), les changements de la section efficace de C_2H_2 devraient avoir plus d'impact. Pour mes simulations, j'ai également pris un rapport C/O élevé (de 1,1) pour augmenter les abondances des espèces carbonées telles que l'acétylène et mieux voir leurs variations. J'ai ensuite comparé les résultats obtenus pour des sections efficaces d'absorption de C_2H_2 à 296 K ($\sigma_{C_2H_2}(296 \text{ K})$) avec ceux pour $\sigma_{C_2H_2}(773 \text{ K})$. J'ai observé de faibles changements dans les abondances des espèces chimiques, avec un écart d'environ 40 % pour C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 . En revanche, pour les taux de photodissociation, la différence entre les deux taux est d'un facteur 40 dans la haute atmosphère et un taux de photodissociation à 773 K qui tend vers 0 en dessous de 10^{-2} bar. Ces résultats n'indiquent donc pas de grands changements pour la composition chimique de GJ 436b mais restent intéressantes pour la modélisation d'exoplanètes chaudes. En effet, comme il a été observé avec CO_2 , le changement des sections efficaces d'absorption peut influencer la composition des autres espèces chimiques présentes dans l'atmosphère de la planète (Venot et al. 2018). C'est pourquoi il est indispensable de continuer à faire des mesures à hautes températures pour d'autres molécules.

Enfin, j'ai eu l'occasion de traiter des données d'observation du télescope spatial Hubble (HST) dans le cadre de la première école ARIEL qui a eu lieu en octobre 2019. J'ai donc utilisé le code d'inversion de données TauREx3 pour étudier trois Jupiters chauds : WASP-127b, WASP-79b et WASP-62b. Les résultats montrent la présence de FeH et de vapeur d'eau pour les trois exoplanètes. La présence d'autres molécules n'a pas pu être avérée car l'eau possède une forte absorption dans la gamme spectrale de l'instrument WFC3 comparativement aux autres espèces qui sont donc plus difficiles à mettre en évidence. Les futurs télescopes tels que ARIEL devraient pouvoir permettre de détecter davantage de molécules, ce qui est déjà le cas avec le JWST dont les premières données sont très encourageantes.

Ce travail de thèse pourra servir de support à de nombreuses améliorations en termes de perspectives.

Du point de vue expérimental, nous envisageons déjà de continuer le développement de la plateforme spectroscopique avec un système de refocalisation (en cours de commande). Ce dernier permettra d'améliorer le rapport signal sur bruit de nos spectres. Le gain estimé avec ce nouveau dispositif est de l'ordre de 100 à 150.

Sur nos mesures de sections efficaces d'absorption de CO, j'ai été confrontée à des problèmes de saturation assez importants qui ne m'ont pas permis d'obtenir des résultats très précis sur la détermination de la température du gaz. Une première amélioration serait de refaire des mesures en utilisant un gaz neutre tel que l'argon pour induire de l'élargissement collisionnel. Par ailleurs, il serait aussi nécessaire de réaliser de nouvelles données sur une plus grande gamme de températures et de pressions. Enfin, sur la partie théorique, il reste des incertitudes importantes sur les positions des raies qui constituent les bandes 6-0, 10-0, 6-1, et 8-1 à cause de perturbations par des états excités de CO. Il serait donc intéressant de développer un modèle théorique spectroscopique plus poussé pour prendre en compte ces problèmes de perturbation. Afin de vérifier qu'il y a bien une décomposition thermique pour les mesures de C₂H₂ à partir de 773 K, il faudrait installer un spectromètre de masse en sortie de la cellule pour observer les éventuels produits de la décomposition.

Par la suite, d'autres mesures de sections efficaces d'absorption à hautes températures sont envisagées pour NH₃ et HCN, et d'autres molécules pouvant être présentes dans les atmosphères d'exoplanètes chaudes pourront aussi être mesurées grâce à notre nouvelle plateforme.

Enfin, l'application de nos données aux modèles cinétiques peut se poursuivre pour différents types d'atmosphères, notamment en extrapolant nos données de sections efficaces à plus hautes températures pour étudier les Jupiters chauds.

Bibliographie

- Agúndez, M., Olivia Venot, N. Iro, Franck Selsis, F. Hersant, Eric Hébrard, et M. Dobrijevic. 2012. « The impact of atmospheric circulation on the chemistry of the hot Jupiter HD 209458b ». *Astronomy & Astrophysics* 548:A73.
- Agúndez, Marcelino, Vivien Parmentier, Olivia Venot, Franck Hersant, et Franck Selsis. 2014. « Pseudo 2D chemical model of hot-Jupiter atmospheres: application to HD 209458b and HD 189733b ». *Astronomy & Astrophysics* 564:A73.
- Agúndez, Marcelino, Olivia Venot, Franck Selsis, et Nicolas Iro. 2014. « The puzzling chemical composition of GJ 436b's atmosphere: influence of tidal heating on the chemistry ». *The Astrophysical Journal* 781(2):68.
- Alderson, Lili, Hannah R. Wakeford, Munazza K. Alam, Natasha E. Batalha, Joshua D. Lothringer, et al. 2023. « Early Release Science of the Exoplanet WASP-39b with JWST NIRSpec G395H ». *Nature* 614(7949):664-69. doi: 10.1038/s41586-022-05591-3.
- Al-Refaie, A. F., Q. Changeat, I. P. Waldmann, et G. Tinetti. 2021. « TauREx 3: A Fast, Dynamic, and Extendable Framework for Retrievals ». *The Astrophysical Journal* 917(1):37. doi: 10.3847/1538-4357/ac0252.
- Asplund, Martin, Nicolas Grevesse, A. Jacques Sauval, et Pat Scott. 2009. « The chemical composition of the Sun ». *Annual review of astronomy and astrophysics* 47:481-522.
- Atreya, S. K., P. R. Mahaffy, H. B. Niemann, M. H. Wong, et T. C. Owen. 2003. « Composition and Origin of the Atmosphere of Jupiter—an Update, and Implications for the Extrasolar Giant Planets ». *Planetary and Space Science* 51(2):105-12. doi: 10.1016/S0032-0633(02)00144-7.
- Atreya, S. K., M. H. Wong, T. C. Owen, P. R. Mahaffy, H. B. Niemann, I. De Pater, P. Drossart, et Th Encrenaz. 1999. « A Comparison of the Atmospheres of Jupiter and Saturn: Deep Atmospheric Composition, Cloud Structure, Vertical Mixing, and Origin ». *Planetary and Space Science* 47(10-11):1243-62. doi: 10.1016/S0032-0633(99)00047-1.
- Baeyens, Robin, Thomas Konings, Olivia Venot, Ludmila Carone, et Leen Decin. 2022. « Grid of Pseudo-2D Chemistry Models for Tidally Locked Exoplanets – II. The Role of Photochemistry ». *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 512(4):4877-92. doi: 10.1093/mnras/stac809.
- Baranne, A., D. Queloz, M. Mayor, G. Adrianzyk, G. Knispel, D. Kohler, D. Lacroix, J. P. Meunier, G. Rimbaud, et A. Vin. 1996. « ELODIE: A Spectrograph for Accurate Radial Velocity Measurements ». *Astronomy and Astrophysics Supplement Series* 119(2):373-90. doi: 10.1051/aas:1996251.
- Barman, T. 2007. « Identification of Absorption Features in an Extrasolar Planet Atmosphere ». *The Astrophysical Journal* 661(2):L191-94. doi: 10.1086/518736.

- Barman, Travis S., Peter H. Hauschildt, et France Allard. 2005. « Phase-dependent Properties of Extrasolar Planet Atmospheres ». *The Astrophysical Journal* 632(2):1132-39. doi: 10.1086/444349.
- Beaulieu, J. P., D. M. Kipping, V. Batista, G. Tinetti, I. Ribas, S. Carey, J. A. Noriega-Crespo, C. A. Griffith, G. Campanella, S. Dong, J. Tennyson, R. J. Barber, P. Deroo, S. J. Fossey, D. Liang, M. R. Swain, Y. Yung, et N. Allard. 2010. « Water in the Atmosphere of HD 209458b from 3.6-8 Mm IRAC Photometric Observations in Primary Transit: Water in the Atmosphere of HD 209458b ». *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 409(3):963-74. doi: 10.1111/j.1365-2966.2010.16516.x.
- Beaulieu, J. P., G. Tinetti, D. M. Kipping, I. Ribas, R. J. Barber, J. Y. K. Cho, I. Polichtchouk, J. Tennyson, S. N. Yurchenko, C. A. Griffith, V. Batista, I. Waldmann, S. Miller, S. Carey, O. Mousis, S. J. Fossey, et A. Aylward. 2011. « METHANE IN THE ATMOSPHERE OF THE TRANSITING HOT NEPTUNE GJ436B? » *The Astrophysical Journal* 731(1):16. doi: 10.1088/0004-637X/731/1/16.
- Bénilan, Y., N. Smith, A. Jolly, et F. Raulin. 2000. « The Long Wavelength Range Temperature Variations of the Mid-UV Acetylene Absorption Coefficient ». *Planetary and Space Science* 48(5):463-71. doi: 10.1016/S0032-0633(00)00019-2.
- Bénilan, Yves, Dominique Andrieux, et Paul Bruston. 1995. « Mid-UV Acetylene Cross-Sections Revisited: Sample Contamination Risk in Source Data ». *Geophysical Research Letters* 22(8):897-900. doi: 10.1029/95GL00706.
- Benneke, Bjoern, et Sara Seager. 2012. « Atmospheric retrieval for super-Earths: uniquely constraining the atmospheric composition with transmission spectroscopy ». *The Astrophysical Journal* 753(2):100.
- Birkby, J. L., R. J. De Kok, M. Brogi, E. J. W. De Mooij, H. Schwarz, S. Albrecht, et I. A. G. Snellen. 2013. « Detection of Water Absorption in the Day Side Atmosphere of HD 189733 b Using Ground-Based High-Resolution Spectroscopy at 3.2 Mm★ ». *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters* 436(1):L35-39. doi: 10.1093/mnrasl/slt107.
- Blecic, Jasmina, Joseph Harrington, et M. Oliver Bowman. 2016. « TEA: A CODE CALCULATING THERMOCHEMICAL EQUILIBRIUM ABUNDANCES ». *The Astrophysical Journal Supplement Series* 225(1):4. doi: 10.3847/0067-0049/225/1/4.
- Bourrier, V., D. Ehrenreich, et A. Lecavelier Des Etangs. 2015. « Radiative Braking in the Extended Exosphere of GJ 436 b ». *Astronomy & Astrophysics* 582:A65. doi: 10.1051/0004-6361/201526894.
- Boyé, Séverine, Andrea Campos, Jean-Hugues Fillion, Stéphane Douin, Niloufar Shafizadeh, et Dolores Gauyacq. 2004. « Spectroscopy of Acetylene Rydberg States Studied by VUV Absorption and (3+1)-Resonantly Enhanced Multiphoton Ionisation ». *Comptes Rendus Physique* 5(2):239-48. doi: 10.1016/j.crhy.2004.01.012.
- Brandl, Bernhard, Felix Bettonvil, Roy Van Boekel, Adrian Glauser, Sascha Quanz, Olivier Absil, António Amorim, Markus Feldt, Alistair Glasse, Manuel Güdel, Paul Ho, Lucas Labadie, Michael Meyer, Eric Pantin, Hans Van Winckel, et The METIS Consortium.

2021. « METIS: The Mid-Infrared ELT Imager and Spectrograph ». *Published in The Messenger Vol. 182* pp. 22-26:5 pages. doi: 10.18727/0722-6691/5218.
- Brewer, Brendon J., et Daniel Foreman-Mackey. 2016. « DNest4: Diffusive Nested Sampling in C++ and Python ».
- Brogi, M., R. J. De Kok, S. Albrecht, I. A. G. Snellen, J. L. Birkby, et H. Schwarz. 2016. « ROTATION AND WINDS OF EXOPLANET HD 189733 b MEASURED WITH HIGH-DISPERSION TRANSMISSION SPECTROSCOPY ». *The Astrophysical Journal* 817(2):106. doi: 10.3847/0004-637X/817/2/106.
- Brogi, M., R. J. de Kok, J. L. Birkby, H. Schwarz, et I. A. G. Snellen. 2014. « Carbon monoxide and water vapor in the atmosphere of the non-transiting exoplanet HD 179949 b ». *Astronomy & Astrophysics* 565:A124. doi: 10.1051/0004-6361/201423537.
- Brogi, M., I. A. G. Snellen, R. J. De Kok, S. Albrecht, J. L. Birkby, et E. J. W. De Mooij. 2013. « DETECTION OF MOLECULAR ABSORPTION IN THE DAYSIDE OF EXOPLANET 51 PEGASI b? ». *The Astrophysical Journal* 767(1):27. doi: 10.1088/0004-637X/767/1/27.
- Brogi, M., I. A. G. Snellen, R. J. de Kok, S. Albrecht, J. Birkby, et E. J. W. de Mooij. 2012. « The signature of orbital motion from the dayside of the planet tau Bootis b ». doi: 10.48550/ARXIV.1206.6109.
- Brown, D. J. A., A. H. M. J. Triaud, A. P. Doyle, M. Gillon, M. Lendl, D. R. Anderson, A. Collier Cameron, G. Hébrard, C. Hellier, C. Lovis, P. F. L. Maxted, F. Pepe, D. Pollacco, D. Queloz, et B. Smalley. 2017. « Rossiter–McLaughlin Models and Their Effect on Estimates of Stellar Rotation, Illustrated Using Six WASP Systems ». *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 464(1):810-39. doi: 10.1093/mnras/stw2316.
- Burrows, A., I. Hubeny, J. Budaj, H. A. Knutson, et D. Charbonneau. 2007. « Theoretical Spectral Models of the Planet HD 209458b with a Thermal Inversion and Water Emission Bands ». *The Astrophysical Journal* 668(2):L171-74. doi: 10.1086/522834.
- Burrows, A., L. Ibgui, et I. Hubeny. 2008. « Optical Albedo Theory of Strongly Irradiated Giant Planets: The Case of HD 209458b ». *The Astrophysical Journal* 682(2):1277-82. doi: 10.1086/589824.
- Burrows, Adam, et C. M. Sharp. 1999. « Chemical Equilibrium Abundances in Brown Dwarf and Extrasolar Giant Planet Atmospheres ». *The Astrophysical Journal* 512(2):843-63. doi: 10.1086/306811.
- Caffau, E., H. G. Ludwig, M. Steffen, B. Freytag, et P. Bonifacio. 2011. « Solar Chemical Abundances Determined with a CO5BOLD 3D Model Atmosphere ». *Solar Physics* 268(2):255-69. doi: 10.1007/s11207-010-9541-4.
- Carr, John S., et Joan R. Najita. 2008. « Organic Molecules and Water in the Planet Formation Region of Young Circumstellar Disks ». *Science* 319(5869):1504-6. doi: 10.1126/science.1153807.
- Cassan, A., D. Kubas, J. P. Beaulieu, M. Dominik, K. Horne, J. Greenhill, J. Wambsganss, J. Menzies, A. Williams, U. G. Jørgensen, A. Udalski, D. P. Bennett, M. D. Albrow, V.

- Batista, S. Brilliant, J. A. R. Caldwell, A. Cole, Ch. Coutures, K. H. Cook, S. Dieters, D. Dominis Prester, J. Donatowicz, P. Fouqué, K. Hill, N. Kains, S. Kane, J. B. Marquette, R. Martin, K. R. Pollard, K. C. Sahu, C. Vinter, D. Warren, B. Watson, M. Zub, T. Sumi, M. K. Szymański, M. Kubiak, R. Poleski, I. Soszynski, K. Ulaczyk, G. Pietrzyński, et Ł. Wyrzykowski. 2012. « One or More Bound Planets per Milky Way Star from Microlensing Observations ». *Nature* 481(7380):167-69. doi: 10.1038/nature10684.
- Cavalié, T., R. Moreno, E. Lellouch, P. Hartogh, O. Venot, G. S. Orton, C. Jarchow, T. Encrenaz, F. Selsis, F. Hersant, et L. N. Fletcher. 2014. « The First Submillimeter Observation of CO in the Stratosphere of Uranus ». *Astronomy & Astrophysics* 562:A33. doi: 10.1051/0004-6361/201322297.
- Changeat, Q., B. Edwards, I. P. Waldmann, et G. Tinetti. 2019. « Toward a More Complex Description of Chemical Profiles in Exoplanet Retrievals: A Two-Layer Parameterization ». *The Astrophysical Journal* 886(1):39. doi: 10.3847/1538-4357/ab4a14.
- Changeat, Quentin, Billy Edwards, Ahmed F. Al-Refaie, Angelos Tsiaras, Jack W. Skinner, James YK Cho, Kai H. Yip, Lara Anisman, Masahiro Ikoma, et Michelle F. Bieger. 2022. « Five key exoplanet questions answered via the analysis of 25 hot-Jupiter atmospheres in eclipse ». *The Astrophysical Journal Supplement Series* 260(1):3.
- Charbonneau, David, Timothy M. Brown, Robert W. Noyes, et Ronald L. Gilliland. 2002. « Detection of an Extrasolar Planet Atmosphere ». *The Astrophysical Journal* 568(1):377-84. doi: 10.1086/338770.
- Charnay, B., B. Bézard, J. L. Baudino, M. Bonnefoy, A. Boccaletti, et R. Galicher. 2018. « A Self-consistent Cloud Model for Brown Dwarfs and Young Giant Exoplanets: Comparison with Photometric and Spectroscopic Observations ». *The Astrophysical Journal* 854(2):172. doi: 10.3847/1538-4357/aaac7d.
- Charnay, B., V. Meadows, A. Misra, J. Leconte, et G. Arney. 2015. « 3D MODELING OF GJ1214b's ATMOSPHERE: FORMATION OF INHOMOGENEOUS HIGH CLOUDS AND OBSERVATIONAL IMPLICATIONS ». *The Astrophysical Journal* 813(1):L1. doi: 10.1088/2041-8205/813/1/L1.
- Cheng, Bing-Ming, Hui-Fen Chen, Hsiao-Chi Lu, Hong-Kai Chen, M. S. Alam, Sheng-Lung Chou, et Meng-Yeh Lin. 2011. « ABSORPTION CROSS SECTION OF GASEOUS ACETYLENE AT 85 K IN THE WAVELENGTH RANGE 110-155 Nm ». *The Astrophysical Journal Supplement Series* 196(1):3. doi: 10.1088/0067-0049/196/1/3.
- Clarke, John T., H. Warren Moos, et Paul D. Feldman. 1982. « The far-ultraviolet spectra and geometric albedos of Jupiter and Saturn ». *Astrophysical Journal, Part 1, vol. 255, Apr. 15, 1982, p. 806-818.* 255:806-18.
- Courcol, B., F. Bouchy, F. Pepe, A. Santerne, X. Delfosse, L. Arnold, N. Astudillo-Defru, I. Boisse, X. Bonfils, S. Borgniet, V. Bourrier, N. Cabrera, M. Deleuil, O. Demangeon, R. F. Díaz, D. Ehrenreich, T. Forveille, G. Hébrard, A. M. Lagrange, G. Montagnier, C. Moutou, J. Rey, N. C. Santos, D. Ségransan, S. Udry, et P. A. Wilson. 2015. « The SOPHIE Search for Northern Extrasolar Planets: VII. A Warm Neptune Orbiting HD

164595***». *Astronomy & Astrophysics* 581:A38. doi: 10.1051/0004-6361/201526329.

- Cridland, A. J., R. E. Pudritz, et M. Alessi. 2016. « Composition of Early Planetary Atmospheres – I. Connecting Disc Astrochemistry to the Formation of Planetary Atmospheres ». *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 461(3):3274-95. doi: 10.1093/mnras/stw1511.
- Dobrijevic, M., et J. P. Parisot. 1998. « Effect of Chemical Kinetics Uncertainties on Hydrocarbon Production in the Stratosphere of Neptune ». *Planetary and Space Science* 46(5):491-505. doi: 10.1016/S0032-0633(97)00176-1.
- Dos Santos, L. A., D. Ehrenreich, V. Bourrier, A. Lecavelier Des Etangs, M. López-Morales, D. K. Sing, G. Ballester, L. Ben-Jaffel, L. A. Buchhave, A. García Muñoz, G. W. Henry, T. Kataria, B. Lavie, P. Lavvas, N. K. Lewis, T. Mikal-Evans, J. Sanz-Forcada, et H. Wakeford. 2019. « The *Hubble* PanCET Program: An Extensive Search for Metallic Ions in the Exosphere of GJ 436 b ». *Astronomy & Astrophysics* 629:A47. doi: 10.1051/0004-6361/201935663.
- Doyle, Laurance R., Joshua A. Carter, Daniel C. Fabrycky, Robert W. Slawson, Steve B. Howell, Joshua N. Winn, Jerome A. Orosz, Andrej Pr̄sa, William F. Welsh, Samuel N. Quinn, David Latham, Guillermo Torres, Lars A. Buchhave, Geoffrey W. Marcy, Jonathan J. Fortney, Avi Shporer, Eric B. Ford, Jack J. Lissauer, Darin Ragozzine, Michael Rucker, Natalie Batalha, Jon M. Jenkins, William J. Borucki, David Koch, Christopher K. Middour, Jennifer R. Hall, Sean McCauliff, Michael N. Fanelli, Elisa V. Quintana, Matthew J. Holman, Douglas A. Caldwell, Martin Still, Robert P. Stefanik, Warren R. Brown, Gilbert A. Esquerdo, Sumin Tang, Gabor Furesz, John C. Geary, Perry Berlind, Michael L. Calkins, Donald R. Short, Jason H. Steffen, Dimitar Sasselov, Edward W. Dunham, William D. Cochran, Alan Boss, Michael R. Haas, Derek Buzasi, et Debra Fischer. 2011. « Kepler-16: A Transiting Circumbinary Planet ». *Science* 333(6049):1602-6. doi: 10.1126/science.1210923.
- Drummond, B., P. Tremblin, I. Baraffe, D. S. Amundsen, N. J. Mayne, O. Venot, et J. Goyal. 2016. « The Effects of Consistent Chemical Kinetics Calculations on the Pressure-Temperature Profiles and Emission Spectra of Hot Jupiters ». *Astronomy & Astrophysics* 594:A69. doi: 10.1051/0004-6361/201628799.
- Duley, W. W., et S. Seahra. 1998. « Graphite, polycyclic aromatic hydrocarbons, and the 2175 Å extinction feature ». *The Astrophysical Journal* 507(2):874.
- Edwards, Billy, Quentin Changeat, Robin Baeyens, Angelos Tsiaras, Ahmed Al-Refaie, Jake Taylor, Kai Hou Yip, Michelle Fabienne Bieger, Doriann Blain, Amélie Gressier, Gloria Guilluy, Adam Yassin Jaziri, Flavien Kiefer, Darius Modirrousta-Galian, Mario Morvan, Lorenzo V. Mugnai, William Pluriel, Mathilde Poveda, Nour Skaf, Niall Whiteford, Sam Wright, Tiziano Zingales, Benjamin Charnay, Pierre Drossart, Jérémy Leconte, Olivia Venot, Ingo Waldmann, et Jean-Philippe Beaulieu. 2020. « ARES I: WASP-76 b, A Tale of Two HST Spectra ». *The Astronomical Journal* 160(1):8. doi: 10.3847/1538-3881/ab9225.

- Encrenaz, Th, M. Combes, S. K. Atreya, P. N. Romani, et K. Fricke. 1986. « A study of the upper atmosphere of Uranus using the IUE ». *Astronomy and Astrophysics (ISSN 0004-6361)*, vol. 162, no. 1-2, July 1986, p. 317-322. 162:317-22.
- Feroz, F., M. P. Hobson, et M. Bridges. 2009. « MultiNest: An Efficient and Robust Bayesian Inference Tool for Cosmology and Particle Physics ». *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 398(4):1601-14. doi: 10.1111/j.1365-2966.2009.14548.x.
- Field, R. W., B. G. Wicke, J. D. Simmons, et S. G. Tilford. 1972. « Analysis of Perturbations in the a3II and A1II States of CO ». *Journal of Molecular Spectroscopy* 44(2):383-99. doi: 10.1016/0022-2852(72)90111-7.
- Fitzpatrick, E. L., et D. Massa. 2007. « An Analysis of the Shapes of Interstellar Extinction Curves. V. The IR-through-UV Curve Morphology ». *The Astrophysical Journal* 663(1):320-41. doi: 10.1086/518158.
- Foo, P. D. 1973. « KK INNES ». *Chem. Phys. Lett.* 22,439 442.
- Fortney, J. J., C. S. Cooper, A. P. Showman, M. S. Marley, et R. S. Freedman. 2006. « The Influence of Atmospheric Dynamics on the Infrared Spectra and Light Curves of Hot Jupiters ». *The Astrophysical Journal* 652(1):746-57. doi: 10.1086/508442.
- Fortney, J. J., M. S. Marley, K. Lodders, D. Saumon, et R. Freedman. 2005. « Comparative Planetary Atmospheres: Models of TrES-1 and HD 209458b ». *The Astrophysical Journal* 627(1):L69-72. doi: 10.1086/431952.
- France, Kevin, Cynthia S. Froning, Jeffrey L. Linsky, Aki Roberge, John T. Stocke, Feng Tian, Rachel Bushinsky, Jean-Michel Désert, Pablo Mauas, Mariela Vieytes, et Lucianne M. Walkowicz. 2013. « THE ULTRAVIOLET RADIATION ENVIRONMENT AROUND M DWARF EXOPLANET HOST STARS ». *The Astrophysical Journal* 763(2):149. doi: 10.1088/0004-637X/763/2/149.
- Frank, P., et Th Just. 1980. « High temperature thermal decomposition of acetylene and diacetylene at low relative concentrations ». *Combustion and Flame* 38:231-48.
- Gandhi, Siddharth, et Nikku Madhusudhan. 2018. « Retrieval of exoplanet emission spectra with HyDRA ». *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 474(1):271-88.
- Gardner, Jonathan P., John C. Mather, Mark Clampin, Rene Doyon, Matthew A. Greenhouse, Heidi B. Hammel, John B. Hutchings, Peter Jakobsen, Simon J. Lilly, Knox S. Long, Jonathan I. Lunine, Mark J. Mccaughrean, Matt Mountain, John Nella, George H. Rieke, Marcia J. Rieke, Hans-Walter Rix, Eric P. Smith, George Sonneborn, Massimo Stiavelli, H. S. Stockman, Rogier A. Windhorst, et Gillian S. Wright. 2006. « The James Webb Space Telescope ». *Space Science Reviews* 123(4):485-606. doi: 10.1007/s11214-006-8315-7.
- Gedanken, A. 1976. « THE MGNETLC CIRCULAR DICHRISM SPECTRUM OF ACETYLENE ». *CHEMICAL PHYSICS LETTERS* 37(2).
- Gendriesch, R., F. Lewen, G. Klapper, K. M. Menten, G. Winnewisser, J. A. Coxon, et H. S. P. Müller. 2009. « Accurate laboratory rest frequencies of vibrationally excited CO up to

$v = 3$ and up to 2 THz ». *Astronomy & Astrophysics* 497(3):927-30. doi: 10.1051/0004-6361/200811539.

- Giacobbe, Paolo, Matteo Brogi, Siddharth Gandhi, Patricio E. Cubillos, Aldo S. Bonomo, Alessandro Sozzetti, Luca Fossati, Gloria Guilluy, Ilaria Carleo, Monica Rainer, Avet Harutyunyan, Francesco Borsa, Lorenzo Pino, Valerio Nascimbeni, Serena Benatti, Katia Biazzo, Andrea Bignamini, Katy L. Chubb, Riccardo Claudi, Rosario Cosentino, Elvira Covino, Mario Damasso, Silvano Desidera, Aldo F. M. Fiorenzano, Adriano Ghedina, Antonino F. Lanza, Giuseppe Leto, Antonio Maggio, Luca Malavolta, Jesus Maldonado, Giuseppina Micela, Emilio Molinari, Isabella Pagano, Marco Pedani, Giampaolo Piotto, Ennio Poretti, Gaetano Scandariato, Sergei N. Yurchenko, Daniela Fantinel, Alberto Galli, Marcello Lodi, Nicoletta Sanna, et Andrea Tozzi. 2021. « Five Carbon- and Nitrogen-Bearing Species in a Hot Giant Planet's Atmosphere ». *Nature* 592(7853):205-8. doi: 10.1038/s41586-021-03381-x.
- Gibbs, George. 1873. « Physical geography of the north-western boundary of the United States ». *Journal of the American Geographical Society of New York* 298-392.
- Gladstone, G. Randall, Mark Allen, et Y. L. Yung. 1996. « Hydrocarbon Photochemistry in the Upper Atmosphere of Jupiter ». *Icarus* 119(1):1-52. doi: 10.1006/icar.1996.0001.
- Gordon, Sanford, et Bonnie J. McBride. 1994. *Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. Part I: Analysis*.
- Guillot, T. 2010. « On the Radiative Equilibrium of Irradiated Planetary Atmospheres ». *Astronomy and Astrophysics* 520:A27. doi: 10.1051/0004-6361/200913396.
- Guilluy, Gloria, Amélie Gressier, Sam Wright, Alexandre Santerne, Adam Yassin Jaziri, Billy Edwards, Quentin Changeat, Darius Modirrousta-Galian, Nour Skaf, Ahmed Al-Refaie, Robin Baeyens, Michelle Fabienne Bieger, Doriann Blain, Flavien Kiefer, Mario Morvan, Lorenzo V. Mugnai, William Pluriel, Mathilde Poveda, Tiziano Zingales, Niall Whiteford, Kai Hou Yip, Benjamin Charnay, Jérémy Leconte, Pierre Drossart, Alessandro Sozzetti, Emmanuel Marcq, Angelos Tsaras, Olivia Venot, Ingo Waldmann, et Jean-Philippe Beaulieu. 2020. « ARES IV: Probing the Atmospheres of the Two Warm Small Planets HD 106315c and HD 3167c with the HST/WFC3 Camera ». *The Astronomical Journal* 161(1):19. doi: 10.3847/1538-3881/abc3c8.
- Hanson, Margaret M., Theodore P. Snow, et John H. Black. 1992. « The Diffuse Interstellar Cloud toward HD 179406 (20 Aquilae) ». *The Astrophysical Journal* 392:571. doi: 10.1086/171457.
- Hawker, George A., Nikku Madhusudhan, Samuel H. C. Cabot, et Siddharth Gandhi. 2018. « Evidence for Multiple Molecular Species in the Hot Jupiter HD 209458b ». *The Astrophysical Journal* 863(1):L11. doi: 10.3847/2041-8213/aac49d.
- Hecht, J. H. 1986. « A Physical Model for the 2175 Å Interstellar Extinction Feature ». *The Astrophysical Journal* 305:817. doi: 10.1086/164295.
- Herbert, Floyd, B. R. Sandel, R. V. Yelle, J. B. Holberg, A. L. Broadfoot, D. E. Shemansky, S. K. Atreya, et P. N. Romani. 1987. « The Upper Atmosphere of Uranus: EUV Occultations Observed by Voyager 2 ». *Journal of Geophysical Research: Space Physics* 92(A13):15093-109. doi: 10.1029/JA092iA13p15093.

- Herman, M., et R. Colin. 1981. « The Absorption Spectra of C₂H₂, C₂D₂, and C₂HD in the Region 1260 to 1370 Å ». *Journal of Molecular Spectroscopy* 85(2):449-61. doi: 10.1016/0022-2852(81)90216-2.
- Herman, M., et R. Colin. 1982. « High Resolution Spectroscopic Study of the Rydberg Series of the Acetylene Isotopic Molecules ». *Physica Scripta* 25(2):275-90. doi: 10.1088/0031-8949/25/2/006.
- Herzberg, G., et L. L. Howe. 1959. « THE LYMAN BANDS OF MOLECULAR HYDROGEN ». *Canadian Journal of Physics* 37(5):636-59. doi: 10.1139/p59-070.
- Herzberg, Gerhard. 1966. « Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules ». (*No Title*).
- Hilditch, Ronald W. 2001. *An introduction to close binary stars*. Cambridge University Press.
- Ingold, C. K., et G. W. King. 1953. « 549. Excited States of Acetylene. Part I. Possibilities of Interaction between σ -Bond Hybridisation and π -Electron Excitation with Resulting Changes of Shape during Transitions ». *J. Chem. Soc.* 0(0):2702-4. doi: 10.1039/JR9530002702.
- Irwin, P. G. J., N. A. Teanby, R. De Kok, L. N. Fletcher, C. J. A. Howett, C. C. C. Tsang, C. F. Wilson, S. B. Calcutt, C. A. Nixon, et P. D. Parrish. 2008. « The NEMESIS planetary atmosphere radiative transfer and retrieval tool ». *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 109(6):1136-50.
- Jolliffe, Ian T., et Jorge Cadima. 2016. « Principal Component Analysis: A Review and Recent Developments ». *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 374(2065):20150202. doi: 10.1098/rsta.2015.0202.
- Jolly, A., J. L. Lemaire, D. Belle-Oudry, S. Edwards, D. Malmasson, A. Vient, et F. Rostas. 1997. « High resolution 'VUV laser' measurements of the band oscillator strengths of the CO transition ». *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 30(19):4315-37. doi: 10.1088/0953-4075/30/19/019.
- Jolly, A., J. B. McPhate, A. Lecavelier, A. M. Lagrange, J. L. Lemaire, P. D. Feldman, A. Vidal Madjar, R. Ferlet, D. Malmasson, et F. Rostas. 1998 « HST - GHRS Observations of CO and CI in the β -Pictoris Circumstellar Disk ».
- Kislyakova, K. G., M. Holmström, P. Odert, H. Lammer, N. V. Erkaev, M. L. Khodachenko, I. F. Shaikhsislamov, E. Dorfi, et M. Güdel. 2019. « Transit Lyman- α Signatures of Terrestrial Planets in the Habitable Zones of M Dwarfs ». *Astronomy & Astrophysics* 623:A131. doi: 10.1051/0004-6361/201833941.
- Kockarts, Gaston. 2000. *Aeronomie: Physique et Chimie de l'atmosphere*. De Boeck Supérieur.
- Konopacky, Quinn M., Travis S. Barman, Bruce A. Macintosh, et Christian Marois. 2013. « Detection of Carbon Monoxide and Water Absorption Lines in an Exoplanet Atmosphere ». *Science* 339(6126):1398-1401. doi: 10.1126/science.1232003.
- Krasnopolsky, Vladimir A. 2009. « A Photochemical Model of Titan's Atmosphere and Ionosphere ». *Icarus* 201(1):226-56. doi: 10.1016/j.icarus.2008.12.038.

- Kreidberg, Laura, Jacob L. Bean, Jean-Michel Désert, Björn Benneke, Drake Deming, Kevin B. Stevenson, Sara Seager, Zachory Berta-Thompson, Andreas Seifahrt, et Derek Homeier. 2014. « Clouds in the Atmosphere of the Super-Earth Exoplanet GJ 1214b ». *Nature* 505(7481):69-72. doi: 10.1038/nature12888.
- Kreidberg, Laura, Michael R. Line, Jacob L. Bean, Kevin B. Stevenson, Jean-Michel Désert, Nikku Madhusudhan, Jonathan J. Fortney, Joanna K. Barstow, Gregory W. Henry, et Michael H. Williamson. 2015. « A detection of water in the transmission spectrum of the hot Jupiter WASP-12b and implications for its atmospheric composition ». *The Astrophysical Journal* 814(1):66.
- Kulow, Jennifer R., Kevin France, Jeffery Linsky, et R. O. Parke Loyd. 2014. « LY α TRANSIT SPECTROSCOPY AND THE NEUTRAL HYDROGEN TAIL OF THE HOT NEPTUNE GJ 436b ». *The Astrophysical Journal* 786(2):132. doi: 10.1088/0004-637X/786/2/132.
- Kurucz, Robert L. 1976. *The fourth positive system of carbon monoxide*.
- Lacy, J. H., Neal J. Evans II, J. M. Achtermann, D. E. Bruce, J. F. Arens, et J. S. Carr. 1989. « Discovery of Interstellar Acetylene ». *The Astrophysical Journal* 342:L43. doi: 10.1086/185480.
- Lahuis, F., et E. F. van Dishoeck. s. d. « ISO–SWS Spectroscopy of Gas–Phase C₂H₂ and HCN toward Massive Young Stellar Objects ».
- Lambert, David L., Yaron Sheffer, Ronald L. Gilliland, et S. R. Federman. 1994. « Interstellar Carbon Monoxide toward Zeta Ophiuchi ». *The Astrophysical Journal* 420:756. doi: 10.1086/173600.
- Lavie, Baptiste, João M. Mendonça, Christoph Mordasini, Matej Malik, Mickaël Bonnefoy, Brice-Olivier Demory, Maria Oreshenko, Simon L. Grimm, David Ehrenreich, et Kevin Heng. 2017. « HELIOS–RETRIEVAL: an open-source, nested sampling atmospheric retrieval code; application to the HR 8799 exoplanets and inferred constraints for planet formation ». *The Astronomical Journal* 154(3):91.
- Le Floch, André, Joelle Rostas, et François Rostas. 1990. « Lifetimes of the A 1 Π and Low-Lying Triplet States of CO ». *Chemical Physics* 142(2):261-78. doi: 10.1016/0301-0104(90)89087-7.
- Lee, Jae-Min, Kevin Heng, et Patrick G. J. Irwin. 2013. « ATMOSPHERIC RETRIEVAL ANALYSIS OF THE DIRECTLY IMAGED EXOPLANET HR 8799b ». *The Astrophysical Journal* 778(2):97. doi: 10.1088/0004-637X/778/2/97.
- Li, Gang, Iouli E. Gordon, Laurence S. Rothman, Yan Tan, Shui-Ming Hu, Samir Kassi, Alain Campargue, et Emile S. Medvedev. 2015. « ROVIBRATIONAL LINE LISTS FOR NINE ISOTOPOLOGUES OF THE CO MOLECULE IN THE X ¹ Σ ⁺ GROUND ELECTRONIC STATE ». *The Astrophysical Journal Supplement Series* 216(1):15. doi: 10.1088/0067-0049/216/1/15.
- Liang, Mao-Chang, Christopher D. Parkinson, Anthony Y. T. Lee, Yuk L. Yung, et Sara Seager. 2003. « Source of Atomic Hydrogen in the Atmosphere of HD 209458b ». *The Astrophysical Journal* 596(2):L247-50. doi: 10.1086/379314.

- Liang, Mao-Chang, Sara Seager, Christopher D. Parkinson, Anthony Y. T. Lee, et Yuk L. Yung. 2004. « On the Insignificance of Photochemical Hydrocarbon Aerosols in the Atmospheres of Close-in Extrasolar Giant Planets ». *The Astrophysical Journal* 605(1):L61-64. doi: 10.1086/392509.
- Line, M. R., M. C. Liang, et Y. L. Yung. 2010. « HIGH-TEMPERATURE PHOTOCHEMISTRY IN THE ATMOSPHERE OF HD 189733b ». *The Astrophysical Journal* 717(1):496-502. doi: 10.1088/0004-637X/717/1/496.
- Line, Michael R., et Vivien Parmentier. 2016. « The influence of nonuniform cloud cover on transit transmission spectra ». *The Astrophysical Journal* 820(1):78.
- Line, Michael R., Gautam Vasisht, Pin Chen, D. Angerhausen, et Yuk L. Yung. 2011. « THERMOCHEMICAL AND PHOTOCHEMICAL KINETICS IN COOLER HYDROGEN-DOMINATED EXTRASOLAR PLANETS: A METHANE-POOR GJ436b? » *The Astrophysical Journal* 738(1):32. doi: 10.1088/0004-637X/738/1/32.
- Line, Michael R., Aaron S. Wolf, Xi Zhang, Heather Knutson, Joshua A. Kammer, Elias Ellison, Pieter Deroo, Dave Crisp, et Yuk L. Yung. 2013. « A systematic retrieval analysis of secondary eclipse spectra. I. A comparison of atmospheric retrieval techniques ». *The Astrophysical Journal* 775(2):137.
- Lofthus, Alf, et Paul H. Krupenie. 1977. « The Spectrum of Molecular Nitrogen ». *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 6(1):113-307. doi: 10.1063/1.555546.
- Ma, Sushuang, Yuichi Ito, Ahmed Faris Al-Refaie, Quentin Changeat, Billy Edwards, et Giovanna Tinetti. 2023. « YunMa: Enabling Spectral Retrievals of Exoplanetary Clouds ».
- MacDonald, Ryan J., et Nikku Madhusudhan. 2017. « HD 209458b in new light: evidence of nitrogen chemistry, patchy clouds and sub-solar water ». *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 469(2):1979-96.
- Madhusudhan, N., et S. Seager. 2009. « A TEMPERATURE AND ABUNDANCE RETRIEVAL METHOD FOR EXOPLANET ATMOSPHERES ». *The Astrophysical Journal* 707(1):24-39. doi: 10.1088/0004-637X/707/1/24.
- Madhusudhan, N., et S. Seager. 2011. « HIGH METALLICITY AND NON-EQUILIBRIUM CHEMISTRY IN THE DAYSIDE ATMOSPHERE OF HOT-NEPTUNE GJ 436b ». *The Astrophysical Journal* 729(1):41. doi: 10.1088/0004-637X/729/1/41.
- Madhusudhan, Nikku. 2012. « C/O ratio as a dimension for characterizing exoplanetary atmospheres ». *The Astrophysical Journal* 758(1):36.
- Madhusudhan, Nikku. 2018. « Atmospheric Retrieval of Exoplanets ». P. 2153-82 in.
- Madhusudhan, Nikku, Marcelino Agúndez, Julianne I. Moses, et Yongyun Hu. 2016. « Exoplanetary Atmospheres—Chemistry, Formation Conditions, and Habitability ». *Space Science Reviews* 205(1-4):285-348. doi: 10.1007/s11214-016-0254-3.
- Madhusudhan, Nikku, Adam Burrows, et Thayne Currie. 2011. « MODEL ATMOSPHERES FOR MASSIVE GAS GIANTS WITH THICK CLOUDS: APPLICATION TO THE

- HR 8799 PLANETS AND PREDICTIONS FOR FUTURE DETECTIONS ». *The Astrophysical Journal* 737(1):34. doi: 10.1088/0004-637X/737/1/34.
- Marois, Christian, Bruce Macintosh, Travis Barman, B. Zuckerman, Inseok Song, Jennifer Patience, David Lafrenière, et René Doyon. 2008. « Direct Imaging of Multiple Planets Orbiting the Star HR 8799 ». *Science* 322(5906):1348-52. doi: 10.1126/science.1166585.
- Masset, F., et M. Snellgrove. 2001. « Reversing Type II Migration: Resonance Trapping of a Lighter Giant Protoplanet ». *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 320(4):L55-59. doi: 10.1046/j.1365-8711.2001.04159.x.
- Matsuura, M., P. R. Wood, G. C. Sloan, A. A. Zijlstra, J. Th. Van Loon, M. A. T. Groenewegen, J. A. D. L. Blommaert, M. R. L. Cioni, M. W. Feast, H. J. Habing, S. Hony, E. Lagadec, C. Loup, J. W. Menzies, L. B. F. M. Waters, et P. A. Whitelock. 2006. « Spitzer Observations of Acetylene Bands in Carbon-Rich Asymptotic Giant Branch Stars in the Large Magellanic Cloud: Acetylene Bands in LMC AGB Stars ». *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 371(1):415-20. doi: 10.1111/j.1365-2966.2006.10664.x.
- Mayor, Michel, et Didier Queloz. 1995. « A Jupiter-Mass Companion to a Solar-Type Star ». *Nature* 378(6555):355-59. doi: 10.1038/378355a0.
- McInnes, Leland, John Healy, et Steve Astels. 2017. « Hdbscan: Hierarchical Density Based Clustering ». *The Journal of Open Source Software* 2(11):205. doi: 10.21105/joss.00205.
- Miguel, Y., et L. Kaltenegger. 2013. « EXPLORING ATMOSPHERES OF HOT MINI-NEPTUNES AND EXTRASOLAR GIANT PLANETS ORBITING DIFFERENT STARS WITH APPLICATION TO HD 97658b, WASP-12b, CoRoT-2b, XO-1b, AND HD 189733b ». *The Astrophysical Journal* 780(2):166. doi: 10.1088/0004-637X/780/2/166.
- Mina-Camilde, Nairmen, Carlos Manzanares I., et Julio F. Caballero. 1996. « Molecular Constants of Carbon Monoxide at $v = 0, 1, 2,$ and 3 : A Vibrational Spectroscopy Experiment in Physical Chemistry ». *Journal of Chemical Education* 73(8):804. doi: 10.1021/ed073p804.
- Mink, J., A. Ayoub, G. Kemény, et F. Kling. 1981. « The 1-0 Band and Rotational-Vibrational Constants of ^{14}C -Labeled Carbon Monoxide ». *Journal of Molecular Spectroscopy* 86(1):258-61. doi: 10.1016/0022-2852(81)90124-7.
- Moos, H. W., et J. T. Clarke. 1979. « Detection of Acetylene in the Saturnian Atmosphere, Using the IUE Satellite ». *The Astrophysical Journal* 229:L107. doi: 10.1086/182939.
- Morley, Caroline V., Jonathan J. Fortney, Mark S. Marley, Channon Visscher, Didier Saumon, et S. K. Leggett. 2012. « NEGLECTED CLOUDS IN T AND Y DWARF ATMOSPHERES ». *The Astrophysical Journal* 756(2):172. doi: 10.1088/0004-637X/756/2/172.

- Morrissey, Patrick F., Paul D. Feldman, Melissa A. McGrath, Brian C. Wolven, et H. Warren Moos. 1995. « The Ultraviolet Reflectivity of Jupiter at 3.5 Å Resolution from Astro-1 and Astro-2 ». *The Astrophysical Journal* 454(1). doi: 10.1086/309763.
- Morton, Donald C., et Louis Noreau. 1994. « A Compilation of Electronic Transitions in the CO Molecule and the Interpretation of Some Puzzling Interstellar Absorption Features ». *The Astrophysical Journal Supplement Series* 95:301. doi: 10.1086/192100.
- Moses, J. I., M. R. Line, C. Visscher, M. R. Richardson, N. Nettelmann, J. J. Fortney, T. S. Barman, K. B. Stevenson, et N. Madhusudhan. 2013. « COMPOSITIONAL DIVERSITY IN THE ATMOSPHERES OF HOT NEPTUNES, WITH APPLICATION TO GJ 436b ». *The Astrophysical Journal* 777(1):34. doi: 10.1088/0004-637X/777/1/34.
- Moses, Julianne I. 2014. « Chemical Kinetics on Extrasolar Planets ». *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 372(2014):20130073. doi: 10.1098/rsta.2013.0073.
- Moses, Julianne I., Channon Visscher, Jonathan J. Fortney, Adam P. Showman, Nikole K. Lewis, Caitlin A. Griffith, Stephen J. Klippenstein, Megan Shabram, A. James Friedson, Mark S. Marley, et Richard S. Freedman. 2011. « Disequilibrium Carbon, Oxygen, and Nitrogen Chemistry in the Atmospheres of HD 189733b and HD 209458b ». *The Astrophysical Journal* 737(1):15. doi: 10.1088/0004-637X/737/1/15.
- Mugnai, Lorenzo V., Darius Modirrousta-Galian, Billy Edwards, Quentin Changeat, Jeroen Bouwman, Giuseppe Morello, Ahmed Al-Refaie, Robin Baeyens, Michelle Fabienne Bieger, Doriann Blain, Amélie Gressier, Gloria Guilluy, Yassin Jaziri, Flavien Kiefer, Mario Morvan, William Pluriel, Mathilde Poveda, Nour Skaf, Niall Whiteford, Sam Wright, Kai Hou Yip, Tiziano Zingales, Benjamin Charnay, Pierre Drossart, Jérémy Leconte, Olivia Venot, Ingo Waldmann, et Jean-Philippe Beaulieu. 2021. « ARES.* V. No Evidence For Molecular Absorption in the HST WFC3 Spectrum of GJ 1132 b ». *The Astronomical Journal* 161(6):284. doi: 10.3847/1538-3881/abf3c3.
- Mumma, M. J., M. A. DiSanti, N. Dello Russo, K. Magee-Sauer, E. Gibb, et R. Novak. 2003. « Remote Infrared Observations of Parent Volatiles in Comets: A Window on the Early Solar System ». *Advances in Space Research* 31(12):2563-75. doi: 10.1016/S0273-1177(03)00578-7.
- Nahon, Laurent, Nelson de Oliveira, Gustavo A. Garcia, Jean-François Gil, Bertrand Pilette, Olivier Marcouillé, Bruno Lagarde, et François Polack. 2012. « DESIRS: a state-of-the-art VUV beamline featuring high resolution and variable polarization for spectroscopy and dichroism at SOLEIL ». *Journal of Synchrotron Radiation* 19(4):508-20. doi: 10.1107/S0909049512010588.
- Nugroho, Stevanus K., Hajime Kawahara, Kento Masuda, Teruyuki Hirano, Takayuki Kotani, et Akito Tajitsu. 2017. « High-Resolution Spectroscopic Detection of TiO and a Stratosphere in the Day-Side of WASP-33b ». *The Astronomical Journal* 154(6):221. doi: 10.3847/1538-3881/aa9433.
- de Oliveira, Nelson, Mourad Roudjane, Denis Joyeux, Daniel Phalippou, Jean-Claude Rodier, et Laurent Nahon. 2011. « High-Resolution Broad-Bandwidth Fourier-Transform

- Absorption Spectroscopy in the VUV Range down to 40 Nm ». *Nature Photonics* 5(3):149-53. doi: 10.1038/nphoton.2010.314.
- Owen, Tobias, John Caldwell, A. R. Rivolo, V. Moore, A. L. Lane, Carl Sagan, G. E. Hunt, et Cyril Ponnampertuma. 1980. « Observations of the spectrum of Jupiter from 1500 to 2000 Å with the IUE ». *Astrophysical Journal, Part 2-Letters to the Editor*, vol. 236, Feb. 15, 1980, p. L39-L42. 236:L39-42.
- P. Faria, J., N. C. Santos, P. Figueira, et B. J. Brewer. 2018. « Kima: Exoplanet Detection in Radial Velocities ». *Journal of Open Source Software* 3(26):487. doi: 10.21105/joss.00487.
- Palle, E., G. Chen, J. Prieto-Arranz, G. Nowak, F. Murgas, L. Nortmann, D. Pollacco, K. Lam, P. Montanes-Rodriguez, H. Parviainen, et N. Casasayas-Barris. 2017. « Feature-rich transmission spectrum for WASP-127b: Cloud-free skies for the puffiest known super-Neptune? » *Astronomy & Astrophysics* 602:L15. doi: 10.1051/0004-6361/201731018.
- Parmentier, Vivien, Jonathan J. Fortney, Adam P. Showman, Caroline Morley, et Mark S. Marley. 2016. « TRANSITIONS IN THE CLOUD COMPOSITION OF HOT JUPITERS ». *The Astrophysical Journal* 828(1):22. doi: 10.3847/0004-637X/828/1/22.
- Perruchot, S., D. Kohler, F. Bouchy, Y. Richaud, P. Richaud, G. Moreaux, M. Merzougui, R. Sottile, L. Hill, G. Knispel, X. Regal, J. P. Meunier, S. Illovaisky, H. Le Coroller, D. Gillet, J. Schmitt, F. Pepe, M. Fleury, D. Sosnowska, P. Vors, D. Mégevand, P. E. Blanc, C. Carol, A. Point, A. Laloge, et J. C. Brunel. 2008. « The SOPHIE Spectrograph: Design and Technical Key-Points for High Throughput and High Stability ». P. 70140J in, édité par I. S. McLean et M. M. Casali. Marseille, France.
- Pierens, A., et R. P. Nelson. 2008. « Constraints on Resonant-Trapping for Two Planets Embedded in Aprotoplanetary Disc ». *Astronomy & Astrophysics* 482(1):333-40. doi: 10.1051/0004-6361:20079062.
- Pinhas, Arazi, Nikku Madhusudhan, Siddharth Gandhi, et Ryan MacDonald. 2019. « H₂O abundances and cloud properties in ten hot giant exoplanets ». *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 482(2):1485-98.
- Pluriel, William, Niall Whiteford, Billy Edwards, Quentin Changeat, Kai Hou Yip, Robin Baeyens, Ahmed Al-Refaie, Michelle Fabienne Bieger, Dorian Blain, Amélie Gressier, Gloria Guilluy, Adam Yassin Jaziri, Flavien Kiefer, Darius Modirrousta-Galian, Mario Morvan, Lorenzo V. Mugnai, Mathilde Poveda, Nour Skaf, Tiziano Zingales, Sam Wright, Benjamin Charnay, Pierre Drossart, Jérémy Leconte, Angelos Tsaras, Olivia Venot, Ingo Waldmann, et Jean-Philippe Beaulieu. 2020. « ARES. III. Unveiling the Two Faces of KELT-7 b with HST WFC3 ». *The Astronomical Journal* 160(3):112. doi: 10.3847/1538-3881/aba000.
- Pollack, James B., Olenka Hubickyj, Peter Bodenheimer, Jack J. Lissauer, Morris Podolak, et Yuval Greenzweig. 1996. « Formation of the Giant Planets by Concurrent Accretion of Solids and Gas ». *Icarus* 124(1):62-85. doi: 10.1006/icar.1996.0190.
- Queloz, D., G. W. Henry, J. P. Sivan, S. L. Baliunas, J. L. Beuzit, R. A. Donahue, M. Mayor, D. Naef, C. Perrier, et S. Udry. 2001. « No planet for HD 166435 ». *Astronomy and Astrophysics* 379(1):279-87. doi: 10.1051/0004-6361:20011308.

- Rank, D. H., George Skorinko, D. P. Eastman, et T. A. Wiggins. 1960. « Highly Precise Wavelengths in the Infrared ». *Journal of Molecular Spectroscopy* 4(1-6):518-33. doi: 10.1016/0022-2852(60)90115-6.
- Rocchetto, M., I. P. Waldmann, O. Venot, P. O. Lagage, et G. Tinetti. 2016. « EXPLORING BIASES OF ATMOSPHERIC RETRIEVALS IN SIMULATED *JWST* TRANSMISSION SPECTRA OF HOT JUPITERS ». *The Astrophysical Journal* 833(1):120. doi: 10.3847/1538-4357/833/1/120.
- Rodler, F., M. Kürster, et J. R. Barnes. 2013. « Detection of CO Absorption in the Atmosphere of the Hot Jupiter HD 189733b ». *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 432(3):1980-88. doi: 10.1093/mnras/stt462.
- Rothman, L. S., R. R. Gamache, A. Goldman, L. R. Brown, R. A. Toth, H. M. Pickett, R. L. Poynter, J. M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Barbe, N. Husson, C. P. Rinsland, et M. A. H. Smith. 1987. « The HITRAN database: 1986 edition ». *Applied Optics* 26(19):4058-97. doi: 10.1364/AO.26.004058.
- Rothman, L. S., I. E. Gordon, R. J. Barber, H. Dothe, R. R. Gamache, A. Goldman, V. I. Perevalov, S. A. Tashkun, et J. Tennyson. 2010a. « HITEMP, the High-Temperature Molecular Spectroscopic Database ». *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 111(15):2139-50. doi: 10.1016/j.jqsrt.2010.05.001.
- Rothman, L. S., I. E. Gordon, R. J. Barber, H. Dothe, R. R. Gamache, A. Goldman, V. I. Perevalov, S. A. Tashkun, et J. Tennyson. 2010b. « HITEMP, the High-Temperature Molecular Spectroscopic Database ». *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 111(15):2139-50. doi: 10.1016/j.jqsrt.2010.05.001.
- Rustamkulov, Z., D. K. Sing, S. Mukherjee, E. M. May, J. Kirk, E. Schlawin, M. R. Line, C. Piaulet, A. L. Carter, N. E. Batalha, J. M. Goyal, M. López-Morales, J. D. Lothringer, R. J. MacDonald, S. E. Moran, K. B. Stevenson, H. R. Wakeford, N. Espinoza, J. L. Bean, N. M. Batalha, B. Benneke, Z. K. Berta-Thompson, I. J. M. Crossfield, P. Gao, L. Kreidberg, D. K. Powell, P. E. Cubillos, N. P. Gibson, J. Leconte, K. Molaverdikhani, N. K. Nikolov, V. Parmentier, P. Roy, J. Taylor, J. D. Turner, P. J. Wheatley, K. Aggarwal, E. Ahrer, M. K. Alam, L. Alderson, N. H. Allen, A. Banerjee, S. Barat, D. Barrado, J. K. Barstow, T. J. Bell, J. Blečić, J. Brande, S. Casewell, Q. Changeat, K. L. Chubb, N. Crouzet, T. Daylan, L. Decin, J. Désert, T. Mikal-Evans, A. D. Feinstein, L. Flagg, J. J. Fortney, J. Harrington, K. Heng, Y. Hong, R. Hu, N. Iro, T. Kataria, E. M. R. Kempton, J. Krick, M. Lendl, J. Lillo-Box, A. Louca, J. Lustig-Yaeger, L. Mancini, M. Mansfield, N. J. Mayne, Y. Miguel, G. Morello, K. Ohno, E. Palle, D. J. M. Petit Dit De La Roche, B. V. Rackham, M. Radica, L. Ramos-Rosado, S. Redfield, L. K. Rogers, E. L. Shkolnik, J. Southworth, J. Teske, P. Tremblin, G. S. Tucker, O. Venot, W. C. Waalkes, L. Welbanks, X. Zhang, et S. Zieba. 2023. « Early Release Science of the Exoplanet WASP-39b with *JWST* NIRSpec PRISM ». *Nature* 614(7949):659-63. doi: 10.1038/s41586-022-05677-y.
- Salumbides, E. J., M. L. Niu, J. Bagdonaite, N. de Oliveira, D. Joyeux, L. Nahon, et W. Ubachs. 2012. « CO A – X System for Constraining Cosmological Drift of the Proton-Electron Mass Ratio ». *Physical Review A* 86(2):022510. doi: 10.1103/PhysRevA.86.022510.

- Saumon, D., et Mark S. Marley. 2008. « The Evolution of L and T Dwarfs in Color-Magnitude Diagrams ». *The Astrophysical Journal* 689(2):1327-44. doi: 10.1086/592734.
- Seager, S., et D. D. Sasselov. 1998. « Extrasolar Giant Planets under Strong Stellar Irradiation ». *The Astrophysical Journal* 502(2):L157-61. doi: 10.1086/311498.
- Segura, Antígona, Kara Krelove, James F. Kasting, Darrell Sommerlatt, Victoria Meadows, David Crisp, Martin Cohen, et Eli Mlawer. 2003. « Ozone Concentrations and Ultraviolet Fluxes on Earth-Like Planets Around Other Stars ». *Astrobiology* 3(4):689-708. doi: 10.1089/153110703322736024.
- Segura, Antígona, Lucianne M. Walkowicz, Victoria Meadows, James Kasting, et Suzanne Hawley. 2010. « The Effect of a Strong Stellar Flare on the Atmospheric Chemistry of an Earth-like Planet Orbiting an M Dwarf ». *Astrobiology* 10(7):751-71. doi: 10.1089/ast.2009.0376.
- Sheppard, Kyle B., Avi M. Mandell, Patrick Tamburo, Siddharth Gandhi, Arazi Pinhas, Nikku Madhusudhan, et Drake Deming. 2017. « Evidence for a Dayside Thermal Inversion and High Metallicity for the Hot Jupiter WASP-18b ». *The Astrophysical Journal* 850(2):L32. doi: 10.3847/2041-8213/aa9ae9.
- Shimanouchi, Takehiko. 1972. *Tables of molecular vibrational frequencies*. Vol. 1. National Bureau of Standards Washington, DC.
- Simmons, J. D., Arnold M. Bass, et S. G. Tilford. 1969. « The Fourth Positive System of Carbon Monoxide Observed in Absorption at High Resolution in the Vacuum Ultraviolet Region ». *The Astrophysical Journal* 155:345. doi: 10.1086/149869.
- Sing, David K., Jonathan J. Fortney, Nikolay Nikolov, Hannah R. Wakeford, Tiffany Kataria, Thomas M. Evans, Suzanne Aigrain, Gilda E. Ballester, Adam S. Burrows, Drake Deming, Jean-Michel Désert, Neale P. Gibson, Gregory W. Henry, Catherine M. Huitson, Heather A. Knutson, Alain Lecavelier Des Etangs, Frederic Pont, Adam P. Showman, Alfred Vidal-Madjar, Michael H. Williamson, et Paul A. Wilson. 2016. « A Continuum from Clear to Cloudy Hot-Jupiter Exoplanets without Primordial Water Depletion ». *Nature* 529(7584):59-62. doi: 10.1038/nature16068.
- Skaif, Nour, Michelle Fabienne Bieger, Billy Edwards, Quentin Changeat, Mario Morvan, Flavien Kiefer, Doriann Blain, Tiziano Zingales, Mathilde Poveda, Ahmed Al-Refaie, Robin Baeyens, Amélie Gressier, Gloria Guilluy, Adam Yassin Jaziri, Darius Modirrousta-Galian, Lorenzo V. Mugnai, William Pluriel, Niall Whiteford, Sam Wright, Kai Hou Yip, Benjamin Charnay, Jérémy Leconte, Pierre Drossart, Angelos Tsaras, Olivia Venot, Ingo Waldmann, et Jean-Philippe Beaulieu. 2020. « ARES. II. Characterizing the Hot Jupiters WASP-127 b, WASP-79 b, and WASP-62b with the Hubble Space Telescope ». *The Astronomical Journal* 160(3):109. doi: 10.3847/1538-3881/ab94a3.
- Skilling, John. 2012. « Bayesian computation in big spaces-nested sampling and Galilean Monte Carlo ». P. 145-56 in. Waterloo, Ontario, Canada.
- Smith, Gerald R., Darrell F. Strobel, A. L. Broadfoot, B. R. Sandel, D. E. Shemansky, et J. B. Holberg. 1982. « Titan's Upper Atmosphere: Composition and Temperature from the

- EUV Solar Occultation Results ». *Journal of Geophysical Research: Space Physics* 87(A3):1351-59. doi: 10.1029/JA087iA03p01351.
- Smith, Peter L., Kouichi Yoshino, W. H. Parkinson, Kenji Ito, et Glenn Stark. 1991. « High-Resolution, VUV (147–201 Nm) Photoabsorption Cross Sections for C₂H₂ at 195 and 295 K ». *Journal of Geophysical Research* 96(E2):17529. doi: 10.1029/91JE01739.
- Snellen, Ignas A. G., Remco J. De Kok, Ernst J. W. De Mooij, et Simon Albrecht. 2010. « The Orbital Motion, Absolute Mass and High-Altitude Winds of Exoplanet HD 209458b ». *Nature* 465(7301):1049-51. doi: 10.1038/nature09111.
- Spielfiedel, A., Lydia Tchang-Brillet, F. Dayou, et Nicole Feautrier. 1999. « AB initio calculation of the dipole transition moment and band oscillator strengths of the CO (A-X) transition ». *Astronomy and Astrophysics* 346:699-704.
- Stevenson, Kevin B., Joseph Harrington, Jonathan J. Fortney, Thomas J. Lored, Ryan A. Hardy, Sarah Nymeyer, William C. Bowman, Patricio Cubillos, M. Oliver Bowman, et Matthew Hardin. 2012. « TRANSIT AND ECLIPSE ANALYSES OF THE EXOPLANET HD 149026b USING BLISS MAPPING ». *The Astrophysical Journal* 754(2):136. doi: 10.1088/0004-637X/754/2/136.
- Stevenson, Kevin B., Joseph Harrington, Sarah Nymeyer, Nikku Madhusudhan, Sara Seager, William C. Bowman, Ryan A. Hardy, Drake Deming, Emily Rauscher, et Nate B. Lust. 2010. « Possible Thermochemical Disequilibrium in the Atmosphere of the Exoplanet GJ 436b ». *Nature* 464(7292):1161-64. doi: 10.1038/nature09013.
- Sudarsky, David, Adam Burrows, et Ivan Hubeny. 2003. « Theoretical Spectra and Atmospheres of Extrasolar Giant Planets ». *The Astrophysical Journal* 588(2):1121-48. doi: 10.1086/374331.
- Summers, Michael E., et Darrell F. Strobel. 1989. « Photochemistry of the Atmosphere of Uranus ». *The Astrophysical Journal* 346:495. doi: 10.1086/168031.
- Swain, M. R., J. Bouwman, R. L. Akeson, S. Lawler, et C. A. Beichman. 2008. « The Mid-Infrared Spectrum of the Transiting Exoplanet HD 209458b ». *The Astrophysical Journal* 674(1):482-97. doi: 10.1086/523832.
- Swain, M. R., G. Tinetti, G. Vasisht, P. Deroo, C. Griffith, J. Bouwman, Pin Chen, Y. Yung, A. Burrows, L. R. Brown, J. Matthews, J. F. Rowe, R. Kuschnig, et D. Angerhausen. 2009. « WATER, METHANE, AND CARBON DIOXIDE PRESENT IN THE DAYSIDE SPECTRUM OF THE EXOPLANET HD 209458b ». *The Astrophysical Journal* 704(2):1616-21. doi: 10.1088/0004-637X/704/2/1616.
- Swain, M. R., G. Vasisht, G. Tinetti, J. Bouwman, Pin Chen, Y. Yung, D. Deming, et P. Deroo. 2009. « MOLECULAR SIGNATURES IN THE NEAR-INFRARED DAYSIDE SPECTRUM OF HD 189733b ». *The Astrophysical Journal* 690(2):L114-17. doi: 10.1088/0004-637X/690/2/L114.
- Tanzawa, T., et W. C. Gardiner Jr. 1980. « Reaction mechanism of the homogeneous thermal decomposition of acetylene ». *The Journal of Physical Chemistry* 84(3):236-39.

- Tennyson, Jonathan, et Sergei Yurchenko. 2018. « The ExoMol Atlas of Molecular Opacities ». *Atoms* 6(2):26. doi: 10.3390/atoms6020026.
- Tennyson, Jonathan, et Sergei N. Yurchenko. 2012. « ExoMol: Molecular Line Lists for Exoplanet and Other Atmospheres: ExoMol: Molecular Line Lists ». *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 425(1):21-33. doi: 10.1111/j.1365-2966.2012.21440.x.
- Tennyson, Jonathan, Sergei N. Yurchenko, Ahmed F. Al-Refaie, Emma J. Barton, Katy L. Chubb, Phillip A. Coles, S. Diamantopoulou, Maire N. Gorman, Christian Hill, Aden Z. Lam, Lorenzo Lodi, Laura K. McKemmish, Yueqi Na, Alec Owens, Oleg L. Polyansky, Clara Sousa-Silva, Daniel S. Underwood, Andrey Yachmenev, et Emil Zak. 2016. « The ExoMol Database: Molecular Line Lists for Exoplanet and Other Hot Atmospheres ». *Journal of Molecular Spectroscopy* 327:73-94. doi: 10.1016/j.jms.2016.05.002.
- Thuillier, G., L. Floyd, T. N. Woods, R. Cebula, E. Hilsenrath, M. Hersé, et D. Labs. 2004. « Solar Irradiance Reference Spectra for Two Solar Active Levels ». *Advances in Space Research* 34(2):256-61. doi: 10.1016/j.asr.2002.12.004.
- Tilford, S. G., et J. D. Simmons. 1972. « Atlas of the Observed Absorption Spectrum of Carbon Monoxide Between 1060 and 1900 Å ». *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1(1):147-88. doi: 10.1063/1.3253097.
- Tinetti, G., P. Deroo, M. R. Swain, C. A. Griffith, G. Vasisht, L. R. Brown, C. Burke, et P. McCullough. 2010. « PROBING THE TERMINATOR REGION ATMOSPHERE OF THE HOT-JUPITER XO-1b WITH TRANSMISSION SPECTROSCOPY ». *The Astrophysical Journal* 712(2):L139-42. doi: 10.1088/2041-8205/712/2/L139.
- Tinetti, Giovanna, Pierre Drossart, Paul Eccleston, Paul Hartogh, Astrid Heske, Jérémy Leconte, et al. 2018. « A Chemical Survey of Exoplanets with ARIEL ». *Experimental Astronomy* 46(1):135-209. doi: 10.1007/s10686-018-9598-x.
- Tinetti, Giovanna, Paul Eccleston, Carole Haswell, Pierre-Olivier Lagage, Jérémy Leconte, et al. 2021. « Ariel: Enabling planetary science across light-years ». *arXiv:2104.04824 [astro-ph]*.
- Tinetti, Giovanna, Mao-Chang Liang, Alfred Vidal-Madjar, David Ehrenreich, Alain Lecavelier Des Etangs, et Yuk L. Yung. 2007. « Infrared Transmission Spectra for Extrasolar Giant Planets ». *The Astrophysical Journal* 654(1):L99-102. doi: 10.1086/510716.
- Tinetti, Giovanna, Alfred Vidal-Madjar, Mao-Chang Liang, Jean-Philippe Beaulieu, Yuk Yung, Sean Carey, Robert J. Barber, Jonathan Tennyson, Ignasi Ribas, Nicole Allard, Gilda E. Ballester, David K. Sing, et Franck Selsis. 2007. « Water Vapour in the Atmosphere of a Transiting Extrasolar Planet ». *Nature* 448(7150):169-71. doi: 10.1038/nature06002.
- Tremblin, P., D. S. Amundsen, P. Mourier, I. Baraffe, G. Chabrier, B. Drummond, D. Homeier, et O. Venot. 2015. « FINGERING CONVECTION AND CLOUDLESS MODELS FOR COOL BROWN DWARF ATMOSPHERES ». *The Astrophysical Journal* 804(1):L17. doi: 10.1088/2041-8205/804/1/L17.

- Tremblin, P., M. W. Phillips, A. Emery, I. Baraffe, B. W. P. Lew, D. Apai, B. A. Biller, et M. Bonnefoy. 2020. « Rotational spectral modulation of cloudless atmospheres for L/T brown dwarfs and extrasolar giant planets ». *Astronomy & Astrophysics* 643:A23. doi: 10.1051/0004-6361/202038771.
- Triaud, Amaury H. M. J., Matthew R. Standing, Neda Heidari, David V. Martin, Isabelle Boisse, Alexandre Santerne, Alexandre C. M. Correia, Lorana Acuña, Matthew Battley, Xavier Bonfils, Andrés Carmona, Andrew Collier Cameron, Pía Cortés-Zuleta, Georgina Dransfield, Shweta Dalal, Magali Deleuil, Xavier Delfosse, João Faria, Thierry Forveille, Nathan C. Hara, Guillaume Hébrard, Sergio Hoyer, Flavien Kiefer, Vedad Kunovac, Pierre F. L. Maxted, Eder Martioli, Nikki Miller, Richard P. Nelson, Mathilde Poveda, Hanno Rein, Lalitha Sairam, Stéphane Udry, et Emma Willett. 2021. « BEBOP III. Observations and an independent mass measurement of Kepler-16 (AB) b -- the first circumbinary planet detected with radial velocities ». *arXiv:2112.06584 [astro-ph]*.
- Tsai, Shang-Min, Elspeth K. H. Lee, Diana Powell, Peter Gao, Xi Zhang, Julianne Moses, Eric Hébrard, Olivia Venot, Vivien Parmentier, Sean Jordan, Renyu Hu, Munazza K. Alam, Lili Alderson, Natalie M. Batalha, Jacob L. Bean, Björn Benneke, Carver J. Bierson, Ryan P. Brady, Ludmila Carone, Aarynn L. Carter, Katy L. Chubb, Julie Inglis, Jérémy Leconte, Mercedes Lopez-Morales, Yamila Miguel, Karan Molaverdikhani, Zafar Rustamkulov, David K. Sing, Kevin B. Stevenson, Hannah R. Wakeford, Jeehyun Yang, Keshav Aggarwal, Robin Baeyens, Saugata Barat, Miguel de Val Borro, Tansu Daylan, Jonathan J. Fortney, Kevin France, Jayesh M. Goyal, David Grant, James Kirk, Laura Kreidberg, Amy Louca, Sarah E. Moran, Sagnick Mukherjee, Evert Nasedkin, Kazumasa Ohno, Benjamin V. Rackham, Seth Redfield, Jake Taylor, Pascal Tremblin, Channon Visscher, Nicole L. Wallack, Luis Welbanks, Allison Youngblood, Eva-Maria Ahrer, Natasha E. Batalha, Patrick Behr, Zachory K. Berta-Thompson, Jasmina Blečić, S. L. Casewell, Ian J. M. Crossfield, Nicolas Crouzet, Patricio E. Cubillos, Leen Decin, Jean-Michel Désert, Adina D. Feinstein, Neale P. Gibson, Joseph Harrington, Kevin Heng, Thomas Henning, Eliza M. R. Kempton, Jessica Krick, Pierre-Olivier Lagage, Monika Lendl, Michael Line, Joshua D. Lothringer, Megan Mansfield, N. J. Mayne, Thomas Mikal-Evans, Enric Palle, Everett Schlawin, Oliver Shorttle, Peter J. Wheatley, et Sergei N. Yurchenko. 2023. « Photochemically-Produced SO₂ in the Atmosphere of WASP-39b ». *Nature* 617(7961):483-87. doi: 10.1038/s41586-023-05902-2.
- Tsai, Shang-Min, James R. Lyons, Luc Grosheintz, Paul B. Rimmer, Daniel Kitzmann, et Kevin Heng. 2017. « VULCAN : An Open-source, Validated Chemical Kinetics Python Code for Exoplanetary Atmospheres ». *The Astrophysical Journal Supplement Series* 228(2):20. doi: 10.3847/1538-4365/228/2/20.
- Tsai, Shang-Min, Matej Malik, Daniel Kitzmann, James R. Lyons, Alexander Fateev, Elspeth Lee, et Kevin Heng. 2021. « A Comparative Study of Atmospheric Chemistry with VULCAN ». *The Astrophysical Journal* 923(2):264. doi: 10.3847/1538-4357/ac29bc.
- Tsiaras, A., I. P. Waldmann, M. Rocchetto, R. Varley, G. Morello, M. Damiano, et G. Tinetti. 2016. « A NEW APPROACH TO ANALYZING *HST* SPATIAL SCANS: THE TRANSMISSION SPECTRUM OF HD 209458 b ». *The Astrophysical Journal* 832(2):202. doi: 10.3847/0004-637X/832/2/202.

- Tsiaras, A., I. P. Waldmann, T. Zingales, M. Rocchetto, G. Morello, M. Damiano, K. Karpouzas, G. Tinetti, L. K. McKemmish, J. Tennyson, et S. N. Yurchenko. 2018. « A Population Study of Gaseous Exoplanets ». *The Astronomical Journal* 155(4):156. doi: 10.3847/1538-3881/aaaf75.
- Van Craen, J. C., M. Herman, R. Colin, et J. K. G. Watson. 1985. « The Band System of Acetylene: Analysis of Medium-Wavelength Bands, and Vibration-Rotation Constants for the Levels $Nv'3$ ($n = 4-6$), $N'2 + Nv'3$ ($n = 3-5$), and $N'1 + Nv'3$ ($n = 2, 3$) ». *Journal of Molecular Spectroscopy* 111(1):185-97. doi: 10.1016/0022-2852(85)90080-3.
- Van Craen, J. C., M. Herman, R. Colin, et J. K. G. Watson. 1986. « The Band System of Acetylene: Bands of the Short-Wavelength Region ». *Journal of Molecular Spectroscopy* 119(1):137-43. doi: 10.1016/0022-2852(86)90208-0.
- Varberg, Thomas D., et Kenneth M. Evenson. 1992. « Accurate Far-Infrared Rotational Frequencies of Carbon Monoxide ». *The Astrophysical Journal* 385:763. doi: 10.1086/170983.
- Veillet, R., Venot, O., Sirjean, B., Bounaceur, R., Glaude, P-A., Al-Refaie, A., and Hébrard, E., An extensively validated C/H/O/N chemical network for hot exoplanets disequilibrium chemistry, accepted 2023 A&A
- Venot, O., Y. Bénilan, N. Fray, M. C. Gazeau, F. Lefèvre, Et. Es-sebbar, E. Hébrard, M. Schwell, C. Bahrini, F. Montmessin, M. Lefèvre, et I. P. Waldmann. 2018. « VUV-absorption cross section of carbon dioxide from 150 to 800 K and applications to warm exoplanetary atmospheres ». *Astronomy & Astrophysics* 609:A34. doi: 10.1051/0004-6361/201731295.
- Venot, O., R. Bounaceur, M. Dobrijevic, E. Hébrard, T. Cavalié, P. Tremblin, B. Drummond, et B. Charnay. 2019. « Reduced Chemical Scheme for Modelling Warm to Hot Hydrogen-Dominated Atmospheres ». *Astronomy & Astrophysics* 624:A58. doi: 10.1051/0004-6361/201834861.
- Venot, O., T. Cavalié, R. Bounaceur, P. Tremblin, L. Brouillard, et R. Lhoussaine Ben Brahim. 2020. « New chemical scheme for giant planet thermochemistry: Update of the methanol chemistry and new reduced chemical scheme ». *Astronomy & Astrophysics* 634:A78. doi: 10.1051/0004-6361/201936697.
- Venot, O., N. Fray, Y. Bénilan, M. C. Gazeau, E. Hébrard, G. Larcher, M. Schwell, M. Dobrijevic, et F. Selsis. 2013. « High-temperature measurements of VUV-absorption cross sections of CO_2 and their application to exoplanets ». *Astronomy & Astrophysics* 551:A131. doi: 10.1051/0004-6361/201220945.
- Venot, O., E. Hébrard, M. Agúndez, M. Dobrijevic, F. Selsis, F. Hersant, N. Iro, et R. Bounaceur. 2012. « A chemical model for the atmosphere of hot Jupiters ». *Astronomy & Astrophysics* 546:A43. doi: 10.1051/0004-6361/201219310.
- Venot, Olivia, Marcelino Agúndez, Franck Selsis, Marcell Tessenyi, et Nicolas Iro. 2014. « The atmospheric chemistry of the warm Neptune GJ 3470b: Influence of metallicity and temperature on the CH_4/CO ratio ». *Astronomy & Astrophysics* 562:A51.

- Venot, Olivia, Eric Hébrard, Marcelino Agúndez, Leen Decin, et Roda Bounaceur. 2015. « New Chemical Scheme for Studying Carbon-Rich Exoplanet Atmospheres ». *Astronomy & Astrophysics* 577:A33. doi: 10.1051/0004-6361/201425311.
- Vuitton, V., R. V. Yelle, S. J. Klippenstein, S. M. Hörst, et P. Lavvas. 2019. « Simulating the Density of Organic Species in the Atmosphere of Titan with a Coupled Ion-Neutral Photochemical Model ». *Icarus* 324:120-97. doi: 10.1016/j.icarus.2018.06.013.
- Wagener, Richard, John Caldwell, Tobias Owen, Sang-Joon Kim, Therese Encrenaz, et Michel Combes. 1985. « The Jovian Stratosphere in the Ultraviolet ». *Icarus* 63(2):222-36. doi: 10.1016/0019-1035(85)90007-7.
- Waldmann, I. P., G. Tinetti, M. Rocchetto, E. J. Barton, S. N. Yurchenko, et J. Tennyson. 2015. « TAU-REX I: A NEXT GENERATION RETRIEVAL CODE FOR EXOPLANETARY ATMOSPHERES ». *The Astrophysical Journal* 802(2):107. doi: 10.1088/0004-637X/802/2/107.
- Walsh, Kevin J., Alessandro Morbidelli, Sean N. Raymond, David P. O'Brien, et Avi M. Mandell. 2011. « A Low Mass for Mars from Jupiter's Early Gas-Driven Migration ». *Nature* 475(7355):206-9. doi: 10.1038/nature10201.
- Watson, J. K. G., M. Herman, J. C. Van Craen, et R. Colin. 1982. « The Band System of Acetylene ». *Journal of Molecular Spectroscopy* 95(1):101-32. doi: 10.1016/0022-2852(82)90242-9.
- Wu, C. Y. Robert, F. Z. Chen, et D. L. Judge. 2001. « Measurements of Temperature-Dependent Absorption Cross Sections of C₂H₂ in the VUV-UV Region ». *Journal of Geophysical Research: Planets* 106(E4):7629-36. doi: 10.1029/2000JE001292.
- Yelle, Roger V., Floyd Herbert, Bill R. Sandel, Ronald J. Vervack Jr, et Thomas M. Wentzel. 1993. « The Distribution Hydrocarbons in Neptune's Upper Atmosphere ». *Icarus* 104(1):38-59.
- Yung, Yuk L. 1987. « An Update of Nitrile Photochemistry on Titan ». *Icarus* 72(2):468-72. doi: 10.1016/0019-1035(87)90186-2.
- Zingales, Tiziano, Aurélien Falco, William Pluriel, et Jérémy Leconte. 2022. « Toward a Multidimensional Analysis of Transmission Spectroscopy: III. Modeling 2D Effects in Retrievals with TauREx ». *Astronomy & Astrophysics* 667:A13. doi: 10.1051/0004-6361/202243492.

ANNEXES

Annexe A

Publications des analyses de données en transit mesurées par HST réalisées lors de la première école ARIEL

- ARES I: WASP-76 b, A Tale of Two HST Spectra, Edwards et al. 2020
- ARES. II. Characterizing the Hot Jupiters WASP-127 b, WASP-79 b, and WASP-62b with the Hubble Space Telescope, Skaf et al. 2020
- ARES. III. Unveiling the Two Faces of KELT-7 b with HST WFC3, Pluriel et al. 2020
- ARES IV: Probing the Atmospheres of the Two Warm Small Planets HD106315c and HD3167c with the HST/WFC3 Camera, Guilluy et al. 2021
- ARES.* V. No Evidence For Molecular Absorption in the HST WFC3 Spectrum of GJ1132 b, Mugnai et al. 2021

Lors de l'école ARIEL, nous étions une vingtaine de doctorants et post-doctorants répartis en cinq groupes, traitant chacun un type d'exoplanètes. Ma contribution à ces travaux concerne uniquement le deuxième papier (Skaf et al. 2020) où nous avons étudié les Jupiter chauds WASP-127 b, WASP-79 b et WASP-62b.



ARES I: WASP-76 b, A Tale of Two HST Spectra*

Billy Edwards¹, Quentin Changeat¹, Robin Baeyens², Angelos Tsiaras¹, Ahmed Al-Refaei¹, Jake Taylor³, Kai Hou Yip¹, Michelle Fabienne Bieger⁴, Doriann Blain⁵, Amélie Gressier^{5,6,7}, Gloria Guilluy^{8,9}, Adam Yassin Jaziri¹⁰, Flavien Kiefer⁷, Darius Modirrousta-Galian^{11,12}, Mario Morvan¹, Lorenzo V. Mugnai¹³, William Pluriel¹⁰, Mathilde Poveda^{14,15}, Nour Skaf^{1,5}, Niall Whiteford^{16,17}, Sam Wright¹, Tiziano Zingales¹⁰, Benjamin Charnay⁵, Pierre Drossart⁵, Jérémy Lecote¹⁰, Olivia Venot¹⁴, Ingo Waldmann¹, and Jean-Philippe Beaulieu^{7,18}

¹ Department of Physics and Astronomy, University College London, London, UK; billy.edwards.16@ucl.ac.uk

² Instituut voor Sterrenkunde, KU Leuven, Celestijnenlaan 200D bus 2401, B-3001 Leuven, Belgium

³ Department of Physics (Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics), University of Oxford, Parks Rd, Oxford, UK

⁴ College of Engineering, Mathematics and Physical Sciences, University of Exeter, North Park Road, Exeter, UK

⁵ LESIA Observatoire de Paris, Section de Meudon 5, place Jules Janssen F-92195 Meudon, France

⁶ LATMOS, CNRS, Sorbonne Université UVSQ, 11 boulevard d'Alembert, F-78280 Guyancourt, France

⁷ Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6 et CNRS, UMR 7095, Institut d'Astrophysique de Paris, Paris, France

⁸ Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Torino, via Pietro Giuria 1, I-10125 Torino, Italy

⁹ INAF Osservatorio Astrofisico di Torino, Via Osservatorio 20, I-10025 Pino Torinese, Italy

¹⁰ Laboratoire d'astrophysique de Bordeaux, Univ. Bordeaux, CNRS, B18N, allée Geoffroy Saint-Hilaire, F-33615 Pessac, France

¹¹ INAF Osservatorio Astronomico di Palermo, Piazza del Parlamento 1, I-90134 Palermo, Italy

¹² University of Palermo, Department of Physics and Chemistry, Via Archirafi 36, Palermo, Italy

¹³ La Sapienza Università di Roma, Department of Physics, Piazzale Aldo Moro 2, I-00185 Roma, Italy

¹⁴ Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Université Paris-Est-Créteil, Université de Paris, Institut Pierre Simon Laplace, Créteil, France

¹⁵ Maison de la Simulation, CEA, CNRS, Univ. Paris-Sud, UVSQ, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

¹⁶ Institute for Astronomy, University of Edinburgh, Blackford Hill, Edinburgh EH9 3HJ, UK

¹⁷ Centre for Exoplanet Science, University of Edinburgh, Edinburgh EH9 3FD, UK

¹⁸ School of Physical Sciences, University of Tasmania, Private Bag 37 Hobart, Tasmania 7001, Australia

Received 2020 February 28; revised 2020 May 4; accepted 2020 May 8; published 2020 June 9

Abstract

We analyze the transmission and emission spectra of the ultra-hot Jupiter WASP-76 b, observed with the G141 grism of the Hubble Space Telescope's (HST) Wide Field Camera 3 (WFC3). We reduce and fit the raw data for each observation using the open-source software Iraclis before performing a fully Bayesian retrieval using the publicly available analysis suite TauREx 3. Previous studies of the WFC3 transmission spectra of WASP-76 b found hints of titanium oxide (TiO) and vanadium oxide (VO) or non-gray clouds. Accounting for a fainter stellar companion to WASP-76, we reanalyze this data and show that removing the effects of this background star changes the slope of the spectrum, resulting in these visible absorbers no longer being detected, eliminating the need for a non-gray cloud model to adequately fit the data but maintaining the strong water feature previously seen. However, our analysis of the emission spectrum suggests the presence of TiO and an atmospheric thermal inversion, along with a significant amount of water. Given the brightness of the host star and the size of the atmospheric features, WASP-76 b is an excellent target for further characterization with HST, or with future facilities, to better understand the nature of its atmosphere, to confirm the presence of TiO and to search for other optical absorbers.

Unified Astronomy Thesaurus concepts: [Exoplanet atmospheres \(487\)](#); [Exoplanet atmospheric composition \(2021\)](#); [Hubble Space Telescope \(761\)](#)

1. Introduction

Ultra-hot Jupiters are an intriguing population of exoplanets. With dayside temperatures greater than ~ 2000 K, these planets were truly unexpected and continue to unveil surprising traits. Despite being a rare outcome of planetary formation, many have been found using ground-based surveys such as the Wide Angle Search for Planets (WASP, Pollacco et al. 2006), the Hungarian Automated Telescope network (HAT, Bakos et al. 2013) and Kilodegree Extremely Little Telescope (KELT, Pepper et al. 2007). Given their size and temperature, as well as the brightness of their host stars, these planets are excellent targets for atmospheric characterization. Moreover, they offer the opportunity to explore atmospheric chemistry and dynamics in extreme conditions. Understanding their composition, and

thus their metallicity and carbon to oxygen ratio, is crucial for constraining formation and migration theories (Venturini et al. 2016; Madhusudhan et al. 2017).

The Wide Field Camera 3 (WFC3) onboard the Hubble Space Telescope (HST) has, along with Spitzer's InfraRed Array Camera (IRAC), been at the forefront of characterizing these planets. These very hot atmospheres were predicted to have inverted temperature-pressure profiles due to strong optical absorption by TiO and VO (Hubeny et al. 2003; Fortney et al. 2008). HST observations of two cooler hot Jupiters ($T < 2000$ K) detected non-inverted temperature profiles for WASP-43 b (Stevenson et al. 2014b) and HD 209458b (Line et al. 2016), which are consistent with the theoretical predictions of Fortney et al. (2008). However, observations of the emission spectra of ultra-hot Jupiters have, thus far, been inconclusive on their thermal structure and composition. While some have shown features due to water or optical absorbers, others are consistent with a simple blackbody fit

* ARES: Ariel Retrieval of Exoplanets School.

(e.g., Madhusudhan et al. 2011; Haynes et al. 2015; Evans et al. 2016, 2017, 2018; Beatty et al. 2017; Arcangeli et al. 2018; Kreidberg et al. 2018; Bourrier et al. 2020; Mikal-Evans et al. 2019). This variety may well be because the emission spectrum in this bandpass is dependent on both the water content and the thermal structure of the planet, and the G141 grism (1.1–1.7 μm) probes a region of the atmosphere where the temperature only varies slowly with pressure (Mansfield et al. 2018; Parmentier et al. 2018).

Upon the discovery of a companion, WASP-76 became the brightest star known to host a planet with a radius greater than 1.5 R_J (West et al. 2016). While brighter targets have since been discovered, WASP-76 b is still one of the best currently known targets for atmospheric characterization and the transmission spectrum was observed by the HST in 2015 November. The observations were taken with the WFC3 using the G141 grism which covers 1.1–1.7 μm . This spectrum was analyzed by Tsiaras et al. (2018) as part of a population study of 30 gaseous exoplanets. Retrievals by Tsiaras et al. (2018) suggested a water-rich atmosphere ($\log(\text{H}_2\text{O}) = -2.7 \pm 1.07$) with a 4.4σ detection of TiO and VO. However, as noted in the study, the abundances of TiO retrieved were likely to be nonphysical and affected by correlations between the molecular abundances, planet radius, and cloud pressure.

Retrieval analysis of this spectrum was also performed by Fisher & Heng (2018), who extracted a water abundance which was incompatible with the previous study ($\log(\text{H}_2\text{O}) = -5.3 \pm 0.61$). Fisher & Heng (2018) did not fit for TiO or VO but instead used a non-gray cloud model to explain the opacity seen at shorter wavelengths. WASP-76 b was one of two planets from their study of 38 transmission spectra that was not well fitted using the standard gray cloud model.

High-resolution ground-based observations offer the opportunity to resolve the spectral lines of exoplanet atmospheres and the High Accuracy Radial velocity Planet Searcher (Pepe et al. 2000) was used to analyze WASP-76 b and find evidence for absorption due to sodium (Seidel et al. 2019; Žák et al. 2019). Recent work by von Essen et al. (2020) using transmission data from Hubble’s Space Telescope Imaging Spectrograph (STIS) confirmed the presence of sodium and provided marginal evidence of titanium hydride (TiH).

Two transits of WASP-76 b were observed using the Echelle Spectrograph for Rocky Exoplanets and Stable Spectroscopic Observations instrument on the Very Large Telescope (VLT) and used to reveal an asymmetric absorption signature which was attributed to neutral iron (Fe, Ehrenreich et al. 2020). The signature was blueshifted on the trailing limb, proving evidence for strong day-to-night winds and an asymmetric dayside. However, the lack of signal on the leading limb means little Fe is present there and thus must be condensing on the nightside.

Here we present an analysis of the transmission and emission spectra of WASP-76 b, taken with the WFC3 G141 grism aboard HST. Although not reported in the discovery paper (West et al. 2016), the presence of a stellar companion was noted in several studies (Wöllert & Brandner 2015; Ginski et al. 2016; Ngo et al. 2016; Bohn et al. 2020) and the common proper motion of the two objects was confirmed by Southworth et al. (2020). This was not accounted for in previous WFC3 transmission studies and, using Wayne simulations (Varley et al. 2017), we show that this companion affects the spectral data obtained. We use Wayne to remove the contamination of the companion and reanalyze the transmission spectrum finding

evidence for H_2O but, while we were able to place upper limits on the TiO, VO, and FeH abundances, we were unable to well constrain other molecules. In the emission spectrum, we find indications of the presence of H_2O and TiO, along with a thermal inversion. Additionally we place upper limits on the abundances of FeH and VO.

2. Data Analysis

2.1. Data Reduction

Our analysis started from the raw spatially scanned spectroscopic images which were obtained from the Mikulski Archive for Space Telescopes.¹⁹ The transmission spectrum was acquired as part of proposal 14260, taken in 2015 November, while the observation of the eclipse was taken during proposal 14767 in 2016 November. We used Iraclis,²⁰ a specialized, open-source software for the analysis of WFC3 scanning observations (Tsiaras et al. 2016b) and the reduction process included the following steps: zero-read subtraction, reference pixels correction, nonlinearity correction, dark current subtraction, gain conversion, sky background subtraction, calibration, flat-field correction, and corrections for bad pixels and cosmic rays. For a detailed description of these steps, we refer the reader to the original Iraclis paper (Tsiaras et al. 2016b).

The reduced spatially scanned spectroscopic images were then used to extract the white (from 1.1 to 1.7 μm) and spectral light curves. The spectral light-curve bands were selected such that the SNR is approximately uniform across the planetary spectrum. We then discarded the first orbit of each visit as they present stronger wavelength-dependent ramps, and the first exposure after each buffer dump as these contain significantly lower counts than subsequent exposures (e.g., Deming et al. 2013; Tsiaras et al. 2016b; Mansfield et al. 2018). Additionally, for the third orbit of the transit, two further scans were removed to increase the quality of the fit (e.g., Kreidberg et al. 2018). For the fitting of the white light curves, the only free parameters were the mid-transit time and planet-to-star ratio. Alexoudi et al. (2018) showed that the inclination can have a strong effect on the derived slope of optical transmission data. We therefore checked that our results were not affected in this way by running light-curve fittings with the inclination as a free parameter. The spectral transit depths from these fittings did not differ from the fixed inclination case. However, the best-fit inclinations differed between the transit and eclipse light curve and so the orbital parameters were set to values from Ehrenreich et al. (2020). The limb-darkening coefficients were selected from the best available stellar parameters using values from Claret et al. (2012, 2013) and using the stellar parameters from Ehrenreich et al. (2020). We did not fit for the limb-darkening coefficients, as they are degenerate with other parameters, particularly given the periodic gaps in the HST data. Tsiaras et al. (2018) showed that fitting the limb-darkening coefficients does not generally affect the recovered spectrum and Morello et al. (2017) showed that uncertainties in stellar models do not significantly affect the atmospheric spectra in the WFC3 spectral band. The fitted white light curves for both observations are shown in Figure 1 while the spectral light curves are plotted in Figures 2 and 3.

¹⁹ <https://archive.stsci.edu/hst/>

²⁰ <https://github.com/ucl-exoplanets/Iraclis>

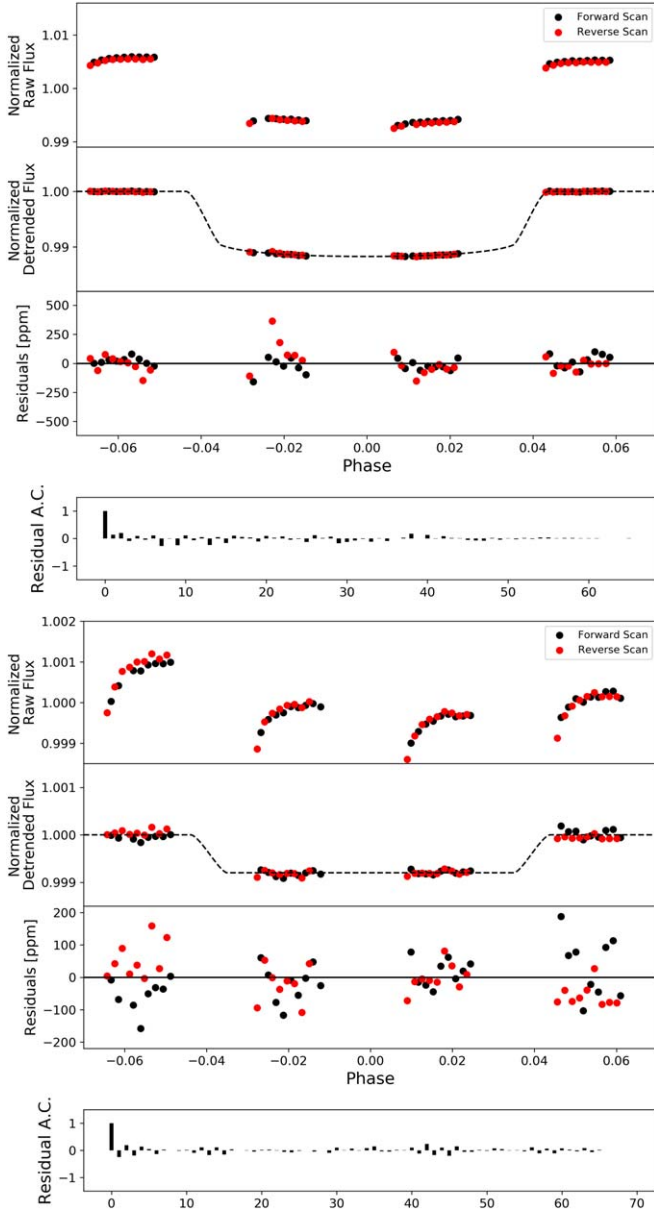


Figure 1. White light curves for the transmission (top) and emission (bottom) observations of WASP-76 b. First panel: raw light curve, after normalization. Second panel: light curve, divided by the best-fit model for the systematics. Third panel: residuals for best-fit model. Fourth panel: autocorrelation function of the residuals.

2.2. Removal of Companion Contamination

The stellar companion of WASP-76, reported by Bohn et al. (2020) and Southworth et al. (2020) has a K magnitude which is ~ 2.30 fainter and the separation between both stars is only $0''.436$. As such, it is expected to have contaminated the transmission and emission spectra obtained by Hubble. For exoplanet spectroscopy, this third light modifies the transit/eclipse depth. For the Hubble STIS observations analyzed by von Essen et al. (2020), the point spread functions of WASP-76 and its companion could be distinguished. However, due to the plate scale of HST WFC3, it is not resolvable in this case. Hence, to account for this, we used the freely available WFC3 simulator Wayne.²¹

Wayne is capable of producing grism spectroscopic frames, both in staring and in spatial scanning modes (Varley et al. 2017). Using the stellar parameters from Bohn et al. (2020), we utilized Wayne to model the contribution of the companion star to the spectral data obtained. We created simulated detector images of both the main and companion star, using these to extract the flux contribution in each spectral bin of each star. The correction to the spectra is then applied as a wavelength-dependent dilution factor which is derived as a ratio of extracted flux between the stars. Such an approach has previously been used on WFC3 data (e.g., for WASP-12 b Stevenson et al. 2014a; Kreidberg et al. 2015; Tsiaras et al. 2018). The recovered transmission and emission spectra, before and after the correction was applied, are shown in Figure 4 along with the correction factor used. Two trends are seen: first, the transit and eclipse depths are increased and, second, the slope of the spectrum is changed in each case due to the differing spectral types of the stars.

2.3. Atmospheric Modeling

The retrieval of the transmission and emission spectrum were performed using the publicly available retrieval suite TauREx 3 (Al-Refaie et al. 2019).²² For the star parameters and the planet mass, we used the values from Ehrenreich et al. (2020) listed in Table 1. In our runs, we assumed that WASP-76 b possesses a primary atmosphere with a ratio $\text{H}_2/\text{He} = 0.17$. To this we added trace gases and included the molecular opacities from the ExoMol (Tennyson et al. 2016), HITRAN (Gordon et al. 2016), and HITEMP (Gordon et al. 2017) databases for H_2O (Polyansky et al. 2018), CH_4 (Yurchenko & Tennyson 2014), CO (Li et al. 2015), CO_2 (Rothman et al. 2010), FeH (Dulick et al. 2003; Wende et al. 2010), TiO (McKemmish et al. 2019), VO (McKemmish et al. 2016), and H^- . On top of this, we also included Collision-Induced Absorption (CIA) from $\text{H}_2\text{--H}_2$ (Abel et al. 2011; Fletcher et al. 2018) and $\text{H}_2\text{--He}$ (Abel et al. 2012) as well as Rayleigh scattering for all molecules.

For the H^- opacity, we used the description in John (1988). The bound-free absorption coefficient ($k^{\text{bf}}(\lambda, T)$) corresponds to the photodetachment of an electron by hydrogen ion and the free-free absorption coefficient ($k^{\text{ff}}(\lambda, T)$) results from the interaction of free electrons in the field of neutral hydrogen atoms. These coefficients (in $\text{cm}^4 \text{ dyne}^{-1}$) are expressed per unit electron pressure and per hydrogen atom. One can calculate the electron partial pressure in dyne cm^{-2} ($P_{e-}(\text{dyne cm}^{-2})$) using:

$$P_{e-}(\text{dyne cm}^{-2}) = P(\text{bar}) \times V_{e-} \times 10^6, \quad (1)$$

where P (bar) is the atmospheric pressure in bar and V_{e-} is the volume mixing ratio of electrons. The weighted cross section σ_{H^-} for the H^- absorption is given by:

$$\sigma_{\text{H}^-}(\lambda, T) = (k^{\text{bf}}(\lambda, T) + k^{\text{ff}}(\lambda, T)) \times P_{e-}(\text{dyne cm}^{-2}) * V_{\text{H}}, \quad (2)$$

where V_{H} is the volume mixing ratio of neutral hydrogen atoms. Hence we are left with two free parameters: the electron and neutral hydrogen volume mixing ratios. In our retrieval analysis, we fixed the hydrogen volume mixing ratio and imposed a profile inspired from Parmentier et al. (2018). We used the two-layer model from Changeat et al. (2019) to describe the increasing abundance of neutral hydrogen atoms with altitude. We chose a

²¹ <https://github.com/ucl-exoplanets/wayne>

²² https://github.com/ucl-exoplanets/TauREx3_public

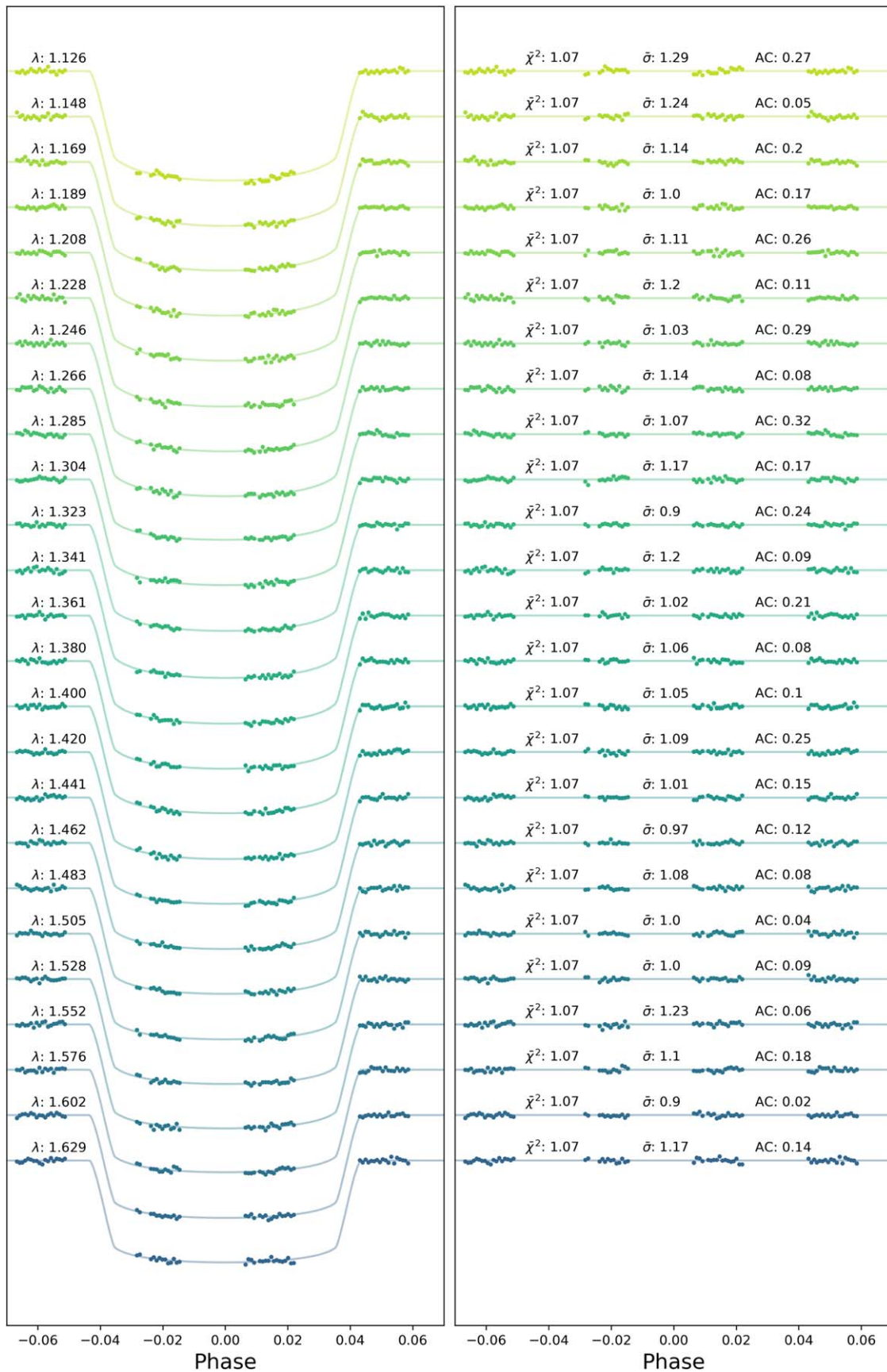


Figure 2. Spectral light curves fitted with Iraclis for the transmission spectra where, for clarity, an offset has been applied. Left: the detrended spectral light curves with best-fit model plotted. Right: residuals from the fitting with values for the chi-squared (χ^2), the standard deviation of the residuals with respect to the photon noise (σ), and the autocorrelation (AC).

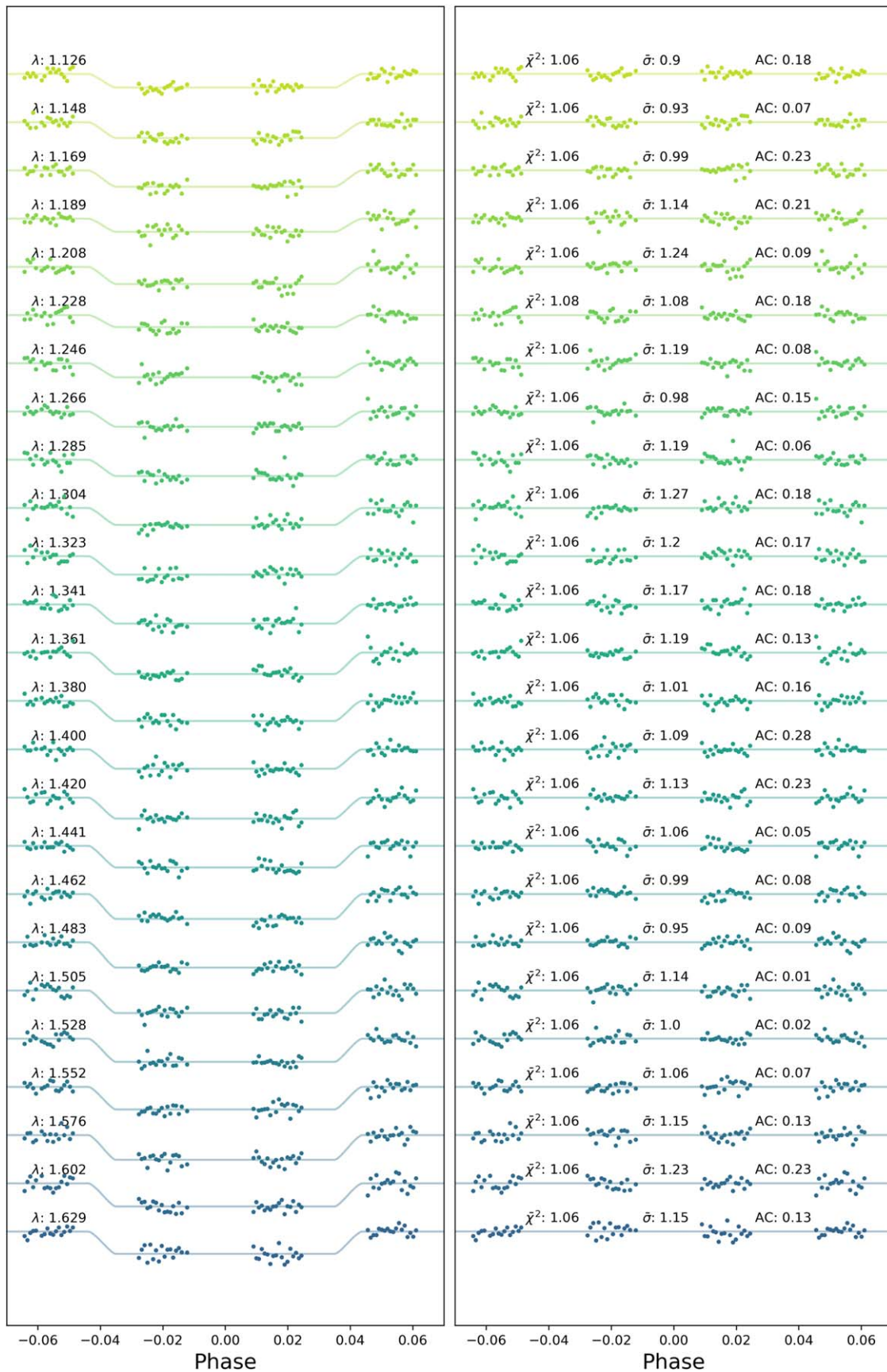


Figure 3. Spectral light curves fitted with Iraclis for the emission spectra where, for clarity, an offset has been applied. Left: the detrended spectral light curves with best-fit model plotted. Right: residuals from the fitting with values for the chi-squared (χ^2), the standard deviation of the residuals with respect to the photon noise (σ), and the autocorrelation (AC).

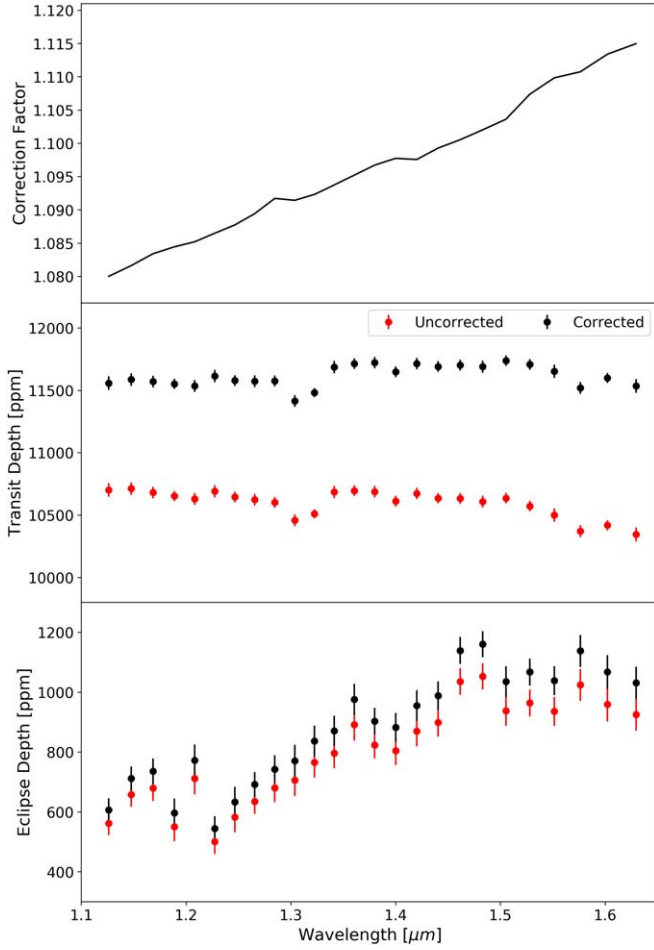


Figure 4. Top: wavelength-dependent correction factor derived from the Wayne simulations. Middle: the corrected (black) and uncorrected (red) transmission spectra. Bottom: the same but for the emission spectra.

surface abundance of 10^{-2} , a top abundance of 0.5 and a layer pressure change at 10^{-1} bar. Therefore, the only remaining parameter to constrain the H^- absorption is the electron volume mixing ratio V_{e^-} .

Since, in emission spectroscopy, the radius is degenerate with temperature (e.g., Griffith 2014), we fixed its value to the best-fit value from the transmission retrieval. In transmission, we assumed an isothermal atmosphere while, for the emission, we used a non-physically informed approach consisting of three temperature points. This led to five free variables: surface temperature (T_{surf}), temperature of point 1 (T_1), temperature of point 2 (T_{top}), pressure of point 1 (P_1), and pressure of point at the top (P_{top}). These points were allowed to vary freely in the pressure grid ranging from 10 to 10^{-10} bar. In our retrieval analysis, we used uniform priors for all parameters as described in Table 2. Finally, we explored the parameter space using the nested sampling algorithm Multinest (Feroz et al. 2009) with 750 live points and an evidence tolerance of 0.5.

3. Results

The recovered transmission and emission spectra are given in Table 3. The analysis of the transmission spectra by Tsiaras et al. (2018) detected water along with the suggestion of TiO and VO. Having accounted for the stellar companion, the slope at the blue end of the spectrum is reduced and thus our retrieval

Table 1
Stellar and Planetary Parameters for WASP-76 b Used during the Iraclis, Wayne, and TauREx Analyses

Input Stellar and Planetary Parameters*	
T_* (K)	6329 ± 65
R_* (R_\odot)	1.756 ± 0.071
M_* (M_\odot)	1.458 ± 0.021
$\log_{10}(g)$ (cm s^{-2})	4.196 ± 0.106
[Fe/H]	0.366 ± 0.053
a/R_*	$4.08^{+0.02}_{-0.06}$
e	0 (fixed)
i	$89.623^{+0.005}_{-0.034}$
ω	0 (fixed)
P (days)	$1.80988198^{+0.00000064}_{-0.00000056}$
T_0 (BJD _{TDB})	$2458080.626165^{+0.000418}_{-0.000367}$
M_p	$0.894^{+0.014}_{-0.013}$
R_p	$1.854^{+0.077}_{-0.076}$

*Taken from Ehrenreich et al. (2020)

Companion Star Parameters	
T_* (K)	4824^\dagger
R_* (R_\odot)	0.83^\dagger
M_* (M_\odot)	0.79^\dagger
$\log_{10}(g)$ (cm s^{-2})	4.5^\ddagger
[Fe/H]	0.0^\ddagger

[†] Taken or derived from Bohn et al. (2020)

[‡] Assumed value

Table 2
List of the Retrieved Parameters, their Uniform Prior Bounds, the Scaling Used and the Retrieved Value

Transmission			
Parameters	Prior Bounds	Scale	Retrieved
H_2O	-12; -2	log	$-2.85^{+0.42}_{-0.71}$
CH_4	-12; -2	log	unconstrained
CO	-12; -2	log	unconstrained
CO_2	-12; -2	log	unconstrained
TiO	-12; -2	log	< -6.1
VO	-12; -2	log	< -6.9
FeH	-12; -2	log	< -7.3
e^-	-12; -2	log	unconstrained
T_{term} (K)	1600; 4000	linear	2231^{+265}_{-283}
P_{clouds} (Pa)	6; -2	log	$0.91^{+0.70}_{-0.46}$
R_p (R_{jup})	1.3; 2.2	linear	$1.67^{+0.04}_{-0.03}$
Emission			
Parameters	Prior Bounds	Scale	Retrieved
H_2O	-12; -2	log	$-2.81^{+0.51}_{-0.65}$
CH_4	-12; -2	log	unconstrained
CO	-12; -2	log	unconstrained
CO_2	-12; -2	log	unconstrained
TiO	-12; -2	log	$-5.62^{+0.71}_{-1.57}$
VO	-12; -2	log	< -7.9
FeH	-12; -2	log	< -7.0
e^-	-12; -2	log	unconstrained
T_{surf} (K)	1600; 4000	linear	2805^{+689}_{-680}
T_1 (K)	1600; 4000	linear	2413^{+147}_{-159}
T_{top} (K)	1600; 4000	linear	3147^{+189}_{-168}
P_1 (Pa)	6; 2	log	$4.50^{+0.89}_{-1.13}$
P_{top} (Pa)	3; -2	log	$-0.20^{+1.36}_{-1.10}$

Table 3Corrected Transmission and Emission Spectra Derived Here Along with the Chi-squared (χ^2), the Standard Deviation of the Residuals with Respect to the Photon Noise ($\bar{\sigma}$), and the Autocorrelation (AC) for the Spectral Light-Curve Fits

Wavelength (μm)	Bandwidth (μm)	Correction Factor	Transit				Eclipse			
			Depth (%)	χ^2	$\bar{\sigma}$	AC	Depth (%)	χ^2	$\bar{\sigma}$	AC
1.12625	0.0219	1.080007	1.1557 \pm 0.0054	1.07	1.29	0.27	0.0607 \pm 0.0039	1.06	0.90	0.18
1.14775	0.0211	1.081612	1.1585 \pm 0.0052	1.07	1.24	0.05	0.0711 \pm 0.0040	1.06	0.93	0.07
1.16860	0.0206	1.083408	1.1570 \pm 0.0047	1.07	1.14	0.20	0.0736 \pm 0.0043	1.06	0.99	0.23
1.18880	0.0198	1.084441	1.1551 \pm 0.0041	1.07	1.00	0.17	0.0597 \pm 0.0048	1.06	1.14	0.21
1.20835	0.0193	1.085204	1.1534 \pm 0.0048	1.07	1.11	0.26	0.0772 \pm 0.0053	1.06	1.24	0.09
1.22750	0.0190	1.086487	1.1614 \pm 0.0050	1.07	1.20	0.11	0.0544 \pm 0.0041	1.08	1.08	0.18
1.24645	0.0189	1.087721	1.1578 \pm 0.0042	1.07	1.03	0.29	0.0633 \pm 0.0050	1.06	1.19	0.08
1.26550	0.0192	1.089421	1.1572 \pm 0.0047	1.07	1.14	0.08	0.0692 \pm 0.0042	1.06	0.98	0.15
1.28475	0.0193	1.091716	1.1574 \pm 0.0044	1.07	1.07	0.32	0.0742 \pm 0.0047	1.06	1.19	0.06
1.30380	0.0188	1.091428	1.1414 \pm 0.0048	1.07	1.17	0.17	0.0770 \pm 0.0053	1.06	1.27	0.18
1.32260	0.0188	1.092315	1.1480 \pm 0.0036	1.07	0.90	0.24	0.0836 \pm 0.0052	1.06	1.20	0.17
1.34145	0.0189	1.093736	1.1686 \pm 0.0050	1.07	1.20	0.09	0.0870 \pm 0.0050	1.06	1.17	0.18
1.36050	0.0192	1.095211	1.1713 \pm 0.0043	1.07	1.02	0.21	0.0976 \pm 0.0052	1.06	1.19	0.13
1.38005	0.0199	1.096720	1.1721 \pm 0.0046	1.07	1.06	0.08	0.0903 \pm 0.0044	1.06	1.01	0.16
1.40000	0.0200	1.097740	1.1649 \pm 0.0044	1.07	1.05	0.10	0.0882 \pm 0.0048	1.06	1.09	0.28
1.42015	0.0203	1.097564	1.1714 \pm 0.0046	1.07	1.09	0.25	0.0955 \pm 0.0051	1.06	1.13	0.23
1.44060	0.0206	1.099283	1.1691 \pm 0.0042	1.07	1.01	0.15	0.0988 \pm 0.0048	1.06	1.06	0.05
1.46150	0.0212	1.100529	1.1701 \pm 0.0043	1.07	0.97	0.12	0.1139 \pm 0.0045	1.06	0.99	0.08
1.48310	0.0220	1.102016	1.1689 \pm 0.0048	1.07	1.08	0.08	0.1160 \pm 0.0044	1.06	0.95	0.09
1.50530	0.0224	1.103614	1.1737 \pm 0.0042	1.07	1.00	0.04	0.1035 \pm 0.0051	1.06	1.14	0.01
1.52800	0.0230	1.107372	1.1707 \pm 0.0042	1.07	1.00	0.09	0.1067 \pm 0.0045	1.06	1.00	0.02
1.55155	0.0241	1.109843	1.1652 \pm 0.0054	1.07	1.23	0.06	0.1038 \pm 0.0048	1.06	1.06	0.07
1.57625	0.0253	1.110741	1.1518 \pm 0.0048	1.07	1.10	0.18	0.1138 \pm 0.0053	1.06	1.15	0.13
1.60210	0.0264	1.113385	1.1598 \pm 0.0040	1.07	0.90	0.02	0.1067 \pm 0.0056	1.06	1.23	0.23
1.62945	0.0283	1.114973	1.1535 \pm 0.0056	1.07	1.17	0.14	0.1031 \pm 0.0054	1.06	1.15	0.13

Note. Note that the correction factor has already been applied to the transit and eclipse depths.

does not find substantial evidence of significant abundances of TiO or VO. However, the recovered water abundance of $\log(\text{H}_2\text{O}) = -2.85^{+0.47}_{-0.71}$ is consistent with that from Tsiaras et al. (2018) ($\log(\text{H}_2\text{O}) = -2.70 \pm 1.07$). While we did attempt to retrieve the carbon-based molecules, CO, CO₂, and CH₄, we were unable to constrain their abundance as they lack strong features in the G141 wavelength range. Additionally, the abundance of e⁻ (H⁻ opacity) was not constrained but we could place a 1σ upper limit of $\log(\text{FeH}) < -7.3$. Our best-fit model favors the presence of clouds at $\log(P) = 0.91$ Pa but we note there is significant correlation with the abundance of water. The best-fit spectrum and the posteriors are given in Figure 5 while the priors and results from the retrieval are given in Table 2. To understand the statistical significance of our results, we also ran a “molecule free” retrieval where the only fitted parameters were the planet radius, planet temperature, and cloud-top pressure. Scattering due to Rayleigh and CIA were also included. The difference in Bayesian log evidence was computed to be 24.7 in favor of the fit including molecules, providing significant evidence of the detection of molecular features ($>7\sigma$, Kass & Raftery 1995). This is equivalent to the Atmospheric Detectability Index as defined in Tsiaras et al. (2018).

Our retrieval analysis of the emission spectrum of WASP-76 b finds significant evidence of TiO, with an abundance of $\log(\text{TiO}) = -5.62^{+0.71}_{-1.57}$, along with H₂O at a concentration of $\log(\text{H}_2\text{O}) = -2.81^{+0.51}_{-0.65}$. Additionally the emission spectrum places an upper bound on the presence of both iron hydride and vanadium oxide at $\log(\text{FeH}), \log(\text{VO}) \approx -7$. Again, the carbon-based molecules were not constrained since there is a lack of spectral information in the WFC3 G141 wavelength band. Due to

the presence of optical absorbers, our analysis suggests a temperature inversion in the dayside of WASP-76 b. The retrieval posteriors for the emission spectrum are shown in Figure 6 while Figure 7 displays the best-fit temperature profiles for both observations. Here the model was compared to a simple blackbody fit, which converged to $T_{\text{BB}} = 2778 \pm 8$ K. The difference in Bayesian log evidence was 12.4, signifying the fit with H₂O, TiO, and a thermal inversion is statistically preferable at $>5\sigma$.

4. Discussion

4.1. Comparison to Chemical Models

To provide context to our findings, we compare the results of our retrieval analysis to a self-consistent forward model computed with petitCODE, a 1D numerical iterator solving for radiative-convective and chemical equilibrium (Mollière et al. 2015, 2017). The code includes radiative scattering, opacities for H₂, H⁻, H₂O, CO, CO₂, CH₄, HCN, H₂S, NH₃, OH, C₂H₂, PH₃, SiO, FeH, Na, K, Fe, Fe⁺, Mg, Mg⁺, TiO, and VO, as well as collision-induced absorption by H₂-H₂ and H₂-He. Cloud condensation of refractory species is included in the equilibrium chemistry, but no cloud opacities are considered in this simulation. Our petitCODE model for WASP-76 b was computed using the stellar and planetary parameters determined by West et al. (2016). An intrinsic temperature of 600 K was adopted for this inflated planet, following the prescription by Thorngren et al. (2019). A global planetary averaged redistribution of the irradiation was assumed.

Two models were produced: one with, and one without, the presence of TiO and VO. For the former case, the resulting temperature–pressure profile and equilibrium abundances are

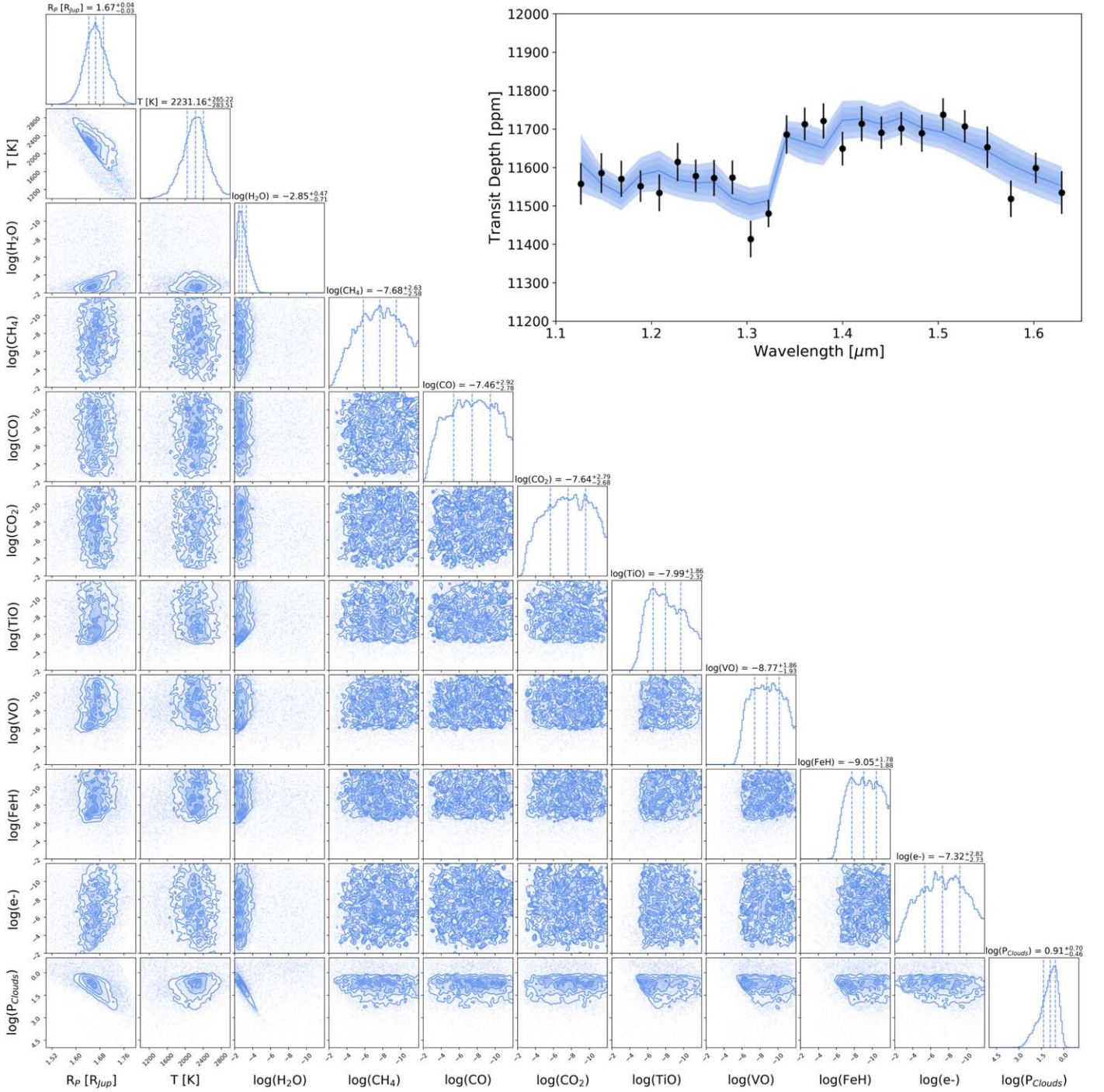


Figure 5. Posterior distributions for the transmission spectrum of WASP-76 b which suggest the presence of a large amount of H_2O as well as placing upper limits on the abundances of TiO, VO, and FeH. Inset: transmission spectrum (black) with best-fit model and $1-3\sigma$ uncertainties (blue).

shown in Figure 7. The temperature profile shows an inversion in the range probed by transmission/emission spectroscopy (typically ~ 1 mbar to ~ 100 mbar) and this was only present for the model with TiO/VO opacities. A similar result is shown in Lothringer et al. (2018), who found the same dichotomy between atmospheres with and without TiO/VO for planets with equilibrium temperatures of $T_{\text{eq}} = 2250$ K.

Our retrieval emission abundance for TiO ($\log(\text{TiO}) = -5.62^{+0.71}_{-1.57}$) is consistent to 1σ with the $\log(\text{TiO}) \approx -7$ predicted by petitCODE and the upper boundary of $\log(\text{FeH}) < 7$ that was retrieved from the emission spectrum also

agrees well with the self-consistent petitCODE model. In transmission, the upper limit placed on these molecules is greater than the predicted abundances and thus the non-detection is likely due to the quality of the data. Furthermore, the extent of H_2O in the terminator and on the dayside is also similar to the abundance predicted with the chemical equilibrium model. Finally, the VO chemical profile is seen to be below the sensitivity of the emission spectrum. This is due to TiO, FeH, and VO possessing similar features in the G141 wave band. This degeneracy may also affect the TiO abundance retrieved.

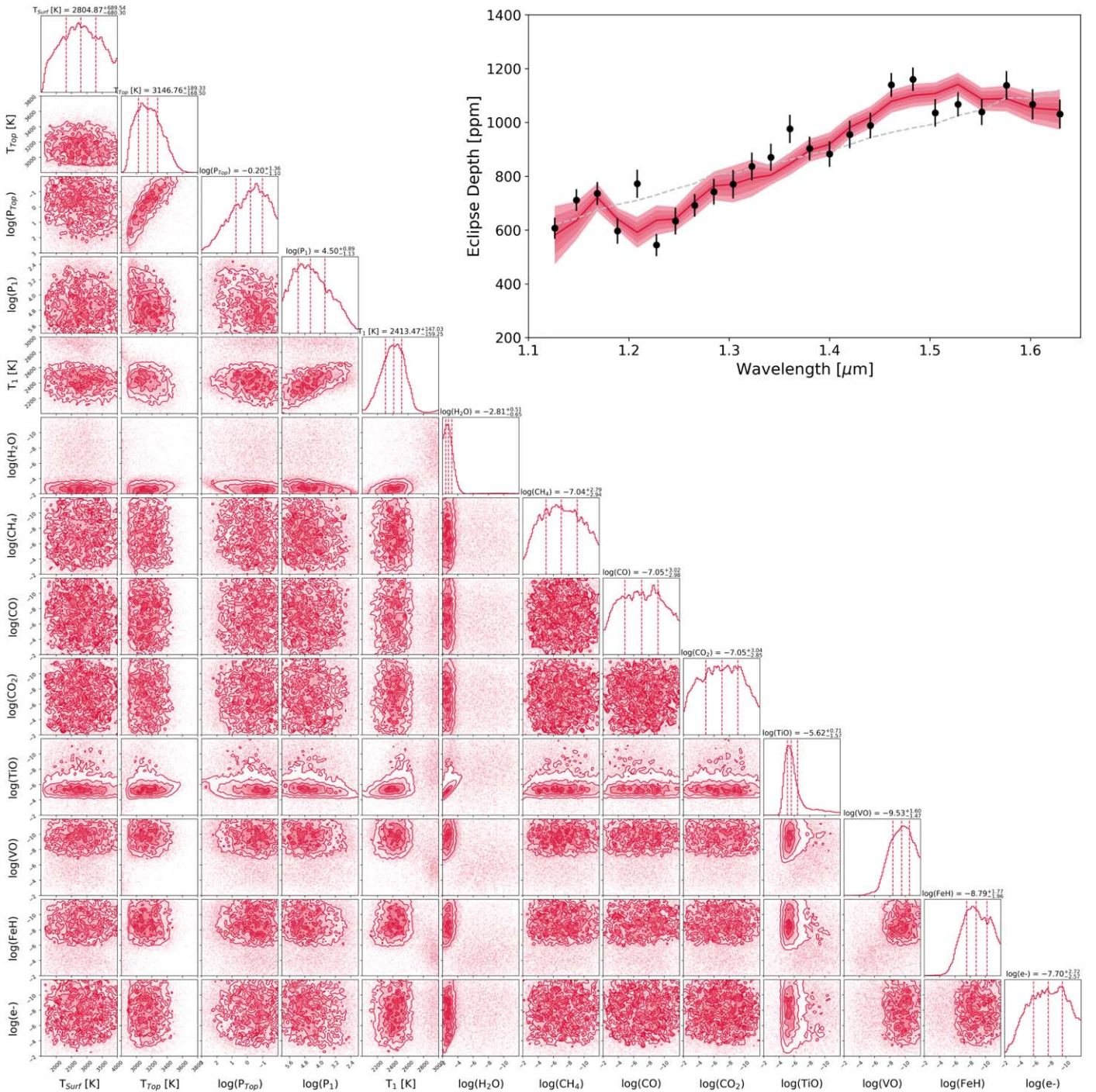


Figure 6. Posterior distributions for the emission spectrum of WASP-76 b, which suggest the presence of a large amount of H₂O as well as TiO. Inset: emission spectrum (black) with best-fit model and 1-3 σ uncertainties (red). Also shown is a blackbody fit (gray), which has a temperature of $T_{\text{BB}} = 2778 \pm 8$ K.

The equilibrium chemical abundances of most molecules, except CO, drop significantly for pressures lower than a few mbar due to thermal dissociation in the upper atmosphere (Arcangeli et al. 2018; Lothringer et al. 2018; Parmentier et al. 2018). Models by Parmentier et al. (2018) suggest that, for WASP-76 b, nearly half the water should be dissociated at the 1.4 μm photosphere. Thus the H₂O bands are significantly muted due to thermal dissociation in the upper layers of the atmosphere, owing to the intense irradiation by the nearby host star, as seen in Arcangeli et al. (2018), Lothringer et al. (2018), and Kreidberg et al. (2018). Between 1 and 1.4 μm , both water

and TiO/VO opacities are low, leading to a region where H⁻, TiO, and H₂O opacities have similar strength. Particularly, H⁻ opacity fills the gap between the two water bands at 1.1 and 1.4 μm , effectively lowering the contrast between the top and the bottom of the bands.

From Figure 7, we also note that the quick depletion of molecules in the atmosphere may introduce inaccuracies in the retrieval, as it assumes a single chemical abundance for the whole atmospheric pressure range. However, the chemical abundances of most molecules remain roughly constant for the pressure range that can be probed with our observations. Here,

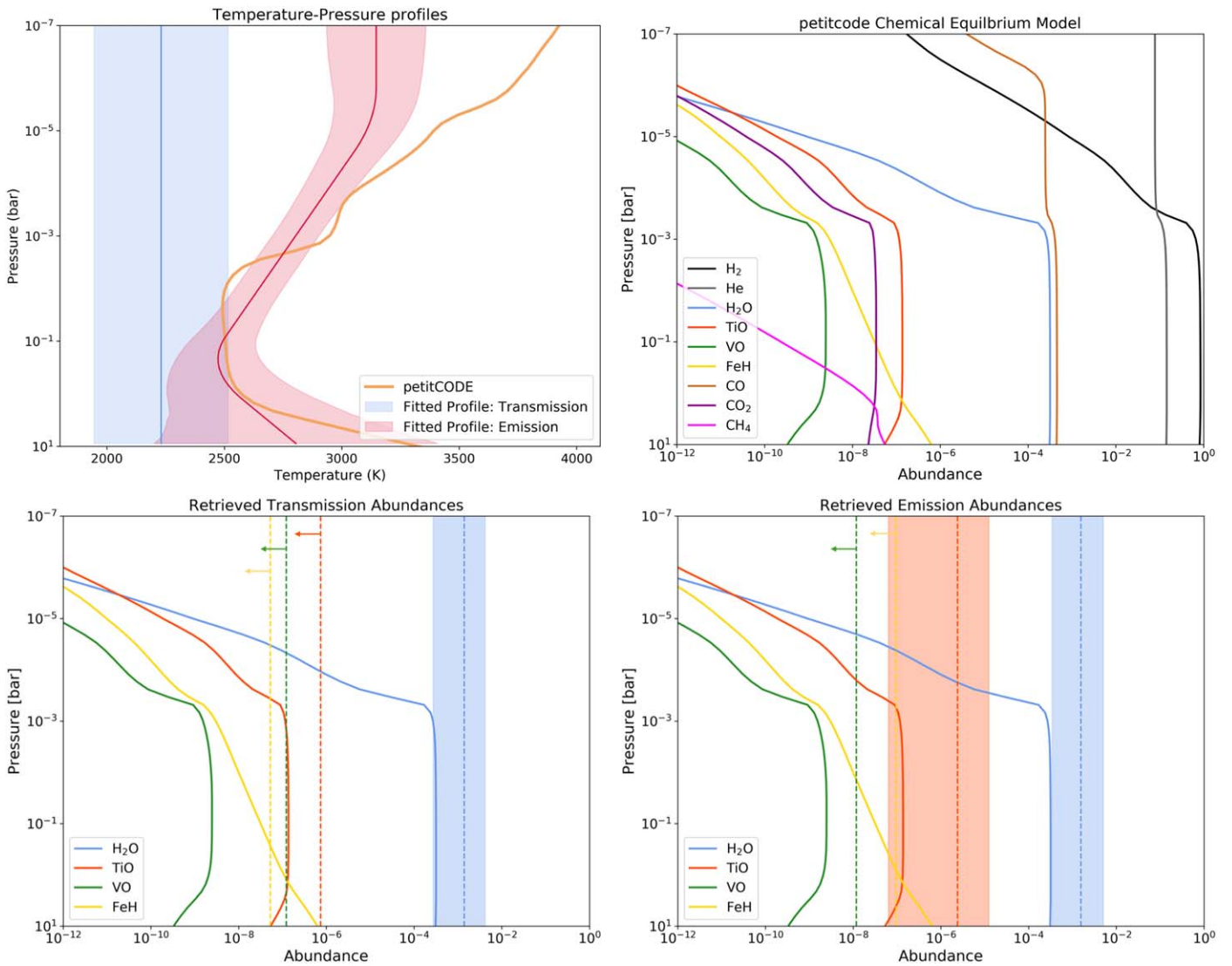


Figure 7. Results of our self-consistent petitCODE model for WASP-76 b and our retrievals on WFC3 data. Top left: comparison of the temperature–pressure profiles. The petitCODE model (orange) features a thermal inversion at 1 mbar, due to absorption by TiO and VO, and closely matches the retrieved profile. Top right: molecular abundances for the petitCODE simulation. The equilibrium fractions of most molecules (*bottom*) remain approximately constant for pressures higher than a few mbar. They drop quickly at lower atmospheric pressures due to thermal dissociation. Bottom left: comparison of constrained molecular abundances in transmission (dotted lines) to those from the petitCODE simulation (solid lines). The water abundance is seen to be around 1σ higher than predicted. Bottom right: comparison of constrained molecular abundances in emission to those from the petitCODE simulation. Again the water abundance is seen to be around 1σ higher than predicted while the TiO concentration is within 1σ of the model.

our isochemical retrievals suggest a thermal inversion which would be attributed to the absorption of TiO and VO at high altitudes. We could therefore expect the abundance of TiO and VO to differ significantly with pressure. However, the data quality is unlikely to support a retrieval with such complexity due to the narrow wavelength coverage but such complexities will need to be accounted for in the analysis of data from the next generation of facilities (Changeat et al. 2019).

4.2. Previous Claims of Optical Absorbers

Optical absorbers have been proposed as one of the leading theories as to why ultra-hot Jupiters exhibit thermal inversions (e.g., Fortney et al. 2008). Hence, many atmospheric studies of these planets have been undertaken through both transmission and emission spectroscopy, with some planets studied through both methods.

WASP-19 b has been studied via transmission spectroscopy at near-infrared wavelengths with claims confirming and refuting the presence of TiO. The retrievals of the STIS G430L, G750L, WFC3 G141, and Spitzer IRAC observations suggest the presence of water at $\log(\text{H}_2\text{O}) \approx -4$ but show no evidence of optical absorbers (Sing et al. 2016; Barstow et al. 2017; Pinhas et al. 2019). However, ground-based transits acquired with the European Southern Observatory’s VLT, using the low-resolution FORS2 spectrograph ($R \sim 3000$) which covers the entire visible-wavelength domain (0.43–1.04 μm), suggested the presence of TiO, to a confidence level of 7.7σ (Sedaghati et al. 2017). However, Espinoza et al. (2019) found a featureless spectrum and argue the results of Sedaghati et al. (2017) are likely to be contaminated by stellar activity.

Evidence for a thermal inversion and optical absorbers has been seen of HAT-P-7 b, which was first studied in emission during the commissioning program of Kepler when the satellite

detected the eclipse as part of an optical phase curve (Borucki et al. 2009). This optical eclipse measurement was combined with Spitzer photometry over $3.5\text{--}8\ \mu\text{m}$ to infer the presence of a thermal inversion (Christiansen et al. 2010), which was suggested due to the high flux ratio in the $4.5\ \mu\text{m}$ channel of Spitzer compared to the $3.6\ \mu\text{m}$ channel. Their chemical equilibrium models associated these emission features with CO, H₂O, and CH₄. A thermal inversion was also reported to provide the best fit to these data by the atmospheric models of Spiegel & Burrows (2010) and Madhusudhan & Seager (2010). All three studies noted that models without a thermal inversion could also explain the data, though only with a very high abundance of CH₄. More recently, Mansfield et al. (2018) obtained two eclipses using the HST WFC3 G141 grism. When combined with previous observations, it was found to be best fit with a thermal inversion due to optical absorbers, but at a low statistical significance when compared to a simpler blackbody fit.

Finally, some planets have been observed with both transit and eclipse spectroscopy. For instance, studies of WASP-33 b have suggested the presence of aluminum oxide (AlO) in its transmission spectrum (von Essen et al. 2019) while the WFC3 emission is best fit by TiO and a thermal inversion (Haynes et al. 2015). Other studies using WFC3 G141 that have concluded optical absorbers may be present include WASP-121 b by Evans et al. (2017). WASP-121 b has an equilibrium temperature of 2500 K and H₂O was detected at a 5σ confidence with indications of absorption at high altitudes implying the presence of VO or TiO. The best-fit VO abundance was $\log(\text{VO}) = -3.5^{+0.4}_{-0.6}$. Subsequently, observations of WASP-121 b with the G102 grism were taken and combined with the original data. In this further study, H⁻ was included as an opacity source and the results were not consistent with the previously recovered VO abundance (Mikal-Evans et al. 2019). Bourrier et al. (2020) also performed a retrieval on the combined data, with the addition of data from TESS, and concluded VO abundance of $\log(\text{VO}) = -6.03^{+0.50}_{-0.69}$, far lower than the initial retrieval on WFC3 G141 data. Additionally, the optical phase curve presented in Daylan et al. (2019) suggested inefficient heat transport. This agrees with the work of Fortney et al. (2008), which postulated that the presence of optical absorbers would lead to, and require, large day-night temperature contrasts. However, Merritt et al. (2020) used high-resolution ground-based observations to place limits on the maximum abundances of TiO and VO in the terminator of WASP-121 b to $\log(\text{TiO}) < -9.26$ and $\log(\text{VO}) < -7.88$. Nevertheless the authors of this study note that these upper bounds are degenerate with the cloud deck and scattering properties while also being limited by the accuracy of the VO line lists. Thus, the presence of these optical absorbers cannot be definitively ruled out as yet.

Therefore, our analysis here makes WASP-76 b only the second ultra-hot Jupiter to be studied through both transmission and emission spectroscopy using WFC3 in scanning mode. In the analysis of WASP-121 b’s transmission and emission spectra by Evans et al. (2018), Mikal-Evans et al. (2019), chemical equilibrium models were used to fit the data. These suggested super-solar metallicities of 10–30 and 5–50 \times solar to 1σ in transmission and emission respectively. These metallicity ranges provide H₂O abundances which are similar to those recovered here ($10^{-3}\text{--}10^{-4}$). The models from Parmentier et al. (2018) suggest that, for WASP-121 b, $\sim 70\%$ of the H₂O in the $1.4\ \mu\text{m}$ photosphere should be dissociated, compared to $\sim 50\%$

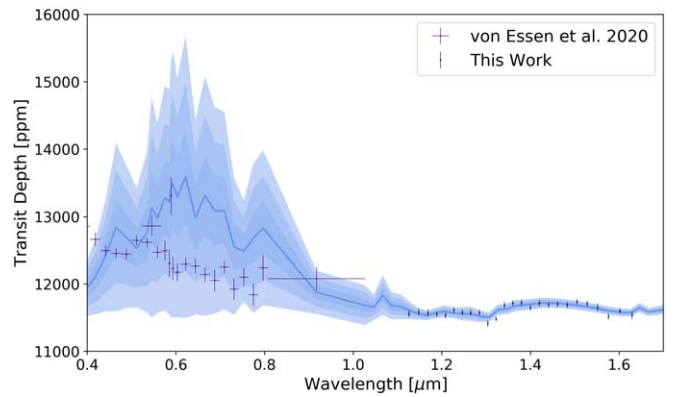


Figure 8. Comparison of the best-fit model to the WFC3 data and the STIS data from von Essen et al. (2020). Until a transmission spectrum is obtained with HST WFC3 G102 ($0.8\text{--}1.1\ \mu\text{m}$), which would provide continuous wavelength coverage between STIS and WFC3 G141, the compatibility of the data sets cannot be ascertained.

in WASP-76 b. Additionally, the metallicity (Fe/H) of WASP-76 is greater than that of WASP-121 and both are above solar, at 0.366 and 0.12 respectively (Ehrenreich et al. 2020; Mikal-Evans et al. 2019). We could therefore expect WASP-76 b to have slightly more H₂O than WASP-121 b but, while the best-fit solution agrees with this prediction, the 1σ errors on the abundance are too large to be conclusive.

4.3. Further Characterization of WASP-76 b

The atmosphere of WASP-76 b has been characterized in a number of other works. Notably, von Essen et al. (2020) used HST STIS to study the transmission spectrum of WASP-76 b. Hence, we extrapolated our best-fit model to the WFC3 data into the visible and over-plotted the data from von Essen et al. (2020). Figure 8 shows that, in the spectral region covered by STIS, our uncertainties are very large. This is due to the wide range of abundances that TiO, VO, and FeH could take, based on our analysis of WFC3 alone, and thus it is tempting to combine the data sets to reduce said uncertainty. However, without overlapping wavelength coverage, this is a dangerous pursuit at the best of times as the spectra could be offset due to the imperfect correction of instrument systematics, differing orbital parameters used in the fitting of the light curves, or temporal variations of the star–planet system. In this study, we have the additional complexity of the third-source contamination and differing methods in the removal of this stellar companion. For WASP-12 b, which also suffered this issue, Kreidberg et al. (2015) found the WFC3 data to be incompatible with that from STIS. Therefore we must, for now, resist the temptation to amalgamate data sets from multiple instruments. However, the addition of a transit observation with the G102 grism would provide continuous wavelength coverage from 0.3 to $1.7\ \mu\text{m}$, confirming the compatibility of the data and allowing the planet’s terminator to be studied in far greater detail.

The acquisition of a secondary eclipse observation of WASP-76 b with the G102 grism of WFC3, which would extend the wavelength coverage into the red optical where emission bands due to species such as TiO, VO, and FeH are more easily detectable, would further our knowledge of this planet and be valuable in providing additional evidence for, or refuting the presence of, TiO and in searching for other optical absorbers.

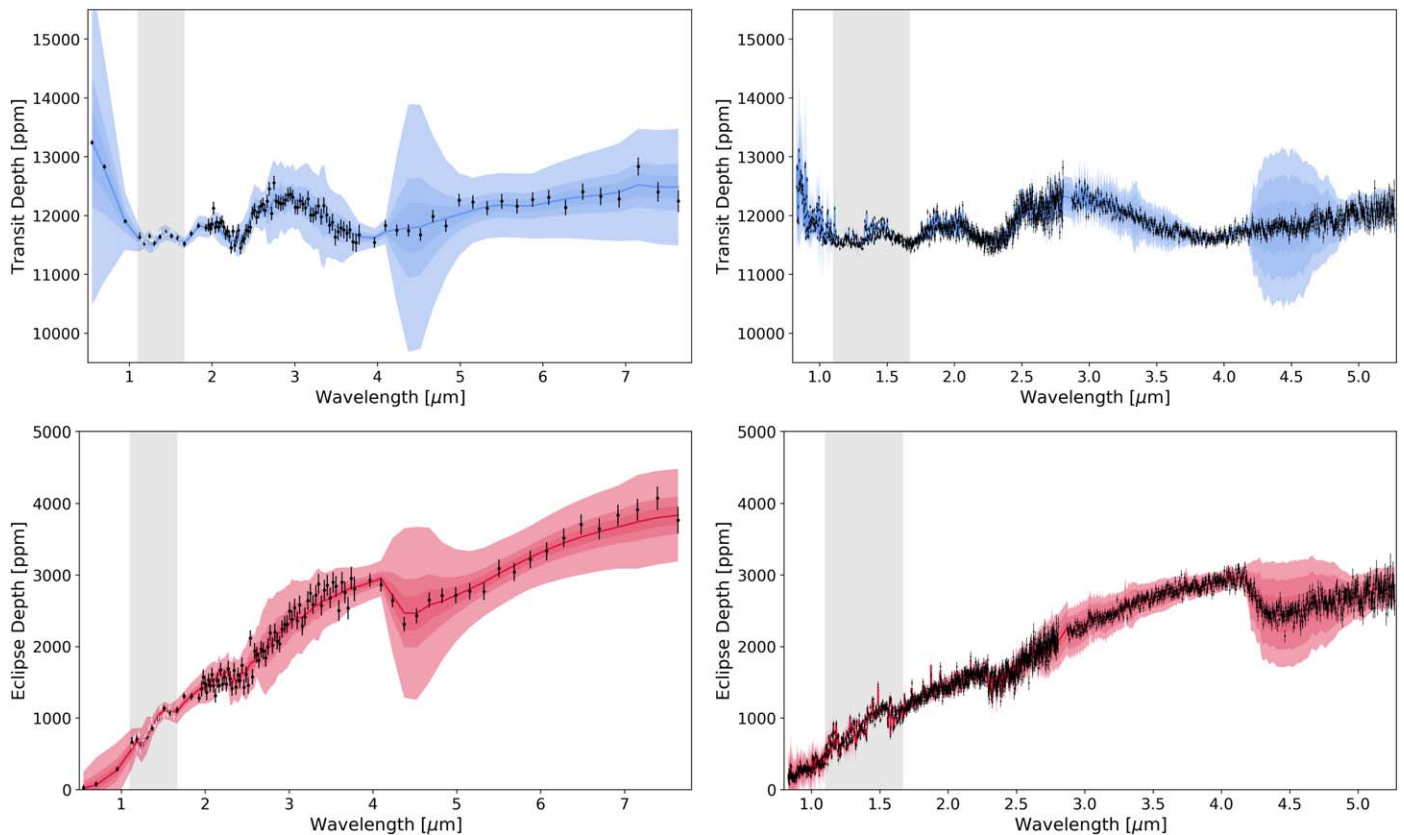


Figure 9. Simulated Ariel and JWST observations of the best-fit spectra from Hubble WFC3 observations. The Ariel spectra (left) are for a single observation at the native resolution of the instrumentation (i.e., Tier 3) while the JWST spectra (right) are for two observations, one using NIRISS G700XD and the second with NIRSpec G395M. The gray box indicates the wavelength range covered by the G141 grism and the data points from this study are shown in white. Note that, for all simulated observations, we have added Gaussian scatter.

Future space telescopes James Webb Space Telescope (JWST) (Greene et al. 2016), Twinkle (Edwards et al. 2019) and Ariel (Tinetti et al. 2018) will provide a far wider wavelength range. These missions will definitely move the exoplanet field from an era of detection into one of characterization, allowing for the identification of the molecular species present and their chemical profile, insights into the atmospheric temperature profile and the detection and characterization of clouds. Ariel, the ESA M4 mission due for launch in 2028, will conduct a survey of ~ 1000 planets to answer the question: how chemically diverse are the atmospheres of exoplanets? WASP-76 b is an excellent target for study with Ariel (Edwards et al. 2019), through both transmission and emission spectroscopy, and simulated error bars from L. Mugnai et al. (2020, in preparation) have been added to the best-fit spectra to showcase this in Figure 9. Additionally, ExoWebb (B. Edwards et al. 2020, in preparation) has been used to simulate the capability of JWST for studying this planet. For both facilities, the predicted error bars are far smaller than the 1σ uncertainty in the best-fit spectrum to the Hubble WFC3 data and thus they will allow for far tighter constraints on molecular constituents to be imposed.

5. Conclusions

Both the transmission and emission spectra of WASP-76 b, obtained by Hubble WFC3, have been analyzed. We have used open-source codes to reduce the data, remove contamination from a close stellar companion, and fit the final spectra. The transmission spectrum exhibits a large water feature while the dayside of the planet shows strong evidence for titanium oxide,

as well as water, and is best fit by an atmospheric thermal inversion. The abundances retrieved closely match those from chemical equilibrium models. However, further observations with Hubble, or future space-based facilities, will result in a better understanding of the chemical constituents of the atmosphere and help refine the models presented here.

This work was realized as part of ARES, the Ariel Retrieval Exoplanet School, in Biarritz in 2019 September. The school was organized by Jean-Philippe Beaulieu, Angelos Tsiraras and Ingo Waldmann with the financial support of CNES. This work is based on observations made with the NASA/ESA Hubble Space Telescope. These publicly available observations were taken as part of proposals 14260 and 14767, led by Drake Deming and David Sing respectively. These were obtained from the Hubble Archive which is part of the Mikulski Archive for Space Telescopes. We are thankful to those who operate this archive, the public nature of which increases scientific productivity and accessibility (Peek et al. 2019).

B.E., Q.C., M.M., A.T., and I.W. are funded through the ERC Consolidator grant ExoAI (GA 758892) and the STFC grants ST/P000282/1, ST/P002153/1, ST/S002634/1 and ST/T001836/1. R.B. is a Ph.D. fellow of the Research Foundation-Flanders (FWO). N.S. acknowledges the support of the IRIS-OCAV, PSL. M.P. acknowledges support by the European Research Council under Grant Agreement ATMO 757858 and by the CNES. W.P. and T.Z. have received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union’s Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement No. 679030/













WHIPLASH). O.V. thanks the CNRS/INSU Programme National de Planétologie (PNP) and CNES for funding support. J.P.B. acknowledges the support of the University of Tasmania through the UTAS Foundation and the endowed Warren Chair in Astronomy, Rodolphe Cledassou, Pascale Danto and Michel Viso (CNES).

We are grateful to John Southworth for informing us on the presence, and the characteristics, of the stellar companion. We also thank Paul Mollière, for helpful comments and for providing the latest updates to petitCODE, and Karan Molaverdikhani for providing atomic and ion opacities for our petitCODE simulations.

Finally, we thank our anonymous referee for prompt, insightful comments which led to the improvement of the manuscript.

Software: Iraclis (Tsiaras et al. 2016b), TauREX 3 (Al-Refaie et al. 2019), Wayne (Varley et al. 2017), petitCODE (Mollière et al. 2015), pylightcurve (Tsiaras et al. 2016a), ExoTETHyS (Morello et al. 2020), ArielRad (L. Mugnai et al. 2020, in preparation), ExoWebb (B. Edwards et al. 2020, in preparation), Astropy (Astropy Collaboration et al. 2018), h5py (Collette 2013), emcee (Foreman-Mackey et al. 2013), Matplotlib (Hunter 2007), Multinest (Feroz et al. 2009), Pandas (McKinney 2011), Numpy (Oliphant 2006), SciPy (Virtanen et al. 2020).

ORCID iDs

Billy Edwards  <https://orcid.org/0000-0002-5494-3237>
 Quentin Changeat  <https://orcid.org/0000-0001-6516-4493>
 Angelos Tsiaras  <https://orcid.org/0000-0003-3840-1793>
 Ahmed Al-Refaie  <https://orcid.org/0000-0003-2241-5330>
 Mario Morvan  <https://orcid.org/0000-0001-8587-2112>
 Nour Skaf  <https://orcid.org/0000-0002-9372-5056>
 Tiziano Zingales  <https://orcid.org/0000-0001-6880-5356>
 Benjamin Charnay  <https://orcid.org/0000-0003-0977-6545>
 Jérémy Leconte  <https://orcid.org/0000-0002-3555-480X>
 Olivia Venot  <https://orcid.org/0000-0003-2854-765X>
 Ingo Waldmann  <https://orcid.org/0000-0002-4205-5267>
 Jean-Philippe Beaulieu  <https://orcid.org/0000-0003-0014-3354>












References

- Abel, M., Frommhold, L., Li, X., & Hunt, K. L. 2011, *JPCA*, 115, 6805
 Abel, M., Frommhold, L., Li, X., & Hunt, K. L. 2012, *JChPh*, 136, 044319
 Alexoudi, X., Mallonn, M., von Essen, C., et al. 2018, *A&A*, 620, A142
 Al-Refaie, A. F., Changeat, Q., Waldmann, I. P., & Tinetti, G. 2019, arXiv:1912.07759
 Arcangeli, J., Désert, J.-M., Line, M. R., et al. 2018, *ApJL*, 855, L30
 Astropy Collaboration, Price-Whelan, A. M., Sipőcz, B. M., et al. 2018, *AJ*, 156, 123
 Bakos, G. Á., Csabry, Z., Penev, K., et al. 2013, *PASP*, 125, 154
 Barstow, J. K., Aigrain, S., Irwin, P. G. J., & Sing, D. K. 2017, *ApJ*, 834, 50
 Beatty, T. G., Madhusudhan, N., Tsiaras, A., et al. 2017, *AJ*, 154, 158
 Bohn, A. J., Southworth, J., Ginski, C., et al. 2020, *A&A*, 635, A73
 Borucki, W. J., Koch, D., Jenkins, J., et al. 2009, *Sci*, 325, 709
 Bourrier, V., Kitzmann, D., Kuntzer, T., et al. 2020, *A&A*, 637, A36
 Changeat, Q., Edwards, B., Waldmann, I. P., & Tinetti, G. 2019, *ApJ*, 886, 39
 Christiansen, J. L., Ballard, S., Charbonneau, D., et al. 2010, *ApJ*, 710, 97
 Claret, A., Hauschildt, P. H., & Witte, S. 2012, *A&A*, 546, A14
 Claret, A., Hauschildt, P. H., & Witte, S. 2013, *A&A*, 552, A16
 Collette, A. 2013, Python and HDF5 (Sebastopol, CA: O'Reilly & Associates)
 Daylan, T., Günther, M. N., Mikal-Evans, T., et al. 2019, arXiv:1909.03000
 Deming, D., Wilkins, A., McCullough, P., et al. 2013, *ApJ*, 774, 95
 Dulick, M., Bauschlicher, C. W. J., Burrows, A., et al. 2003, *ApJ*, 594, 651
 Edwards, B., Mugnai, L., Tinetti, G., Pascale, E., & Sarkar, S. 2019, *AJ*, 157, 242
 Edwards, B., Rice, M., Zingales, T., et al. 2019, *ExA*, 47, 29
 Ehrenreich, D., Lovis, C., Allart, R., et al. 2020, *Natur*, 7805, 597
 Espinoza, N., Rackham, B. V., Jordán, A., et al. 2019, *MNRAS*, 482, 2065
 Evans, T. M., Sing, D. K., Goyal, J. M., et al. 2018, *AJ*, 156, 283
 Evans, T. M., Sing, D. K., Kataria, T., et al. 2017, *Natur*, 548, 58
 Evans, T. M., Sing, D. K., Wakeford, H. R., et al. 2016, *ApJL*, 822, L4
 Feroz, F., Hobson, M. P., & Bridges, M. 2009, *MNRAS*, 398, 1601
 Fisher, C., & Heng, K. 2018, *MNRAS*, 481, 4698
 Fletcher, L. N., Gustafsson, M., & Orton, G. S. 2018, *ApJS*, 235, 24
 Foreman-Mackey, D., Hogg, D. W., Lang, D., & Goodman, J. 2013, *PASP*, 125, 306
 Fortney, J. J., Lodders, K., Marley, M. S., & Freedman, R. S. 2008, *ApJ*, 678, 1419
 Ginski, C., Mugrauer, M., Seeliger, M., et al. 2016, *MNRAS*, 457, 2173
 Gordon, I. E., Rothman, L. S., Hill, C., et al. 2017, *JQSRT*, 203, 3
 Gordon, I., Rothman, L. S., Wilzewski, J. S., et al. 2016, AAS/DPS Meeting, 48, 421.13
 Greene, T. P., Line, M. R., Montero, C., et al. 2016, *ApJ*, 817, 17
 Griffith, C. A. 2014, *RSPTA*, 372, 20130086
 Haynes, K., Mandell, A. M., Madhusudhan, N., Deming, D., & Knutson, H. 2015, *ApJ*, 806, 146
 Hubeny, I., Burrows, A., & Sudarsky, D. 2003, *ApJ*, 594, 1011
 Hunter, J. D. 2007, *CSE*, 9, 90
 John, T. L. 1988, *A&A*, 193, 189
 Kass, R. E., & Raftery, A. E. 1995, *J. Am. Stat. Assoc.*, 90, 773
 Kreidberg, L., Line, M. R., Bean, J. L., et al. 2015, *ApJ*, 814, 66
 Kreidberg, L., Line, M. R., Parmentier, V., et al. 2018, *AJ*, 156, 17
 Li, G., Gordon, I. E., Rothman, L. S., et al. 2015, *ApJS*, 216, 15
 Line, M. R., Stevenson, K. B., Bean, J., et al. 2016, *AJ*, 152, 203
 Lothringer, J. D., Barman, T., & Koskinen, T. 2018, *ApJ*, 866, 27
 Madhusudhan, N., Bitsch, B., Johansen, A., & Eriksson, L. 2017, *MNRAS*, 469, 4102
 Madhusudhan, N., Harrington, J., Stevenson, K. B., et al. 2011, *Natur*, 469, 64
 Madhusudhan, N., & Seager, S. 2010, *ApJ*, 725, 261
 Mansfield, M., Bean, J. L., Line, M. R., et al. 2018, *AJ*, 156, 10
 McKemmish, L. K., Masseron, T., Hoeijmakers, H. J., et al. 2019, *MNRAS*, 488, 2836
 McKemmish, L. K., Yurchenko, S. N., & Tennyson, J. 2016, *MNRAS*, 463, 771
 McKinney, W. 2011, in Proc. 9th Python in Science Conf., ed. S. van der Walt & J. Millman (SciPy), 56
 Merritt, S. R., Gibson, N. P., Nugroho, S. K., et al. 2020, *A&A*, 636, A117
 Mikal-Evans, T., Sing, D. K., Goyal, J. M., et al. 2019, *MNRAS*, 488, 2222
 Mollière, P., van Boekel, R., Bouwman, J., et al. 2017, *A&A*, 600, A10
 Mollière, P., van Boekel, R., Dullemond, C., Henning, T., & Mordasini, C. 2015, *ApJ*, 813, 47
 Morello, G., Claret, A., Martin-Lagarde, M., et al. 2020, *AJ*, 159, 75
 Morello, G., Tsiaras, A., Howarth, I. D., & Homeier, D. 2017, *AJ*, 154, 111
 Ngo, H., Knutson, H. A., Hinkley, S., et al. 2016, *ApJ*, 827, 8
 Oliphant, T. E. 2006, A Guide to NumPy, Vol. 1 (Spanish Fork, UT: Trelgol Publishing)
 Parmentier, V., Line, M. R., Bean, J. L., et al. 2018, *A&A*, 617, A110
 Peek, J., Desai, V., White, R. L., et al. 2019, *BAAAS*, 51, 105
 Pepe, F., Mayor, M., Benz, W., et al. 2000, *Proc. SPIE*, 4008, 582
 Pepper, J., Pogge, R. W., DePoy, D. L., et al. 2007, *PASP*, 119, 923
 Pinhas, A., Madhusudhan, N., Gandhi, S., & MacDonald, R. 2019, *MNRAS*, 482, 1485
 Pollacco, D. L., Skillen, I., Collier Cameron, A., et al. 2006, *PASP*, 118, 1407
 Polyanysky, O. L., Kyuberis, A. A., Zbov, N. F., et al. 2018, *MNRAS*, 480, 2597
 Rothman, L., Gordon, I., Barber, R., et al. 2010, *JQSRT*, 111, 2139
 Sedaghati, E., Boffin, H. M. J., MacDonald, R. J., et al. 2017, *Natur*, 549, 238
 Seidel, J. V., Ehrenreich, D., Wyttenbach, A., et al. 2019, *A&A*, 623, A166
 Sing, D. K., Fortney, J. J., Nikolov, N., et al. 2016, *Natur*, 529, 59
 Southworth, J., Bohn, A. J., Kenworthy, M. A., Ginski, C., & Mancini, L. 2020, *A&A*, 635, A74
 Spiegel, D. S., & Burrows, A. 2010, *ApJ*, 722, 871
 Stevenson, K. B., Bean, J. L., Seifahrt, A., et al. 2014a, *AJ*, 147, 161
 Stevenson, K. B., Désert, J.-M., Line, M. R., et al. 2014b, *Sci*, 346, 838
 Tennyson, J., Yurchenko, S. N., Al-Refaie, A. F., et al. 2016, *JMoSp*, 327, 73
 Thorngren, D., Gao, P., & Fortney, J. J. 2019, *ApJL*, 884, L6
 Tinetti, G., Drossart, P., Eccleston, P., et al. 2018, *ExA*, 46, 135
 Tsiaras, A., Waldmann, I., Rocchetto, M., et al. 2016a, pylightcurve: Exoplanet lightcurve model, Astrophysics Source Code Library, ascl:1612.018
 Tsiaras, A., Waldmann, I. P., Rocchetto, M., et al. 2016b, *ApJ*, 832, 202
 Tsiaras, A., Waldmann, I. P., Zingales, T., et al. 2018, *AJ*, 155, 156
 Varley, R., Tsiaras, A., & Karpouzias, K. 2017, *ApJS*, 231, 13

- Venturini, J., Alibert, Y., & Benz, W. 2016, [A&A](#), **596**, A90
- Virtanen, P., Gommers, R., Oliphant, T. E., et al. 2020, [Nat. Methods](#), **17**, 261
- von Essen, C., Mallonn, M., Hermansen, S., et al. 2020, [A&A](#), **637**, A76
- von Essen, C., Mallonn, M., Welbanks, L., et al. 2019, [A&A](#), **622**, A71
- Wende, S., Reiners, A., Seifahrt, A., & Bernath, P. F. 2010, [A&A](#), **523**, A58
- West, R. G., Hellier, C., Almenara, J. M., et al. 2016, [A&A](#), **585**, A126
- Wöllert, M., & Brandner, W. 2015, [A&A](#), **579**, A129
- Yurchenko, S. N., & Tennyson, J. 2014, [MNRAS](#), **440**, 1649
- Žák, J., Kabáth, P., Boffin, H. M. J., Ivanov, V. D., & Skarka, M. 2019, [AJ](#), **158**, 120



ARES. II. Characterizing the Hot Jupiters WASP-127 b, WASP-79 b, and WASP-62b with the Hubble Space Telescope*

Nour Skaf^{1,2} , Michelle Fabienne Bieger³, Billy Edwards² , Quentin Changeat² , Mario Morvan² , Flavien Kiefer⁴, Doriann Blain¹, Tiziano Zingales⁵ , Mathilde Poveda^{6,7}, Ahmed Al-Refaie² , Robin Baeyens⁸, Amélie Gressier^{1,4,9}, Gloria Guilluy^{10,11}, Adam Yassin Jaziri⁵, Dariusz Modirrousta-Galian^{12,13}, Lorenzo V. Mugnai¹⁴, William Pluriel⁵, Niall Whiteford^{15,16}, Sam Wright², Kai Hou Yip², Benjamin Charnay¹ , Jérémy Leconte⁵, Pierre Drossart¹, Angelos Tsaras² , Olivia Venot⁶ , Ingo Waldmann² , and Jean-Philippe Beaulieu^{4,17} 

¹ LESIA, Observatoire de Paris, Université PSL, CNRS, Sorbonne Université, Université de Paris, 5 place Jules Janssen, F-92195 Meudon, France
nour.skaf@obspm.fr

² Department of Physics and Astronomy, University College London, London, UK

³ College of Engineering, Mathematics and Physical Sciences, University of Exeter, North Park Road, Exeter, UK

⁴ Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6 et CNRS, UMR 7095, Institut d'Astrophysique de Paris, 98 bis bd Arago, F-75014 Paris, France

⁵ Laboratoire d'astrophysique de Bordeaux, Univ. Bordeaux, CNRS, B18N, allée Geoffroy Saint-Hilaire, F-33615 Pessac, France

⁶ Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Université Paris-Est-Créteil, Université de Paris, Institut Pierre Simon Laplace, Créteil, France

⁷ Maison de la Simulation, CEA, CNRS, Univ. Paris-Sud, UVSQ, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

⁸ Instituut voor Sterrenkunde, KU Leuven, Celestijnenlaan 200D bus 2401, B-3001 Leuven, Belgium

⁹ LATMOS, CNRS, Sorbonne Université UVSQ, 11 boulevard d'Alembert, F-78280 Guyancourt, France

¹⁰ Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Torino, via Pietro Giuria 1, I-10125 Torino, Italy

¹¹ INAF—Osservatorio Astrofisico di Torino, Via Osservatorio 20, I-10025 Pino Torinese, Italy

¹² INAF—Osservatorio Astronomico di Palermo, Piazza del Parlamento 1, I-90134 Palermo, Italy

¹³ University of Palermo, Department of Physics and Chemistry, Via Archirafi 36, Palermo, Italy

¹⁴ La Sapienza Università di Roma, Department of Physics, Piazzale Aldo Moro 2, I-00185 Roma, Italy

¹⁵ Institute for Astronomy, University of Edinburgh, Blackford Hill, Edinburgh EH9 3HJ, UK

¹⁶ Centre for Exoplanet Science, University of Edinburgh, Edinburgh EH9 3FD, UK

¹⁷ School of Physical Sciences, University of Tasmania, Private Bag 37 Hobart, Tasmania 7001, Australia

Received 2019 December 1; revised 2020 May 11; accepted 2020 May 17; published 2020 August 12

Abstract

This paper presents the atmospheric characterization of three large, gaseous planets: WASP-127 b, WASP-79 b, and WASP-62 b. We analyzed spectroscopic data obtained with the G141 grism (1.088–1.68 μm) of the Wide Field Camera 3 on board the Hubble Space Telescope using the *Iraclis* pipeline and the *TauREx3* retrieval code, both of which are publicly available. For WASP-127 b, which is the least dense planet discovered so far and is located in the short-period Neptune desert, our retrieval results found strong water absorption corresponding to an abundance of $\log(\text{H}_2\text{O}) = -2.71_{-1.05}^{+0.78}$ and absorption compatible with an iron hydride abundance of $\log(\text{FeH}) = -5.25_{-1.10}^{+0.88}$, with an extended cloudy atmosphere. We also detected water vapor in the atmospheres of WASP-79 b and WASP-62 b, with best-fit models indicating the presence of iron hydride, too. We used the Atmospheric Detectability Index as well as Bayesian log evidence to quantify the strength of the detection and compared our results to the hot Jupiter population study by Tsaras et al. While all the planets studied here are suitable targets for characterization with upcoming facilities such as the James Webb Space Telescope and Ariel, WASP-127 b is of particular interest due to its low density, and a thorough atmospheric study would develop our understanding of planet formation and migration.

Unified Astronomy Thesaurus concepts: [Exoplanet astronomy \(486\)](#); [Exoplanet atmospheres \(487\)](#); [Astronomy data analysis \(1858\)](#); [Hubble Space Telescope \(761\)](#)

1. Introduction

The currently known exoplanet population displays a wide range of masses, radii, and orbits. Although many planets have been detected and it is thought that they are common in our Galaxy (Cassan et al. 2012; Wright et al. 2012; Batalha et al. 2013; Dressing & Charbonneau 2013; Howard 2013), our current knowledge of their atmospheric characteristics is still very limited. Examining the atmospheres of exoplanets further unveils their planetary properties, with their study made possible by various methods, including transit spectroscopy (e.g., Tinetti et al. 2007; Swain et al. 2008). Facilities such as the Hubble Space Telescope (HST) and the Spitzer Space Telescope, as well as some ground-based observatories, have provided constraints on these properties for a limited number of targets and, in some

cases, have identified the key molecules present in their atmospheres while also detecting the presence of clouds and probing their thermal structure (e.g., Brogi et al. 2012; Majeau et al. 2012; Stevenson et al. 2014; Sing et al. 2016; Fu et al. 2017; Hoeijmakers et al. 2018; Tsaras et al. 2018, 2019; Pinhas et al. 2019; Edwards et al. 2020a; Ehrenreich et al. 2020).

This paper presents the analysis of data from Hubble's public archive for the exoplanets WASP-127 b, WASP-79 b, and WASP-62 b. They are all inflated, with low eccentricities and short orbital periods around bright stars. Table 1 presents the stellar and planetary parameters for each of these targets.

WASP-127 b is an ideal target for spectroscopic studies, given its unusually low density (with a super-Jupiter radius and a sub-Saturn mass). It is located in the short-period Neptune desert, where it is expected that planets might not survive photoevaporation (Mazeh et al. 2016; Owen & Lai 2018). However,

* ARES: Ariel Retrieval of Exoplanets School.

Table 1
Target Parameters

Parameter	WASP-127 b	WASP-79 b	WASP-62 b
Stellar Parameters			
Spectral type	G5	F5	F7
T_{eff} [K]	5750 ± 85	6600 ± 100	6230 ± 80
$\log g$ (cgs)	3.9	4.06 ± 0.15	4.45 ± 0.10
[Fe/H]	-0.18 ± 0.06	0.03	0.04
Planetary Parameters			
P [days]	4.17807015 ± 2.10^{-6}	3.662387 ± 4.10^{-6}	4.411953 ± 4.10^{-6}
T_{mid} [BJD _{TDB} -2450000]	8138.670144	7815.89868	5855.39195
i [°]	$88.2^{+1.1}_{-0.9}$	86.1 ± 0.2	$88.5^{+0.4}_{-0.7}$
M_{p} [M_{J}]	0.18 ± 0.02	0.85 ± 0.8	0.58 ± 0.03
R_{p} [R_{J}]	1.37 ± 0.04	1.53 ± 0.04	$1.34^{+0.05}_{-0.03}$
$T_{\text{eq},A=0}$ [K]	1400 ± 24	$1716.2^{+25.8}_{-24.4}$	$1475.3^{+25.1}_{-10}$
R_{p}/R_{\star}	$0.09992^{+0.0028}_{-0.0029}$	$0.09609^{+0.0023}_{-0.0027}$	$0.1091^{+0.0038}_{-0.0023}$
a/R_{\star}	7.846	6.069	9.5253
References	Palle et al. (2017)	Brown et al. (2017)	Brown et al. (2017)

Table 2
HST/WFC3 Data Summary

Planet	Median Epoch (MJD)	Mean Exposure Time (s)	Number of Spectra	PI Name	Proposal ID
WASP-127 b	58217.51310	95.782	74	Jessica Spake	14619
WASP-79 b	57815.37216	138.381	64	David Sing	14767
WASP-62 b	57857.82823	138.381	61	David Sing	14767

photoevaporation is strongly case dependent, and this planet receives a relatively low extreme ultraviolet flux (Chen et al. 2018). Potential explanations for its inflation include tidal heating, enhanced atmospheric opacity, ohmic heating, and reinflation by the host star during inward migration (Batygin & Stevenson 2010; Lecante et al. 2010; Batygin et al. 2011; Rauscher & Menou 2013; Lithwick & Wu 2014). Both WASP-62 b and WASP-79 b are believed to have an evaporating atmosphere, with mass-loss rates estimated at $\approx 11 \text{ g s}^{-1}$ (Bourrier et al. 2015). WASP-79 b, which has a polar orbit, was originally detected through an aberration in the radial velocity due to the Rossiter–McLaughlin effect (Addison et al. 2013).

All spectral data presented herein were acquired with the G141 grism (1.088–1.68 μm) of the HST/Wide Field Camera 3 (WFC3) camera, and details regarding each observation can be found in Table 1. In Section 2, we detail how the data were reduced with the *Iraclis* pipeline (Tsiaras et al. 2016b), following the approach described by Tsiaras et al. (2018) and summarized here. In Section 2.3, we describe the TauREx retrieval code used to analyze the reduced spectra (Waldmann et al. 2015a, 2015b; Al-Refaie et al. 2019), along with the initial parameters and priors used. Our results can be found in Section 3, followed by a discussion on our findings and the implications they hold for future missions, including simulations of data from Ariel and the James Webb Space Telescope (JWST).

2. Methodology

2.1. HST Observations

Data reduction and calibration were performed using *Iraclis*, software developed in Tsiaras et al. (2016b) and available

on GitHub;¹⁸ it has been used to extract HST spectra in multiple studies, including Tsiaras et al. (2016a, 2018, 2019). We used the Mikulski Archive for Space Telescopes¹⁹ to assess the spectroscopic observational data of WASP-127 b, WASP-79 b, and WASP-62 b, and information about the observations can be found in Table 2. The WASP-127 b proposal was led by Jessica Spake while David Sing was the PI for the observations of WASP-79 b and WASP-62 b. Although more data are available from additional instruments, we have restricted our study to HST/WFC3 data, in order to maintain consistency in comparing the analysis of the planets.

2.2. Data Analysis

The planets in this paper were analyzed to be comparable to the 30 planets studied in Tsiaras et al. (2018). We followed the same methodology as summarized below; differences between our studies are stated explicitly.

Our analysis began with raw spatially scanned spectroscopic images, with data reduction and correction steps performed in the following order: zero-read subtraction, reference pixel correction, nonlinearity correction, dark current subtraction, gain conversion, sky-background subtraction, calibration, flat-field correction, and bad pixels and cosmic-ray correction.

Following the reduction process, the flux was extracted from the spatially scanned spectroscopic images to create the final transit light curves per wavelength band. We considered one broadband (white) light curve covering the whole wavelength range in which the G141 grism is sensitive (1.088–1.68 μm)

¹⁸ <https://github.com/ucl-exoplanets/Iraclis>

¹⁹ <https://archive.stsci.edu/hst/>

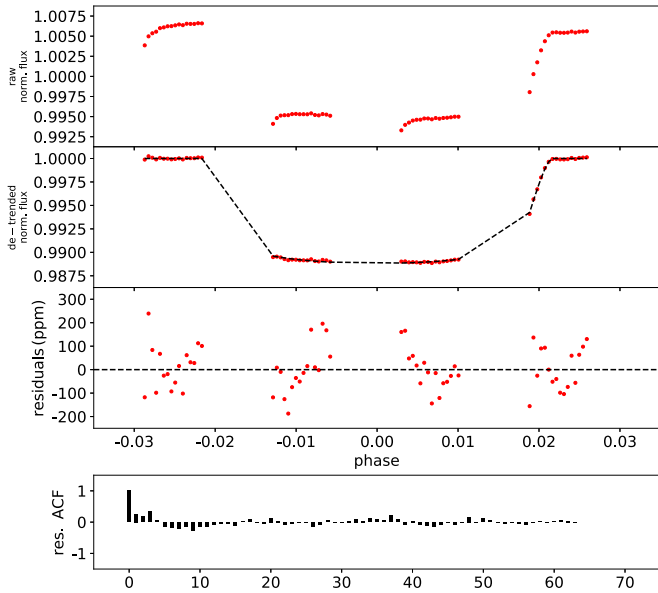


Figure 1. Results of the white-light curve of WASP-127 b. Top: raw light curve, after normalization. Second: light curve, divided by the best-fit model for the systematics. Third: residuals. Bottom: autocorrelation function of the residuals.

and spectral light curves with a resolving power of 70 at 1.4 μm . When extracting the spectral light curves, *Iraclis* accounts for the geometric distortions induced by the tilt of the detector in the WFC3 infrared channel. The bands of the spectral light curves are selected such that the signal-to-noise ratio is approximately uniform across the planetary spectrum. We extracted our final light curves from the differential, nondestructive reads. Prior to light-curve fitting, we chose to discard the first HST orbit of each visit, as these exhibit much stronger hooks than subsequent orbits.

Our white-light curves were fit using literature values, and the only free parameters, other than the coefficients for Hubble systematics, were the planet-to-star radius ratio and the transit midtime. This is motivated by the gaps in the observations, caused by Earth obscuration, which often means the ingress and egress of the transit are missed, limiting our ability to refine the semimajor axis to star radius ratio and the inclination of the planet’s orbit. The limb-darkening coefficients were selected from the quadratic formula by Claret (2000), using the stellar parameters in Table 1. Figure 1 shows the raw white-light curve, the detrended white-light curve, and the fitting residuals for WASP-127 b while Figure 2 shows the fits of the spectral light curves for each wavelength bin. Similar plots for WASP-79 b and WASP-62 b are shown in Figures 3 and 4.

2.3. Atmospheric Characterization

The reduced spectra obtained using *Iraclis* were thereafter fitted using the publicly available²⁰ Bayesian atmospheric retrieval framework TauREx3 (Al-Refaie et al. 2019). TauREx uses the nested sampling code Multinest (Feroz et al. 2009) to explore the likelihood space of atmospheric parameters and features highly accurate line lists from the ExoMol project (Tennyson et al. 2016), along with those from HITRAN and HITEMP (Rothman et al. 1987, 2010). In our retrieval analysis, we used 750 live points and an evidence tolerance of 0.5.

²⁰ https://github.com/ucl-exoplanets/TauREx3_public

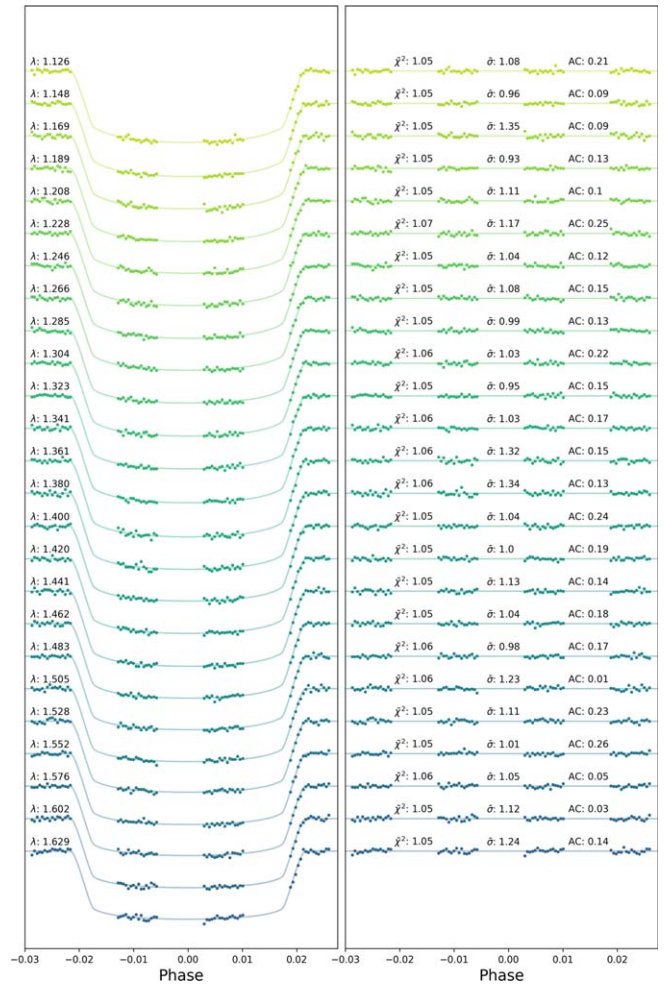


Figure 2. Spectral light curves fitted with *Iraclis* for the transmission spectra where, for clarity, an offset has been applied. Left: the detrended spectral light curves with best-fit model plotted. Right: residuals from the fitting with values for the Chi-squared (χ^2), the standard deviation of the residuals with respect to the photon noise (σ), and the autocorrelation (AC). Similar plots for WASP-79 b and WASP-62 b are shown in Figures 3 and 4. The mean $\bar{\sigma}$ for each of the three planets is between 1.02 and 1.25 times the photon noise.

Several molecular opacities have been tested to model the spectra of the observations; in this publication, we considered five trace gases: H_2O (Polyansky et al. 2018), CH_4 (Yurchenko & Tennyson 2014), CO (Li et al. 2015), CO_2 (Rothman et al. 2010), NH_3 (Yurchenko et al. 2011), and FeH (Dulick et al. 2003). In the wavelength range covered by G141, water vapor is the dominant spectral feature, but these other molecules can present detectable signals, particularly FeH (Tennyson & Yurchenko 2018). Clouds are fitted assuming a gray opacity model.

2.3.1. General Setup

In this study we use the plane-parallel approximation to model the atmospheres, with pressures ranging from 10^{-2} to 10^6 Pa, uniformly sampled in log-space with 100 atmospheric layers. We included the Rayleigh scattering and the collision-induced absorption (CIA) of $\text{H}_2\text{--H}_2$ and $\text{H}_2\text{--He}$ (Abel et al. 2011, 2012; Fletcher et al. 2018). A summary of the fitted retrieval parameters is given in Table 1. For consistency, the same parameter bounds have been applied for all three planets. Constant molecular abundance profiles were used and allowed

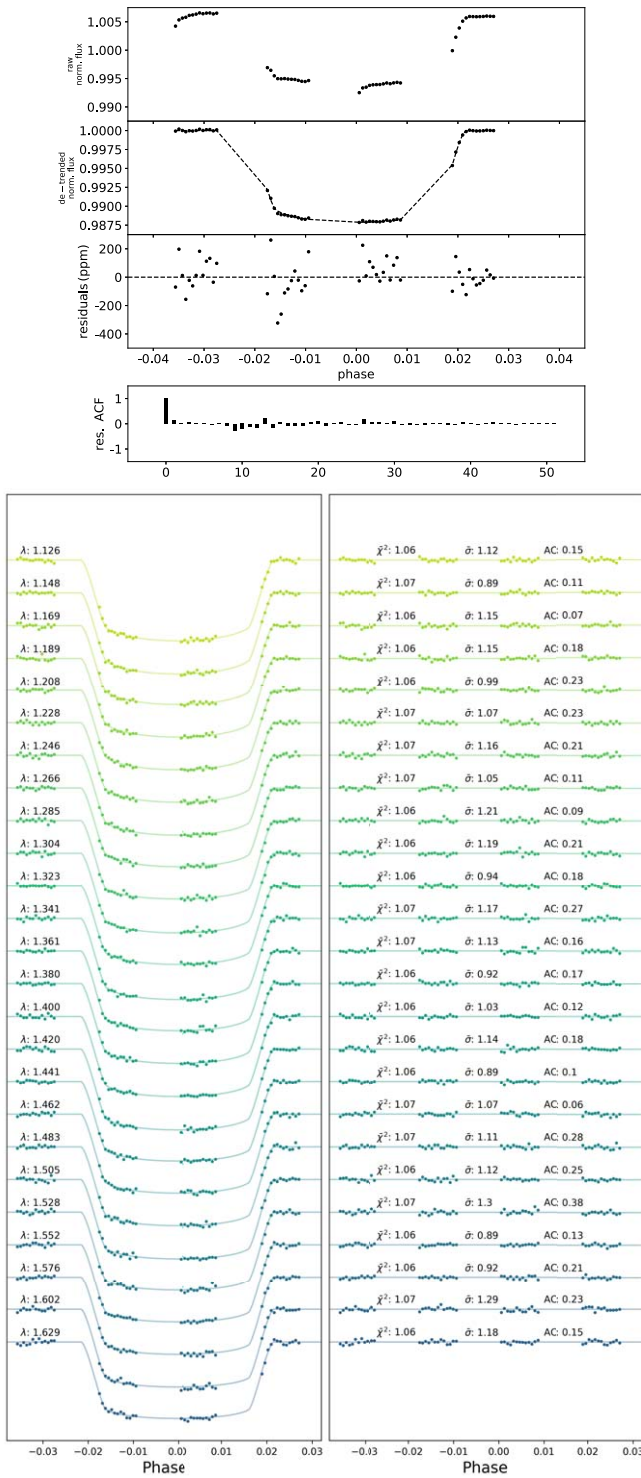


Figure 3. Top figure: results of the white-light curve of WASP-79 b. Top: raw light curve, after normalization. Second: light curve, divided by the best-fit model for the systematics. Third: residuals. Bottom: autocorrelation function of the residuals. Bottom figure: spectral light curves fitted with *Iraclis* for the transmission spectra where, for clarity, an offset has been applied. Left: the detrended spectral light curves with best-fit model plotted. Right: residuals from the fitting with values for the Chi-squared (χ^2), the standard deviation of the residuals with respect to the photon noise ($\bar{\sigma}$), and the autocorrelation (AC).

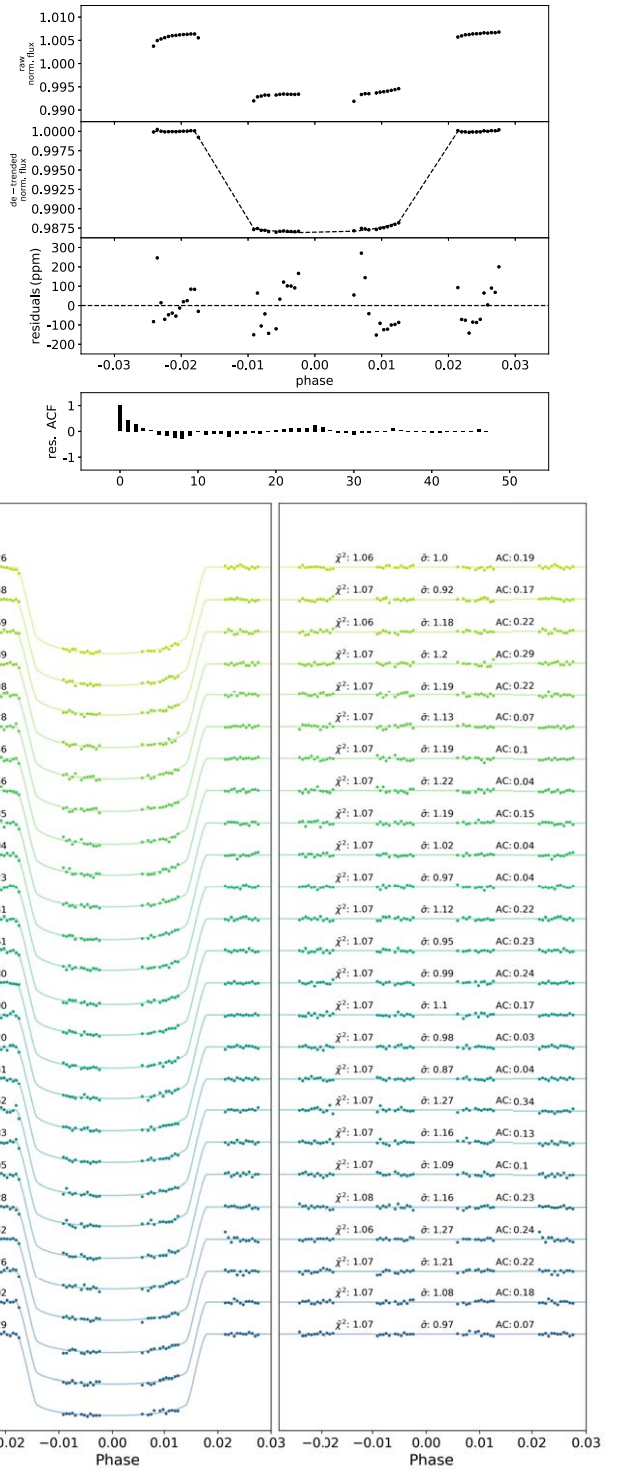


Figure 4. Top figure: results of the white-light curve of WASP-62 b. Top: raw light curve, after normalization. Second: light curve, divided by the best-fit model for the systematics. Third: residuals. Bottom: autocorrelation function of the residuals. Bottom figure: spectral light curves fitted with *Iraclis* for the transmission spectra where, for clarity, an offset has been applied. Left: the detrended spectral light curves with best-fit model plotted. Right: residuals from the fitting with values for the Chi-squared (χ^2), the standard deviation of the residuals with respect to the photon noise ($\bar{\sigma}$), and the autocorrelation (AC).

to vary freely between 10^{-12} and 10^{-1} in volume mixing ratio. The planetary radius was set to vary in our models between $0.5 R_{\text{ref}}$ and $1.5 R_{\text{ref}}$, where R_{ref} is the reference radius from the

literature for each planet, as shown in Table 1. This is assumed to be equivalent to the radius at 10^6 Pa pressure.

The cloud-top pressure ranged from 10^{-2} to 10^6 Pa, in log-uniform scale. We consider a cloud-top pressure of 10^6 Pa to be

Table 3
Table of Fitted Parameters for the Retrievals Performed on Our Targets

Retrieved Parameters	Bounds	WASP-127 b	WASP-79 b	WASP-62 b
$\log(\text{H}_2\text{O})$	$1e-12-1e-1$	$-2.71^{+0.78}_{-1.05}$	$-2.43^{+0.57}_{-0.76}$	$-2.03^{+0.52}_{-1.27}$
$\log(\text{FeH})$	$1e-12-1e-1$	$-5.25^{+0.88}_{-1.10}$	$-4.42^{+0.91}_{-1.18}$	$-3.04^{+2.18}_{-2.27}$
$\log(\text{CH}_4)$	$1e-12-1e-1$	<-5	<-5	<-5
$\log(\text{CO})$	$1e-12-1e-1$	<-3	<-3	<-3
$\log(\text{CO}_2)$	$1e-12-1e-1$	<-3	<-3	<-3
$\log(\text{NH}_3)$	$1e-12-1e-1$	<-5	<-5	<-5
T_p [K]	400-2500	1304^{+185}_{-175}	996^{+249}_{-228}	891^{+211}_{-164}
R_p [R_j]	$\pm 50\%$	$1.15^{+0.04}_{-0.04}$	$1.55^{+0.02}_{-0.02}$	$1.35^{+0.01}_{-0.02}$
$\log(P_{\text{clouds}})$	$1e-2-1e6$	$1.7^{+0.93}_{-0.66}$	>4	$3.63^{+1.46}_{-1.29}$
μ (derived)		$2.34^{+0.20}_{-0.03}$	$2.38^{+0.33}_{-0.07}$	$2.39^{+0.51}_{-0.08}$
ADI	...	167.9	17.1	16.2
σ level	...	$>5\sigma$	$>5\sigma$	$>5\sigma$
Updated Ephemeris				
P [days]	...	$4.1780619 \pm 1.3 \times 10^{-6}$	$3.66239344 \pm 3.5 \times 10^{-7}$	$4.41194014 \pm 7.4 \times 10^{-7}$
T_0 [BJD _{TDB} -2450000]	...	$8238.943367 \pm 5.5 \times 10^{-5}$	$8160.186968 \pm 3.9 \times 10^{-5}$	$8476.084602 \pm 4.0 \times 10^{-5}$

a cloud-free atmosphere; the gray cloud model used for this study corresponds to a fully opaque layer below the cloud-top pressure.

An isothermal atmosphere was assumed and the planetary temperature, T_p , set to vary from 400 to 2500 K; this is to accommodate the wide range in equilibrium temperatures between our three planets, which are between 1400 and 1750 K as shown in Table 1.

2.4. Atmospheric Detectability Index

To quantify the detection significance of an atmosphere, we use the Atmospheric Detectability Index (ADI) from Tsiaras et al. (2018), positively defined as the Bayes Factor between the nominal atmospheric model and the flat-line model (i.e., a model representing a fully cloudy atmosphere). For the flat-line model, the only free parameters are the planet radius and temperature, along with the cloud pressure. The nominal model then includes Rayleigh scattering and the CIA of $\text{H}_2\text{-H}_2$ and $\text{H}_2\text{-He}$, as well as molecular opacities. If an atmosphere is detected at the 3σ and 5σ level, the corresponding ADI will be above 3 and 11, respectively. An ADI below 3 suggests the atmospheric detection is not significant, indicating the spectral feature amplitudes are insufficient given the uncertainty of the data.

To quantify the detection of particular species, we computed the Bayes factor, which is the ratio of the Bayesian evidences of different models. We follow the formalism by Kass & Raftery (1995) for model selection significance as well as translate the Bayes factor to the more traditional σ significance nomenclature following Benneke & Seager (2012).

2.5. Ephemeris Refinement

Accurate knowledge of exoplanet transit times is fundamental for atmospheric studies. To ensure the planets studied here can be observed in the future, we used our HST white-light curve midtimes, along with data from TESS (Ricker et al. 2014), to update the ephemeris of each planet. TESS data is publicly available through the MAST archive, and we used the pipeline from Edwards et al. (2020b) to download, clean, and fit the

2 minute cadence data. WASP-127 b had been studied in Sector 9, WASP-79 b in Sectors 4 and 5, and WASP-62 b in Sectors 1–4 and 6–13. After excluding bad data, we recovered 4, 12, and 60 transits for WASP-127 b, WASP-79 b, and WASP-62 b, respectively. These were fitted individually with the planet-to-star radius ratio R_p/R_s , reduced semimajor axis (a/R_s), inclination (i), and transit midtime (T_{mid}) as free parameters. Finally, we fitted a linear period (P) to these midtimes and selected the updated transit midtime (T_0) such that the covariance between T_0 and P was minimized. Midtimes were converted to BJD_{TDB} using the tool from Eastman et al. (2010).

3. Results

Each planet’s retrieval produced results consistent with the significant presence of water vapor, with opaque clouds in two of the three planets. While we did attempt to retrieve the carbon-based molecules, CO, CO₂, and CH₄, only their upper value could be constrained as they lack strong absorption features in the G141 wavelength range. In each case, our best-fit solution also indicates the presence of FeH, with abundances of $\log(\text{FeH})$ between -3.04 and -5.25 .

The relatively high water abundances retrieved (10^{-2} – 10^{-3}) for these three planets can be suggestive of metallicities in the super-solar regime (Madhusudhan 2012; Charney et al. 2018; Pinhas et al. 2018). However, there are known degeneracies between the the cloud pressure, 10^6 Pa radius, and water abundance retrieved from WFC3 data (Griffith 2014; Heng & Kitzmann 2017). Additionally, due to the restrictions of the WFC3 wavelength ranges, these observations are not generally sensitive to the main carbon-bearing species, and arguments of high metallicities are usually based on retrieved water abundances alone, assuming that half of the oxygen is in H₂O as expected for a solar C/O ratio at high temperatures (Madhusudhan 2012). Hence, observations covering longer wavelength ranges are needed to further constrain the C/O ratios of these planets, to fully understand their metallicity.

Our findings are shown in Table 3, with Figure 5 showcasing all three retrieved spectra with the corresponding contributions for each opacity source in Figure 6. For WASP-127 b, the

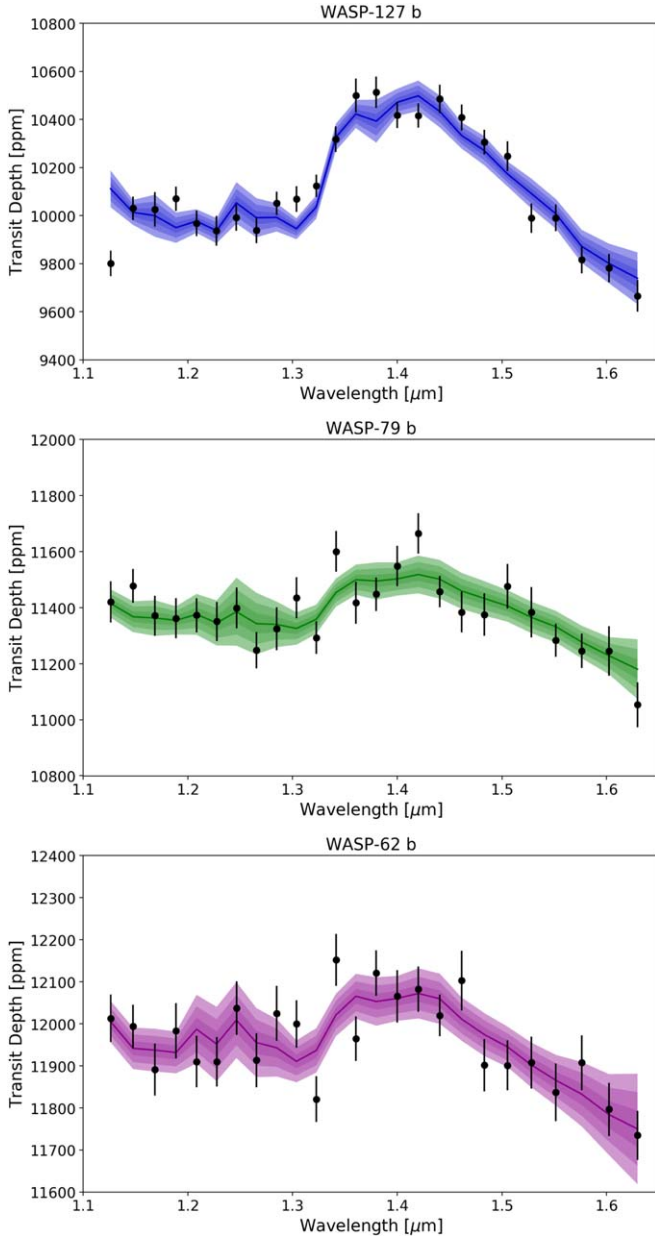


Figure 5. WFC3 spectral data and best-fit models, with 1σ – 3σ uncertainties, for the three planets: from top to bottom, WASP-127 b, WASP-79 b, and WASP-62 b.

posteriors are shown in Figure 7, with equivalent results for WASP-79 b in Figure 8 and for WASP-62 b in Figure 9.

3.1. WASP-127 b

As expected given the low density, we retrieved a statistically significant atmosphere around WASP-127 b with a strong detection of water and opaque clouds. The retrieved radius is $1.16_{-0.04}^{+0.04} R_J$ at a pressure of 10 bar, which is smaller than stated in previous studies ($1.37 R_J$; Chen et al. 2018). However, our analysis is best fit with high-altitude opaque clouds ($\log(P_{\text{clouds}}) = 1.85_{-0.66}^{+0.97}$ Pa), which corresponds to approximately $1.37 R_J$, thus explaining this difference between the retrieved radius and the radius in the literature.

In terms of chemistry, our best-fit solution indicates significant amounts of water at $\log(\text{H}_2\text{O}) = -2.71_{-1.05}^{+0.78}$ and

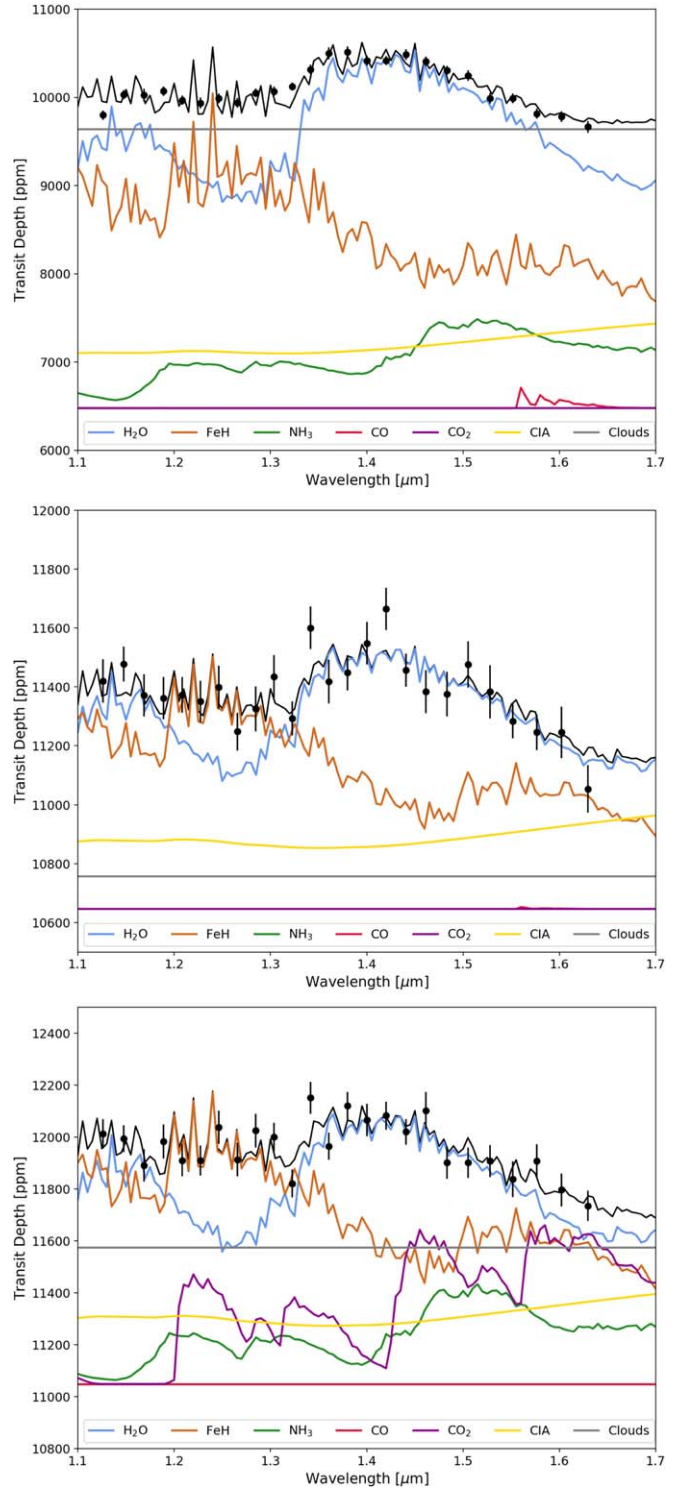


Figure 6. WFC3 spectral data and the contributions of active trace gases and clouds from the best-fit model for each planet. Top: WASP-127 b. Middle: WASP-79 b. Bottom: WASP-62b. In each case, the black line denotes the best-fit model.

constraints on FeH. FeH produces a flat absorption between 1.2 and 1.3 μm , while deepening the slope in the longer wavelengths (around 1.5–1.6 μm). We also note a correlation between the amount of these two molecules, the radius, and the cloud pressure. For less H_2O and FeH, the model requires deeper clouds, but a higher base planet radius. In particular, the abundance of FeH can vary from 10^{-4} to 10^{-7} , depending the complementary contribution of clouds.

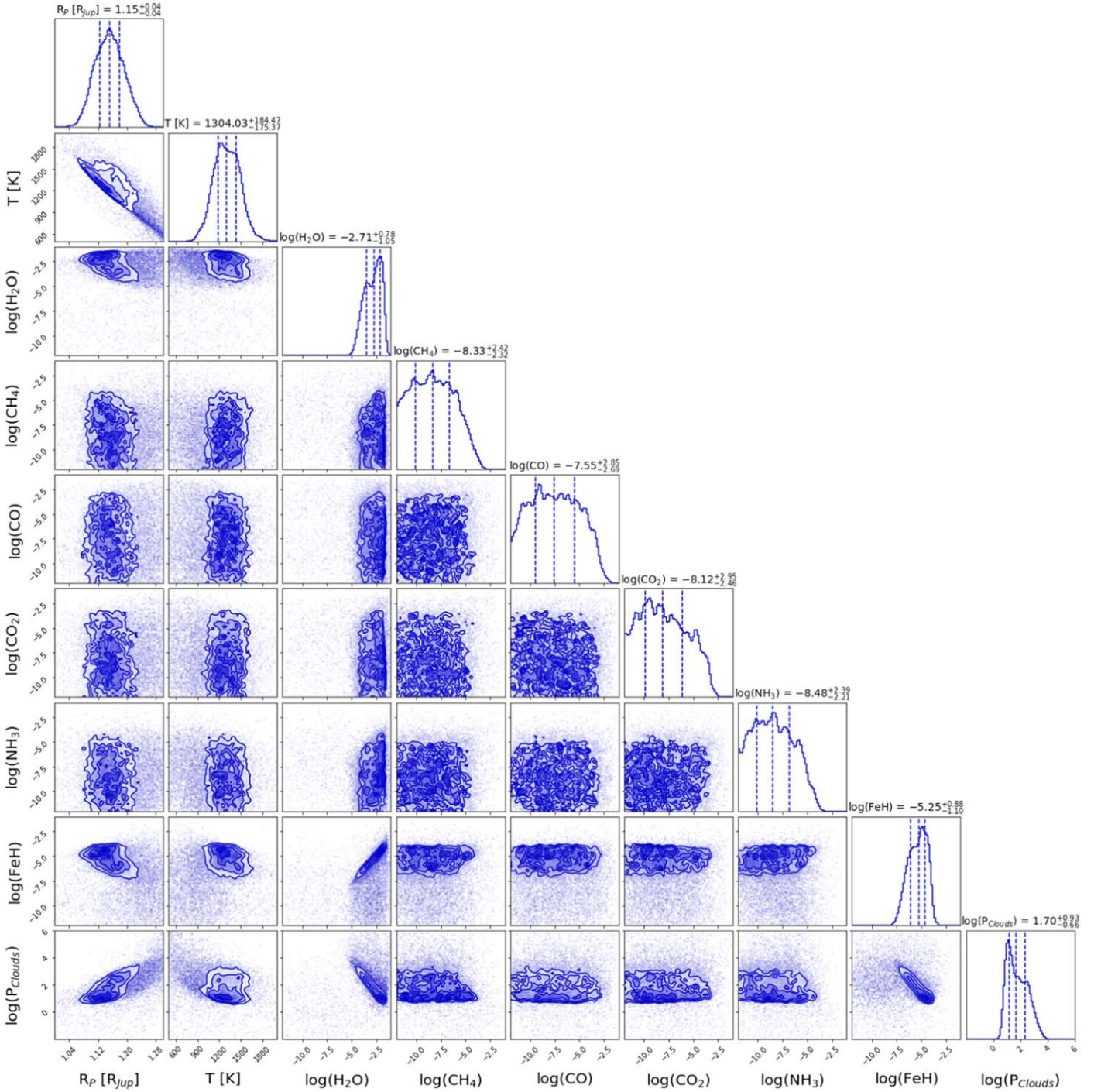


Figure 7. Posterior distributions from our WASP-127 b retrieval. The corresponding posteriors for WASP-79 b and WASP-62 b are in the appendix (Figures 8 and 9).

The posteriors for FeH are, however, always distinct; clouds cannot be used to completely replace the additional visible absorption provided by FeH. A lower metallicity, and larger radius, could be consistent with current data, but is not the best-fit solution. Given the posterior distribution, we do not find a clear correlation between the radius and the water abundance.

3.2. WASP-79 b

For WASP-79 b, we get very similar results to those of WASP-127 b, with the exception of the cloud deck. Following our baseline approach, we find a large abundance of water at

$\log(\text{H}_2\text{O}) = -2.43^{+0.57}_{-0.76}$ and well-defined constraints on the abundance of FeH with $\log(\text{FeH}) = -4.42^{+0.91}_{-1.18}$. The clouds, however, do not impact the model, and we only retrieve a lower limit on their top pressure ($P_{\text{clouds}} > 10^3$ Pa). This means that either the planet possesses a clear atmosphere, or that the clouds are located below the visible pressure, at which the atmosphere is opaque due to molecular or CIA. We do not detect signatures of CH_4 , CO , or CO_2 . The retrieved temperature of ~ 1000 K is lower than the calculated equilibrium temperature for this type of planet; this was also found in Sotzen et al. (2020) and is discussed further in Section 4.

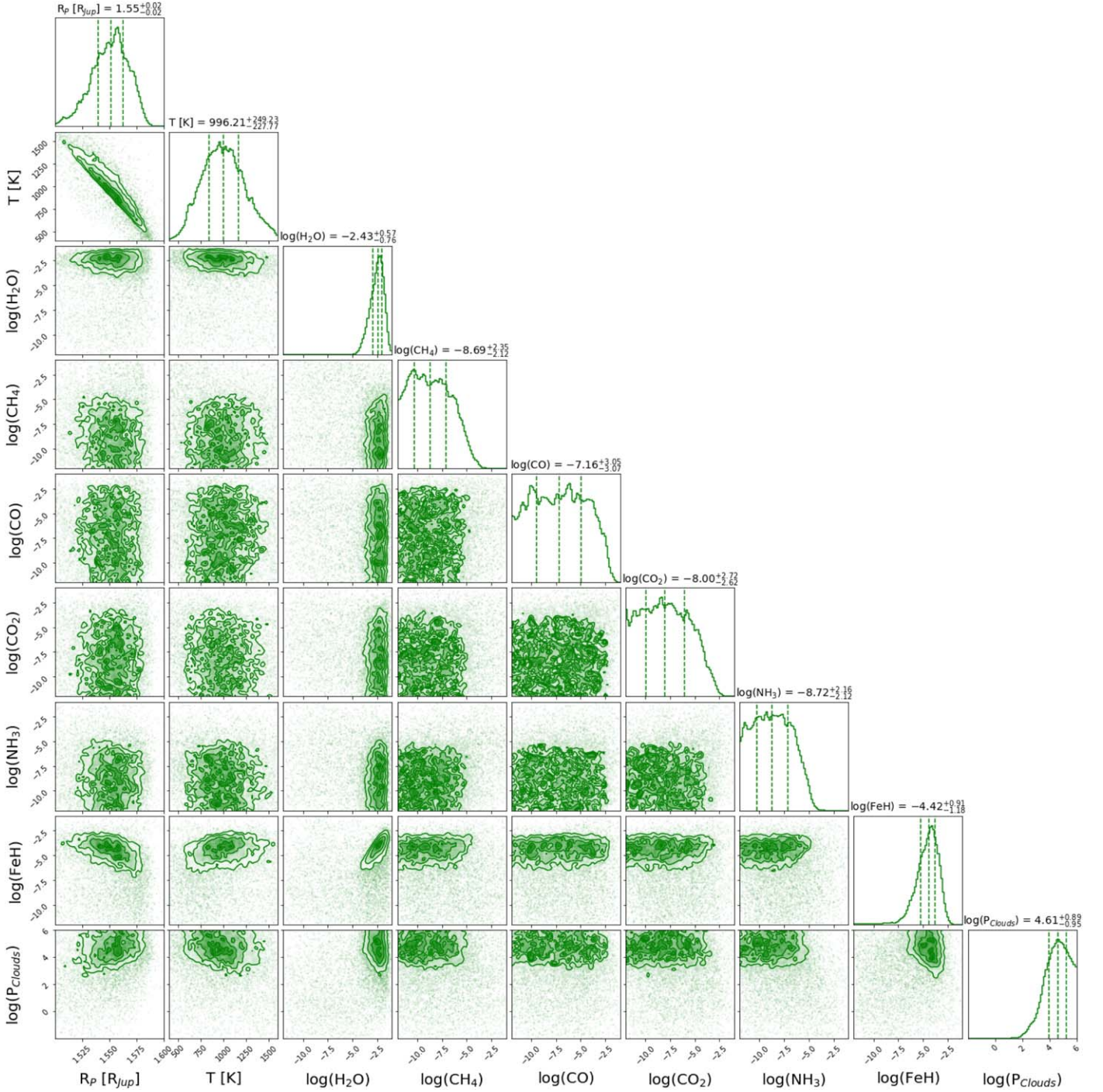


Figure 8. Posterior distributions for WASP-79 b.

3.3. WASP-62 b

The recovered spectrum of WASP-62 b was flatter than that of the two other planets. However, we found that the data were best explained by the presence of H_2O and FeH and, for this retrieval, the recovered abundances are $\log(\text{H}_2\text{O}) = -2.03^{+0.52}_{-1.27}$ and $\log(\text{FeH}) = -3.04^{+2.18}_{-2.27}$. These results stem from detections in the lower-wavelength spectrum, below $1.5 \mu\text{m}$, which guides the retrieval toward non-fully opaque sources, such as clouds and high-radius solutions. Again, the retrieved temperature is lower than the expected 1475 K equilibrium temperature, which is indicative of a large day–night temperature contrast

and/or efficient cooling mechanisms. Our analysis indicates that clouds are likely to be present, but the quality of our data means that we cannot completely rule out a clear atmosphere.

The retrieved abundances are very high, but we note that the posteriors allow for a wide range of abundances and present interesting correlations, such as, the lower the abundances of H_2O and FeH are, the higher in the atmosphere the clouds are located. There is also a negative correlation between the molecular abundances and the temperature and, from the posterior distributions, we see that the data are consistent with abundances of order of 10^{-4} in H_2O and FeH .

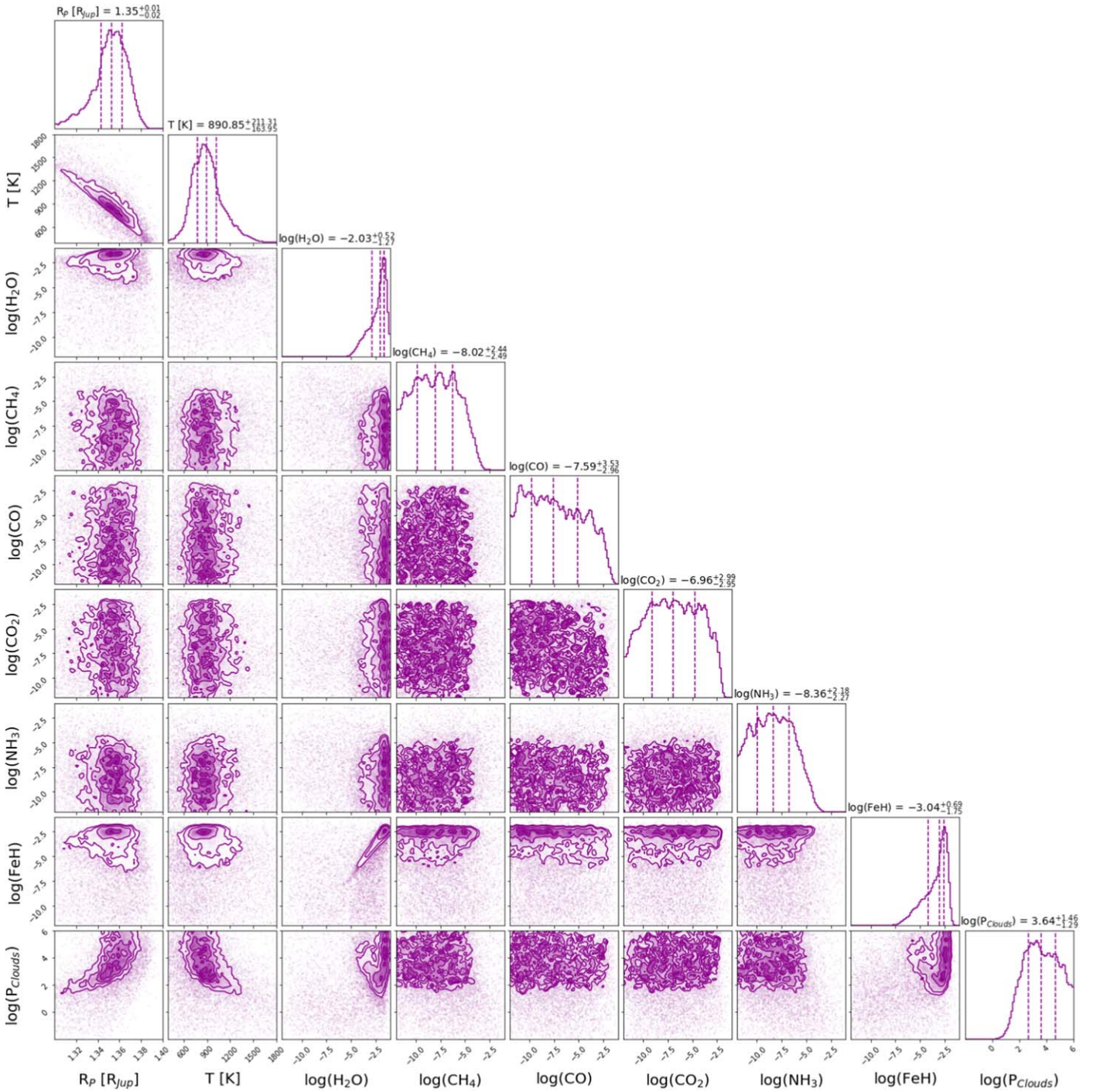


Figure 9. Posterior distributions for WASP-62 b.

Finally, we note that given the low spectral variations in this spectrum, the retrieval may lack a scale height constraint, which would provide a relevant baseline in predicting the molecular abundances and temperature more accurately.

3.4. Ephemeris Refinement

We found that the observed HST and TESS transits were consistent with literature ephemeris within 1σ . Nevertheless, we refined the period and reference midtransit time for each planet. The updated ephemeris is given in Table 3 while the fitting for the TESS data can be seen in the figures of the Appendix. The transit depth and errors of the WFC3 for the three planets are presented

in Table 4. The observed minus calculated plots are given in Figure 10, and all transit midtimes used for the fitting are listed in two tables in the Appendix. These have been uploaded to ExoClock,²¹ an initiative to ensure transiting planets are regularly followed up, keeping their ephemeris up to date for the ESA Ariel mission (Tinetti et al. 2018).

4. Discussion

Initially, our baseline model did not include FeH, but these models struggled to fit the data, forcing solutions to lower

²¹ <https://www.exoclock.space>

Table 4

WFC3 Transit Depths and Errors (in ppm) for WASP-127 b, WASP-79 b, and WASP-62 b

Wavelength	WASP-127 b	WASP-79 b	WASP-62 b
1.12625	9800 ± 53	11420 ± 74	12012 ± 56
1.14775	10030 ± 48	11477 ± 59	11993 ± 51
1.16860	10026 ± 72	11371 ± 71	11890 ± 61
1.18880	10070 ± 50	11362 ± 71	11983 ± 65
1.20835	9967 ± 53	11372 ± 61	11909 ± 61
1.22750	9936 ± 61	11350 ± 70	11909 ± 58
1.24645	9990 ± 54	11398 ± 72	12036 ± 64
1.26550	9938 ± 53	11248 ± 64	11913 ± 64
1.28475	10050 ± 49	11325 ± 76	12024 ± 65
1.30380	10068 ± 52	11434 ± 73	11999 ± 56
1.32260	10123 ± 46	11292 ± 58	11820 ± 54
1.34145	10318 ± 53	11600 ± 72	12151 ± 61
1.36050	10500 ± 70	11417 ± 74	11964 ± 52
1.38005	10513 ± 65	11448 ± 59	12120 ± 53
1.40000	10417 ± 53	11548 ± 72	12065 ± 62
1.42015	10415 ± 50	11664 ± 71	12082 ± 54
1.44060	10485 ± 59	11457 ± 56	12019 ± 49
1.46150	10408 ± 54	11384 ± 73	12102 ± 71
1.48310	10305 ± 51	11375 ± 75	11901 ± 62
1.50530	10246 ± 61	11476 ± 78	11901 ± 59
1.52800	9989 ± 60	11383 ± 89	11907 ± 61
1.55155	9990 ± 55	11283 ± 58	11837 ± 68
1.57625	9816 ± 56	11245 ± 61	11907 ± 65
1.60210	9781 ± 58	11245 ± 87	11796 ± 63
1.62945	9665 ± 65	11053 ± 80	11734 ± 58

temperatures and nonphysical values in order to account for the opacity sources at shorter wavelengths with a gray cloud deck. FeH has strong absorption features in the visible and near-infrared, and can be expected at the temperatures of these planets (Madhusudhan et al. 2016; Tennyson & Yurchenko 2018); hence, we propose it as the possible absorber to suit our spectral features and explore our justifications for FeH over molecules with similar spectral signatures, such as TiO or VO, in this discussion. FeH was not included in the analysis of Tsiaras et al. (2018) and thus, for the hotter planets in that study, retrievals with FeH may alter the retrieved atmospheric characteristics.

Theoretical equilibrium chemistry models predict FeH (Sharp & Burrows 2007; Woitke et al. 2018) to be stable in the gas phase at the temperatures and pressures consistent with the planetary atmospheres considered here. FeH has previously been observed in L and M brown dwarfs at 1800 K (Visscher et al. 2010). In cooler T dwarfs, it has been shown to appear where brown dwarfs have temperatures below 1350 K (Burgasser et al. 2002), with some additional studies (Cushing et al. 2008) confirming FeH detection in dwarfs with temperatures of 1000 K. The latter of these detections is at temperatures comparable to the retrieved temperatures of the planets here.

A recent study from Ehrenreich et al. (2020) found atomic iron (Fe) in the dayside of the planet WASP-76 b and not in the terminator, concluding that Fe is condensing on the nightside, then falling into deeper layers of the atmosphere. Furthermore, the results in Pluriel et al. (2020) and Caldas et al. (2019) have investigated how the 3D structure of the atmosphere biases the abundances retrieved with typical retrieval codes, as there is a chemical dichotomy between the day- and nightside that is not considered in a 1D treatment of transit geometry.

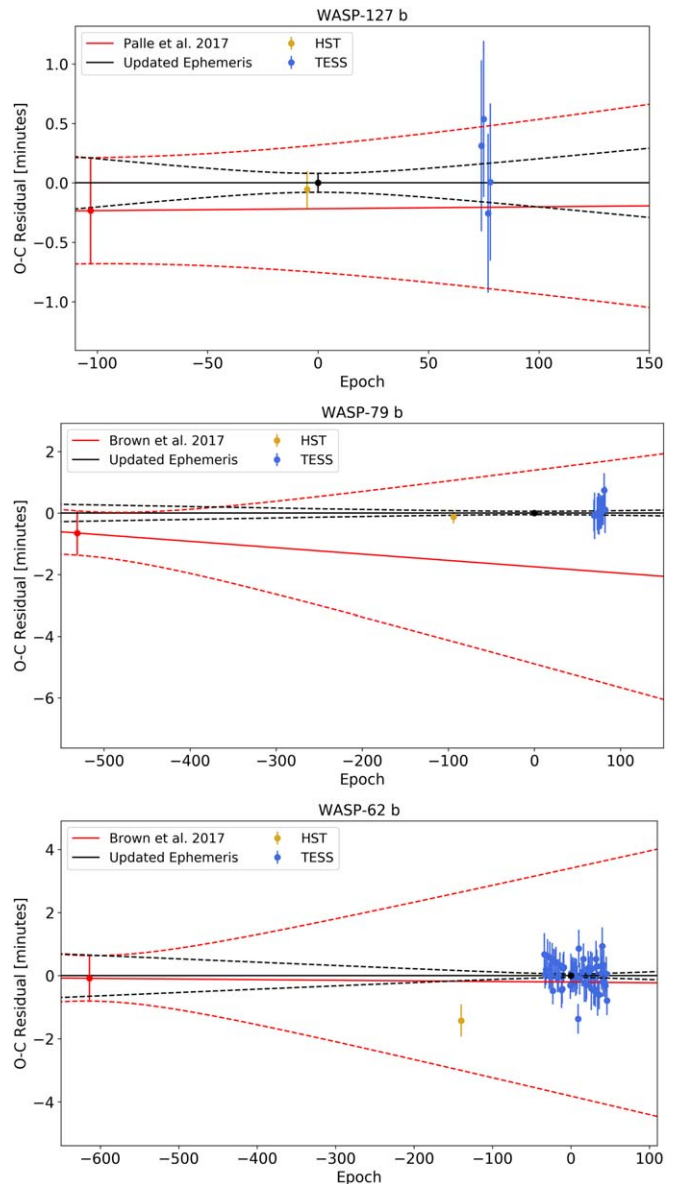


Figure 10. Observed minus calculated ($O - C$) transit midtimes for WASP-127 b (top), WASP-79 b (middle), and WASP-62 b (bottom). Transit midtime measurements from this work are shown in gold (HST) and blue (TESS), while literature T_0 values are in red. The black line denotes the new ephemeris of this work, with the dashed lines showing the associated 1σ uncertainties and the black data point indicating the updated T_0 . For comparison, the previous literature ephemeris and their 1σ uncertainties are given in red. In all cases, our results are compatible with the literature but provide a further refinement of the ephemeris.

We therefore identify three possible scenarios for the detection of FeH in these planets:

- FeH is originating from the dayside where the temperature is much higher and leaks in the nightside before it is able to condense due to circulation processes (Heng et al. 2011).
- Atmospheric retrieval studies involve temperature bias due to 3D effects, and we indeed retrieve a cooler temperature than expected; we discuss this in Section 4.1.
- A 3D effect is in play, and we retrieve the FeH in the dayside inflated region of the limb (Caldas et al. 2019; Pluriel et al. 2020).

Table 5
Comparison of the Bayesian Log Evidence for Different Models

WASP-127 b (No Molecules Log Evidence: 1.73—Model (1))				
Setup	Log Evidence	Sigma	Retrieved Temperature [K]	Equilibrium Temperature [K]
(2) H ₂ O, clouds	161.87	>7 w.r.t. (1)	1027	1400 [†]
(3) H ₂ O, CH ₄ , CO, CO ₂ , NH ₃ , clouds	161.27	<1 w.r.t. (2)	1005	
(4) H ₂ O, FeH, clouds	170.20	4.48 w.r.t. (2)	1305	
(5) H ₂ O, CH ₄ , CO, CO ₂ , NH ₃ , FeH, clouds	169.65	4.49 w.r.t. (3)	1304	
WASP-79 b (No Molecules Log Evidence: 173.33—Model (1))				
Setup	Log Evidence	Sigma	Retrieved Temperature [K]	Equilibrium Temperature [K]
(2) H ₂ O, clouds	187.77	5.72 w.r.t. (1)	627	1716 [‡]
(3) H ₂ O, CH ₄ , CO, CO ₂ , NH ₃ , clouds	187.88	<1 w.r.t. (2)	618	
(4) H ₂ O, FeH, clouds	191.16	3.09 w.r.t. (2)	948	
(5) H ₂ O, CH ₄ , CO, CO ₂ , NH ₃ , FeH, clouds	190.73	2.89 w.r.t. (3)	996	
WASP-62 b (No Molecules Log Evidence: 176.35—Model (1))				
Setup	Log Evidence	Sigma	Retrieved Temperature [K]	Equilibrium Temperature [K]
(2) H ₂ O, clouds	187.22	5.03 w.r.t. (1)	618	1475 [‡]
(3) H ₂ O, CH ₄ , CO, CO ₂ , NH ₃ , clouds	186.66	<1 w.r.t. (2)	566	
(4) H ₂ O, FeH, clouds	192.59	3.72 w.r.t. (2)	890	
(5) H ₂ O, CH ₄ , CO, CO ₂ , NH ₃ , FeH, clouds	192.31	3.80 w.r.t. (3)	891	

† Lam et al. (2017) ‡ Brown et al. (2017)

Note. For WASP-79 b and WASP-62 b, the retrieved temperature is always significantly below the equilibrium temperature for the planet, particularly if FeH is not included as an opacity source. In all cases, a better fit is obtained by including FeH.

Table 5 contains the log evidence of several retrievals for each planet. In all cases, the addition of FeH increases the goodness of fit while also raising the retrieved temperature. We note that all models included clouds. By comparing the log evidence of the models with only H₂O and the models with H₂O and FeH, we confirm for all planets that clouds are not a suitable opacity substitute for FeH.

The difference in log evidence for these models ($\Delta \log(E)$) is 8.33, 3.39, and 5.37 for WASP-127 b, WASP-79 b, and WASP-62 b respectively (4.48 σ , 3.09 σ , and 3.72 σ detection of FeH, respectively). This indicates strong to decisive evidence in favor of models containing FeH (Kass & Raftery 1995; Benneke & Seager 2012; Changeat et al. 2019).

While we postulate that our evidence holds for FeH, it is possible that we detect another, yet unidentified, opacity source with absorption characteristics similar to those of FeH over the WFC3 passband. For instance, similar absorption features can be produced with metal oxides such as TiO, VO, and YO. However, we do not expect the presence of these molecules in these planets due to the planets' low equilibrium temperatures. TiO and VO have condensation temperatures of over ~ 2000 K (Lodders 2002; Hubeny et al. 2003; Fortney et al. 2008); the highest equilibrium temperature featured of these three planets is WASP-79 b's 1716 K, as referenced in Table 1, thus rendering it less likely that the spectral features are due to TiO and VO compared to FeH. Ultimately, this further exemplifies the need for longer wavelength coverage with JWST or Ariel to confirm the nature of observed absorption in the future.

For each planet, we have calculated the ADI and found significant evidence of atmospheric features for all three. Given the water detection on all three planets, our results support the conclusions drawn by Tsiaras et al. (2018); inflated, hot Jupiter-like planets do not necessarily destroy water in their upper atmospheres.

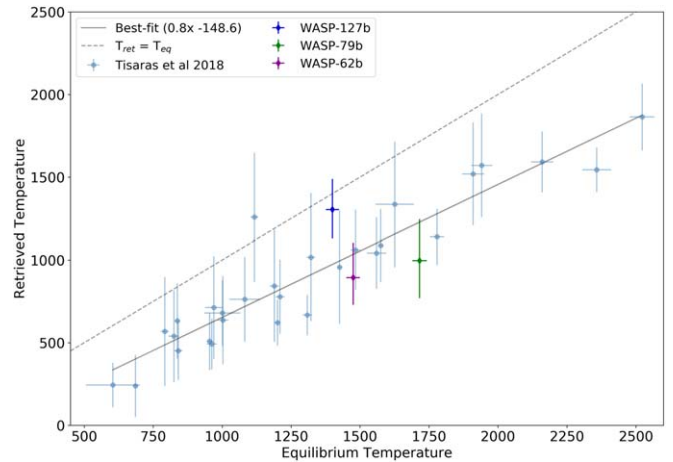


Figure 11. Correlation between the retrieved temperature and the equilibrium temperature for the planets studied in Tsiaras et al. (2018). We observe a global trend wherein the retrieved temperature is lower than the calculated equilibrium temperature and derived a best fit for this trend. WASP-127 b, WASP-79 b, and WASP-62 b have been added; we can see that they follow this trend as well.

4.1. Retrieved Temperature

For the three planets considered, the temperature retrieved is notably lower than the equilibrium temperature. In Figure 11, we present a plot analyzing the temperatures retrieved for other planets, particularly giving attention to the population paper we based our study on, Tsiaras et al. (2018). Indeed, retrieved temperatures are typically lower than the equilibrium ones, and we derived a best fit of this.

One of the key assumptions leading to this effect is that the equilibrium temperature is usually calculated for the planet dayside and considering a planetary albedo of zero. Considering

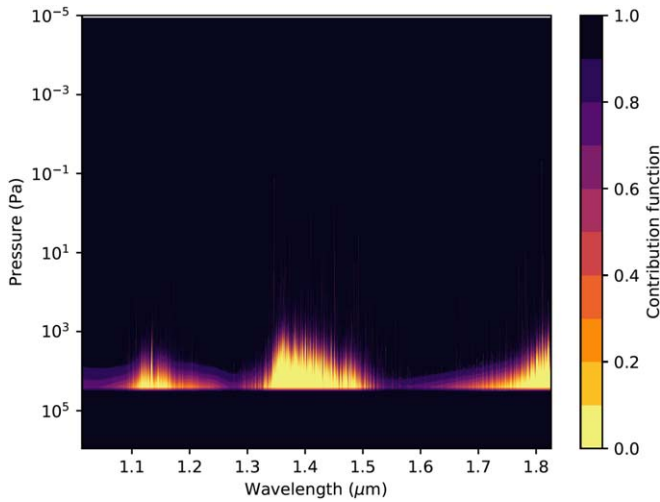


Figure 12. Typical contribution function of our retrievals. We can see the effect of the H_2O lines. The rise in sensitivity at $\approx 10^4$ Pa is due to the opaque cloud.

an albedo greater than zero necessarily implies a loss of energy and therefore a lower equilibrium temperature.

Furthermore, the region probed during transit eclipse observations is the terminator region: a mix between the day- and the nightside. The temperature difference observed may indicate a bias in the retrievals, which consider exclusively a 1D geometry of the atmospheres. This bias has been pointed out by several studies, especially Caldas et al. (2019), MacDonald et al. (2020), and Pluriel et al. (2020).

4.2. WASP-127 b

We used Exo-REM (Exoplanet Radiative-convective Equilibrium Model; Baudino et al. 2015; Charnay et al. 2018), a self-consistent simulation software for brown dwarfs and giant exoplanets, to calculate the mean temperature profile and the expected abundances of WASP-127 b assuming a solar composition.

The model suggests significant abundances of H_2O , CO, and Na; though, as stated previously, the WFC3 coverage means our data set is only sensitive to H_2O .

From Figure 12, we can see that our retrieval is sensitive at pressures between $\approx 10^4$ and 10^2 Pa. Figure 13 indicates that the retrieved abundances of WASP-127 b are compatible with a solar composition in this pressure range. The mean retrieved abundance of FeH is higher than expected values; however, the error spans three orders of magnitude, allowing for more physical solutions, as discussed at the beginning of this section.

As displayed in Figure 14, the retrieved temperature of WASP-127 b is compatible with the calculated mean temperature profile within our pressure sensitivity range. We can also see that the calculated temperature profile crosses the condensation curves of MnS and Cr between 10^4 and 10^3 Pa. We could therefore expect clouds composed of these species to form at these pressures.

Low- and high-resolution spectra of WASP-127 b have been collected with ground-based instruments. Palle et al. (2017) obtained low-resolution spectroscopy with the Andalucia Faint Object Spectrograph and Camera (ALFOSC) spectrograph mounted on the Nordic Optical Telescope (NOT), covering the spectral range 0.45–0.85 μm . A slope was detected in the optical

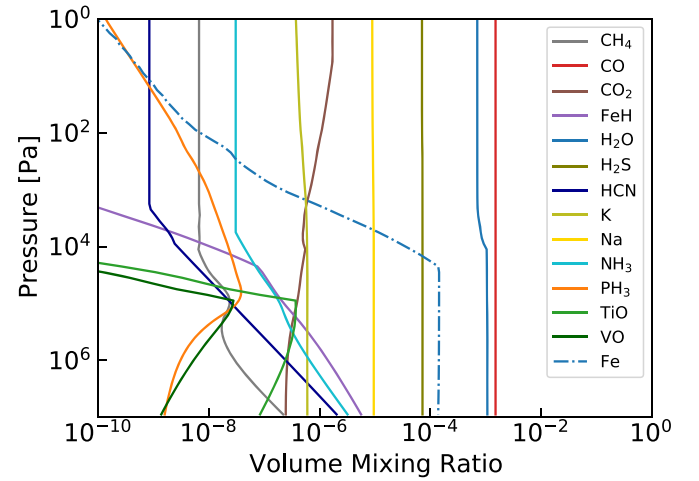


Figure 13. Expected abundances of WASP-127 b generated by Exo-REM, assuming chemical nonequilibrium for C-, N-, and O-bearing species; an eddy diffusion coefficient of $10^8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; and a metallicity of three times solar (Lodders 2019). We have included TiO and VO to the Exo-REM run but found their predicted abundances to be negligible ($< 10^{-14}$).

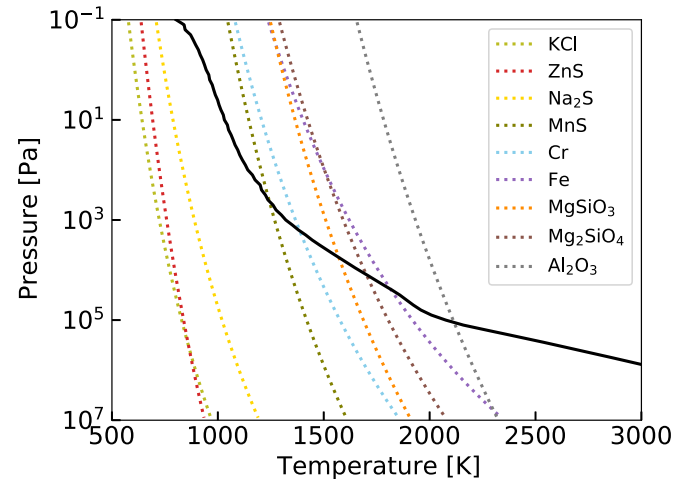


Figure 14. Mean temperature profile of WASP-127 b, assuming radiative transfer equilibrium, generated by Exo-REM. The condensation profiles of various species are represented as dotted lines.

wavelength spectrum, interpreted as Rayleigh scattering and potentially Na. They also attribute the trend to TiO/VO with low significance. Chen et al. (2018) observed with the OSIRIS spectrograph, mounted on the Gran Telescopio Canarias (GTC) telescope, covering the range 0.4–1.0 μm . They presented detection of alkali metals (Na, K and Li) and hints of clouds and water with a retrieved abundance of $\log(\text{H}_2\text{O}) = -2.60^{+0.94}_{-4.56}$. A recent study with the HST STIS and WFC3, combined with Spitzer data from IRAC 1 and 2, also concluded that water was present in the atmosphere. Spake et al. (2020) used a Markov Chain Monte Carlo model to fit the data, resulting in a best-fit solution detecting H_2O , CO_2 , Na, and K; their water abundance of $\log(\text{H}_2\text{O}) = -2.87^{+0.58}_{-0.61}$ is similar to the value retrieved here.

Hence, our independent data reduction and analysis of the water content in the atmosphere of WASP-127 b is consistent with these studies. We do not attempt a joint retrieval with this data due to the potential incompatibility between the data sets from different instruments as highlighted in Yip et al. (2019).

Given that the planet lies within the short-period Neptunian desert and has large atmospheric features, it will be an intriguing target for further characterization.

4.3. WASP-79 b

Sotzen et al. (2020) utilized the same WFC3 data set, along with observations from ground-based facilities, TESS, and Spitzer, to study the atmosphere of WASP-79 b. Their retrieval results indicate the presence of H₂O, Na, and FeH. Our retrieved water abundance is consistent with that from Sotzen et al. (2020): $(-2.20 < \log(\text{H}_2\text{O}) < -1.55)$.

In our retrievals without FeH as an opacity source, our solution is driven to low temperatures; Sotzen et al. (2020) encountered a similar predicament when attempting to fit a chemical equilibrium model to the data. Here, by adding FeH as a retrieval parameter, our recovered temperature increases to 996^{+249}_{-228} K, which more readily agrees with what is expected for the terminator region.

While the temperature is still cooler than expected, we note the degeneracy with the 10 bar radius. Our analysis of purely the HST/WFC3 data also favors the presence of H₂O and FeH. Na does not have features within the WFC3 spectral range, and we do not attempt the addition of other data for the aforementioned reasons.

4.4. WASP-62 b

WASP-62 b has demonstrably similar bulk characteristics to HD 209458b; both planets have roughly the same radius and effective temperature, although HD 209458b is $\approx 20\%$ more massive than WASP-62 b (Bonomo et al. 2017). Given their similarities, we may expect them to exhibit a similar atmospheric chemistry and structure. HD 209458b has been extensively analyzed in the literature, with 3D simulations (Showman et al. 2009) and cloud analysis (Sing et al. 2016), making it ideal to interpret the results on WASP-62 b. We observe a cloud deck located at $\approx 2.5 \times 10^3$ Pa. This cloud deck could be explained by the condensation of MgSiO₃ in the atmosphere, as was the case with HD 209458b (Sing et al. 2016).

Using the models of Showman et al. (2009) and Caldas et al. (2019), we may expect the temperature at the terminator to be close to ≈ 1350 K. This is somewhat hotter than the 891^{+211}_{-164} K retrieved in our standard setup (2.2σ). However, as seen in the posterior plot in Figure 9, there is a strong correlation between the temperature, the planet radius, and the cloud pressure; thus, the data remain consistent with the expected temperature.

4.5. Future Characterization

Upcoming ground and space-based telescopes such as the European Extremely Large Telescope (E-ELT; Brandl et al. 2018), the Thirty Meter Telescope (TMT; Skidmore et al. 2018), the Giant Magellan Telescope (GMT; Fanson et al. 2018), the JWST (Greene et al. 2016), Twinkle (Edwards et al. 2018), and Ariel (Tinetti et al. 2018) will characterize the atmospheres of a large population of exoplanets via transit and eclipse spectroscopy at visible and infrared wavelengths. These missions will move the exoplanet field from an era of detection into one of characterization, allowing for the identification of the molecular species present and their chemical profile, insights into the atmospheric temperature profile, and the

detection and characterization of clouds (e.g., Rocchetto et al. 2016; Rodler 2018; Changeat et al. 2019).

Ariel has been selected as ESA's M4 mission adoption candidate for launch in 2028 and is designed for the characterization of a large and diverse population of exoplanetary atmospheres to provide insights into planetary formation and evolution within our Galaxy. Ariel will provide simultaneous photometry and spectroscopy over 0.5–7.8 μm . Each of the planets studied here is an excellent target for atmospheric studies with Ariel (Edwards et al. 2019), and we use ArielRad (Mugnai et al. 2020) to simulate observations of this forthcoming mission. For each of the planets, we take the best-fit solution from the Hubble WFC3 analysis to model Ariel observations at the native resolution of its instruments. Figure 15 highlights the increased wavelength coverage and data quality that will be achieved with Ariel, allowing for a deeper understanding of each of these worlds. WASP-79 b is part of the JWST Early release Science program and will be observed by JWST with several different instruments (Bean et al. 2018). Here, we simulate JWST observations for these planets, assuming NIRISS GR700XD and NIRSpec G395H are used. Again, the increase in data quality is easily discernible and, although it is not a dedicated exoplanet mission, JWST promises to provide exquisite data for atmospheric characterization.

5. Conclusion

We have presented the analysis of data from Hubble's WFC3 G141 grism for three planets. By using the *Iraclis* pipeline and fitting the resultant spectra with TauREx, we have characterized the atmospheres of WASP-127 b, WASP-79 b, and WASP-62 b, recovering best-fit models that favor the presence of H₂O and FeH in each case. This was performed during the ARES Summer School, using software and data publicly available to the community in order to allow for reproducible results.

The properties of WASP-127 b, particularly its extended atmosphere with clouds and large spectral features; the resultant high atmospheric detectability; and its unusually low density; make it an ideal target for further characterization with the next generation of facilities. Large spectral features were also detected in WASP-79 b and WASP-62 b, with clouds in the atmosphere of the latter.

None of the three planets studied have strong features in their spectra that can be linked to NH₃, CH₄, CO, or CO₂. This is expected, given that their spectroscopic lines do not have major bands in this wavelength range compared to the H₂O and FeH lines and higher quality data, with a broader spectral coverage, is required to improve constraints on the atmospheric chemistry. Nevertheless, studying the atmospheric composition of these planets has extended the catalog of hot Jupiters studied with WFC3 from those by Tsiaras et al. (2018). The ADI introduced therein has been utilized effectively in this paper to estimate the significance of these atmospheric observations. This was done in order to unify the statistical results between our study and that of further populations studies, which remain fundamental tools in understanding the nature and evolutionary history of planets.

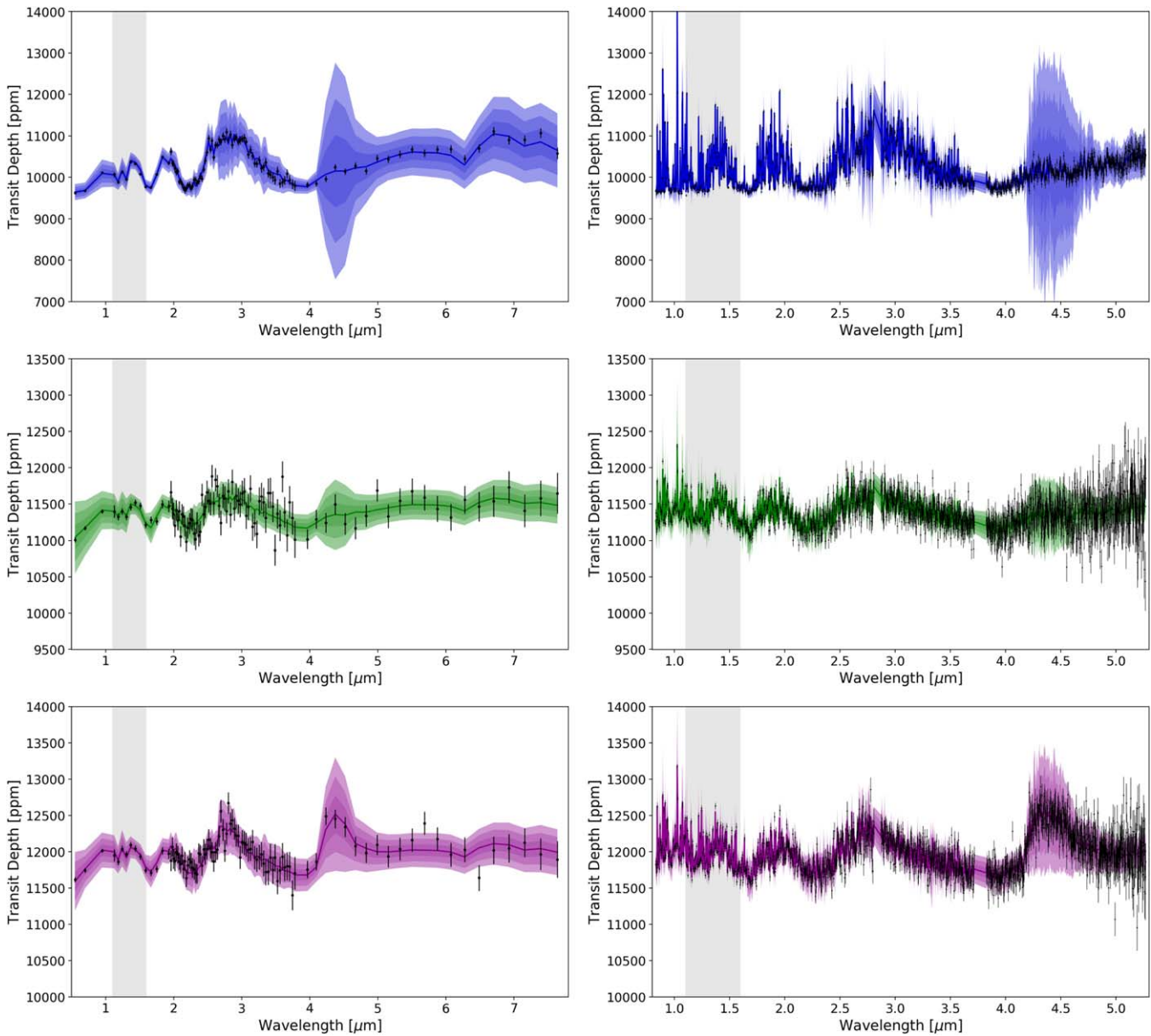


Figure 15. Simulated Ariel and JWST observations of the best-fit solutions retrieved in this work. For Ariel, WASP-127 b is for a single observation, while WASP-79 b and WASP-62 b have three stacked transits each. The transit depths have been offset to show the difference in the size of the atmospheric features between the planets. We note that, according to the work of Edwards et al. (2019), WASP-79 b and WASP-62 b may be more suited for study with Ariel via emission spectroscopy. JWST simulations have been performed using ExoWebb (B. Edwards et al. 2020, in preparation) for a single transit with NIRISS GR700XD as well as an observation with NIRSpec G395H.

We want to thank the anonymous reviewer for the insightful and constructive comments which helped improve the quality of the manuscript.

This work was realized as part of ARES, the Ariel Retrieval Exoplanet School, in Biarritz in 2019. The school was organized by Jean-Philippe Beaulieu with the financial support of CNES. J.P. B. acknowledges the support of the University of Tasmania through the UTAS Foundation and the endowed Warren Chair in Astronomy, Rodolphe Cledassou, Pascale Danto, and Michel Viso (CNES). B.E., Q.C., M.M., A.T., and I.W. acknowledge funding from the European Research Council (ERC) under the European Union’s Horizon 2020 research and innovation program grant ExoAI (GA No. 758892) and STFC grants ST/P000282/1, ST/P002153/1, ST/S002634/1, and ST/T001836/1. N.S. acknowledges the support of the IRIS-OCAV, PSL. M.P. acknowledges support by the European Research Council under Grant Agreement

ATMO 757858 and by the CNES. R.B. is a PhD fellow of the Research Foundation–Flanders (FWO). W.P., T.Z., and A.Y.J. have received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union’s Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement No. 679030/WHIPLASH). O.V. thanks the CNRS/INSU Programme National de Planétologie (PNP) and CNES for funding support. G.G. acknowledges the financial support of the 2017 PhD fellowship program of INAF.

This paper includes data collected by the TESS mission, which is funded by the NASA Explorer Program. TESS data is publicly available via the Mikulski Archive for Space Telescopes (MAST).

Software: Iraclis (Tsiaras et al. 2016b), TauREx3 (Al-Refaie et al. 2019), pylightcurve (Tsiaras et al. 2016c), ExoTETHyS (Morello et al. 2020), ArielRad (Mugnai et al. 2020), ExoWebb (B. Edwards et al. 2020, in preparation), Astropy (Astropy Collaboration et al. 2018), h5py (Collette 2013),

emcee (Foreman-Mackey et al. 2013), Matplotlib (Hunter 2007), Multinest (Feroz et al. 2009), Pandas (McKinney 2011), Numpy (Oliphant 2006), SciPy (Virtanen et al. 2020).

Appendix

The white light curve_tting for the TESS data are in Figure 16 for WASP-127 b, Figure 17 for WASP-79 b, and Figure 18 for WASP-62 b. All transit mid times used for the fitting are listed in Table 6 and Table 7.

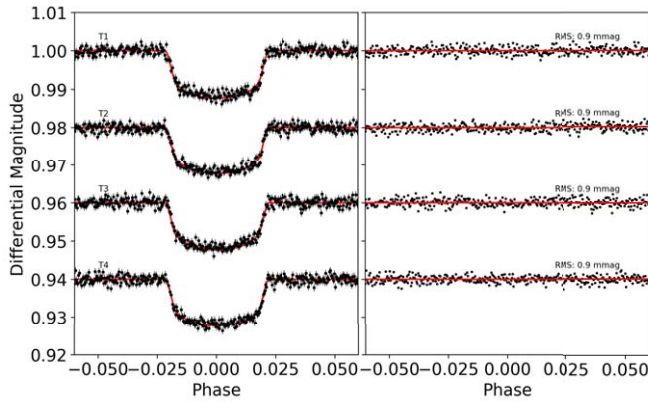


Figure 16. TESS observations of WASP-127 b presented in this work. Left: detrended data and best-fit model. Right: residuals from fitting.

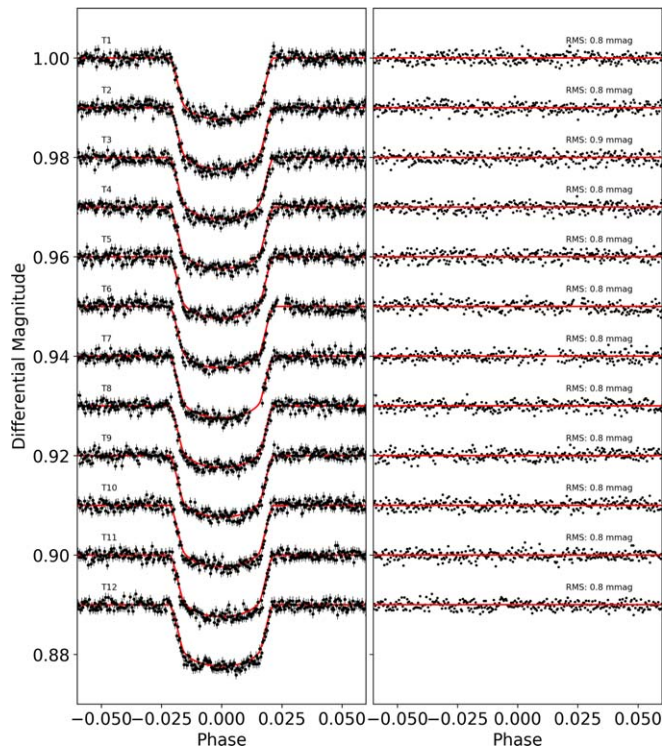


Figure 17. TESS observations of WASP-79 b presented in this work. Left: detrended data and best-fit model. Right: residuals from fitting.

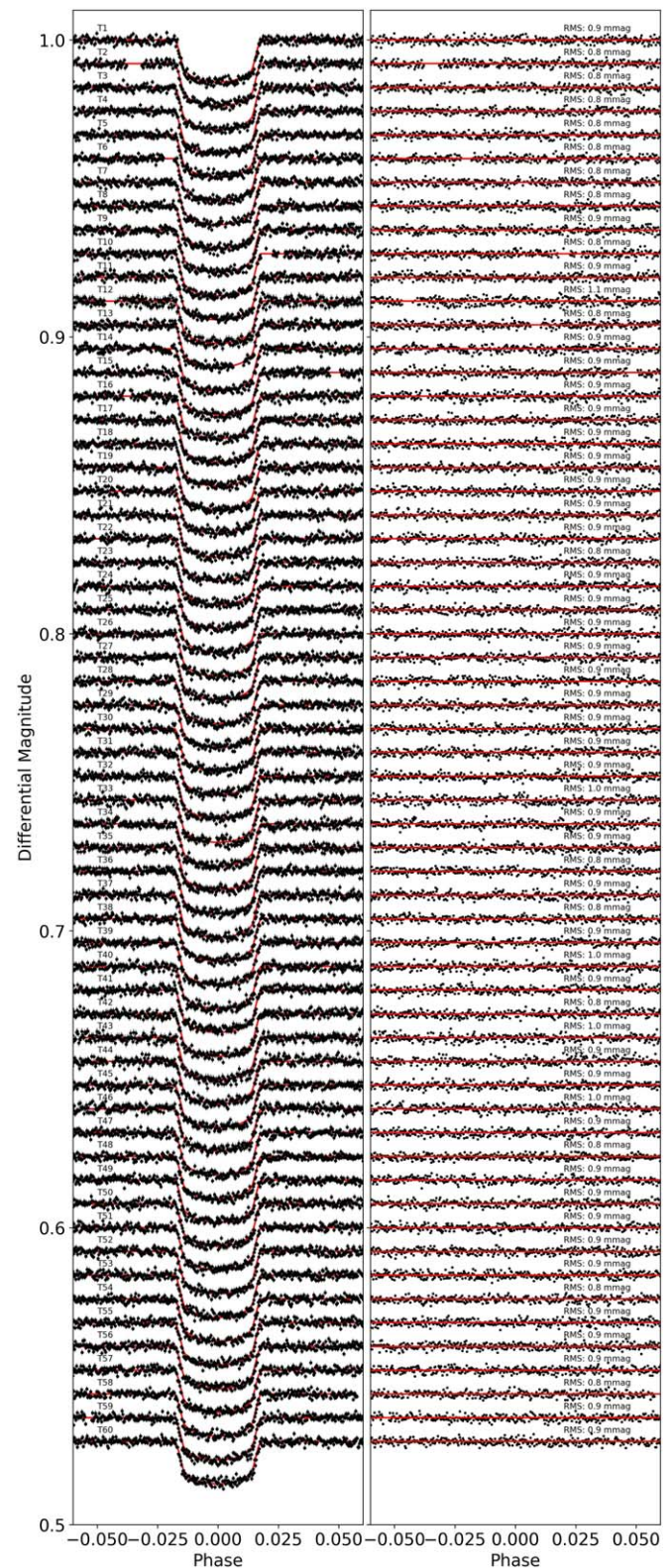


Figure 18. TESS observations of WASP-62 b presented in this work. Left: detrended data and best-fit model. Right: residuals from fitting.

Table 6

Transit Midtimes Used to Refine the Ephemeris of Planets from This Study












Planet	Epoch	Midtime [BJD _{TDB}]	References
WASP-127 b	-103	2457808.60283 ± 0.00031	Palle et al. (2017)
WASP-127 b	-5	2458218.053097 ± 0.000101	This Work*
WASP-127 b	74	2458548.11973 ± 0.000469	This Work
WASP-127 b	75	2458552.297636 ± 0.000428	This Work
WASP-127 b	77	2458560.65431 ± 0.000435	This Work
WASP-127 b	78	2458564.83219 ± 0.000431	This Work
WASP-79 b	-531	2456215.4556 ± 0.0005	Brown et al. (2017)
WASP-79 b	-94	2457815.92207 ± 0.000117	This Work*
WASP-79 b	69	2458412.892172 ± 0.000299	This Work
WASP-79 b	70	2458416.554571 ± 0.000311	This Work
WASP-79 b	73	2458427.541703 ± 0.000332	This Work
WASP-79 b	74	2458431.204093 ± 0.000347	This Work
WASP-79 b	75	2458434.866496 ± 0.000321	This Work
WASP-79 b	76	2458438.528882 ± 0.00029	This Work
WASP-79 b	77	2458442.191242 ± 0.000292	This Work
WASP-79 b	78	2458445.853639 ± 0.000326	This Work
WASP-79 b	79	2458449.515994 ± 0.000314	This Work
WASP-79 b	80	2458453.178366 ± 0.000317	This Work
WASP-79 b	81	2458456.840324 ± 0.000363	This Work
WASP-79 b	82	2458460.503155 ± 0.000335	This Work
WASP-62 b	-614	2455767.1533 ± 0.0005	Brown et al. (2017)
WASP-62 b	-140	2457858.41397 ± 0.000266	This Work*
WASP-62 b	-34	2458326.078168 ± 0.000293	This Work
WASP-62 b	-33	2458330.490547 ± 0.000294	This Work
WASP-62 b	-32	2458334.902385 ± 0.000315	This Work
WASP-62 b	-30	2458343.725961 ± 0.00025	This Work
WASP-62 b	-28	2458352.550282 ± 0.000278	This Work
WASP-62 b	-27	2458356.961811 ± 0.000257	This Work
WASP-62 b	-26	2458361.374157 ± 0.000268	This Work
WASP-62 b	-25	2458365.786076 ± 0.000295	This Work
WASP-62 b	-24	2458370.197678 ± 0.000244	This Work
WASP-62 b	-23	2458374.610308 ± 0.000284	This Work
WASP-62 b	-22	2458379.021593 ± 0.00025	This Work
WASP-62 b	-20	2458387.845506 ± 0.000238	This Work
WASP-62 b	-19	2458392.257448 ± 0.000258	This Work
WASP-62 b	-17	2458401.081679 ± 0.000286	This Work
WASP-62 b	-16	2458405.493547 ± 0.000294	This Work
WASP-62 b	-14	2458414.317213 ± 0.000241	This Work
WASP-62 b	-12	2458423.141634 ± 0.000372	This Work
WASP-62 b	-11	2458427.55355 ± 0.0003	This Work
WASP-62 b	-10	2458431.96504 ± 0.000233	This Work
WASP-62 b	-9	2458436.376957 ± 0.000258	This Work
WASP-62 b	-1	2458471.672875 ± 0.000281	This Work
WASP-62 b	-0	2458476.084548 ± 0.000273	This Work
WASP-62 b	1	2458480.496509 ± 0.000269	This Work
WASP-62 b	2	2458484.90846 ± 0.000263	This Work
WASP-62 b	3	2458489.320399 ± 0.000275	This Work
WASP-62 b	4	2458493.732346 ± 0.000274	This Work
WASP-62 b	5	2458498.144285 ± 0.000271	This Work
WASP-62 b	6	2458502.556272 ± 0.000263	This Work
WASP-62 b	7	2458506.968201 ± 0.000308	This Work
WASP-62 b	8	2458511.380161 ± 0.000259	This Work

*Data from HST

Table 7
Continuation of Table 6

Planet	Epoch	Midtime [BJD _{TDB}]	References
WASP-62 b	9	2458515.793014 ± 0.000308	This Work
WASP-62 b	10	2458520.203407 ± 0.00031	This Work
WASP-62 b	11	2458524.616007 ± 0.000263	This Work
WASP-62 b	14	2458537.851688 ± 0.000269	This Work
WASP-62 b	16	2458546.675279 ± 0.000324	This Work
WASP-62 b	17	2458551.087738 ± 0.000337	This Work
WASP-62 b	19	2458559.91167 ± 0.000278	This Work
WASP-62 b	20	2458564.323603 ± 0.000285	This Work
WASP-62 b	22	2458573.147116 ± 0.000311	This Work
WASP-62 b	23	2458577.559142 ± 0.000317	This Work
WASP-62 b	25	2458586.382966 ± 0.000333	This Work
WASP-62 b	26	2458590.795328 ± 0.000345	This Work
WASP-62 b	27	2458595.206831 ± 0.000331	This Work
WASP-62 b	29	2458604.031175 ± 0.00029	This Work
WASP-62 b	30	2458608.443135 ± 0.000301	This Work
WASP-62 b	31	2458612.855056 ± 0.000311	This Work
WASP-62 b	32	2458617.266322 ± 0.000359	This Work
WASP-62 b	33	2458621.67842 ± 0.000344	This Work
WASP-62 b	34	2458626.090956 ± 0.000358	This Work
WASP-62 b	35	2458630.502921 ± 0.000265	This Work
WASP-62 b	36	2458634.914867 ± 0.000257	This Work
WASP-62 b	38	2458643.738117 ± 0.000318	This Work
WASP-62 b	39	2458648.150206 ± 0.000305	This Work
WASP-62 b	40	2458652.561559 ± 0.000312	This Work
WASP-62 b	41	2458656.974299 ± 0.000292	This Work
WASP-62 b	42	2458661.385862 ± 0.000292	This Work
WASP-62 b	43	2458665.798175 ± 0.000285	This Work
WASP-62 b	44	2458670.210186 ± 0.000304	This Work
WASP-62 b	45	2458674.621865 ± 0.000315	This Work
WASP-62 b	46	2458679.034395 ± 0.000284	This Work

Note. All midtimes reported in this work are from TESS unless otherwise stated.**ORCID iDs**

Nour Skaf  <https://orcid.org/0000-0002-9372-5056>
 Billy Edwards  <https://orcid.org/0000-0002-5494-3237>
 Quentin Changeat  <https://orcid.org/0000-0001-6516-4493>
 Mario Morvan  <https://orcid.org/0000-0001-8587-2112>
 Tiziano Zingales  <https://orcid.org/0000-0001-6880-5356>
 Ahmed Al-Refai  <https://orcid.org/0000-0003-2241-5330>
 Benjamin Charnay  <https://orcid.org/0000-0003-0977-6545>
 Angelos Tsirias  <https://orcid.org/0000-0003-3840-1793>
 Olivia Venot  <https://orcid.org/0000-0003-2854-765X>
 Ingo Waldmann  <https://orcid.org/0000-0002-4205-5267>
 Jean-Philippe Beaulieu  <https://orcid.org/0000-0003-0014-3354>














References

Abel, M., Frommhold, L., Li, X., & Hunt, K. L. 2011, *JPCA*, 115, 6805
 Abel, M., Frommhold, L., Li, X., & Hunt, K. L. 2012, *JChPh*, 136, 044319
 Addison, B. C., Tinney, C. G., Wright, D. J., et al. 2013, *ApJL*, 774, L9

- Al-Refaie, A. F., Changeat, Q., Waldmann, I. P., & Tinetti, G. 2019, arXiv:1912.07759
- Astropy Collaboration, Price-Whelan, A. M., Sipőcz, B. M., et al. 2018, *AJ*, **156**, 123
- Batalha, N. M., Rowe, J. F., Bryson, S. T., et al. 2013, *ApJS*, **204**, 24
- Batygin, K., & Stevenson, D. J. 2010, *ApJL*, **714**, L238
- Batygin, K., Stevenson, D. J., & Bodenheimer, P. H. 2011, *ApJ*, **738**, 1
- Baudino, J.-L., Bézard, B., Boccaletti, A., et al. 2015, *A&A*, **582**, A83
- Bean, J. L., Stevenson, K. B., Batalha, N. M., et al. 2018, *PASP*, **130**, 114402
- Benneke, B., & Seager, S. 2012, *ApJ*, **753**, 100
- Bonomo, A. S., Desidera, S., Benatti, S., et al. 2017, *A&A*, **602**, A107
- Bourrier, V., des Etangs, A. L., & Vidal-Madjar, A. 2015, *A&A*, **573**, A11
- Brandl, B. R., Absil, O., Agócs, T., et al. 2018, *Proc. SPIE*, **10702**, 107021U
- Broggi, M., Snellen, I. A. G., de Kok, R. J., et al. 2012, *Natur*, **486**, 502
- Brown, D. J. A., Triaud, A. H. M. J., Doyle, A. P., et al. 2017, *MNRAS*, **464**, 810
- Burgasser, A. J., Marley, M. S., Ackerman, A. S., et al. 2002, *ApJL*, **571**, L151
- Caldas, A., Leconte, J., Selsis, F., et al. 2019, *A&A*, **623**, A161
- Cassan, A., Kubas, D., Beaulieu, J.-P., et al. 2012, *Natur*, **481**, 167
- Changeat, Q., Edwards, B., Waldmann, I. P., & Tinetti, G. 2019, *ApJ*, **886**, 39
- Charnay, B., Bézard, B., Baudino, J.-L., et al. 2018, *ApJ*, **854**, 172
- Chen, G., Pallé, E., Welbanks, L., et al. 2018, *A&A*, **616**, A145
- Claret, A. 2000, *A&A*, **363**, 1081
- Collette, A. 2013, Python and HDF5 (Sebastopol, CA: O'Reilly & Associates)
- Cushing, M. C., Marley, M. S., Saumon, D., et al. 2008, *ApJ*, **678**, 1372
- Dressing, C. D., & Charbonneau, D. 2013, *ApJ*, **767**, 95
- Dulick, M., Bauschlicher, C. W., Jr., Burrows, A., et al. 2003, *ApJ*, **594**, 651
- Eastman, J., Siverd, R., & Gaudi, B. S. 2010, *PASP*, **122**, 935
- Edwards, B., Changeat, Q., Baeyens, R., et al. 2020a, *AJ*, **160**, 8
- Edwards, B., Changeat, Q., Yip, K. H., et al. 2020b, *MNRAS*, in press
- Edwards, B., Mugnai, L., Tinetti, G., Pascale, E., & Sarkar, S. 2019, *AJ*, **157**, 242
- Edwards, B., Rice, M., Zingales, T., et al. 2018, *ExA*, **47**, 29
- Ehrenreich, D., Lovis, C., Allart, R., et al. 2020, *Natur*, **580**, 597
- Fanson, J., McCarthy, P. J., Bernstein, R., et al. 2018, *Proc. SPIE*, **10700**, 1070012
- Feroz, F., Hobson, M. P., & Bridges, M. 2009, *MNRAS*, **398**, 1601
- Fletcher, L. N., Gustafsson, M., & Orton, G. S. 2018, *ApJS*, **235**, 24
- Foreman-Mackey, D., Hogg, D. W., Lang, D., & Goodman, J. 2013, *PASP*, **125**, 306
- Fortney, J. J., Lodders, K., Marley, M. S., & Freedman, R. S. 2008, *ApJ*, **678**, 1419
- Fu, G., Deming, D., Knutson, H., et al. 2017, *ApJL*, **847**, L22
- Greene, T. P., Line, M. R., Montero, C., et al. 2016, *ApJ*, **817**, 17
- Griffith, C. A. 2014, *RSPTA*, **372**, 20130086
- Heng, K., & Kitzmann, D. 2017, *MNRAS*, **470**, 2972
- Heng, K., Menou, K., & Phillipps, P. J. 2011, *MNRAS*, **413**, 2380
- Hoeijmakers, H. J., Ehrenreich, D., Heng, K., et al. 2018, *Natur*, **560**, 453
- Howard, A. W. 2013, *Sci*, **340**, 572
- Hubeny, I., Burrows, A., & Sudarsky, D. 2003, *ApJ*, **594**, 1011
- Hunter, J. D. 2007, *CSE*, **9**, 90
- Kass, R. E., & Raftery, A. E. 1995, *J. Am. Stat. Assoc.*, **90**, 773
- Lam, K. W. F., Faedi, F., Brown, D. J. A., et al. 2017, *A&A*, **599**, A3
- Leconte, J., Chabrier, G., Baraffe, I., & Levrard, B. 2010, *A&A*, **516**, A64
- Li, G., Gordon, I. E., Rothman, L. S., et al. 2015, *ApJS*, **216**, 15
- Lithwick, Y., & Wu, Y. 2014, *PNAS*, **111**, 12610
- Lodders, K. 2002, *ApJ*, **577**, 974
- Lodders, K. 2019, arXiv:1912.00844
- MacDonald, R. J., Goyal, J. M., & Lewis, N. K. 2020, *ApJL*, **893**, L43
- Madhusudhan, N. 2012, *ApJ*, **758**, 36
- Madhusudhan, N., Agúndez, M., Moses, J. I., & Hu, Y. 2016, *SSRv*, **205**, 285
- Majeau, C., Agol, E., & Cowan, N. B. 2012, *ApJL*, **747**, L20
- Mazeh, T., Holczer, T., & Faigler, S. 2016, *A&A*, **589**, A75
- McKinney, W. 2011, pandas: A Foundational Python Library for Data Analysis and Statistics, https://www.dlr.de/sc/portaldata/15/resources/dokumente/pyhpc2011/submissions/pyhpc2011_submission_9.pdf
- Morello, G., Claret, A., Martin-Lagarde, M., et al. 2020, *AJ*, **159**, 75
- Mugnai, L. V., Pascale, E., Edwards, B., Papageorgiou, A., & Sarkar, S. 2020, ExA, submitted
- Oliphant, T. E. 2006, A Guide to NumPy, Vol. 1 (Spanish Fork, UT: Trelgol Publishing)
- Owen, J. E., & Lai, D. 2018, *MNRAS*, **479**, 5012
- Palle, E., Chen, G., Prieto-Arranz, J., et al. 2017, *A&A*, **602**, L15
- Pinhas, A., Madhusudhan, N., Gandhi, S., & MacDonald, R. 2018, *MNRAS*, **482**, 1485
- Pinhas, A., Madhusudhan, N., Gandhi, S., & MacDonald, R. 2019, *MNRAS*, **482**, 1485
- Pluriel, W., Zingales, T., Leconte, J., & Parmentier, V. 2020, *A&A*, **636**, A66
- Polyansky, O. L., Kyuberis, A. A., Zobov, N. F., et al. 2018, *MNRAS*, **480**, 2597
- Rauscher, E., & Menou, K. 2013, *ApJ*, **764**, 103
- Ricker, G. R., Winn, J. N., Vanderspek, R., et al. 2014, *Proc. SPIE*, **9143**, 914320
- Rocchetto, M., Waldmann, I. P., Venot, O., Lagage, P. O., & Tinetti, G. 2016, *ApJ*, **833**, 120
- Rodler, F. 2018, in Handbook of Exoplanets, ed. H. Deeg & J. Belmonte (Cham: Springer), 194
- Rothman, L. S., Gamache, R. R., Goldman, A., et al. 1987, *ApOpt*, **26**, 4058
- Rothman, L. S., Gordon, I. E., Barber, R. J., et al. 2010, *JQSRT*, **111**, 2139
- Sharp, C. M., & Burrows, A. 2007, *ApJS*, **168**, 140
- Showman, A. P., Fortney, J. J., Lian, Y., et al. 2009, *ApJ*, **699**, 564
- Sing, D. K., Fortney, J. J., Nikolov, N., et al. 2016, *Natur*, **529**, 59
- Sing, D. K., Fortney, J. J., Nikolov, N., et al. 2016, *Natur*, **529**, 59
- Skidmore, W., Anupama, G. C., & Sriand, R. 2018, arXiv:1806.02481
- Sozhen, K. S., Stevenson, K. B., Sing, D. K., et al. 2020, *AJ*, **159**, 5
- Spake, J. J., Sing, D. K., Wakeford, H. R., et al. 2020, *MNRAS*, submitted
- Stevenson, K. B., Désert, J.-M., Line, M. R., et al. 2014, *Sci*, **346**, 838
- Swain, M. R., Vasisht, G., & Tinetti, G. 2008, arXiv:0802.1030
- Tennyson, J., & Yurchenko, S. 2018, *Atoms*, **6**, 26
- Tennyson, J., Yurchenko, S. N., Al-Refaie, A. F., et al. 2016, *JMoSp*, **327**, 73
- Tinetti, G., Drossart, P., Eccleston, P., et al. 2018, *ExA*, **46**, 135
- Tinetti, G., Vidal-Madjar, A., Liang, M.-C., et al. 2007, *Natur*, **448**, 169
- Tsiaras, A., Rocchetto, M., Waldmann, I. P., et al. 2016a, *ApJ*, **820**, 99
- Tsiaras, A., Waldmann, I., Rocchetto, M., et al. 2016c, pylightcurve: Exoplanet lightcurve model, Astrophysics Source Code Library, ascl:1612.018
- Tsiaras, A., Waldmann, I. P., Rocchetto, M., et al. 2016b, *ApJ*, **832**, 202
- Tsiaras, A., Waldmann, I. P., Tinetti, G., Tennyson, J., & Yurchenko, S. N. 2019, *NatAs*, **3**, 1086
- Tsiaras, A., Waldmann, I. P., Zingales, T., et al. 2018, *AJ*, **155**, 156
- Virtanen, P., Gommers, R., Oliphant, T. E., et al. 2020, *NatMe*, **17**, 261
- Visscher, C., Lodders, K., & Fegley, B. 2010, *ApJ*, **716**, 1060
- Waldmann, I. P., Rocchetto, M., Tinetti, G., et al. 2015a, *ApJ*, **813**, 13
- Waldmann, I. P., Tinetti, G., Rocchetto, M., et al. 2015b, *ApJ*, **802**, 107
- Woitke, P., Helling, C., Hunter, G. H., et al. 2018, *A&A*, **614**, A1
- Wright, J. T., Marcy, G. W., Howard, A. W., et al. 2012, *ApJ*, **753**, 160
- Yip, K. H., Waldmann, I. P., Tsiaras, A., & Tinetti, G. 2019, arXiv:1811.04686
- Yurchenko, S. N., Barber, R. J., & Tennyson, J. 2011, *MNRAS*, **413**, 1828
- Yurchenko, S. N., & Tennyson, J. 2014, *MNRAS*, **440**, 1649



ARES. III. Unveiling the Two Faces of KELT-7 b with HST WFC3*

William Pluriel¹, Niall Whiteford^{2,3}, Billy Edwards⁴ , Quentin Changeat⁴ , Kai Hou Yip⁴, Robin Baeyens⁵, Ahmed Al-Refaie⁴ , Michelle Fabienne Bieger⁶, Dorian Blain⁷, Amélie Gressier^{7,8}, Gloria Guilluy^{9,10}, Adam Yassin Jaziri¹, Flavien Kiefer⁸, Darius Modirrousta-Galian^{11,12}, Mario Morvan⁴ , Lorenzo V. Mugnai¹³ , Mathilde Poveda^{14,15}, Nour Skaf^{4,7} , Tiziano Zingales¹ , Sam Wright⁴, Benjamin Charnay⁷ , Pierre Drossart⁷, Jérémy Leconte¹ , Angelos Tsaras⁴ , Olivia Venot¹⁴ , Ingo Waldmann⁴ , and Jean-Philippe Beaulieu^{8,16} 

¹ Laboratoire d'astrophysique de Bordeaux, Univ. Bordeaux, CNRS, B18N, allée Geoffroy Saint-Hilaire, F-33615 Pessac, France; william.pluriel@u-bordeaux.fr

² Institute for Astronomy, University of Edinburgh, Blackford Hill, Edinburgh, EH9 3HJ, UK

³ Centre for Exoplanet Science, University of Edinburgh, Edinburgh, EH9 3FD, UK

⁴ Department of Physics and Astronomy, University College London, London, UK

⁵ Instituut voor Sterrenkunde, KU Leuven, Celestijnenlaan 200D bus 2401, B-3001 Leuven, Belgium

⁶ College of Engineering, Mathematics and Physical Sciences, Physics Building, University of Exeter, North Park Road, Exeter, UK

⁷ LESIA, Observatoire de Paris, Université PSL, CNRS, Sorbonne Université, Université de Paris, 5 place Jules Janssen, F-92195 Meudon, France

⁸ Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6 et CNRS, UMR 7095, Institut d'Astrophysique de Paris, 98 bis bd Arago, F-75014 Paris, France

⁹ Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Torino, via Pietro Giuria 1, I-10125 Torino, Italy

¹⁰ INAF Osservatorio Astrofisico di Torino, Via Osservatorio 20, I-10025 Pino Torinese, Italy

¹¹ INAF—Osservatorio Astronomico di Palermo, Piazza del Parlamento 1, I-90134 Palermo, Italy

¹² University of Palermo, Department of Physics and Chemistry, Via Archirafi 36, Palermo, Italy

¹³ La Sapienza Università di Roma, Department of Physics, Piazzale Aldo Moro 2, I-00185 Roma, Italy

¹⁴ Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Université Paris-Est-Créteil, Université de Paris, Institut Pierre Simon Laplace, Créteil, France

¹⁵ Maison de la Simulation, CEA, CNRS, Univ. Paris-Sud, UVSQ, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

¹⁶ School of Physical Sciences, University of Tasmania, Private Bag 37 Hobart, Tasmania 7001, Australia

Received 2020 April 1; revised 2020 May 31; accepted 2020 June 23; published 2020 August 14

Abstract

We present the analysis of the hot-Jupiter KELT-7 b using transmission and emission spectroscopy from the Hubble Space Telescope, both taken with the Wide Field Camera 3. Our study uncovers a rich transmission spectrum that is consistent with a cloud-free atmosphere and suggests the presence of H₂O and H⁻. In contrast, the extracted emission spectrum does not contain strong absorption features and, although it is not consistent with a simple blackbody, it can be explained by a varying temperature–pressure profile, collision induced absorption, and H⁻. KELT-7 b had also been studied with other space-based instruments and we explore the effects of introducing these additional data sets. Further observations with Hubble, or the next generation of space-based telescopes, are needed to allow for the optical opacity source in transmission to be confirmed and for molecular features to be disentangled in emission.

Unified Astronomy Thesaurus concepts: [Transmission spectroscopy \(2133\)](#); [Exoplanet atmospheres \(487\)](#); [Astronomy data analysis \(1858\)](#)

1. Introduction

With thousands of planets detected during the previous two decades, the study of atmospheres is at the forefront of exoplanet research and spectroscopic observations now probe these worlds in search of molecular features. Such studies are crucial in the pursuit of understanding the diverse nature of exoplanet chemical compositions, atmospheric processes, internal structures, and the conditions required for planetary formation.

In recent years, there has been a surge in transit spectroscopy observations using both space-borne and ground-based facilities, resulting in significant advancements in our understanding of exoplanet atmospheres. This technique has been used for the detection of multiple molecular absorption features, including water (H₂O; Tinetti et al. 2007; Tsaras et al. 2019), methane (CH₄; Swain et al. 2008), and ammonia (MacDonald & Madhusudhan 2017), becoming a cornerstone technique in the pursuit of exoplanet characterization. In particular, the Hubble Space Telescope (HST) has been widely used allowing us to characterize the atmospheres of several hot Jupiters (e.g., Deming et al. 2013; Wakeford et al. 2013; Haynes et al. 2015;

Kreidberg et al. 2018; Mikal-Evans et al. 2019) and has begun to observe enough planets for population studies to be undertaken (e.g., Sing et al. 2016; Tsaras et al. 2018).

For hotter planets, HST transmission spectroscopy has provided evidence for absorption at shorter wavelengths. These are generally attributed to the presence of optical absorbers such as titanium oxide (TiO), vanadium oxide (VO), or iron hydride (FeH). These planets include WASP-121b (Mikal-Evans et al. 2019) and WASP-127b (Skaf et al. 2020). Additionally, high-resolution ground-based observations have detected the presence of a variety of heavy metals in the atmosphere of KELT-9 b (Hoeijmakers et al. 2019) while lower resolution data were used to claim the presence of aluminum oxide (AlO) in WASP-33 b (von Essen et al. 2019). Thermal emission spectra can also be used to characterize the dayside of exoplanets. In particular, hot Jupiters that emit significant and detectable infrared radiation are the ideal candidates for this approach. As thermal emission is sensitive to the temperature–pressure profile (Madhusudhan et al. 2014), it is possible to probe this structure and demonstrate how it can be driven by the presence of TiO in the atmosphere such as in the cases of WASP-33 b (Haynes et al. 2015) and WASP-76 b (Edwards et al. 2020a).

* ARES: Ariel Retrieval of Exoplanets School.

Table 1
Target Parameters Used in This Study

Stellar Parameters	
Spectral type	F
Effective temperature (K)	6789^{+50}_{-49}
[Fe/H]	$0.139^{+0.075}_{-0.081}$
Surface gravity (cgs)	$4.149^{+0.019}_{-0.019}$
Radius (R_{\odot})	$1.732^{+0.043}_{-0.045}$
Planetary Parameters	
Period (days)	$2.7347749^{+0.0000039}_{-0.0000039}$
Inclination (deg)	$83.76^{+0.38}_{-0.37}$
Mass (M_J)	$1.28^{+0.18}_{-0.18}$
Radius (R_J)	$1.533^{+0.046}_{-0.047}$
Equilibrium temperature (K)	2048^{+27}_{-27}
T_0 (BJD _{TBD})	$2456355.229809^{+0.000198}_{-0.000198}$
a/R_*	$5.49^{+0.12}_{-0.11}$
Reference	Bieryla et al. (2015)

The presence of these optical absorbers are an important component in current exoplanet atmospheric models, and are predicted to have a significant impact on the overall physics and chemistry of highly irradiated close-in giant planet atmospheres. Work by Fortney et al. (2008) suggests the dayside atmospheres of such planets can be divided into two separate classes. The first class represents atmospheres that are modeled to have significant opacity due to the presence of TiO and VO gases and thus results in, for example, atmospheric temperature inversions (with hot stratospheres). In the second case, atmospheres that do not possess opacity due to TiO and VO are modeled to redistribute absorbed energy more readily resulting in cooler daysides and warmer nightsides.

WASP-103 b, a similar planet of KELT-7 b, has been studied in both emission and transmission by HST, suggesting a thermal inversion on the dayside but with a featureless transmission spectrum (Kreidberg et al. 2018). On the other hand, HST data for WASP-76 b, another ultra-hot Jupiter, also showed a dayside thermal inversion due to the presence of TiO but a larger water feature and no evidence for optical absorbers in the transmission spectrum (Edwards et al. 2020a).

KELT-7 b is a transiting hot Jupiter, with a mass of $1.28^{+0.18}_{-0.18} M_J$, a radius of $1.533^{+0.046}_{-0.047} R_J$, an orbital period of 2.7347749 ± 0.0000039 days, and an equilibrium temperature of ~ 2048 K (Bieryla et al. 2015; see Table 1). KELT-7 b, with relatively low surface gravity, high equilibrium temperature, and a bright host star, is an excellent candidate for thorough atmospheric characterization. It has previously been studied in both transmission and emission using the Spitzer Space Telescope’s InfraRed Array Camera (IRAC; Garhart et al. 2020) and a ground-based eclipse was measured by Martioli et al. (2018). Here we present an analysis of this exoplanet using transmission and emission spectroscopy from the HST’s Wide Field Camera 3 (WFC3). These HST observations allow for two complementary insights into the nature of this planet. We also explore the effects of combining the HST data set with those from Spitzer IRAC and the Transiting Exoplanet Survey Satellite (TESS).

2. Data Analysis

2.1. Observational Data—HST

We obtained the raw spectroscopic observation data from the Mikulski Archive for Space Telescopes (MAST).¹⁷ Both observations of KELT-7 b were undertaken in 2017 as part of Hubble proposal 14767 led by David Sing. These images are the result of a two visits of the target, each containing five HST orbits, using the infrared detector, the WFC3 G141 grism, and a scan rate of 0.9 s^{-1} . Each image consists of five nondestructive reads with an aperture size of 266×266 pixels in the SPARS10 mode, resulting in a total exposure time of 22.317 s, a maximum signal level of 33,000 e^- per pixel, and a total scan length of about $25''605$. The spectral data used in this study are listed in the Table 4.

2.2. Reduction and Extraction—Iraclis

The data reduction and calibration was performed using the open-source software Iraclis (Tsiaras et al. 2016b). Our Iraclis analysis starts with the raw spatially scanned spectroscopic images. The data reduction and correction steps are performed in the following order: zero-read subtraction, reference pixel correction, nonlinearity correction, dark current subtraction, gain conversion, sky background subtraction, calibration, flat-field correction, bad pixels, and cosmic ray correction. A detailed description of the data reduction process could be found in Section 2 of Tsiaras et al. (2016b).

Following the reduction process, the flux was extracted from the spatially scanned spectroscopic images to create the final transit light curves per wavelength band. We considered one broadband (white) light curve covering the whole wavelength range in which the G141 grism is sensitive ($1.088\text{--}1.68 \mu\text{m}$) and spectral light curves with a resolving power of 70 at $1.4 \mu\text{m}$. The bands of the spectral light curves are selected such that the signal-to-noise ratio (S/N) is approximately uniform across the planetary spectrum. We extracted our final light curves from the differential, nondestructive reads. Prior to light curve fitting, we choose to discard the first HST orbit of each visit, as these exhibit much stronger hooks than subsequent orbits (Deming et al. 2013; Zhou et al. 2017).

Our white and spectral light curves were fit using the literature values from Table 2, with only two free parameters: the planet-to-star radius ratio and the mid-transit time. This is motivated by the Earth obscuration gaps, which often means that the ingress and egress of the transit are missed, limiting our ability to refine the semimajor-axis-to-star radius ratio, the inclination, and the eccentricity. The limb-darkening coefficients were selected from the quadratic formula by Claret (2000), and using the stellar parameters in Table 1 and the ATLAS stellar models (Kurucz 1970; Espinoza & Jordán 2015; Morello et al. 2020). Figure 1 shows the raw white light curve, the detrended white light curve, and the fitting residuals for both observations while Figure 2 shows the fits of spectral light curves for each wavelength.

¹⁷ <https://archive.stsci.edu/>

Table 2

Table of Fitted Parameters for the Retrievals of KELT-7 b Transmission and Emission Spectra for HST Data Only and the Updated Ephemeris for the Planet

Retrieved Parameters	Bounds	Transmission	Emission
$\log[\text{H}_2\text{O}]$	-12 to -1	$-4.34^{+1.41}_{-4.45}$	< -5
$\log[\text{e}^-]$	-12 to -1	$-4.26^{+1.41}_{-2.42}$	< -5
$\log[\text{FeH}]$	-12 to -1	< -5	< -5
$\log[\text{TiO}]$	-12 to -1	< -5	< -5
$\log[\text{VO}]$	-12 to -1	< -5	< -5
$\log[\text{CO}]$	-12 to -1	< -5	< -5
μ (derived)	...	$2.33^{+0.28}_{-0.02}$	$2.31^{+0.22}_{-0.00}$
R_p (R_{jup})	$\pm 50\%$	$1.47^{+0.02}_{-0.02}$...
$\log P_{\text{clouds}}$	-2 to 6	$3.91^{+1.31}_{-1.36}$...
T_p (K)	1000–4000	1385^{+311}_{-295}	...
T_p^{bot} (K)	1000–4000	...	2053^{+1145}_{-1164}
T_p^{mid} (K)	1000–4000	...	1710^{+422}_{-474}
T_p^{top} (K)	1000–4000	...	3282^{+463}_{-573}
ADI	...	16.8	19.6
σ -level	...	$> 5\sigma$	$> 5\sigma$
Updated Ephemeris			
Period (days)		$2.73476541 \pm 0.00000036$	
T_0 (BJD _{TDB})		$2458384.425577 \pm 0.000099$	

2.3. Atmospheric Characterization—TauREx3

The reduced spectra obtained using Iraclis were thereafter fitted using TauREx3 (A. F. Al-Refaie et al. 2019, in preparation), a publicly available¹⁸ Bayesian retrieval framework. For the star parameters and the planet mass, we used the values from Bieryla et al. (2015) listed in Table 1. In our runs we assumed that KELT-7 b possesses a primary atmosphere with a ratio of $\text{H}_2/\text{He} = 0.17$. For the opacity sources, we used the line lists from the ExoMol project (Tennyson et al. 2016), along with those from the HIGH-resolution TRANsmiSSion molecular absorption database (HITRAN) and the HIGH-TEMPERature molecular spectroscopic database (HITEMP; Rothman et al. 1987, 2010). In this publication, we considered six trace gases: H_2O (Polyansky et al. 2018), CO (Li et al. 2015), TiO (McKemmish et al. 2019), VO (McKemmish et al. 2016), FeH (Dulick et al. 2003; Wende et al. 2010), and H^- (John 1988; Edwards et al. 2020a). For H^- , the absorption depends only on the mixing ratios of neutral hydrogen atoms and free electrons. As this is a degenerate problem, we fixed the neutral hydrogen volume mixing ratio and imposed a profile inspired from Parmentier et al. (2018) using the two-layer model from Changeat et al. (2019). The only remaining free parameter is $\log(\text{e}^-)$. Clouds are modeled assuming a fully opaque gray opacity model.

In this study we use the plane-parallel approximation to model the atmospheres, with pressures ranging from 10^{-2} to 10^6 Pa, uniformly sampled in log-space with 100 atmospheric layers. We included the Rayleigh scattering and the collision induced absorption (CIA) of $\text{H}_2\text{-H}_2$ and $\text{H}_2\text{-He}$ (Abel et al. 2011, 2012; Fletcher et al. 2018). Constant molecular abundance profiles were

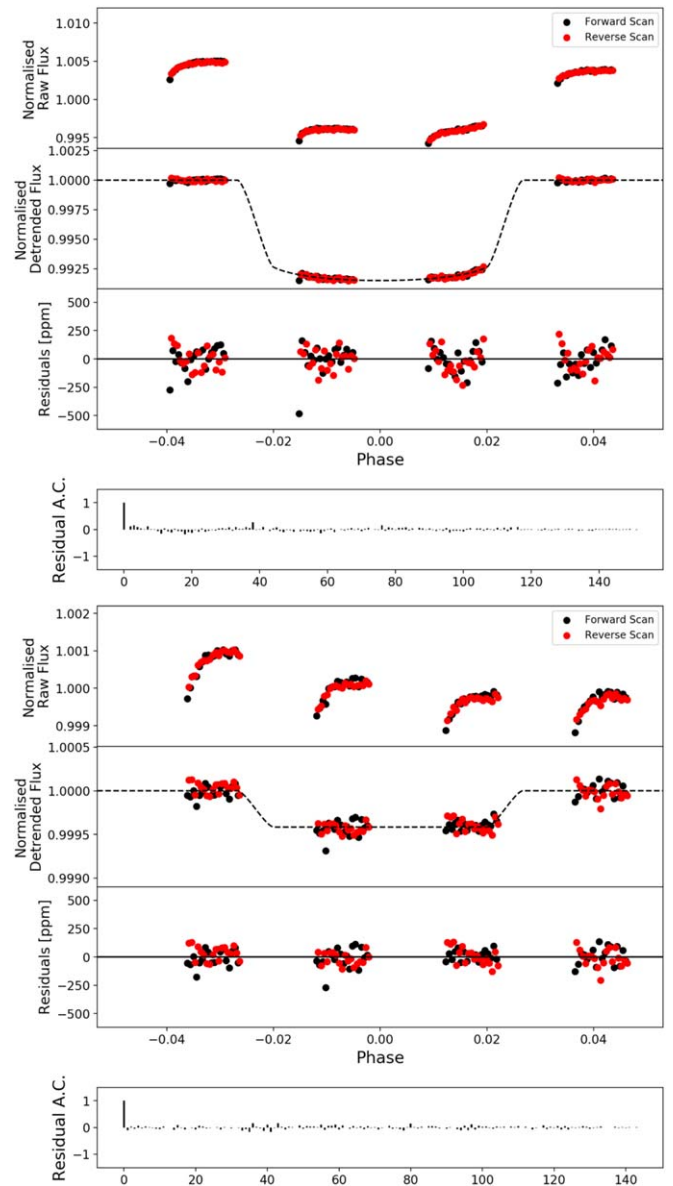


Figure 1. White light curve for transmission (top) and emission (bottom) observations of KELT-7 b. For each panel: top: raw light curve, after normalization. Second: light curve, divided by the best-fit model for the systematics. Third: residuals. Bottom: autocorrelation function of the residuals.

used, and allowed to vary freely between 10^{-12} and 10^{-1} in the volume mixing ratio. For the transit spectra, the planetary radius, which here corresponds to the radius at 10 bar, was allowed to vary between $\pm 50\%$ of the literature value. In emission, we set the planet radius to the best-fit value from our transmission retrieval.

The cloud top pressure prior ranged from 10^{-2} to 10^6 Pa, in log-uniform scale. For the dayside, we do not consider clouds in the model. In transmission, the temperature–pressure profile was assumed to be isothermal while in emission a three-point profile was used.

Finally, we use Multinest (Feroz & Hobson 2008; Feroz et al. 2009, 2019) with 1500 live points and an evidence tolerance of 0.5 in order to explore the likelihood space of atmospheric parameters.

¹⁸ https://github.com/ucl-exoplanets/TauREx3_public

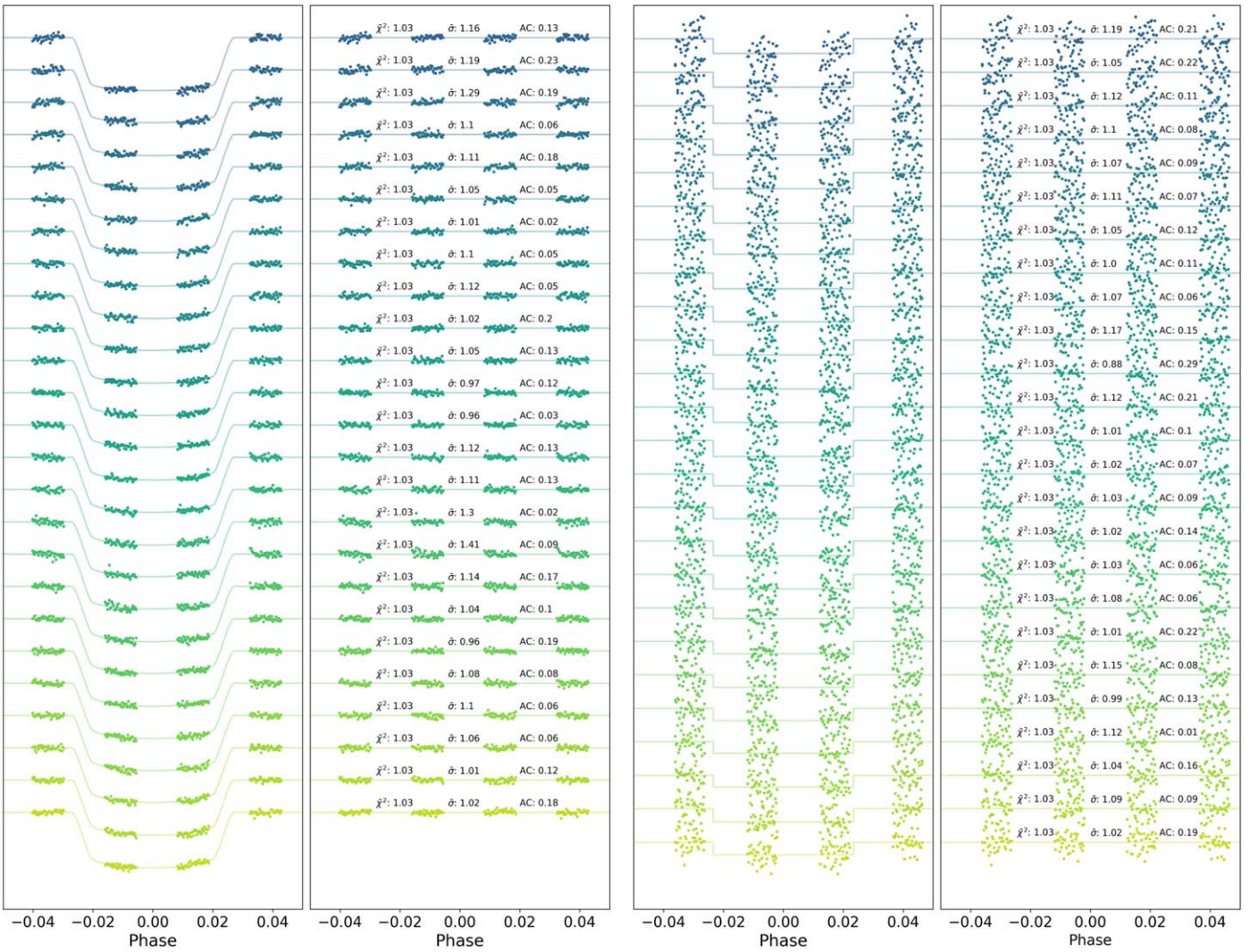


Figure 2. Spectral light-curve fits from Iraclis of transmission (left) and emission (right) spectra—for clarity, an offset has been applied. In each plot, the left segment shows the spectral light curves while the residuals are shown in the right section. $\bar{\chi}^2$ is the reduced chi squared, $\bar{\sigma}$ is the ratio between the standard deviation of the residuals and the photon noise, and AC is the autocorrelation of the fitting residuals.

2.4. Modeling Equilibrium Chemistry—*petitCODE*

To help contextualize our free retrieval results, we computed a self-consistent forward model with *petitCODE*, a 1D pressure–temperature iterator solving for radiative-convective and chemical equilibrium (Mollière et al. 2015, 2017). The code includes opacities for H_2 , H^- , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , HCN , H_2S , NH_3 , OH , C_2H_2 , PH_3 , SiO , FeH , Na , K , Fe , Fe^+ , Mg , Mg^+ , TiO , and VO , as well as radiative scattering and CIA by H_2 – H_2 and H_2 – He . The atmosphere computed with *petitCODE* is assumed to be cloud-free, but the possibility of condensing refractory species is included in the equilibrium chemistry. Our *petitCODE* model for KELT-7 b was computed using the stellar and planetary parameters determined by Bieryla et al. (2015). Here, the surface gravity was computed using the planetary mass and radius. Furthermore, an intrinsic temperature of 600 K was adopted, in accordance with its high equilibrium temperature (Thorngren et al. 2019). Finally, a global planetary averaged redistribution of the irradiation was assumed.

2.5. Ephemeris Refinement

Accurate knowledge of exoplanet transit times is fundamental for atmospheric studies. To ensure KELT-7 b can be observed in the future, we used our HST white light curve mid-time, along with data from TESS (Ricker et al. 2014), to update the ephemeris of the planet. TESS data is publicly available through the MAST archive and we use the pipeline from Edwards et al. (2020b) to download, clean, and fit the two-minute cadence data. KELT-7 b had been studied in Sector 19 and after excluding bad data, we recovered nine transits. These were fitted individually with the planet-to-star radius ratio (R_p/R_s) and transit mid-time (T_{mid}) as free parameters. We note that the ephemeris of KELT-7 b was also recently refined by Garhart et al. (2020) and we also used the mid-times derived in that study.

3. Results

Our analysis uncovers a rich transmission spectrum that is consistent with a cloud-free atmosphere and suggests the

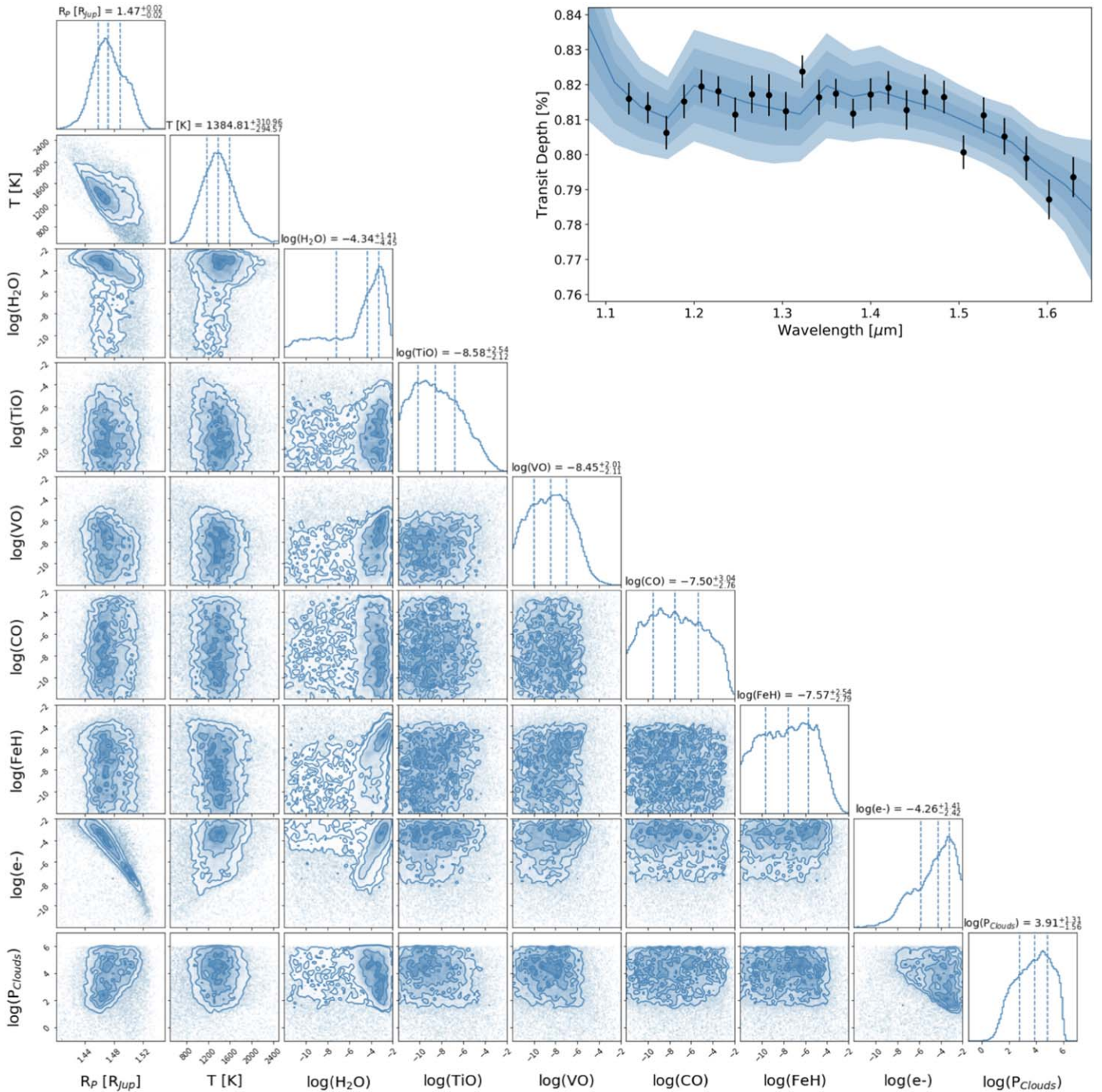


Figure 3. KELT-7 b atmospheric retrieval posterior distributions of the transmission spectrum and the best-fit model with 3σ confidence in blue while the HST WFC3 data is represented by the black data points.

presence of water and dissociated hydrogen, as shown by the posterior distributions in Figure 3. We calculate the Atmospheric Detectability Index (ADI; Tsiaras et al. 2018) to be 16.8 for the transmission spectrum, indicating strong evidence of atmospheric features. The retrieved temperature of around 1400 K for the terminator region is consistent with the expected value given the equilibrium temperature. However, as we are in a temperature regime ($T_{eq} \approx 2000$ K) where 3D effects across

the limb could occur, we may be biased on the abundances and temperature retrieved (Pluriel et al. 2020).

In contrast, the extracted emission spectrum does not contain strong absorption or emission features. Although the data is not consistent with a simple blackbody, as shown in Figure 4, it can be explained by a varying temperature–pressure profile and H^- . We calculate the ADI against a simple blackbody to be 19.6, highlighting the poorness of the

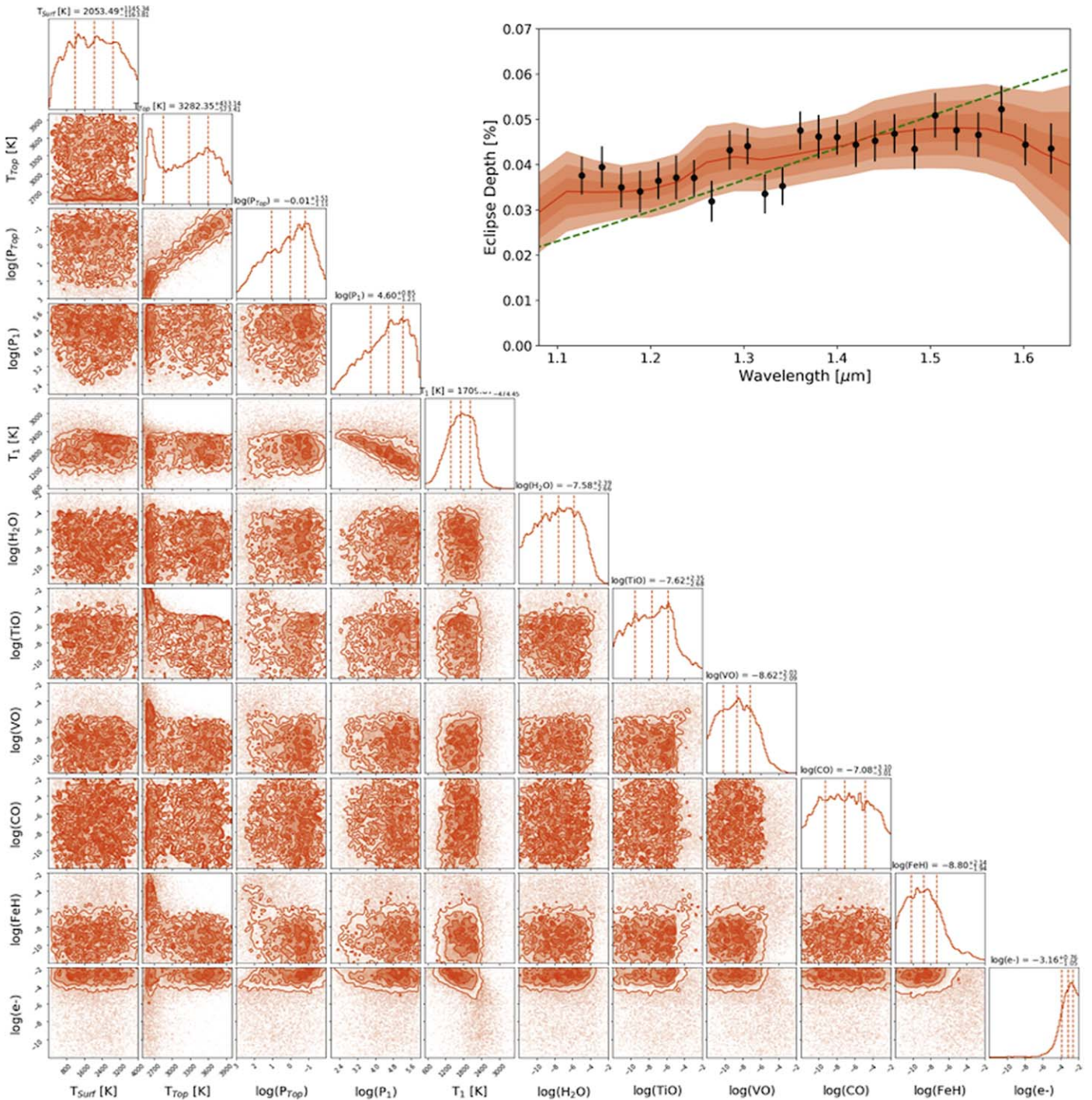


Figure 4. KELT-7 b atmospheric retrieval posterior distributions of the emission spectrum and the best fit retrieved with 3σ confidence in red while the HST WFC3 data is represented by the black data points. Also shown is a blackbody fit (green) that converged to a temperature of $T_{BB} \simeq 2500$ K and does not well describe the observations.

blackbody fit and indicating the presence of a detectable atmosphere. However, it could also indicate that 2D effects, such as those suggested by Wilkins et al. (2014), are affecting the observed spectrum. In their study of CoRoT-2 b they observed an emission spectrum similar to that of KELT-7 b (i.e., one that is poorly fit by a blackbody but that can be better fit using two blackbodies). Such inhomogeneities will

certainly be important in the analysis of emission data from future missions (Taylor et al. 2020). Our best fit favors a thermal inversion in the stratosphere of KELT-7 b. Although the lower part of the atmosphere has large temperature uncertainties (between 1000 and 3000 K), the middle and top temperature–pressure points are well constrained enough to indicate a thermal inversion with a temperature at the top

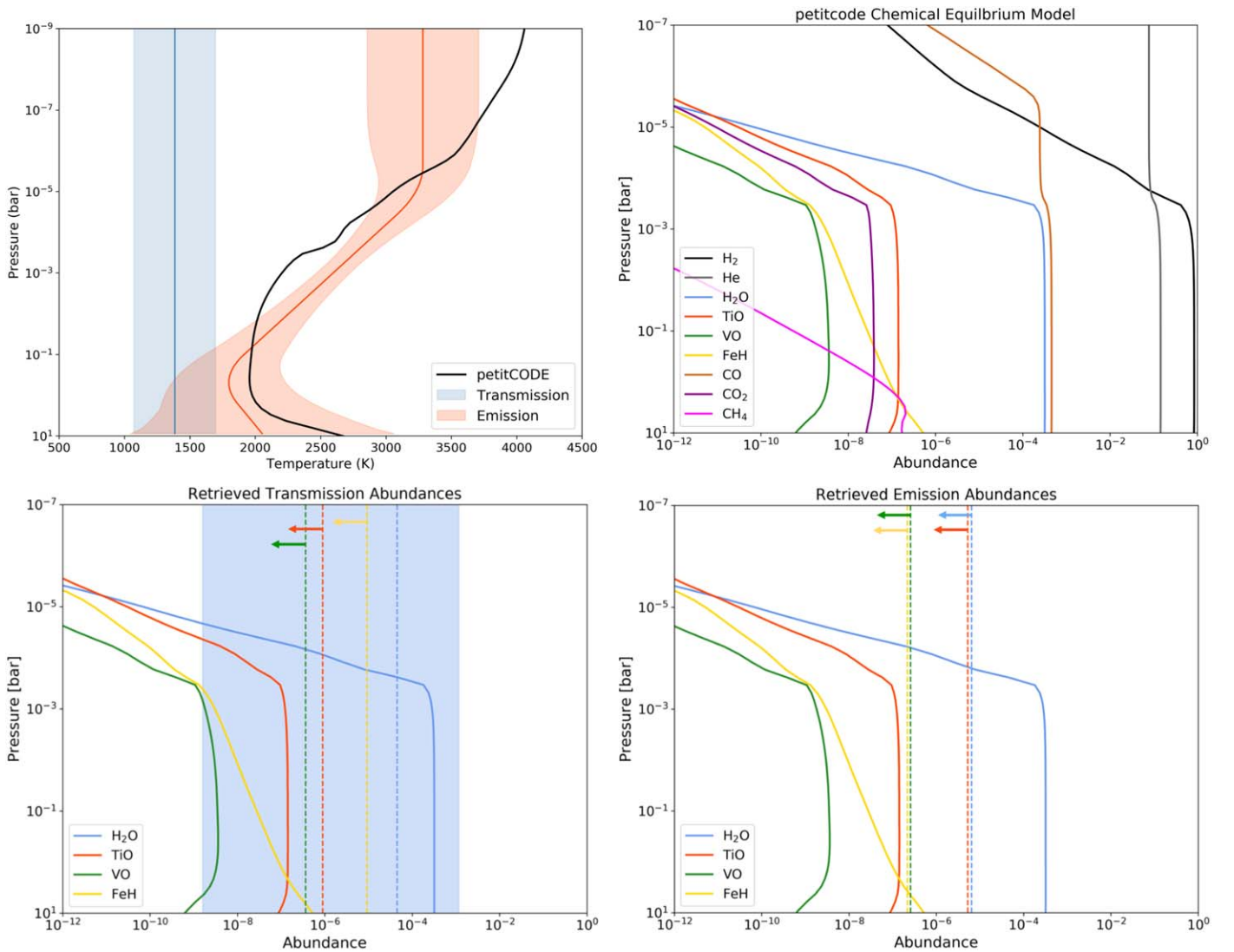


Figure 5. Results of our self-consistent petitCODE model for KELT-7 b and our retrievals on WFC3 data. Top left: comparison of the temperature–pressure profiles. The petitCODE model (black) features a thermal inversion at 1 mbar, because of absorption by TiO and VO, and closely matches the retrieved profile. Top right: molecular abundances for the petitCODE simulation. The equilibrium fractions of most molecules remain approximately constant for pressures higher than 1 mbar, but drop quickly at lower atmospheric pressures due to thermal dissociation. Bottom left: comparison of constrained molecular abundances in transmission (dotted lines) to those from the petitCODE simulation (solid lines). The water abundance is seen to be within 1σ of that which is predicted. Bottom right: comparison of upper bounds placed on molecular abundances in emission to those from the petitCODE simulation. The 1σ upper bound on the water abundance is significantly lower than the petitCODE simulations. In both transmission and emission, the 1σ upper bounds on TiO, VO, and FeH are well above the predicted abundances, suggesting that the data is not sufficient to comment on their presence/absence.

between 2900 and 3700 K as shown in Figure 5. Both transmission and emission spectra, along with their best-fit solutions are shown in Figures 3 and 4.

The retrieved emission temperature–pressure profile closely agrees with the petitCODE simulations, both showing a temperature inversion as shown in Figure 5. The retrieved water abundance in transmission is consistent with the predictions although the 1σ upper bound in emission is below what is expected. For TiO, VO, and FeH, the upper bound place on their abundances is significantly above the amount expected from our petitCODE simulations, suggesting the HST WFC3 data is not sensitive enough for us to conclude on their presence/absence.

The transits of KELT-7 b from HST and TESS were seen to arrive early compared to the predictions from Bieryla et al. (2015). As the observation did not include ingress or egress, the

HST transit fitting is not as precise, and potentially not as accurate, as the TESS data which captured the whole event. Using this new data, we determined the ephemeris of KELT-7 b to be $P = 2.73476541 \pm 0.00000036$ days and $T_0 = 2458384.425577 \pm 0.000099$ BJD_{TDB} where P is the planet’s period, T_0 is the reference mid-time of the transit, and BJD_{TDB} is the barycentric Julian date in the barycentric dynamical. Our derived period is 0.84 s and 0.063 s shorter than the periods from Bieryla et al. (2015) and Garhart et al. (2020) respectively. The ~ 10 minute residual of the TESS transits from the ephemeris of Bieryla et al. (2015) show the necessity to regularly follow-up transiting planets and for programs such as ExoClock¹⁹ to which our observations have been uploaded. By the launch of the Atmospheric

¹⁹ <https://www.exoclock.space>

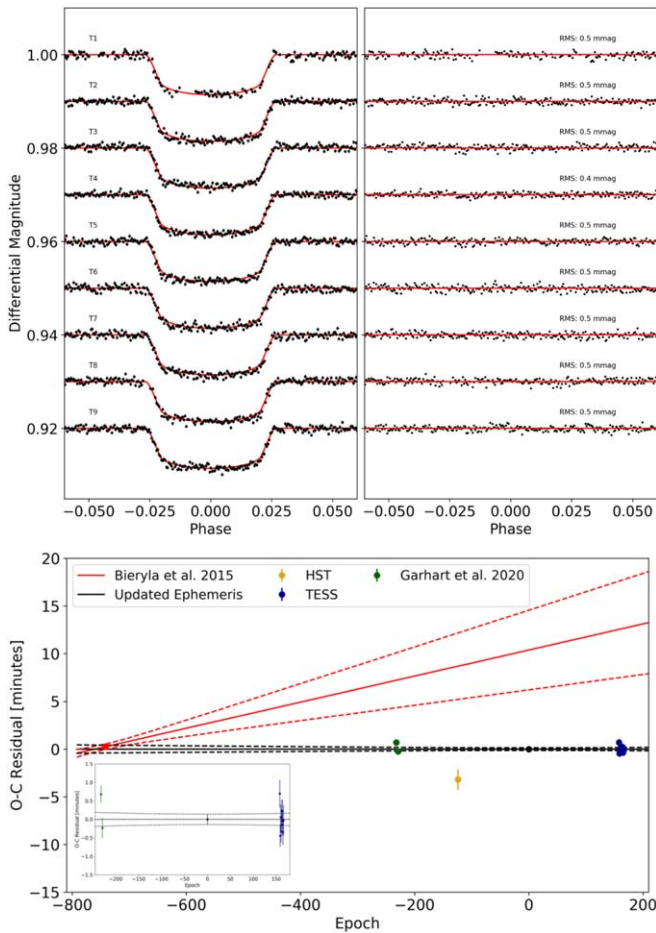


Figure 6. Top: TESS observations of KELT-7 b presented in this work. Left: detrended data and best-fit model. Right: residuals from fitting. Bottom: observed minus calculated ($O - C$) mid-transit times for KELT-7 b. Transit mid-time measurements from this work are shown in gold (HST) and blue (TESS), while the literature T_0 value is in red. The black line denotes the new ephemeris of this work with the dashed lines showing the associated 1σ uncertainties and the black plot data point indicating the updated T_0 . For comparison, the previous literature ephemeris and their 1σ uncertainties are given in red. The inset figure shows a zoomed plot that highlights the precision of the TESS mid-time fits.

Table 3

Transit Mid-times Used to Refine the Ephemeris of Planets from This Study

Epoch	Transit Mid-time (BJD _{TDB})	References
-742	2456355.229809 ± 0.000198	Bieryla et al. (2015)
-232	2457749.959530 ± 0.000160	Garhart et al. (2020)
-229	2457758.164460 ± 0.000190	Garhart et al. (2020)
-124	2458045.316888 ± 0.000627	This work ^a
158	2458816.518025 ± 0.000282	This work
159	2458819.253548 ± 0.000220	This work
160	2458821.987982 ± 0.000202	This work
161	2458824.723075 ± 0.000183	This work
162	2458827.457521 ± 0.000214	This work
163	2458830.192334 ± 0.000196	This work
164	2458832.927100 ± 0.000212	This work
165	2458835.661872 ± 0.000246	This work
166	2458838.396646 ± 0.000194	This work

Notes. All mid-times reported in this work are from TESS unless otherwise stated.

^a Data from Hubble.

Remote-sensing Infrared Exoplanet Large-survey (ARIEL), in late 2028, around 1400 orbits of KELT-7 b will have occurred since the T_0 derived here and the difference in the predicted transit times between the ephemeris from this work and from Garhart et al. (2020) would be around 5 minutes. The observed minus calculated residuals, along with the fitted TESS light curves are shown in Figure 6 while the fitted mid-times can be found in Table 3.

4. Discussion

In transmission, H_2O and H^- , ($\log(\text{H}_2\text{O}) = -4.34^{+1.41}_{-4.45}$ and $\log(\text{H}^-) = -4.26^{+1.41}_{-2.42}$) are well defined. As shown in the posterior distributions in Figure 3, correlations exist between the abundances of the molecules, particularly between H_2O and H^- . We could expect to also find CO in such a hot atmosphere ($T_{\text{eq}} \simeq 2000$ K), evidence for which has been seen for other hot Jupiters: WASP-121b (Evans et al. 2017; Parmentier et al. 2018) and WASP-33b (Haynes et al. 2015). However our retrieval analysis on HST data only provides no evidence for the presence of these molecules. We also explored the addition of Spitzer/IRAC and TESS data, see Section 4.1 for more details.

The nondetection of TiO and VO in the terminator region agreed with predictions from Spiegel et al. (2009). Their work suggests that in highly irradiated atmospheres, similar to KELT-7 b, TiO and VO would be likely to rain out in cold traps and disappear from the visible atmosphere. Observational evidence for these processes was reported in the emission spectrum of Kepler-13Ab (Beatty et al. 2017). To overcome these effects, large advective mixing and higher temperatures (higher than 1800 K) would be required, leading to a large abundance of VO in the dayside of the planet. However, in our analysis, we do not find evidence for VO or TiO on the dayside of KELT-7 b, which could be unraveled with higher S/N in future observations such as ARIEL or the James Webb Space Telescope (JWST). Also, our analysis potentially finds a large difference in the day/night temperatures with thermal inversion on the dayside, which would indicate that day- and nightside of the planet are poorly coupled by large-scale dynamical processes, thus preventing VO and TiO from reaching the cold nightside and condensating. Fortney et al. (2008) postulated that the presence of optical absorbers would lead, and require, large day–night temperature contrasts, which could suggest that TiO and VO are present but simply beyond the sensitivity of the data.

4.1. Addition of Spitzer Data

KELT-7 b has also been studied, in both transmission and emission, by the Spitzer Space Telescope using each of the 3.6 and 4.5 μm channels of the IRAC. Combining data from multiple instruments or observatories has become the standard within the field as a way of increasing the spectral coverage, seeking to break the degeneracies that occur when fitting data over a narrow wavelength range (e.g., Sing et al. 2016). However, such a procedure is fraught with risk due to potential incompatibilities between data sets. First, it has been shown using different orbital parameters (a/R_s and i) in the fitting of the data can lead to offsets between the data sets (Yip et al. 2019). Second, the choice of limb-darkening coefficients can cause vertical shifts in the spectrum

Table 4
Spectral Data of KELT-7 b Used in This Study

Wavelength (μm)	Bandwidth (μm)	Transit Depth (%)	Eclipse Depth (%)	Instrument
0.8	0.4	0.7961 ± 0.0018	...	TESS
1.12625	0.0219	0.8159 ± 0.0045	0.03737 ± 0.0045	HST WFC3
1.14775	0.0211	0.8134 ± 0.0045	0.03951 ± 0.0046	HST WFC3
1.16860	0.0206	0.8062 ± 0.0048	0.03669 ± 0.0045	HST WFC3
1.18880	0.0198	0.8152 ± 0.0048	0.03544 ± 0.0048	HST WFC3
1.20835	0.0193	0.8195 ± 0.0047	0.03876 ± 0.0041	HST WFC3
1.22750	0.0190	0.8181 ± 0.0043	0.03787 ± 0.0049	HST WFC3
1.24645	0.0189	0.8114 ± 0.0049	0.03865 ± 0.0043	HST WFC3
1.26550	0.0192	0.8172 ± 0.0054	0.03292 ± 0.0046	HST WFC3
1.28475	0.0193	0.8170 ± 0.0060	0.04363 ± 0.0043	HST WFC3
1.30380	0.0188	0.8130 ± 0.0055	0.04558 ± 0.0042	HST WFC3
1.32260	0.0188	0.8237 ± 0.0046	0.03523 ± 0.0044	HST WFC3
1.34145	0.0189	0.8163 ± 0.0050	0.03577 ± 0.0043	HST WFC3
1.36050	0.0192	0.8174 ± 0.0042	0.04638 ± 0.0044	HST WFC3
1.38005	0.0199	0.8117 ± 0.0043	0.04633 ± 0.0045	HST WFC3
1.40000	0.0200	0.8171 ± 0.0047	0.04750 ± 0.0038	HST WFC3
1.42015	0.0203	0.8191 ± 0.0047	0.04555 ± 0.0051	HST WFC3
1.44060	0.0206	0.8127 ± 0.0056	0.04515 ± 0.0046	HST WFC3
1.46150	0.0212	0.8179 ± 0.0050	0.04580 ± 0.0044	HST WFC3
1.48310	0.0220	0.8164 ± 0.0047	0.04480 ± 0.0046	HST WFC3
1.50530	0.0224	0.8006 ± 0.0048	0.05031 ± 0.0048	HST WFC3
1.52800	0.0230	0.8112 ± 0.0052	0.04825 ± 0.0048	HST WFC3
1.55155	0.0241	0.8052 ± 0.0052	0.04765 ± 0.0050	HST WFC3
1.57625	0.0253	0.7989 ± 0.0063	0.05397 ± 0.0052	HST WFC3
1.60210	0.0264	0.7872 ± 0.0057	0.04457 ± 0.0048	HST WFC3
1.62945	0.0283	0.7936 ± 0.0057	0.04332 ± 0.0051	HST WFC3
3.6	0.75	0.7925 ± 0.0062	0.1688 ± 0.0046	Spitzer IRAC ^a
4.5	1.015	0.8092 ± 0.0036	0.1896 ± 0.0057	Spitzer IRAC ^a

Note.

^a Taken from Garhart et al. (2020).

(Tsiaras et al. 2018). Third, stellar variability, activity, or spots can also induce offsets in the recovered spectra (e.g., Bruno et al. 2020). Finally, imperfect correction of instrument systematics can alter the fitted white light-curve depth, again generating shifts between data sets, making the derived transit/eclipse depths incompatible (e.g., Diamond-Lowe et al. 2014; Stevenson et al. 2014a, 2014b). Each of these effects can of course affect HST data alone but, in this case, the offset would likely only lead to slight changes in the retrieved temperature or radius. When combining data sets, for instance HST WFC3 and Spitzer IRAC, offsets in one of these, or differing offsets in both, could lead to wrongly recovered abundances. In transmission and emission, Spitzer observations are sensitive to CH_4 in the $3.6 \mu\text{m}$ band and CO or CO_2 in the $4.5 \mu\text{m}$ band while WFC3 data cannot constrain these molecules. Thus the detection, or nondetection, would be based entirely off the two Spitzer bands relative to the WFC3 data. An offset in either one of these would instigate the incorrect recovery of the CH_4 , CO , and CO_2 abundances. In emission, these Spitzer points have been used as evidence for the presence of, or lack of, a thermal inversion. Differences in the correction of systematics have led to discrepant results (e.g., HD 209458b; Knutson et al. 2008; Diamond-Lowe et al. 2014).

Here, we tentatively add the Spitzer data for KELT-7 b, taken from the study by Garhart et al. (2020) of 36 hot Jupiters. For the fitting of the Spitzer eclipses, Garhart et al. (2020) froze

the orbital parameters to those from Bieryla et al. (2015), overcoming the first hurdle about combining data sets. The transit observations were also fitted with fixed orbital parameters and limb-darkening coefficients from Claret (2000), again showing consistency with our data. The latter two issues, of stellar variability or activity and the detrending of instrument systematics, cannot be easily determined without an overlap in spectral coverage. Therefore, we caution the reader that the compatibility of the data sets cannot be guaranteed. Additionally, we cautiously added the TESS data which was again fitted with same orbital parameters and limb-darkening laws.

The best-fit retrieved spectra, both with and without the Spitzer data, is shown in Figure 7. Little difference is seen between the fits, particularly in transmission where the best fits are almost constantly within 1σ of each other. The recovered temperature–pressure profiles are also practically identical. While this may suggest that the data is compatible, it also shows that the information content of adding Spitzer, in this case, is relatively low. Therefore this begs the question of whether risking data incompatibility is worthwhile when there is little to gain. Figures 8 and 9 show posteriors from the fittings with and without Spitzer, again highlighting the similarity between the fits. In transmission the only noticeable difference is in the recovered CO abundance, which is not constrained in the case of HST alone but the addition of Spitzer suggests an abundance of $\log(\text{CO}) = -4.56_{-4.69}^{+1.72}$. The second change is in the water abundance

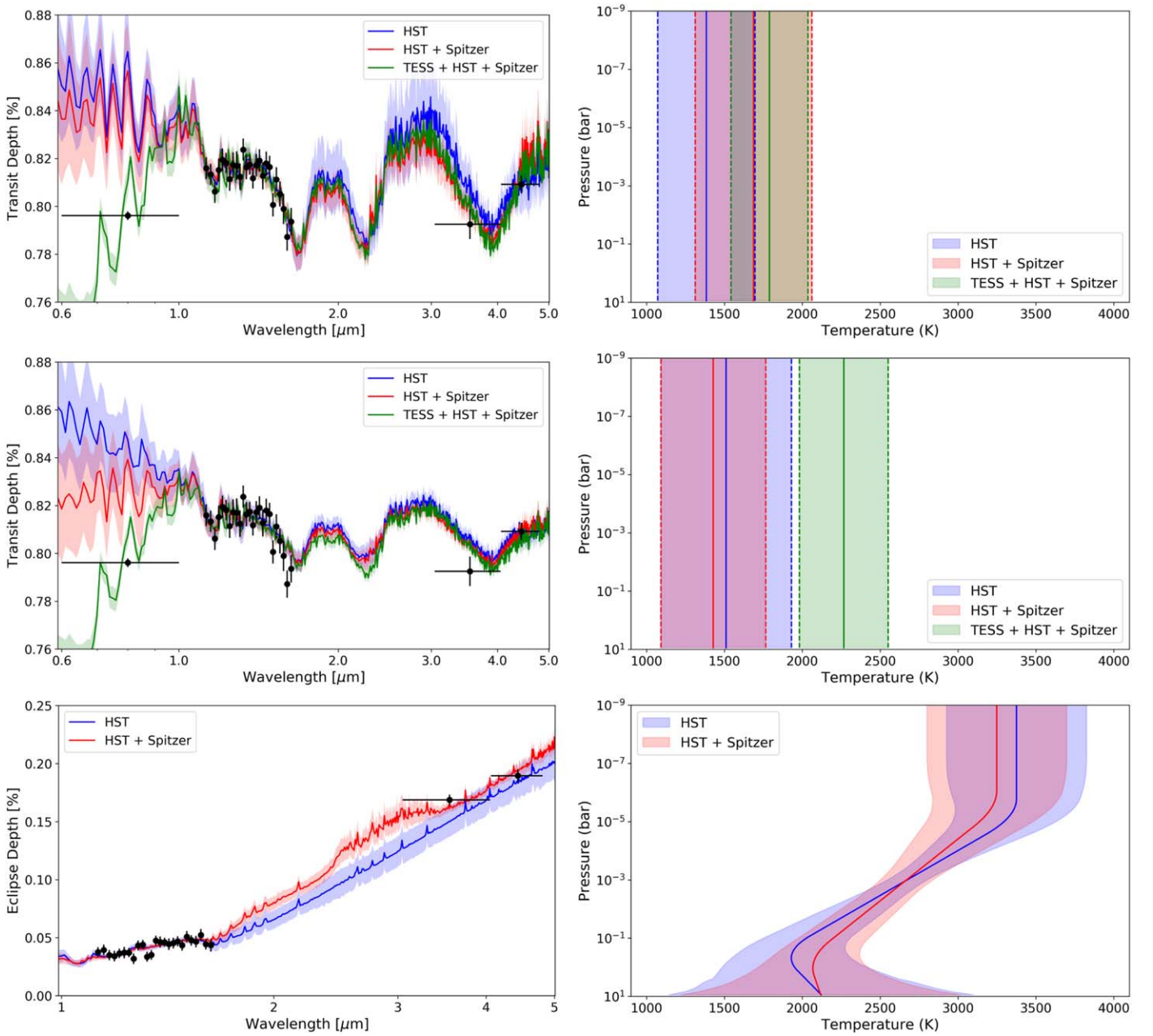


Figure 7. Best-fit spectra (left) and temperature–pressure profiles (right), with 1σ errors in each case, for transit (top and middle) and eclipse (bottom) observations of KELT-7 b with HST data only, HST and Spitzer (red), and HST, Spitzer, and TESS (green). The top transmission plots, and the emission case, include the H^- opacity while the middle plots do not.

recovered in emission, with HST and Spitzer converging to $\log(H_2O) = -5.11^{+1.37}_{-4.03}$ while no constraint can be made in the HST-only case.

On the other hand, the addition of the TESS transmission data drastically changes the solution, removing the detection of dissociated hydrogen, instead preferring FeH to explain the absorption at the shorter wavelengths within the G141 grism due to the shallow TESS transit depth. We also explored the retrieved atmospheric abundances in transmission without the H^- opacity, again finding that there is little difference when adding Spitzer data as shown in Figure 10. In this case, all data combinations readily agree on the abundances of H_2O , FeH, and CO. However, differences are seen in the evidence for TiO and VO, the presence of which the

addition of TESS data rules out for $\log(TiO,VO) > -10$, and in the recovered radius and terminator temperature, with the TESS data set preferring a lower radius and higher temperature. We suggest it is imperative to, at the very least, study multi-instrument data sets separately, as well as combined, when doing model fitting, as we have done in this study.

4.2. Future Characterization

The most effective solution to understanding the source of the absorption seen in transmission between 1.1 and 1.3 μm would be to take more data, namely with the G102 grism of WFC3, which covers 0.8–1.1 μm . As there is also archival

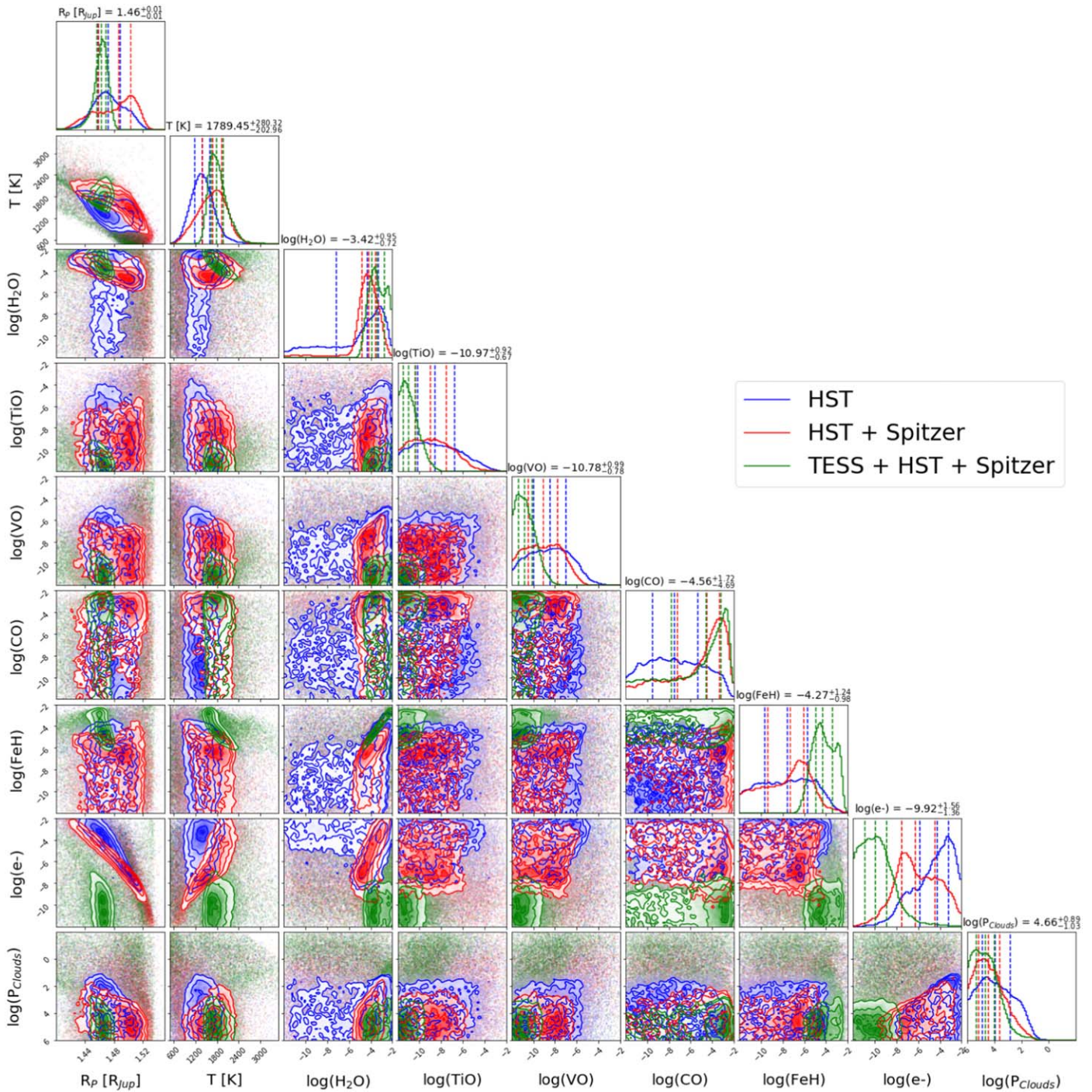


Figure 8. Posterior distributions for atmospheric retrievals of KELT-7 b with various data sets. The addition of Spitzer data brings little change to the atmospheric properties while TESS data drives the retrieval to favor FeH over H^- . We note that this FeH abundance is far above the expected ($\log(\text{FeH}) \sim -7$). The reported values for each parameter are those obtained with the fit on all three data sets.

Space Telescope Imaging Spectrograph (STIS) transmission data for KELT-7 b, with the G430L and G750L grisms, this would provide continuous coverage from 0.3 to 1.6 μm , allowing for better constraints on the abundances of these optical absorbers. We would also advocate for additional eclipse observations with WFC3, with either grism, to increase

the spectral coverage and/or increase the S/N, which may allow for spectral features to be uncovered.

Additionally, future space telescopes JWST (Greene et al. 2016), Twinkle (Edwards et al. 2018), and ARIEL (Tinetti et al. 2018) will provide a far wider wavelength range and these missions will definitively move the exoplanet field from an era

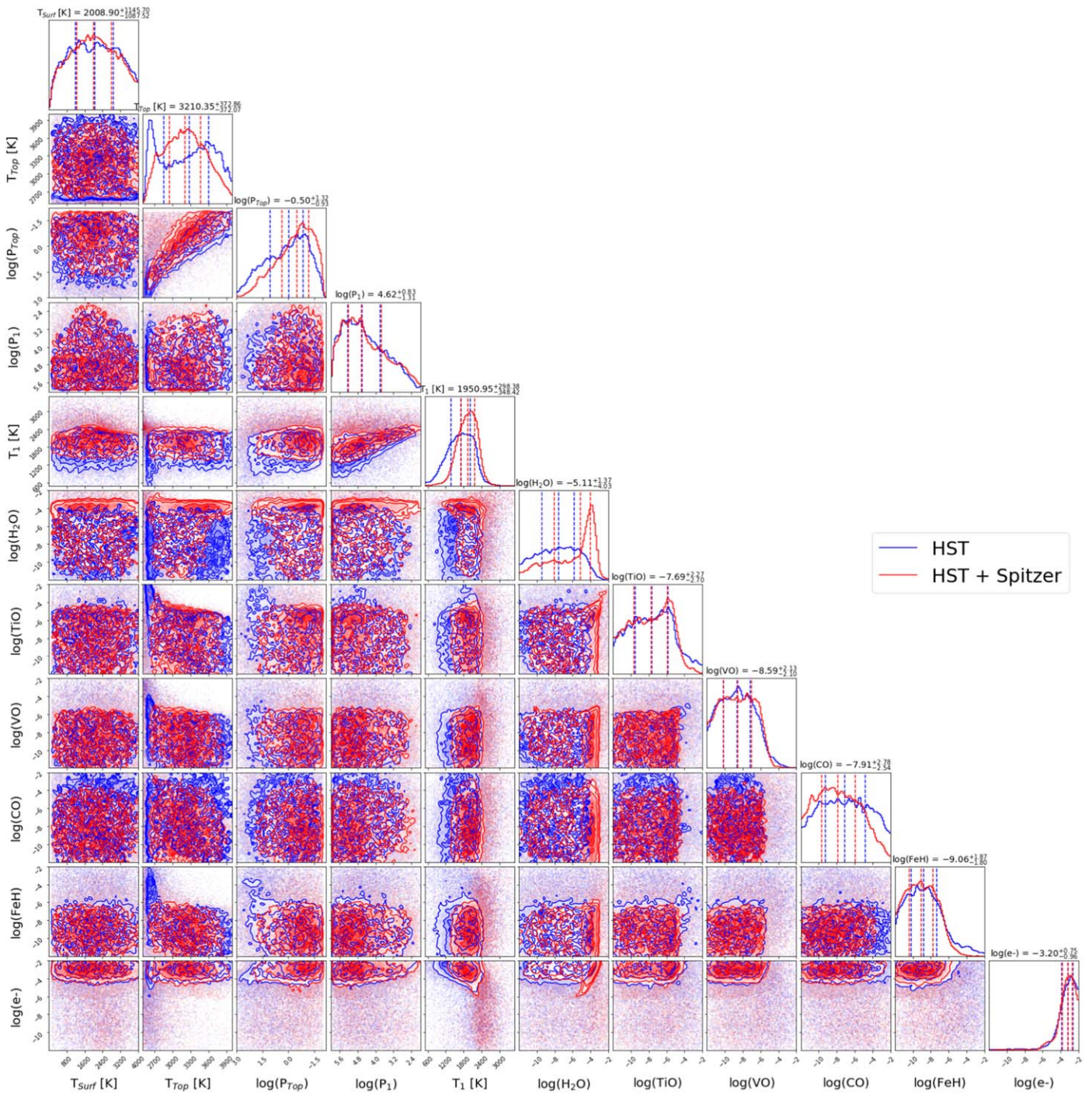


Figure 9. Posterior distributions for atmospheric retrievals of the emission spectra of KELT-7 b with and without Spitzer data (blue and red respectively). The addition of Spitzer data brings little change to the atmospheric properties except the derived water abundance which appears clearly with Spitzer data. The reported values for each parameter are those obtained with the fit on all three data sets.

of detection into one of characterization, allowing for the identification of the molecular species present and their chemical profile, insights into the atmospheric temperature profile, and the detection and characterization of clouds. ARIEL, the ESA M4 mission due for launch in 2028, will conduct a survey of ~ 1000 planets to answer the question: how chemically diverse are the atmospheres of exoplanets? KELT-7 b has been identified as an excellent target for study with ARIEL (Edwards et al. 2019),

through both transmission and emission spectroscopy, and simulated error bars from Mugnai et al. (2020) have been added to the best-fit spectra to showcase this. Figure 11 shows simulated ARIEL and JWST observations and highlights the wavelength coverage performed by those future missions. Additionally ExoWebb (B. Edwards et al. 2020, in preparation) has been used to showcase the capability of JWST for studying this planet.

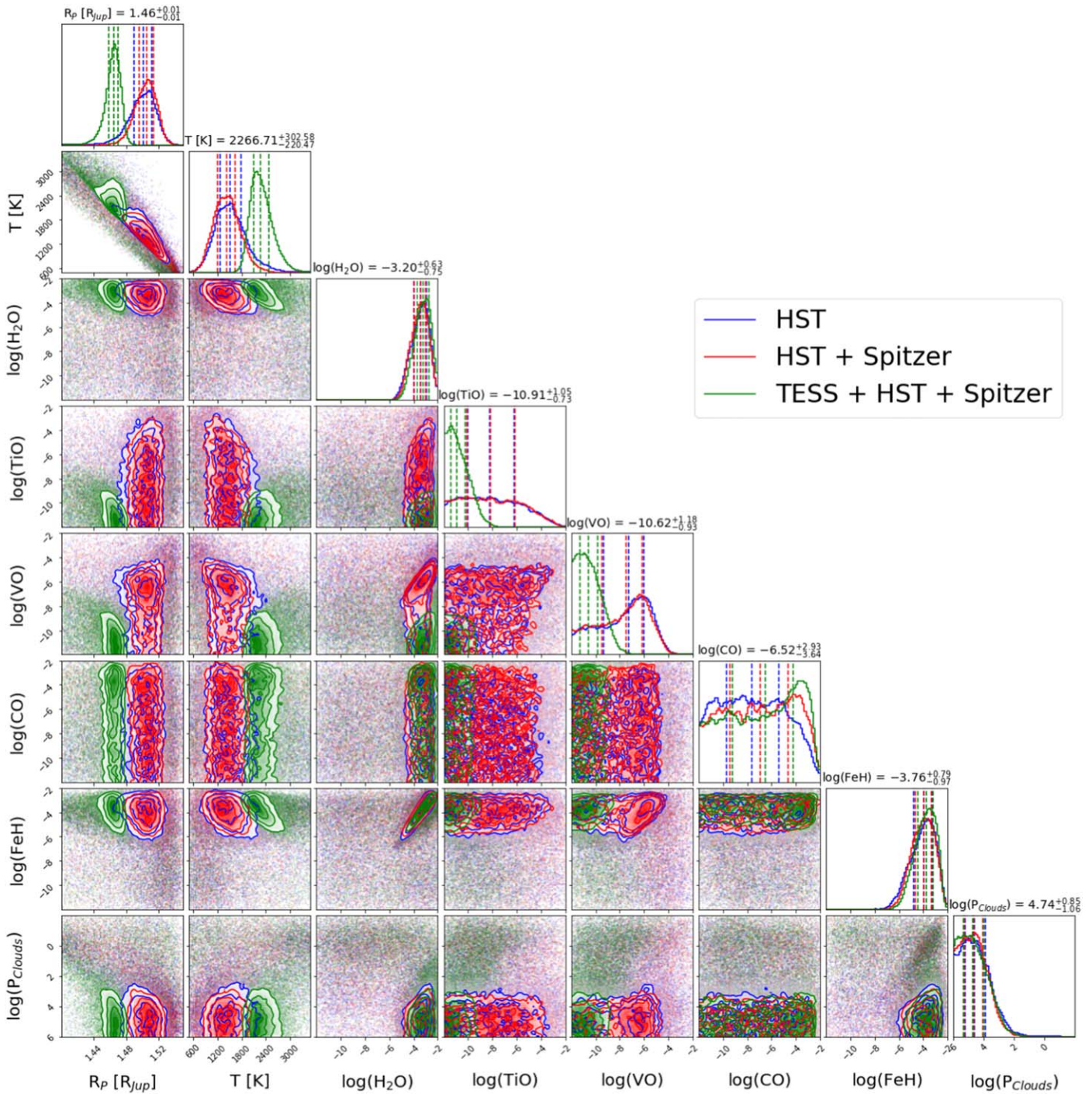


Figure 10. Posterior distributions for atmospheric retrievals of the transmission spectra of KELT-7 b with various data sets, this time without including H^- as an opacity source. The addition of Spitzer data again has little effect on the retrieved atmospheric properties while TESS data drives the retrieval to higher temperatures and rules out the presence of TiO and VO. All cases require an FeH abundance that is far greater than expected. The reported values for each parameter are those obtained with the fit on all three data sets.

5. Conclusion

We present spectroscopic transmission and emission observations of KELT-7 b taken with Hubble WFC3. While the transit spectra demonstrates strong absorption features indicative of H_2O and H^- , the emission spectrum lacks features and can be fitted with CIA alone. We also explore adding data from Spitzer IRAC, with the results being very similar in both transmission and emission. Finally, we find that adding TESS

data in our analysis strongly modifies our results. As these instruments do not provide spectral overlap, more data is needed to fully understand the source of the optical absorption seen in transmission. Further observations with Hubble, or with the next generation of observatories, will undoubtedly allow for an enhanced probing of the atmosphere of this intriguing planet. The analysis of archival Hubble data is an essential preparatory step in enriching our comprehension of exoplanet

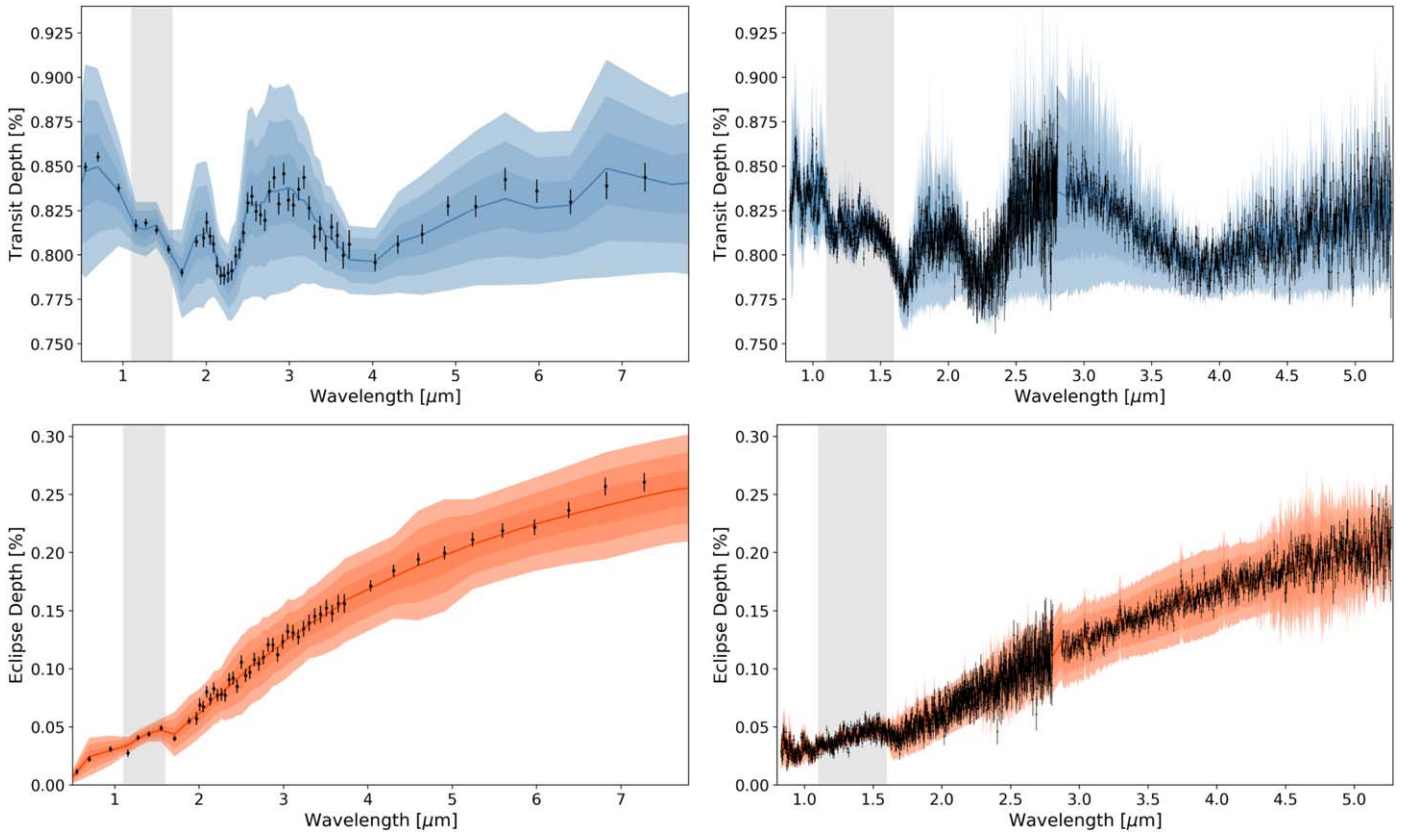


Figure 11. Simulated ARIEL and JWST observations of the best-fit solutions retrieved in this work. The top panels show transmission spectra while the bottom panels show emission spectra. For ARIEL, two stacked observations have been assumed while for JWST we modeled a single observation with NIRISS GR700XD as well as an observation with NIRSpec G395M.

atmospheres, allowing us to begin to appreciate their true diversity and understand the optimal observation strategy for upcoming facilities.

This work was realized as part of ARES, the Ariel Retrieval Exoplanet School, in Biarritz in 2019. The school was organized by Jean-Philippe Beaulieu, Angelos Tsiraras, and Ingo Waldmann with the financial support of CNES. This work is based upon observations with the NASA/ESA Hubble Space Telescope, obtained at the Space Telescope Science Institute (STScI) operated by AURA, Inc. The publicly available HST observations presented here were taken as part of proposal 14767, led by David Sing. These were obtained from the Hubble Archive which is part of the Mikulski Archive for Space Telescopes. This paper includes data collected by the TESS mission which is funded by the NASA Explorer Program. TESS data is publicly available via the Mikulski Archive for Space Telescopes (MAST). This work is also based in part on observations made with the Spitzer Space Telescope, which is operated by the Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, under a contract with NASA. J.P.B. acknowledges the support of the University of Tasmania through the UTAS Foundation and the endowed Warren Chair in Astronomy, Rodolphe Cledassou, Pascale Danto, and Michel Viso (CNES). B.E., Q.C., M.M., A.T., and I.W. are funded through the ERC Starter Grant ExoAI (GA 758892) and the STFC grants ST/P000282/1, ST/P002153/1, ST/S002634/1, and ST/T001836/1. N.S. acknowledges the support of the IRIS-OCAV, PSL. M.P. acknowledges support by the European Research Council under Grant Agreement

ATMO 757858 and by the CNES. R.B. is a PhD fellow of the Research Foundation–Flanders (FWO). W.P. and T.Z. have received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union’s Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement No. 679030/WHI-PLASH). O.V. thanks the CNRS/INSU Programme National de Planétologie (PNP) and CNES for funding support. G.G. acknowledges the financial support of the 2017 PhD fellowship program of INAF. L.V.M. and D.M.G. acknowledge the financial support of the ARIEL ASI grant No. 2018-22-HH.0.

Software: Iraclis (Tsiraras et al. 2016b), TauREx3 (A. F. Al-Refaie et al. 2019, in preparation), pylightcurve (Tsiraras et al. 2016a), ExoTETHyS (Morello et al. 2020), ArielRad (Mugnai et al. 2020), ExoWebb (B. Edwards et al. 2020, in preparation), Astropy (Astropy Collaboration et al. 2018), h5py (Collette 2013), emcee (Foreman-Mackey et al. 2013), Matplotlib (Hunter 2007), Multinest (Feroz et al. 2009), Pandas (McKinney 2011), Numpy (Oliphant 2006), SciPy (Virtanen et al. 2020).

Appendix

TauREx3 employs Bayesian statistics as the cornerstone for the retrieval analysis (Waldmann et al. 2015a, 2015b). Bayes’ theorem states that

$$P(\theta|x, \mathcal{M}) = \frac{P(x|\theta, \mathcal{M}) P(\theta, \mathcal{M})}{P(x|\mathcal{M})}, \quad (\text{A1})$$

where $P(\theta, \mathcal{M})$ is the Bayesian prior and \mathcal{M} is the forward model. $P(\theta|x, \mathcal{M})$ is the posterior probability of the model














parameters θ given the data, x assuming the forward model \mathcal{M} . A Bayesian analysis is implemented in TauREx3 via nested sampling (NS).

TauREx3 includes the implementation of NS Bayesian statistics via Multinest (Feroz & Hobson 2008; Feroz et al. 2009, 2019). NS employs a Monte Carlo approach that constrains via ellipsoids encompassing the parameter space of the highest likelihood. NS determines the Bayesian evidence which is given by

$$E = \int P(\theta|\mathcal{M})P(x|\theta, \mathcal{M})d\theta \quad (\text{A2})$$

where $P(x, \mathcal{M})$ is the evidence. These statistical products produced by Multinest are used to perform the best-fit model selection. NS performed by Multinest also allows for efficient parallelization which permits the usage of high performance cluster computing.

ORCID iDs































Billy Edwards  <https://orcid.org/0000-0002-5494-3237>
 Quentin Changeat  <https://orcid.org/0000-0001-6516-4493>
 Ahmed Al-Refaie  <https://orcid.org/0000-0003-2241-5330>
 Mario Morvan  <https://orcid.org/0000-0001-8587-2112>
 Lorenzo V. Mugnai  <https://orcid.org/0000-0002-9007-9802>
 Nour Skaf  <https://orcid.org/0000-0002-9372-5056>
 Tiziano Zingales  <https://orcid.org/0000-0001-6880-5356>
 Benjamin Charnay  <https://orcid.org/0000-0003-0977-6545>
 Jérémy Leconte  <https://orcid.org/0000-0002-3555-480X>
 Angelos Tsaras  <https://orcid.org/0000-0003-3840-1793>
 Olivia Venot  <https://orcid.org/0000-0003-2854-765X>
 Ingo Waldmann  <https://orcid.org/0000-0002-4205-5267>
 Jean-Philippe Beaulieu  <https://orcid.org/0000-0003-0014-3354>

References

- Abel, M., Frommhold, L., Li, X., & Hunt, K. L. 2011, *JPCA*, **115**, 6805
 Abel, M., Frommhold, L., Li, X., & Hunt, K. L. 2012, *JChPh*, **136**, 044319
 Astropy Collaboration, Price-Whelan, A. M., Sipőcz, B. M., et al. 2018, *AJ*, **156**, 123
 Beatty, T. G., Madhusudhan, N., Tsaras, A., et al. 2017, *AJ*, **154**, 158
 Bieryla, A., Collins, K., Beatty, T. G., et al. 2015, *AJ*, **150**, 12
 Bruno, G., Lewis, N. K., Alam, M. K., et al. 2020, *MNRAS*, **491**, 5361
 Changeat, Q., Edwards, B., Waldmann, I. P., & Tinetti, G. 2019, *ApJ*, **886**, 39
 Claret, A. 2000, *A&A*, **363**, 1081
 Collette, A. 2013, *Python and HDF5* (Sebastopol, CA: O'Reilly & Associates)
 Deming, D., Wilkins, A., McCullough, P., et al. 2013, *ApJ*, **774**, 95
 Diamond-Lowe, H., Stevenson, K. B., Bean, J. L., Line, M. R., & Fortney, J. J. 2014, *ApJ*, **796**, 66
 Dulick, M., Bauschlicher, C. W. J., Burrows, A., et al. 2003, *ApJ*, **594**, 651
 Edwards, B., Changeat, Q., Baeyens, R., et al. 2020a, *AJ*, **160**, 8
 Edwards, B., Changeat, Q., Yip, K. H., et al. 2020b, *MNRAS*, in press, arXiv:2005.01684
 Edwards, B., Mugnai, L., Tinetti, G., Pascale, E., & Sarkar, S. 2019, *AJ*, **157**, 242
 Edwards, B., Rice, M., Zingales, T., et al. 2018, *ExA*, **47**, 29
 Espinoza, N., & Jordán, A. 2015, *MNRAS*, **450**, 1879
 Evans, T. M., Sing, D. K., Kataria, T., et al. 2017, *Natur*, **548**, 58
 Feroz, F., & Hobson, M. P. 2008, *MNRAS*, **384**, 449
 Feroz, F., Hobson, M. P., & Bridges, M. 2009, *MNRAS*, **398**, 1601
 Feroz, F., Hobson, M. P., Cameron, E., & Pettitt, A. N. 2019, *OJAp*, **2**, 10
 Fletcher, L. N., Gustafsson, M., & Orton, G. S. 2018, *ApJS*, **235**, 24
 Foreman-Mackey, D., Hogg, D. W., Lang, D., & Goodman, J. 2013, *PASP*, **125**, 306
 Fortney, J. J., Lodders, K., Marley, M. S., & Freedman, R. S. 2008, *ApJ*, **678**, 1419
 Garhart, E., Deming, D., Mandell, A., et al. 2020, *AJ*, **159**, 137
 Greene, T. P., Line, M. R., Montero, C., et al. 2016, *ApJ*, **817**, 17
 Haynes, K., Mandell, A. M., Madhusudhan, N., Deming, D., & Knutson, H. 2015, *ApJ*, **806**, 146
 Hoeijmakers, H. J., Ehrenreich, D., Kitzmann, D., et al. 2019, *A&A*, **627**, A165
 Hunter, J. D. 2007, *CSE*, **9**, 90
 John, T. L. 1988, *A&A*, **193**, 189
 Knutson, H. A., Charbonneau, D., Allen, L. E., Burrows, A., & Megeath, S. T. 2008, *ApJ*, **673**, 526
 Kreidberg, L., Line, M. R., Parmentier, V., et al. 2018, *AJ*, **156**, 17
 Kurucz, R. L. 1970, *Atlas: a Computer Program for Calculating Model Stellar Atmospheres*, SAO Special Report, 309
 Li, G., Gordon, I. E., Rothman, L. S., et al. 2015, *ApJS*, **216**, 15
 MacDonald, R. J., & Madhusudhan, N. 2017, *MNRAS*, **469**, 1979
 Madhusudhan, N., Knutson, H., Fortney, J. J., & Barman, T. 2014, in *Protostars and Planets VI*, ed. H. Beuther, R. Klessen, C. P. Dullemond et al. (Tucson, AZ: Univ. Arizona Press), 739
 Martioli, E., Colón, K. D., Angerhausen, D., et al. 2018, *MNRAS*, **474**, 4264
 McKemmish, L. K., Masseron, T., Hoeijmakers, H. J., et al. 2019, *MNRAS*, **488**, 2836
 McKemmish, L. K., Yurchenko, S. N., & Tennyson, J. 2016, *MNRAS*, **463**, 771
 McKinney, W. 2011, *pandas: A Foundational Python Library for Data Analysis and Statistics*, https://www.dlr.de/sc/portaldata/15/resources/dokumente/pyhpc2011/submissions/pyhpc2011_submission_9.pdf
 Mikal-Evans, T., Sing, D. K., Goyal, J. M., et al. 2019, *MNRAS*, **488**, 2222
 Mollière, P., van Boekel, R., Bouwman, J., et al. 2017, *A&A*, **600**, A10
 Mollière, P., van Boekel, R., Dullemond, C., Henning, T., & Mordasini, C. 2015, *ApJ*, **813**, 47
 Morello, G., Claret, A., Martin-Lagarde, M., et al. 2020, *AJ*, **159**, 75
 Mugnai, L. V., Pascale, E., Edwards, B., Papageorgiou, A., & Sarkar, S. 2020, *ExA*, submitted
 Oliphant, T. E. 2006, *A Guide to NumPy*, Vol. 1 (Spanish Fork, UT: Trelgol Publishing)
 Parmentier, V., Line, M. R., Bean, J. L., et al. 2018, *A&A*, **617**, A110
 Pluriel, W., Zingales, T., Leconte, J., et al. 2020, *A&A*, **636**, A66
 Polyansky, O. L., Kyuberis, A. A., Zobov, N. F., et al. 2018, *MNRAS*, **480**, 2597
 Ricker, G. R., Winn, J. N., Vanderspek, R., et al. 2014, *Proc. SPIE*, **9143**, 914320
 Rothman, L. S., Gamache, R. R., Goldman, A., et al. 1987, *ApOpt*, **26**, 4058
 Rothman, L. S., Gordon, I. E., Barber, R. J., et al. 2010, *JQSRT*, **111**, 2139
 Sing, D. K., Fortney, J. J., Nikolov, N., et al. 2016, *Natur*, **529**, 59
 Skaf, N., Fabienne Bieger, M., Edwards, B., et al. 2020, *AJ*, **160**, 109
 Spiegel, D. S., Silverio, K., & Burrows, A. 2009, *ApJ*, **699**, 1487
 Stevenson, K. B., Bean, J. L., Fabrycky, D., & Kreidberg, L. 2014a, *ApJ*, **796**, 32
 Stevenson, K. B., Bean, J. L., Seifahrt, A., et al. 2014b, *AJ*, **147**, 161
 Swain, M. R., Vasisht, G., & Tinetti, G. 2008, arXiv:0802.1030
 Taylor, J., Parmentier, V., Irwin, P. G. J., et al. 2020, *MNRAS*, **493**, 4342
 Tennyson, J., Yurchenko, S. N., Al-Refaie, A. F., et al. 2016, *JMoSp*, **327**, 73
 Thorngren, D., Gao, P., & Fortney, J. J. 2019, *ApJL*, **884**, L6
 Tinetti, G., Drossart, P., Eccleston, P., et al. 2018, *ExA*, **46**, 135
 Tinetti, G., Vidal-Madjar, A., Liang, M.-C., et al. 2007, *Natur*, **448**, 169
 Tsaras, A., Waldmann, I., Rocchetto, M., et al. 2016a, *pylightcurve: Exoplanet Lightcurve Model*, Astrophysics Source Code Library, ascl:1612.018
 Tsaras, A., Waldmann, I. P., Rocchetto, M., et al. 2016b, *ApJ*, **832**, 202
 Tsaras, A., Waldmann, I. P., Tinetti, G., Tennyson, J., & Yurchenko, S. N. 2019, *NatAs*, **3**, 1086
 Tsaras, A., Waldmann, I. P., Zingales, T., et al. 2018, *AJ*, **155**, 156
 Virtanen, P., Gommers, R., Oliphant, T. E., et al. 2020, *NatMe*, **17**, 261
 von Essen, C., Mallonn, M., Welbanks, L., et al. 2019, *A&A*, **622**, A71
 Wakeford, H. R., Sing, D. K., Deming, D., et al. 2013, *MNRAS*, **435**, 3481
 Waldmann, I. P., Rocchetto, M., Tinetti, G., et al. 2015a, *ApJ*, **813**, 13
 Waldmann, I. P., Tinetti, G., Rocchetto, M., et al. 2015b, *ApJ*, **802**, 107
 Wende, S., Reiners, A., Seifahrt, A., & Bernath, P. F. 2010, *A&A*, **523**, A58
 Wilkins, A. N., Deming, D., Madhusudhan, N., et al. 2014, *ApJ*, **783**, 113
 Yip, K. H., Waldmann, I. P., Tsaras, A., & Tinetti, G. 2019, arXiv:1811.04686
 Zhou, Y., Apai, D., Lew, B. W. P., & Schneider, G. 2017, *AJ*, **153**, 243



ARES IV: Probing the Atmospheres of the Two Warm Small Planets HD 106315c and HD 3167c with the HST/WFC3 Camera*

Gloria Guilluy^{1,2} , Amélie Gressier^{3,4,5} , Sam Wright⁶ , Alexandre Santerne⁷ , Adam Yassin Jaziri⁸ , Billy Edwards⁶ ,
Quentin Changeat⁶ , Dariusz Modirrousta-Galian^{9,10} , Nour Skaf^{5,6} , Ahmed Al-Refaie⁶ , Robin Baeyens¹¹ ,
Michelle Fabienne Bieger¹² , Doriann Blain⁵ , Flavien Kiefer⁴ , Mario Morvan⁶ , Lorenzo V. Mugnai¹³ , William Pluriel⁸ ,
Mathilde Poveda^{14,15} , Tiziano Zingales⁸ , Niall Whiteford^{16,17} , Kai Hou Yip⁶ , Benjamin Charnay⁵ , Jérémy Leconte⁸ ,
Pierre Drossart^{4,5} , Alessandro Sozzetti² , Emmanuel Marcq³ , Angelos Tsaras⁶ , Olivia Venot¹⁴ , Ingo Waldmann⁶ , and
Jean-Philippe Beaulieu^{4,18} 

¹ Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Torino, via Pietro Giuria 1, I-10125 Torino, Italy; gloria.guilluy@inaf.it

² INAF Osservatorio Astrofisico di Torino, Via Osservatorio 20, I-10025 Pino Torinese, Italy

³ LATMOS, CNRS, Sorbonne Université /UVSQ, 11 boulevard d'Alembert, F-78280 Guyancourt, France

⁴ Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6 et CNRS, UMR 7095, Institut d'Astrophysique de Paris, 98 bis bd Arago, F-75014 Paris, France

⁵ LESIA, Observatoire de Paris, Université PSL, CNRS, Sorbonne Université, Université de Paris, 5 place Jules Janssen, F-92195 Meudon, France

⁶ Department of Physics and Astronomy, University College London, London, UK

⁷ Aix Marseille Univ, CNRS, CNES, LAM, Marseille, France

⁸ Laboratoire d'astrophysique de Bordeaux, Univ. Bordeaux, CNRS, B18N, allée Geoffroy Saint-Hilaire, 33615 Pessac, France

⁹ INAF-Osservatorio Astronomico di Palermo, Piazza del Parlamento 1, I-90134 Palermo, Italy

¹⁰ University of Palermo, Department of Physics and Chemistry, Via Archirafi 36, Palermo, Italy

¹¹ Instituut voor Sterrenkunde, KU Leuven, Celestijnenlaan 200D bus 2401, B-3001 Leuven, Belgium

¹² College of Engineering, Mathematics and Physical Sciences, Physics Building, University of Exeter North Park Road, Exeter, UK

¹³ La Sapienza Università di Roma, Department of Physics, Piazzale Aldo Moro 2, I-00185 Roma, Italy

¹⁴ Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Université Paris-Est-Créteil, Université de Paris, Institut Pierre Simon Laplace, Créteil, France

¹⁵ Maison de la Simulation, CEA, CNRS, Univ. Paris-Sud, UVSQ, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

¹⁶ Institute for Astronomy, University of Edinburgh, Blackford Hill, Edinburgh, EH9 3HJ, UK

¹⁷ Centre for Exoplanet Science, University of Edinburgh, Edinburgh, EH9 3FD, UK

¹⁸ School of Physical Sciences, University of Tasmania, Private Bag 37 Hobart, Tasmania 7001, Australia

Received 2020 July 31; revised 2020 October 15; accepted 2020 October 20; published 2020 December 9

Abstract

We present an atmospheric characterization study of two medium-sized planets bracketing the radius of Neptune: HD 106315c ($R_p = 4.98 \pm 0.23 R_\oplus$) and HD 3167c ($R_p = 2.740_{-0.100}^{+0.106} R_\oplus$). We analyze spatially scanned spectroscopic observations obtained with the G141 grism (1.125–1.650 μm) of the Wide Field Camera 3 (WFC3) on board the Hubble Space Telescope. We use the publicly available *Iraclis* pipeline and *TauREx3* atmospheric retrieval code and detect water vapor in the atmosphere of both planets, with an abundance of $\log_{10}[\text{H}_2\text{O}] = -2.1_{-1.3}^{+0.7}$ ($\sim 5.68\sigma$) and $\log_{10}[\text{H}_2\text{O}] = -4.1_{-0.9}^{+0.9}$ ($\sim 3.17\sigma$) for HD 106315c and HD 3167c, respectively. The transmission spectrum of HD 106315c also shows possible evidence of ammonia absorption ($\log_{10}[\text{NH}_3] = -4.3_{-2.0}^{+0.7}$, $\sim 1.97\sigma$, even if it is not significant), while carbon dioxide absorption features may be present in the atmosphere of HD 3167c in the ~ 1.1 – $1.6 \mu\text{m}$ wavelength range ($\log_{10}[\text{CO}_2] = -2.4_{-1.0}^{+0.7}$, $\sim 3.28\sigma$). However, the CO_2 detection appears significant, and it must be considered carefully and put into perspective. Indeed, CO_2 presence is not explained by 1D equilibrium chemistry models, and it could be due to possible systematics. The additional contributions of clouds, CO, and CH_4 are discussed. HD 106315c and HD 3167c will be interesting targets for upcoming telescopes such as the James Webb Space Telescope and the Atmospheric Remote-sensing Infrared Exoplanet Large-survey.

Unified Astronomy Thesaurus concepts: Astronomy data analysis (1858); Exoplanets (498); Exoplanet atmospheres (487); Hubble Space Telescope (761)

1. Introduction

High-precision photometry with NASA's Kepler space mission revealed the existence of a large population of transiting planets with radii between those of Earth and Neptune and with periods shorter than 100 days (e.g., Borucki et al. 2011; Howard et al. 2012; Batalha et al. 2013; Dressing & Charbonneau 2013; Fressin et al. 2013; Petigura et al. 2013). Thanks to more precise measurements of the stellar radii of the Kepler field, first via spectroscopy (Petigura et al. 2017; Fulton et al. 2017) and then via Gaia Data Release 2 data (Fulton &

Petigura 2018), it was then discovered that the radius distribution of small planets is bimodal with a paucity of planets with radii in the range of 1.5– $2 R_\oplus$. The right peak of this bimodal distribution (2– $5 R_\oplus$) is made up of sub-Neptune (2– $4 R_\oplus$) and Neptune-type planets ($R \geq 4 R_\oplus$). For this population of planets, a broad range of scenarios are possible, including water worlds, rocky super-Earths, and planets with H- and He-dominated atmospheres (e.g., Léger et al. 2004; Valencia et al. 2006; Rogers & Seager 2010a, 2010b; Rogers et al. 2011; Rogers 2015; Zeng et al. 2019). Atmospheric measurements are needed to understand their composition. To date, very few atmospheric studies concerning this class of planets have been conducted (see Table 1), but a larger number

* ARES: ARIEL Retrieval of Exoplanets School.

Table 1
Planets with Size between 2 and 5 R_{\oplus} with Published Atmospheric Characterization Studies

Planet	Chemical Species	Reference
GJ 3470b	H ₂ O	Fisher & Heng (2018); Benneke et al. (2019a)
	H	Bourrier et al. (2018)
GJ 436 b	Flat spectrum (clouds or hazes)	Knutson et al. (2014a)
	H	Bourrier et al. (2016)
GJ 1214b	Flat spectrum (clouds or hazes)	Kreidberg et al. (2014a)
HD 97658b	Flat spectrum (clouds or hazes)	Knutson et al. (2014b)
HAT-P-11 b	He	Allart et al. (2018); Mansfield et al. (2018)
	H ₂ O	Fraine et al. (2014); Fisher & Heng (2018); Chachan et al. (2019)
	CH ₄ (maybe)	Chachan et al. (2019)
K2-18b	H ₂ O	Tsiaras et al. (2019); Benneke et al. (2019b)

of observations will be necessary to put constraints on the planetary formation and migration theories and link the larger gas giants to the smaller terrestrial planets.

An element of comparison, which allows us to better understand the atmospheric physics of sub-Neptune and Neptune-type exoplanets, can be found in our solar system, more precisely in Uranus and Neptune. These ice giants can be used as (cold) templates for listing the physical phenomena present in this class of planets, and a good understanding of them would give access to more accurate extrapolations for different temperatures of the planets. One element to emphasize are the large differences in atmospheric composition between Uranus and Neptune, reviewed in Moses et al. (2020). The observability of chemical compounds is defined by equilibrium chemistry in the hot interior, modified in the upper atmosphere by transport-induced quenching and photochemistry. The dynamic activity of the planet (modeled by an eddy diffusion coefficient for simplified mixing calculations) can therefore have a direct effect on the observable composition. Such effects could have to be considered for this class of planets, especially for warm sub-Neptune and Neptune-type planets.

In this paper we analyze the transmission spectra of the Neptune-type HD 106315c and of the sub-Neptune HD 3167c, using publicly available observations from the Hubble Space Telescope (HST) Wide Field Camera 3 (WFC3) operating in its spatial scanning mode.

The first small warm planet we studied in this paper is HD 106315c. With a mass of $14.6 \pm 4.7 M_{\oplus}$, a radius of $4.98 \pm 0.23 R_{\oplus}$, and a density of $0.65 \pm 0.23 \text{ g cm}^{-3}$, it orbits its F5V host star with a period of 21.05731 ± 0.00046 days (this work, Table 2). Its equilibrium temperature, computed by assuming an albedo of 0.2 (Crossfield & Kreidberg 2017), is 835 ± 20 K. The planet has an inner-smaller companion HD 106315b ($R_p = 2.18 \pm 0.33 R_{\oplus}$; this work). The discovery of this multiplanetary system was simultaneously announced by Crossfield et al. (2017) and Rodriguez et al. (2017) using data from the K2 mission. Due to the paucity of radial velocity measurements, both teams were not able to derive a precise measurement of the planetary mass, and only the High Accuracy Radial velocity Planet Searcher (HARPS) radial velocity observations by Barros et al. (2017) allowed a mass estimation. More recently, Zhou et al. (2018) reported also an obliquity measurement ($\lambda = -10^{\circ}9_{-3.6}^{+3.6}$) for HD 106315c from Doppler tomographic observations gathered with the Magellan Inamori Kyocera Echelle (MIKE), HARPS, and the Tillinghast

Table 2
Stellar and Planetary Parameters Used in Our Analysis

Parameters	HD 106315c	HD 3167c
Stellar Parameters		
Stellar type	F5V ^a	K0V
[Fe/H] _*	-0.276 ± 0.083	0.03 ± 0.03
T_{eff} (K)	6256 ± 51	5286 ± 40
$\log_{10} g_*$ (cgs)	4.235 ± 0.030	4.53 ± 0.03
R_* (R_{\odot})	1.31 ± 0.04	0.835 ± 0.026
M_* (M_{\odot})	1.079 ± 0.037	0.877 ± 0.024
Planetary and Transit Parameters		
M_p (M_{\oplus})	14.6 ± 4.7	$8.33_{-1.85}^{+1.79}$
R_p/R_* (%)	3.481 ± 0.099	$3.006_{-0.055}^{+0.065}$
R_p (R_{\oplus})	4.98 ± 0.23	$2.740_{-0.100}^{+0.106}$
P (days)	21.05731 ± 0.00046	$29.84622_{-0.00091}^{+0.00098}$
i (deg)	88.17 ± 0.11	89.6 ± 0.2
a/R_*	25.10 ± 0.79	46.5 ± 1.5
T_0 (BJD _{TDB})	2457569.0211 ± 0.0053	$2457394.97831 \pm 0.00085$
e	0.052 ± 0.052	$0.05_{-0.04}^{+0.07}$
ω	157 ± 140	178_{-136}^{+134}
Reference	This work, Section 2	Gandolfi et al. (2017)

Note.

^a Houk & Swift (1999).

Reflector Echelle Spectrograph (TRES). Given the brightness of the host star ($V = 8.951 \pm 0.018$ mag; Crossfield et al. 2017), the atmospheric scale height ($H \sim 518 \pm 174$ km, calculated by assuming a primary mean molecular weight of 2.3 amu), and the contribution to the transit depth of 1 scale height (40 ± 14 ppm, calculated by using the relationship that the change in transit depth due to a molecular feature scales as $2 H R_p/R_*^2$; Brown et al. 2001), HD 106315c represents a golden target on which to perform transmission spectroscopy and thus to provide constraints on not only the planetary interior but also the formation and evolution history.

The other small-size planet we analyzed in this work is HD 3167c. It was discovered orbiting its host star, together with an inner planet HD 3167b ($R_p = 1.574 \pm 0.054 R_{\oplus}$), by Vanderburg et al. (2016). Gandolfi et al. (2017) and Christiansen et al. (2017) then revised the system parameters and determined radii and masses for the two exoplanets.

HD 3167c has a mass of $M_p = 8.33^{+1.79}_{-1.85} M_{\oplus}$, a radius of $R_p = 2.740^{+0.106}_{-0.100} R_{\oplus}$ (Gandolfi et al. 2017), and a temperature of $T_{\text{eq}} = 518 \pm 12 \text{ K}$ (assuming an albedo of 0.2). It orbits its K0V host star with a period of $29.84622^{+0.00098}_{-0.00091}$ days. Given a mean density of $\rho = 2.21^{+0.56}_{-0.53} \text{ g cm}^{-3}$, Gandolfi et al. (2017) quoted that HD 3167c should have had a solid core surrounded by a thick atmosphere. The brightness of the host star ($V = 8.94 \pm 0.02 \text{ mag}$; Vanderburg et al. 2016), combined with the atmospheric scale height ($171 \pm 40 \text{ km}$, calculated by assuming a primary mean molecular weight of 2.3 amu) and with the contribution to the transit depth of one scale height ($18 \pm 4 \text{ ppm}$; this work), makes the planet a suitable target for atmospheric characterization.

We used the publicly available Python package *Iraclis* (Tsiaras et al. 2018) to analyze the raw HST/WFC3 images of the two warm small planets. In Section 2 we present the different steps we performed to obtain our 1D transmission spectra from the raw images. We then explain (Section 3) the modeling of the extracted spectra carried out by using the publicly available spectral retrieval algorithm *TauREx3* (Waldmann et al. 2015b, 2015a; Al-Refaie et al. 2019). In Section 4, we discuss our findings and we highlight some possible limitations of our data analysis and due to WFC3’s narrow spectral coverage. We also draw some interpretations of the interior compositions of the two exoplanets, and we put our results in comparison with other low spectral resolution studies (e.g., those arising from ARES; Edwards et al. 2020; Pluriel et al. 2020a; Skaf et al. 2020). We then simulate possible future studies with the upcoming space-borne instruments, such as the James Webb Space Telescope (JWST) and the Atmospheric Remote-sensing Infrared Exoplanet Large-survey (ARIEL). Finally, we conclude (Section 5) by highlighting the importance of future atmospheric characterization both from the ground and from space.

2. Data Analysis

From the comparison of the above-mentioned papers (Crossfield et al. 2017; Barros et al. 2017; Rodriguez et al. 2017; Zhou et al. 2018) a discrepancy emerges in the light-curve parameters of HD 106315c, and in particular in the value of the planetary radius (R_p). On one hand, the photometric studies by Crossfield et al. (2017), Rodriguez et al. (2017), and Barros et al. (2017) seem to converge toward a lower planetary radius ($\sim 4 R_{\oplus}$), but with big error bars (this is probably a consequence of having a light curve with a high impact parameter). More precisely, Crossfield et al. (2017) measured a planetary radius of $3.95^{+0.42}_{-0.39} R_{\oplus}$, Rodriguez et al. (2017) one of $4.40^{+0.25}_{-0.27} R_{\oplus}$, and Barros et al. (2017) one of $4.35 \pm 0.23 R_{\oplus}$. On the other hand, the independent spectroscopic analysis by Zhou et al. (2018) resulted in a higher R_p value with smaller uncertainties (i.e., $R_p = 4.786 \pm 0.090 R_{\oplus}$). To overcome these inconsistencies, before looking at the HD 106315c’s HST/WFC3 data, we decided to perform a combined analysis, using both spectroscopic and photometric observations. More precisely, we included in our analysis ESO/HARPS radial velocities (Barros et al. 2017), space-based K2 data, and three ground-based transits, namely, one observation gathered with the Las Cumbres Observatory (LCO) telescopes (Barros et al. 2017) and two with the EULER telescope (Lendl et al. 2017). We modeled these data by employing the Markov Chain Monte Carlo Bayesian Planet Analysis and Small Transit Investigation Software (PASTIS) code (Díaz et al. 2014) as

Table 3
Proposal Information for the Data Used in Our Analysis

Planet	Proposal ID	Proposal PI	Transits Used	HST Orbit Used
HD 106315c	15333	Crossfield I.	4	20
HD 3167c	15333	Crossfield I.	5	28

done in Barros et al. (2017). The improved system’s parameters are listed in Table 2. In particular, if we compare our results to the previous papers, trying to break the above-mentioned inconsistency on the R_p value, we note that our planetary radius is in agreement with that found by the spectroscopic analysis of Zhou et al. (2018).

Our analysis is based on four and five transit observations of HD 106315c and HD 3167c, respectively (Table 3). Both were obtained with the G141 infrared grism (1.125–1.650 μm) of the HST/WFC3. The observations were part of the HST proposal GO 15333 (PI: Ian Crossfield) and were downloaded from the public Mikulski Archive for Space Telescopes (MAST) archive. An independent analysis of the same data set for HD 106315c and HD 3167c, with different pipelines, is presented by Kreidberg et al. (2020) and Mikal-Evans (2020), respectively. We analyzed and extracted white and spectral light curves from the raw HST/WFC3 images using *Iraclis* (Tsiaras et al. 2018). This tool includes multiple different steps:

1. Data reduction and calibration (Section 2.1)
2. Light-curve extraction (Section 2.2)
3. Limb-darkening coefficient calculation (Section 2.3)
4. White-light-curve fitting (Section 2.4)
5. Spectral light-curve fitting (Section 2.5)

Each transit was observed over six and seven HST orbits for HD 106315c and HD 3167c, respectively. We used both forward (increasing row number) and reverse (decreasing row number) scanning.

2.1. Data Reduction and Calibration

The first step of the *Iraclis* pipeline is the reduction and calibration of the HST/WFC3 raw images. This part of the analysis consists of several operations: zero-read subtraction, reference pixel correction, nonlinearity correction, dark current subtraction, gain conversion, sky background subtraction, flat-field correction, bad pixel/cosmic-ray correction, and wavelength calibration (Tsiaras et al. 2016c, 2016a, 2018).

2.2. Light-curve Extraction

After the reduction and calibration of the raw images, we extracted the wavelength-dependent light curves. In performing this operation, the geometric distortions caused by the tilted detector of the WFC3/IR channel are taken into account, as explained in Tsiaras et al. (2016c).

Two kinds of light curve were extracted:

1. A *white* light curve: calculated from a broad wavelength band (1.088–1.68 μm) covering the whole wavelength range of WFC3/G141.
2. A set of *spectral* light curves: extracted using a narrow band with a resolving power at 1.4 μm of 70. The bins were selected such that the signal-to-noise ratio is

Table 4
White-light-curve Fitting Results for HD 106315c and HD 106315c

Planet	Visit	T_0 (HJD - UTC)	$(R_P/R_*)^2$ (%)	Limb-darkening Coefficient				n_W^{for}	n_W^{rev}
				a_1	a_2	a_3	a_4		
HD 106315c	1	$2458453.3973^{+0.0003}_{-0.0002}$	$0.113^{+0.002}_{-0.002}$	0.8	-0.8	0.9	-0.4	$1341046587^{+30705}_{-20470}$	$1340876749^{+27435}_{-24006}$
	2	$2458474.4537^{+0.0003}_{-0.0003}$	$0.104^{+0.003}_{-0.002}$					$1340747906^{+32909}_{-21939}$	$1340594761^{+32295}_{-21530}$
	3	$2458516.5668^{+0.0003}_{-0.0003}$	$0.108^{+0.003}_{-0.003}$					$1341132987^{+52560}_{-35040}$	$1341001153^{+53174}_{-35449}$
	4	$2458811.3661^{+0.0007}_{-0.0022}$	$0.105^{+0.003}_{-0.003}$					$1340514245^{+38572}_{-44082}$	$1340404691^{+38600}_{-44115}$
HD 3167c	1	$2458260.52574^{+0.00016}_{-0.00014}$	$0.092^{+0.002}_{-0.002}$	0.9	-0.8	0.9	-0.4	$1204464323^{+31822}_{-27844}$	$1204408711^{+31047}_{-27166}$
	2	$2458320.2132^{+0.0018}_{-0.0016}$	$0.094^{+0.002}_{-0.002}$					$1204727344^{+37561}_{-32866}$	$1204655124^{+37385}_{-32711}$
	3	$2458648.52966^{+0.00017}_{-0.00019}$	$0.085^{+0.003}_{-0.002}$					$1204169898^{+46776}_{-40929}$	$1204128316^{+41679}_{-41679}$
	4	$2458708.220^{+0.005}_{-0.003}$	$0.095^{+0.003}_{-0.003}$					$1204871733^{+60247}_{-40165}$	$1204812454^{+53852}_{-47121}$
	5	$2459036.5327^{+0.0019}_{-0.0022}$	$0.095^{+0.001}_{-0.001}$					$1204456150^{+21950}_{-19206}$	$1204407529^{+21612}_{-18910}$

approximately uniform across the planetary spectrum. We ended up with 25 bands, with bin widths in the range of 188.0–283.0 nm.

2.3. Limb-darkening Coefficients

The stellar limb-darkening effect is modeled using the nonlinear formula with four terms from Claret (2000). The coefficients are calculated by fitting the stellar profile from an ATLAS model (Kurucz 1970; Howarth 2011) and by using the stellar parameters presented in Table 2. Table 4 shows the limb-darkening coefficients calculated for the white light curve (between 1.125–1.650 μm).

2.4. White-light-curve Fitting

The products of the previous steps are the white and spectral light curves. To continue our characterization of the two exoplanet atmospheres, we then created transmission spectra that were obtained by fitting the light curves with a transit model. However, before fitting the extracted white and spectral light curves, we had to consider the time-dependent systematics introduced by HST: one long-term “ramp” (which affects all the visits) with a linear (and, in some cases, a quadratic) trend and one short-term “ramp” (which affects every HST orbit) with an exponential trend.

In order to remove all these systematics, we fitted the white light curves using the transit Python package *PyLightcurve*, i.e., we used a transit model multiplied by a model for the systematics (Tsirias et al. 2016c, 2018):

$$n_W^{\text{scan}} [1 - r_{a1}(t - T_0) + r_{a2}(t - T_0)^2] \cdot [1 - r_{b1}e^{-r_{b2}(t-t_0)}], \quad (1)$$

where t is time, T_0 is the midtransit time, t_0 is the starting time of each HST orbit, r_{a1} and r_{a2} are the slopes of the linear and quadratic systematic trends, r_{b1} and r_{b2} are the exponential systematic trend’s coefficients, and n_W^{scan} is a normalization factor that changes for forward scanning (n_W^{for}) and for reverse scanning (n_W^{rev}). Second-order (quadratic) visit-long ramps were also fitted for HD 3167c visits because they were more affected by systematics. The parameter space was sampled via emcee (Foreman-Mackey et al. 2013). We used 300,000 emcee iterations, 200 walkers, and 100,000 burned iterations. We employed this setup for all the visits for both the planets. The only exception is represented by the fourth visit of

HD 106315c, where we had to use 200,000 iterations to obtain a good fit to our data.

Figure 1 shows the light curves for the first transits of both exoplanets divided by the best-fit systematic model. (The same plots for the other transits are shown in Figure A1). In the fit we took T_0 and R_P/R_* as free parameters, and we used fixed values for P , ω , i , a/R_* , and e parameters, as reported in Table 2. We made this choice because we miss ingress/egress observations in some visits. For both the planets we decided to eliminate data gathered during the first HST orbit and the first two points of each orbit because of the stronger systematics that affect them. An incorrect fitting of the behavior of the instrument at this stage would have introduced additional uncertainties in the final values of the transit parameters. Processing visits 3 and 4 for HD 3167c required additional steps; this was on account of poor initial fitting due to HD 3167b also transiting the stellar disk during these observations. Strong autocorrelation in the fit residuals for visits 3 and 4 led to an investigation of the orbits for both the transiting planets in the HD 3167 system: b and c. Theoretical transit light curves were plotted for all four HD 3167 observation windows, again using *PyLightcurve* and taking parameters for both planets from Gandolfi et al. (2017). The theoretical light curves showed no overlap between transits for the first two visits but contamination of the third and fourth visits by concurrent transits of HD 3167b. In both cases this effect was limited to a single HST orbit in each affected visit. These two orbits were then disregarded, leaving six orbits for each of visits 1, 2, and 5 and five orbits apiece for visits 3 and 4. These affected orbits can be seen in Figure A2. The final fitting results and their uncertainties can be found in Table 4.

2.5. Spectral Light-curve Fitting

In order to correct for the systematics present in the spectral light curves, we used the *divide white method* introduced by Kreidberg et al. (2014a), i.e., each spectral light curve was fitted with a model that includes the white light curve and its best-fit model:

$$n_\lambda^{\text{scan}} [1 - r_a(t - T_0)] \frac{\text{LC}_W}{M_W}, \quad (2)$$

where r_a is the coefficient of a wavelength-dependent linear slope along each HST visit, LC_W is the white light curve, M_W is the best-fitting model to the white light curve, n_λ^{scan} is the normalization factor we used (it changes to n_λ^{for} when the scanning direction is upward and to n_λ^{rev} when it is downward).

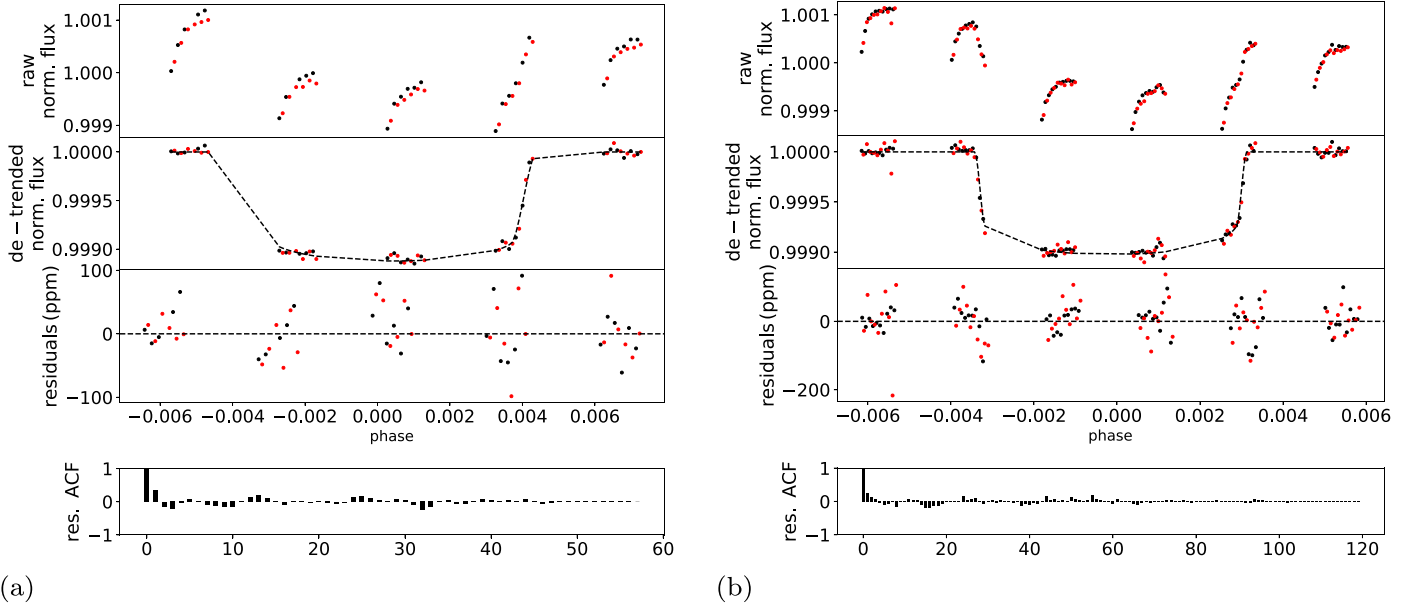


Figure 1. Results of the white-light-curve analysis for (a) the first considered transit of HD 106315c and (b) the first considered transit of HD 3167c. Top panel: normalized raw light curve for the forward (black) and reverse (red) scans. Second panel: light curves divided by the best-fit systematic effects model. Third panel: fitting residuals. Bottom panel: autocorrelation function of residuals.

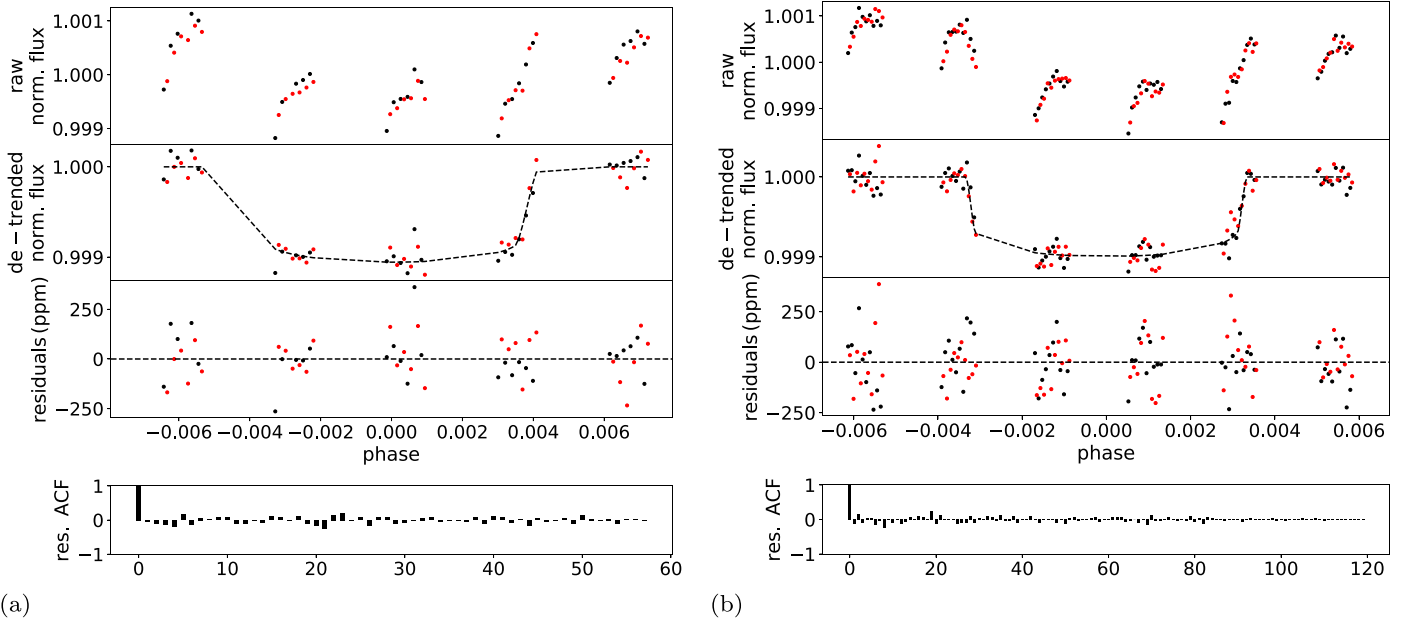
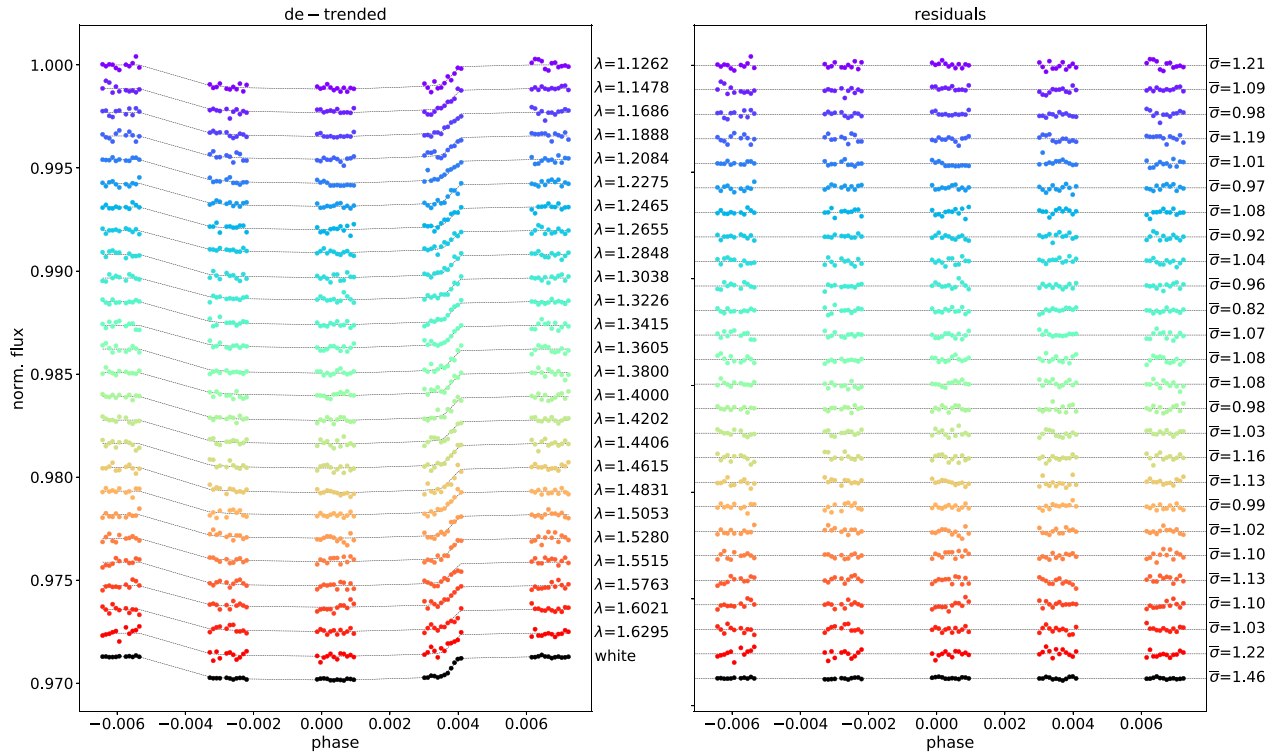


Figure 2. 10th bin ($\lambda \sim 1.3 \mu\text{m}$) spectral light curve for the first transit of (a) HD 106315c and (b) HD 3167c.

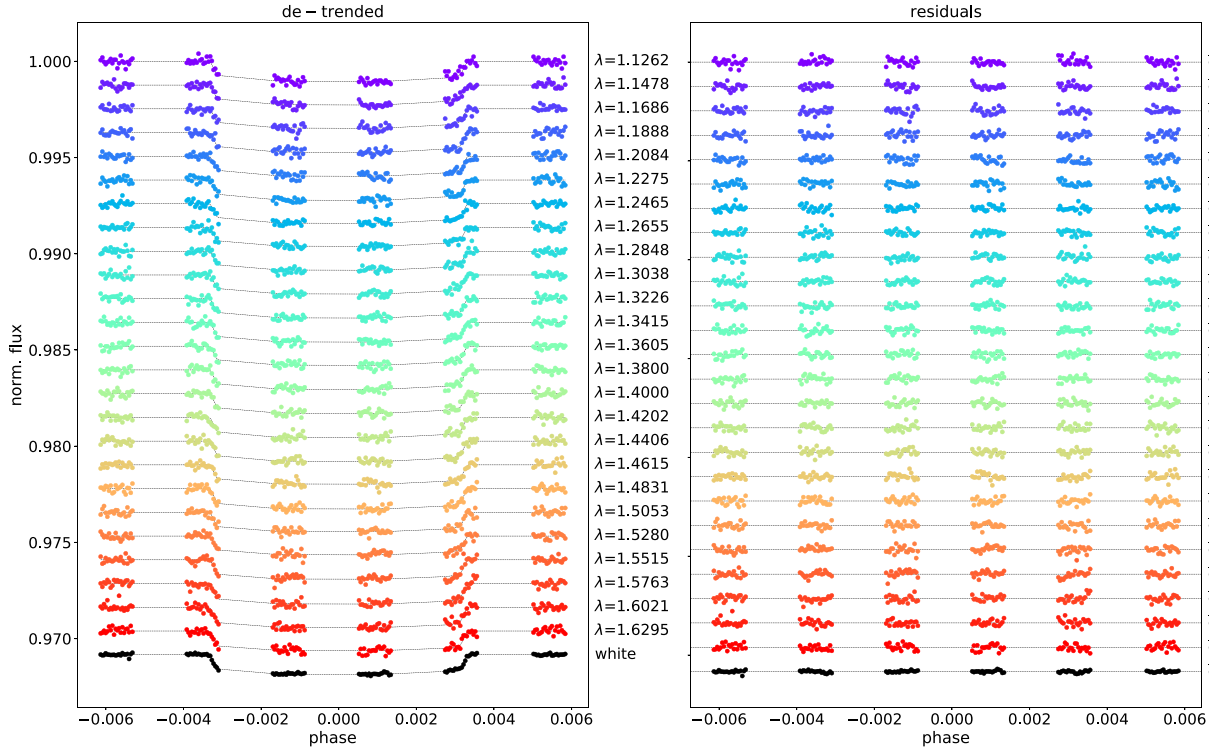
As Table 4 shows, we obtained big numbers for these normalization factors; this is because the light curves are in units of electrons, and thus the large values are reasonable. In the spectral light-curve fitting, the only free parameter is R_P/R_* , while the other parameters are the same as we used for the white-light-curve fitting. Using the white light curve as a comparison has the advantage that the residuals from fitting one of the spectral light curves (see Figure 2) do not show trends similar to those in the white light curve (see Figure 1). All the

spectral and white light curves we obtained, for the first HST visit of each planet, are plotted in Figure 3. As for the white-light-curve fitting, the parameter space was sampled by using the emcee method. In this case we used 50,000 emcee iterations, 100 walkers, and 20,000 burned iterations.

Starting from the spectral light curves, the final spectra were extracted and combined from the spectral light curves by computing the average of the transit spectra weighted by their respective uncertainties. First, we subtracted each spectrum by



(a)



(b)

Figure 3. Analysis of the (a) HD 106315c and (b) HD 3167c white and spectral light curves (left panels), for the first transit, plotted with an offset for clarity. Left panels: overplotted white (black points) and spectral (colored points) light curves. Right panels: overplotted residuals; $\bar{\sigma}$ indicates the ratio between the standard deviation of the residuals and the photon noise. The reason that some $\bar{\sigma}$ fall below 1 is the small number of data points. Hence, the measured standard deviation is not always representative of standard deviation of the underlying distribution. These values are displayed as an indication for the goodness of fit, highlighting the differences between the different wavelengths and most importantly differences between the white light curve and spectral light curves.

Table 5

Transit Depth $(R_p/R_*)^2$ for the Different Wavelength Channels, Where R_p is the Planetary Radius, R_* is the Stellar Radius, and λ is the Center Value of Each Wavelength Channel

HD 106315c	
λ (μm)	$(R_p/R_*)^2$ (%)
1.1263	0.1064 ± 0.0027
1.1478	0.1098 ± 0.0019
1.1686	0.1060 ± 0.0018
1.1888	0.1065 ± 0.0019
1.2084	0.1068 ± 0.0017
1.2275	0.1063 ± 0.0019
1.2465	0.1082 ± 0.0019
1.2655	0.1029 ± 0.0018
1.2848	0.1078 ± 0.0019
1.3038	0.1046 ± 0.0017
1.3226	0.1068 ± 0.0018
1.3415	0.1080 ± 0.0019
1.3605	0.1130 ± 0.0018
1.3801	0.1096 ± 0.0018
1.4000	0.1099 ± 0.0017
1.4202	0.1086 ± 0.0017
1.4406	0.1130 ± 0.0017
1.4615	0.1126 ± 0.0019
1.4831	0.1111 ± 0.0019
1.5053	0.1116 ± 0.0017
1.5280	0.1074 ± 0.0019
1.5516	0.1106 ± 0.0020
1.5762	0.1044 ± 0.0019
1.6021	0.1062 ± 0.0019
1.6295	0.1018 ± 0.0020

HD 3167c	
λ (μm)	$(R_p/R_*)^2$ (%)
1.1263	0.0950 ± 0.0012
1.1478	0.0945 ± 0.0012
1.1686	0.0926 ± 0.0012
1.1888	0.0924 ± 0.0011
1.2084	0.0930 ± 0.0012
1.2275	0.0935 ± 0.0011
1.2465	0.0909 ± 0.0011
1.2655	0.0915 ± 0.0011
1.2848	0.0903 ± 0.0012
1.3038	0.0913 ± 0.0011
1.3226	0.0912 ± 0.0011
1.3415	0.0920 ± 0.0011
1.3605	0.0928 ± 0.0011
1.3801	0.0949 ± 0.0011
1.4000	0.0955 ± 0.0011
1.4202	0.0961 ± 0.0011
1.4406	0.0970 ± 0.0011
1.4615	0.0937 ± 0.0011
1.4831	0.0958 ± 0.0012
1.5053	0.0925 ± 0.0012
1.5280	0.0944 ± 0.0012
1.5516	0.0938 ± 0.0012
1.5762	0.0957 ± 0.0012
1.6021	0.0937 ± 0.0012
1.6295	0.0932 ± 0.0013

the corresponding white-light-curve depth, and then we computed the weighted average of all the transit observations. Finally, we added the weighted average of all white-light-curve

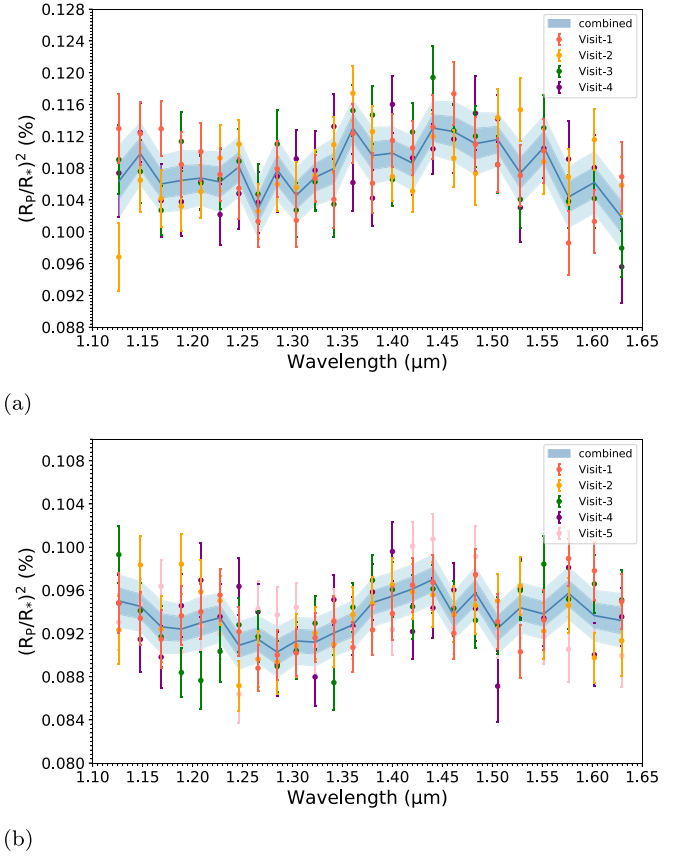


Figure 4. Spectra per visit and final weighted average with 1σ and 2σ uncertainty ranges for (a) HD 106315c and (b) HD 3167c.

values to the averaged spectrum. The white-light transit depths were consistent between transits, except for visit 3 for HD 3167c (0.0291 ± 0.0005 compared to the weighted mean 0.03058 ± 0.00015). This is probably due to remaining systematics or to stellar activity. We obtained a final spectrum with an increased signal-to-noise ratio (Table 5 and Figure 4), which we then used for atmospheric retrieval.

3. Atmospheric Characterization

3.1. TauREx Setup

Once each planetary spectrum was obtained, we fitted it using the retrieval code TauREx3¹⁹ (Al-Refaie et al. 2019). This algorithm uses the nested sampling code Multinest (Feroz et al. 2009) to map the atmospheric forward model parameter space and find the best fit to our empirical spectra. In our retrieval analysis we used 1500 live points and an evidence tolerance of 0.5.

The atmosphere of the two warm small planets was simulated by assuming an isothermal temperature–pressure (T/P) profile with molecular abundances constant as a function of altitude. These assumptions are acceptable since, due to the short wavelength covered by HST/WFC3, we are probing a restricted range of the planetary T/P profile (Tsiaras et al. 2018). We note that this may not be the case anymore with next-generation space telescopes (Rocchetto et al. 2016; Changeat et al. 2019). We calculated the equilibrium

¹⁹ https://github.com/ucl-exoplanets/TauREx3_public

Table 6
Fit Evaluation Criteria and Maximum A Posteriori Retrieval Results

Retrieved Parameters	Bounds	HD 106315c	HD 3167c
T_p (K)	$\pm 60\% T_{\text{eq}}$	630_{-115}^{+326}	440_{-79}^{+119}
R_p (R_J)	$\pm 50\% R_p$	$0.395_{-0.021}^{+0.009}$	$0.246_{-0.002}^{+0.002}$
$\log_{10}[\text{H}_2\text{O}]$	$[-12; -1]$	$-2.1_{-1.3}^{+0.7}$	$-4.1_{-0.9}^{+0.9}$
$\log_{10}[\text{NH}_3]$	$[-12; -1]$	$-4.3_{-2.0}^{+0.7}$	< -5
$\log_{10}[\text{CO}_2]$	$[-12; -1]$	unconstrained	$-2.4_{-1.0}^{+0.7}$
$\log_{10}[\text{CO}]$	$[-12; -1]$	unconstrained	unconstrained
$\log_{10}[\text{CH}_4]$	$[-12; -1]$	< -5	< -5
$\log_{10}[P_{\text{clouds}}/1\text{Pa}]$	$[-2; 6]$	$3.7_{-1.3}^{+1.4}$	$5.3_{-0.5}^{+0.5}$
μ (derived)		$2.38_{-0.07}^{+0.52}$	$2.44_{-0.13}^{+0.66}$
ADI	...	15.97	9.58
$\Delta_{\text{E}2}$...	6.07	6.65
χ^2	...	22.35	24.62
σ -level ^a	...	5.99σ	4.76σ

Note.

^a The σ -level corresponds to the significance of the ADI.

temperatures of the two planets using the following formula:

$$T_{\text{eq}} = T_{\star} \left(\frac{R_{\star}}{2a} \right)^{1/2} (1 - A)^{1/4}, \quad (3)$$

where R_{\star} is the stellar radius, a is the semimajor axis, and A is the geometric albedo. Assuming an albedo of 0.2 (Crossfield & Kreidberg 2017), we obtained a temperature of 835 ± 20 K and 518 ± 12 K for HD 106315c and HD 3167c, respectively. We then used a wide range of temperature priors $\pm 60\% T_{\text{eq}}$ (334–1336 K for HD 106315c and 207–829 K for HD 3167c) to allow different temperatures around the expected T_{eq} . The planetary radius is also fitted in the model ranging from $\pm 50\%$ of the values reported in Table 2 (0.22–0.68 R_J for HD 106315c and 0.12–0.38 R_J for HD 3167c).

We simulated atmospheres with pressures between 10^{-2} and 10^6 Pa, uniformly distributed in log-space across 100 plane-parallel layers. We considered the trace gases H_2O (Polyansky line list; Polyansky et al. 2018), CH_4 (Exomol line list; Yurchenko & Tennyson 2014), CO (line list from Li et al. 2015), CO_2 (Hitemp line list; Rothman et al. 2010), and NH_3 (Exomol line list; Yurchenko et al. 2011) and assumed the atmosphere to be H_2/He dominated. Each trace-gas abundance was allowed to vary between 10^{-12} and 10^{-1} in volume mixing ratios (log-uniform prior). We used absorption cross sections at a resolution of 15,000 and included Rayleigh scattering and collision-induced absorption (CIA) of $\text{H}_2\text{-H}_2$ and $\text{H}_2\text{-He}$ (Abel et al. 2011, 2012; Fletcher et al. 2018). Clouds are modeled assuming a gray opacity model, and cloud top pressure bounds are set between 10^{-2} and 10^6 Pa. All priors are listed in Table 6. Recently, Kreidberg et al. (2020) presented a transmission spectrum of HD 106315c based on HST/WFC3, K2, and Spitzer observations. They chose to add N_2 in the retrieval analysis of HD 106315c to compensate for invisible molecular opacities that could impact the mean molecular weight. The high equilibrium temperature of HD 106315c (~ 800 K) suggests indeed the favored presence of N_2 . However, we note that no further constraints have been found regarding N_2 opacity in the posterior distributions presented in Kreidberg et al. (2020). Considering this result and for

consistency with HD 3167c, whose equilibrium temperature is lower (~ 500 K), we decided to consider NH_3 instead of N_2 in the retrieval analysis for both planets. This choice is mainly motivated by the low density of HD 106315c ($\sim 600 \text{ kg m}^{-3}$), indicating, most likely, a primary light atmosphere. We therefore decided not to add N_2 to the analysis in order to maintain a primary mean molecular weight ($\mu \sim 2.3$ amu).

To assign a significance to our detection, we used the Atmospheric Detectability Index (ADI; Tsiaras et al. 2018). It is a positively defined Bayes factor between the nominal atmospheric model and a flat-line model (a model that contains no active trace gases, Rayleigh scattering, or collision-induced absorption). We also computed two other Bayes factors in the same way as the ADI. The first one, $\Delta_{\text{E}1}$, is used to compute the significance of a molecule detection using a Bayes factor between the nominal atmospheric model and the same model without the considered molecule. The second one, $\Delta_{\text{E}2}$, compares a given model to a model containing only water, Rayleigh scattering, and collision-induced absorption as the reference Bayesian’s evidence. It is used to assess the necessity of a complex model to explain the atmosphere of the observed planet. These Bayes factors were then translated into a statistical significance (Kass & Raftery 1995) by using Table 2 of Benneke & Seager (2013). Significances greater than 3.6 are considered “strong”; 2.7–3.6, “moderate”; 2.1–2.7, “weak”; and below 2.1, “insignificant.”

3.2. Results

Table 6 lists our full TauREx retrieval results for the two planets, while retrieved best-fit spectra and corresponding best-fit molecular opacity contributions are shown in Figure 5. Posterior distributions are plotted in Figures 6 and 7. For each opacity source, the contribution function is the transit depth that we would obtain if the molecule was alone in the atmosphere. Therefore, the opacity sources, like H_2O in HD 3167c (Figure 5(d)), are never fully dominant since there are always some residual CIA, Rayleigh, or other molecules that contribute to the model. Opacity contributions are represented for one solution, the one considered as the best one statistically speaking, i.e., with the highest log evidence. The offset opacities correspond to molecules that do not contribute to the fit and are found to be unconstrained. Besides, the gray line in Figures 5(c) and (d) represents the top cloud pressure retrieved by TauREx for the best-fit solution. The signal is theoretically blocked by this layer, and nothing can be observed at higher pressures. Opacities found below this line are unconstrained. Using the Bayesian log evidences, we computed the ADI, $\Delta_{\text{E}1}$, and $\Delta_{\text{E}2}$ as explained in Section 3.1. For both planets, retrieval results are consistent with water absorption features detectable in the spectral band covered by the G141 grism. We note a significant detection of carbon-bearing species in the atmosphere of HD 3167c consistent with CO_2 absorption features. This result is unexpected; indeed, considering the planetary equilibrium temperature, CH_4 features are more likely to be present than CO_2 (see, e.g., Figure 8 and Venot et al. 2020). Other species like NH_3 , CO , and CH_4 have either unconstrained or low abundances. They could be present in both atmospheres, but spectra do not present significant absorption features. We note, however, that NH_3 abundance is better constrained in the atmosphere of HD 106315c (see Figure 6). Clouds’ top pressure is retrieved at different levels, $10^{5.7}$ Pa for HD 106315c and $10^{5.3}$ Pa for

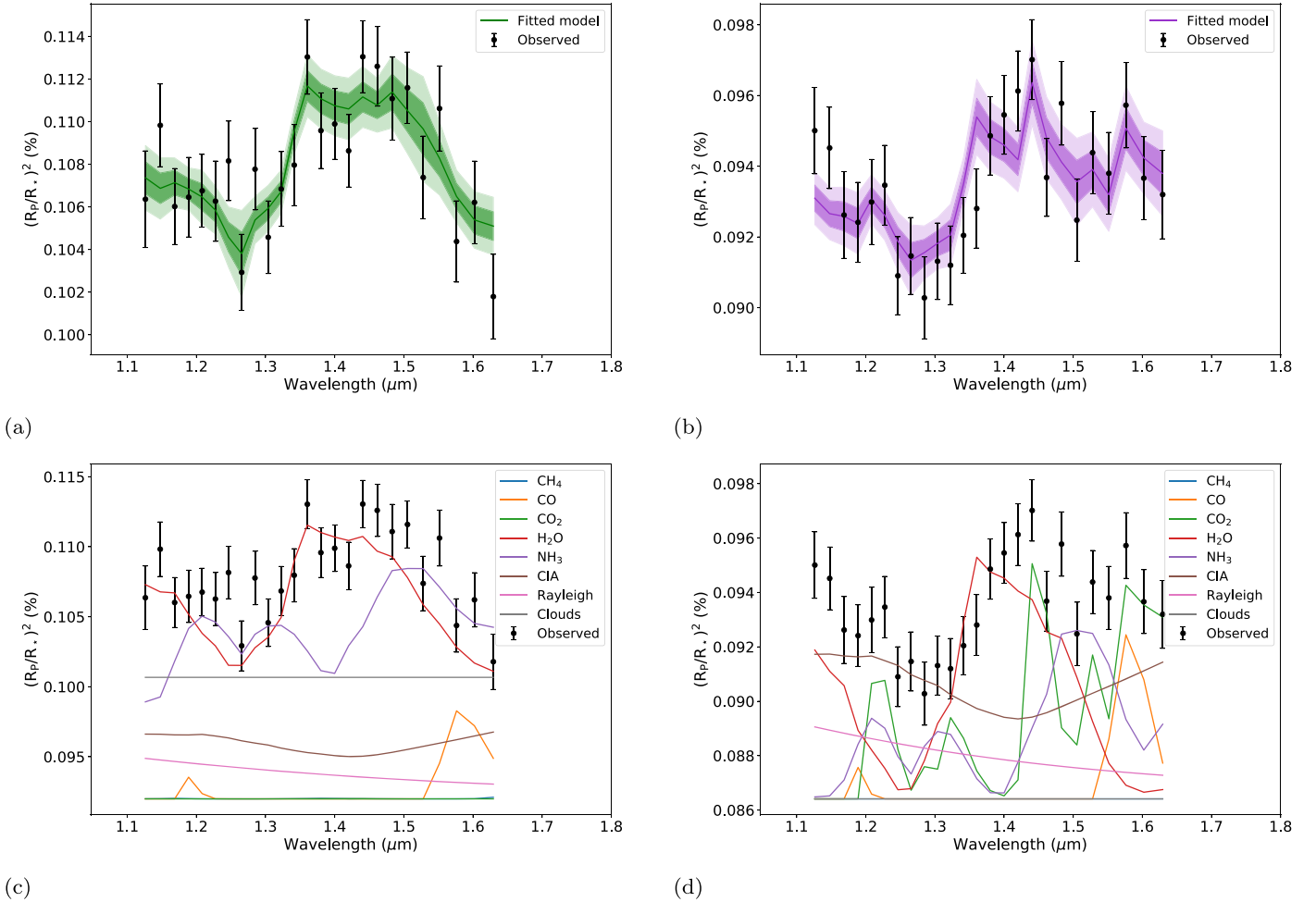


Figure 5. Best-fit atmospheric modeling results for (a and c) HD 106315c and (b and d) HD 3167c. Top panels: best-fit spectra, 1σ and 2σ uncertainty ranges. Bottom panels: contributions of active trace gases, Rayleigh scattering, CIA, and clouds. From panels (c) and (d) it is evident that some opacity contributions are very offset from the data. These correspond to molecules that do not contribute to the fit and are found to be unconstrained.

HD 3167c, corresponding to an upper bound (see the posterior distribution in Figures 6 and 7). The presence of molecular features in our spectra suggests a clear atmosphere for both planets. If opaque clouds are present, they are located below the region probed by WFC3/G141 observations.

3.2.1. HD 106315c

According to the ADI, we retrieved a significant (5.99σ) atmosphere around the warm Neptune HD 106315c with a notable water detection. H_2O is the only species that explains the absorption features between 1.3 and $1.5 \mu\text{m}$ (Figure 5). We obtained a temperature of 630_{-115}^{+326} K, which is lower than the equilibrium temperature, but consistent within 1σ . This could be explained by the fact that we are probing the atmosphere in the terminator area, and we modeled the atmosphere in 1D using an isothermal profile (Caldas et al. 2019; MacDonald et al. 2020; Pluriel et al. 2020b). Skaf et al. (2020), by analyzing their three hot Jupiters (WASP-127b, WASP-79b, and WASP-62b) together with the exoplanets from Tsiaras et al. (2018), highlighted the existence of a global trend between the equilibrium and the retrieved temperatures, with the retrieved temperatures showing almost always lower values. In Figure 9 we updated Figure 6 from Skaf et al. (2020) by adding the retrieved/equilibrium temperatures of the

two Neptune-like planets analyzed in this work. We can see that HD 106315c follows the global trend.

The best-fit solution contains a notable amount of water, $\log_{10}[\text{H}_2\text{O}] = -2.1_{-1.3}^{+0.7}$. Figure 6 shows that the right wing of the water’s abundance Gaussian distribution is not complete. This indicates that the abundance of H_2O could take even higher values ($\log_{10}[\text{H}_2\text{O}] \sim -1$), but this is an unrealistic solution for a primary atmosphere, expected here for this Neptune-type planet. This is due to the limited coverage of HST/WFC3 G141. We note that the Bayes factor between a pure water model and the full chemical model Δ_{E2} is equal to 6.07 (see Table 7), meaning that the complexity of the full chemical model is justified with a “strong” significance (3.91σ).

The temperature retrieved by TauRex (~ 600 K) is compatible with absorption from NH_3 , and this strengthens our choice to consider NH_3 as active gas instead of N_2 . However, NH_3 contribution is debatable—the detection is driven by a few points at 1.28 , 1.55 , and $1.60 \mu\text{m}$, hence the weak abundance of $\log_{10}[\text{NH}_3] = -4.3_{-2.0}^{+0.7}$. We note that a high-temperature solution gives no constraint on NH_3 abundance, whereas a lower temperature requires the molecule to be present (Figure 7). NH_3 abundance is also correlated to the amount of H_2O . Moreover, we can only put constraints on the higher abundance of CH_4 : it could be found below 10^{-5} . CO and CO_2

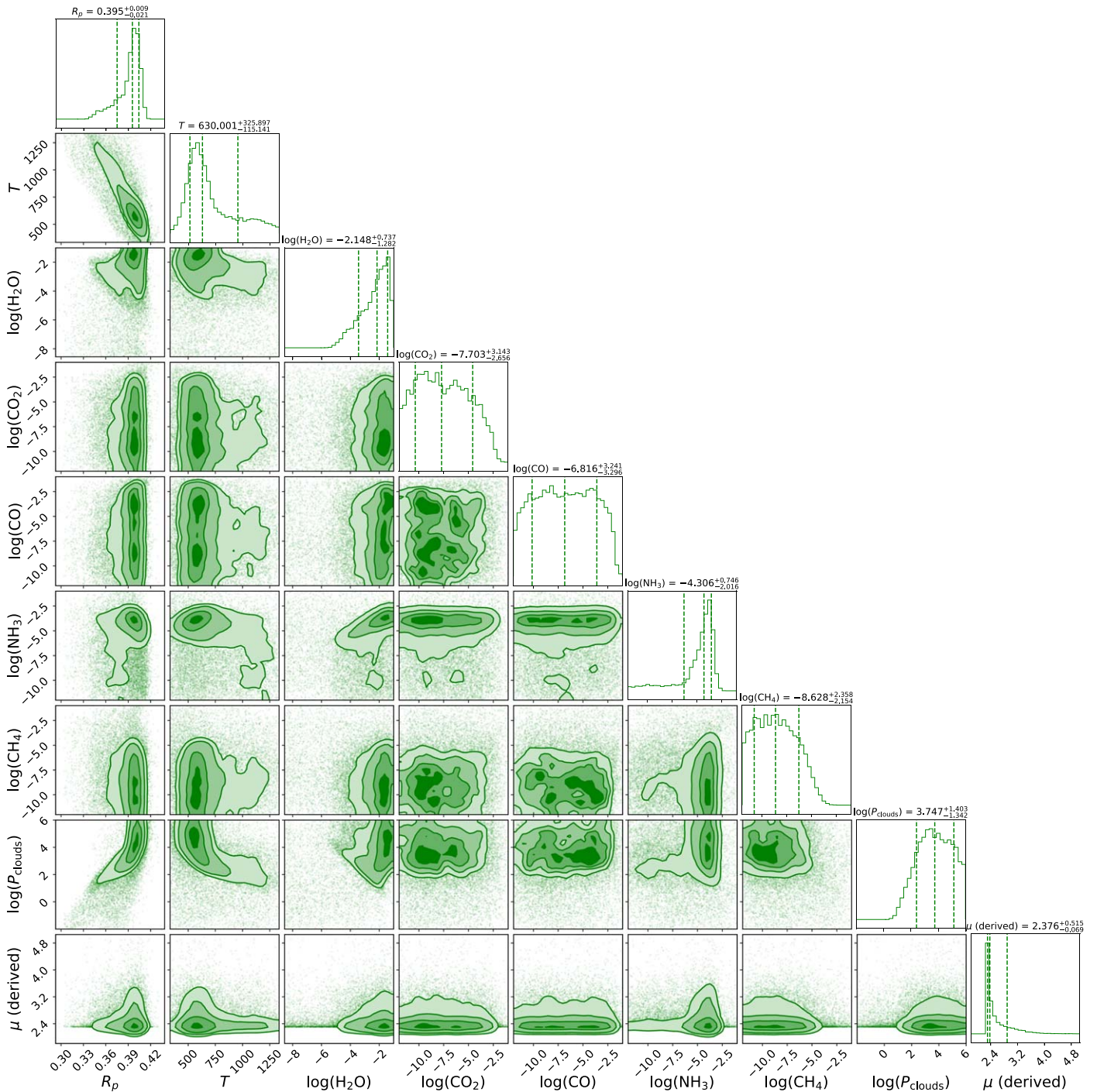


Figure 6. HD 106315c atmospheric retrieval posterior distributions.

abundances are unconstrained. The model finds a cloud’s top pressure of $10^{3.7}$ Pa correlated to the amount of H_2O : the deeper the clouds are, the more water we have. The best-fit solution suggests a clear atmosphere with a significant amount of water. In order to give an estimation of the planetary C/O ratio, we employed the following formula readapted from MacDonald & Madhusudhan (2019): $\text{C/O} = (\text{XCH}_4 + \text{XCO} + \text{XCO}_2) / (\text{XH}_2\text{O} + \text{XCO} + 2\text{CO}_2)$, where the numerator indicates all species containing C atoms, while the denominator indicates all other O-bearing species. As we

obtained a constrained value only for the water abundance, we decided to explore the range of valid C/O by using not only the mean abundances but also the upper/lower possible values allowed by the posteriors (see Table 6). In this way, we obtained a C/O ratio that could vary in the range of 7.5×10^{-9} to 0.60.

3.2.2. HD 3167c

The ADI value found for HD 3167c retrieval is lower than the one computed for HD 106315c (Table 6), yet it corresponds

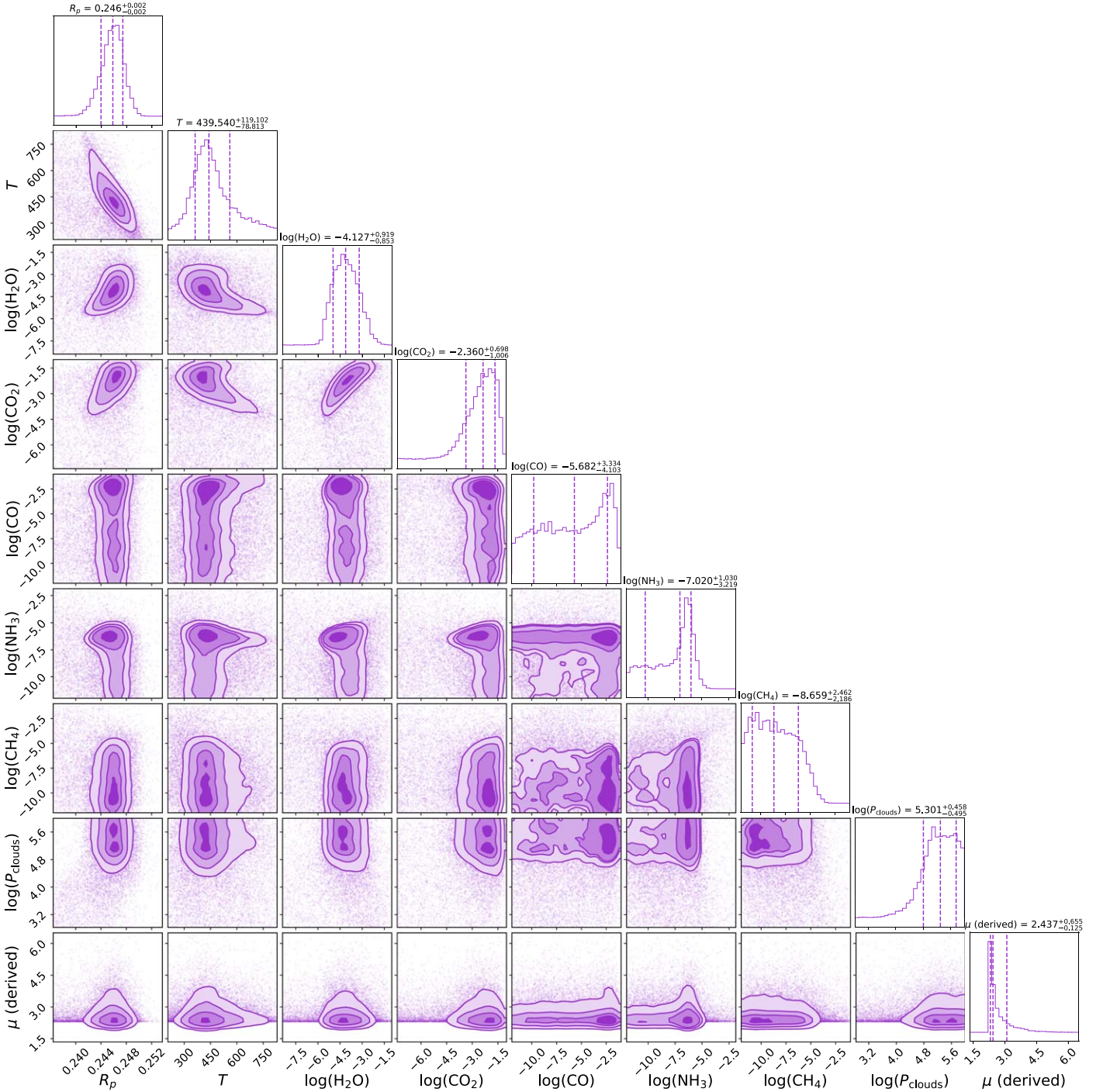


Figure 7. HD 3167c atmospheric retrieval posterior distributions.

to a 4.76σ significance detection of an atmosphere around this sub-Neptune. The temperature retrieved by TauREx (440_{-79}^{+119} K) is less than the equilibrium temperature obtained assuming an albedo equal to 0.2, but it is consistent within 1σ .

The main difference with HD 106315c’s atmosphere is the strong detection of CO_2 , and more generally the presence of carbon-bearing species. Opacity source contributions in Figure 5 show both water and carbon dioxide features; these two species seem required to fit the data obtained by HST/WFC3, and their abundances are highly correlated (see Figure 7). Δ_{E2} is equal to 6.65 (Table 7), meaning that the

full chemical model is statistically significant (4.07σ) compared to a pure water model. This is probably driven by the carbon dioxide detection that explains the absorption features at 1.20, 1.45, and $1.60 \mu\text{m}$. The best-fit solution contains a significant amount of carbon dioxide $\log_{10}[\text{CO}_2] = -2.4_{-1.0}^{+0.7}$ and a lower amount of water $\log_{10}[\text{H}_2\text{O}] = -4.1_{-0.9}^{+0.9}$. As explained in Section 3.2, we would have expected CH_4 to be the main carbon-bearing species instead of CO_2 .

Looking at the posterior distributions in Figure 7, we can constrain the higher limits of ammonia and methane abundances, which are below 10^{-5} . The monoxide abundance

Table 7
Comparison of the Bayesian Log Evidence for Different Models

No.	Setup	Log E	ADI	Δ_{E1}	Δ_{E2}	T (K)	R_p (R_J)	$\log[P_{\text{clouds}}/1\text{Pa}]$	$\log[\text{H}_2\text{O}]$	$\log[\text{NH}_3]$	$\log[\text{CH}_4]$
HD 106315c											
A0	No active gas	210.94	N/A	N/A	N/A	798^{+356}_{-315}	$0.388^{+0.027}_{-0.035}$	$2.5^{+2.5}_{-3.2}$	N/A	N/A	N/A
A1	Full chemical	226.91	15.97	N/A	6.07	630^{+326}_{-115}	$0.395^{+0.009}_{-0.021}$	$3.7^{+1.4}_{-1.3}$	$-2.1^{+0.7}_{-1.3}$	$-4.3^{+0.7}_{-2.0}$	<-5
A2	H ₂ O only	220.84	9.52	N/A	N/A	859^{+66}_{-99}	$0.404^{+0.002}_{-0.002}$	N/A	$-5.1^{+0.3}_{-0.2}$	N/A	N/A
A3	No H ₂ O	212.70	1.76	14.21	N/A	417^{+156}_{-56}	$0.402^{+0.006}_{-0.011}$	$4.1^{+1.3}_{-1.8}$	N/A	$-3.4^{+1.0}_{-1.5}$	$-3.0^{+1.0}_{-2.9}$
A4	No clouds	226.98	16.04	N/A	6.14	546^{+93}_{-87}	$0.402^{+0.005}_{-0.007}$	N/A	$-2.1^{+0.7}_{-1.5}$	$-4.3^{+0.7}_{-1.0}$	<-5
A5	No NH ₃	226.00	15.06	0.91	5.16	1004^{+223}_{-278}	$0.374^{+0.022}_{-0.020}$	$2.5^{+1.1}_{-0.9}$	$-2.6^{+1.1}_{-1.3}$	N/A	<-5
HD 3167c											
B0	No active gas	225.84	N/A	N/A	N/A	473^{+225}_{-180}	$0.238^{+0.010}_{-0.016}$	$2.2^{+2.6}_{-2.6}$	N/A	N/A	N/A
B1	Full chemical	235.41	9.58	N/A	6.65	440^{+119}_{-79}	$0.246^{+0.002}_{-0.002}$	$5.3^{+0.5}_{-0.5}$	$-4.1^{+0.9}_{-0.9}$	$-2.4^{+0.7}_{-1.0}$	unconstrained
B2	H ₂ O only	228.76	2.92	N/A	N/A	785^{+33}_{-73}	$0.2425^{+0.0009}_{-0.006}$	N/A	$-5.62^{+0.19}_{-0.18}$	N/A	N/A
B3	No H ₂ O	231.80	5.97	3.61	N/A	449^{+100}_{-88}	$0.246^{+0.002}_{-0.002}$	$5.1^{+0.6}_{-0.6}$	N/A	$-1.9^{+0.5}_{-0.8}$	unconstrained
B4	No clouds	236.45	10.62	N/A	7.69	426^{+127}_{-75}	$0.246^{+0.002}_{-0.002}$	N/A	$-4.2^{+0.9}_{-0.8}$	$-2.4^{+0.7}_{-1.0}$	unconstrained
B5	No CO ₂	231.48	5.64	3.93	2.72	605^{+151}_{-237}	$0.245^{+0.003}_{-0.003}$	$5.2^{+0.5}_{-0.7}$	$-4.8^{+1.4}_{-0.6}$	N/A	$-1.9^{+0.5}_{-1.6}$
B6	No CO	234.84	9.00	0.60	6.08	440^{+110}_{-82}	$0.246^{+0.002}_{-0.002}$	$5.3^{+0.5}_{-0.6}$	$-3.9^{+1.1}_{-1.0}$	$-2.1^{+0.7}_{-0.9}$	N/A
B7	No CO ₂ , CO	229.86	4.03	5.55	1.10	732^{+60}_{-105}	$0.2423^{+0.0013}_{-0.0009}$	$5.4^{+0.4}_{-0.4}$	$-5.5^{+0.3}_{-0.2}$	N/A	N/A

Note. The logarithm is taken to the base-10 ($\log \rightarrow \log_{10}$).

posterior distribution is highly degenerate, hence the weak detection. Carbon dioxide and monoxide features are difficult to distinguish in WFC3/G141 observations because they have similar features between 1.5 and 1.6 μm , leading potentially to degeneracies between the two abundances. The amounts of H₂O and CO₂, as well as the planet temperature and radius, are correlated. For less water and carbon dioxide, the model requires a higher temperature and lower radius at 10 bar atmospheric pressure (see Figure 7). The best-fit solution suggests a clear atmosphere with a top cloud pressure retrieved at 1 bar. As for HD 106315c, we derived a range of possible values in which the C/O ratio could vary, i.e., 0.49–0.85.

4. Discussion

Considering the narrow wavelength coverage and the low data resolution, the results obtained here are to be considered carefully and put into perspective. The model we tested has eight free parameters and 25 observation data points. Molecular abundances and temperatures retrieved by TauREx are sensitive to the inputs and bounds set up by the users. TauREx gives us a first insight into these exoplanets’ atmospheres and, in particular for HST/WFC3, helps us to infer the presence of water. We then analyzed different simulations (A0–A5 and B0–B7 in Table 7, for HD 106315c and HD 3167c, respectively) that include the expected molecules considering the wavelength coverage and the equilibrium temperature. We performed this operation to better constrain the molecular detections found in Section 3.2. A0 and B0 are flat-line models that help us compute the ADI and A2 and B2, pure water models are used to compute Δ_{E2} .

4.1. Strength of H₂O Detection

For both planets, to assess the significance of H₂O detection, we removed this active gas from the full chemical model and analyzed the Bayes factor Δ_{E1} . It decreases from 226.91 (A1) to 212.70 (A3) (see Table 7) and from 235.41 (B1) to 231.80 (B3) for HD 106315c and HD 3167c, respectively. H₂O detection is statistically confirmed for both planets with a

“strong” significance (5.68σ) for HD 106315c and a “moderate” one (3.17σ) for HD 3167c. In the recent paper by Kreidberg et al. (2020), they reported a tentative detection (with a Bayes factor of 1.7 or 2.6, depending on prior assumptions) of water vapor with a small amplitude of 30 ppm. In this simultaneous and independent analysis, by using different algorithms both for the extraction of the transmission spectrum from the WFC3 data (with *Iraclis*) and for the retrieval analysis (performed with *TauREx3*), we also detect the presence of water in the atmosphere of HD 106315c with a high significance. Moreover, our observed spectrum seems to be compatible with deeper H₂O features, which reinforces the detection. To date, water has been detected on several Neptune and sub-Neptune planets, which allows comparisons. HD 106315c could be compared to HAT-P-11 b (with a water detection’s significance, hereafter $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$, of 5.1σ ; Fraine et al. 2014) and to GJ 3470b ($\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 5.2\sigma$; Benneke et al. 2019a). While HD 3167c has a lower water detection, appearing more similar to K2-18b ($\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 3.6\sigma$, Tsiaras et al. 2019; $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 3.93\sigma$, Benneke et al. 2019b). Crossfield & Kreidberg (2017) studied the water feature amplitude of six warm Neptune planets and highlighted correlations with the equilibrium temperature and the mass fraction of hydrogen and helium. To verify the correlation of H₂O amplitude, in units of atmospheric scale height, with the equilibrium temperature, we computed the water amplitude for HD 106315c, HD 3167c, and K2-18b using HST/WFC3 spectra obtained here and in Tsiaras et al. (2019). We used the same method described in Crossfield & Kreidberg (2017). We fitted a carbon-free template of GJ 1214b normalized in units of scale height (Crossfield et al. 2011) to the observations using the Levenberg and Marquardt least-squares method (L-M; Markwardt 2009). Then, we measured the amplitude by taking the normalized average value from 1.34 to 1.49 μm and subtracting it from the average value outside this wavelength range. The scale height $H = K_B T_{\text{eq}} / \mu g$ is computed assuming a hydrogen-rich atmosphere ($\mu = 2.3$ amu), and the equilibrium temperature is calculated for an albedo of 0.2. We find a water feature amplitude of 1.02 ± 0.18 for HD 106315c, 1.04 ± 0.24 for

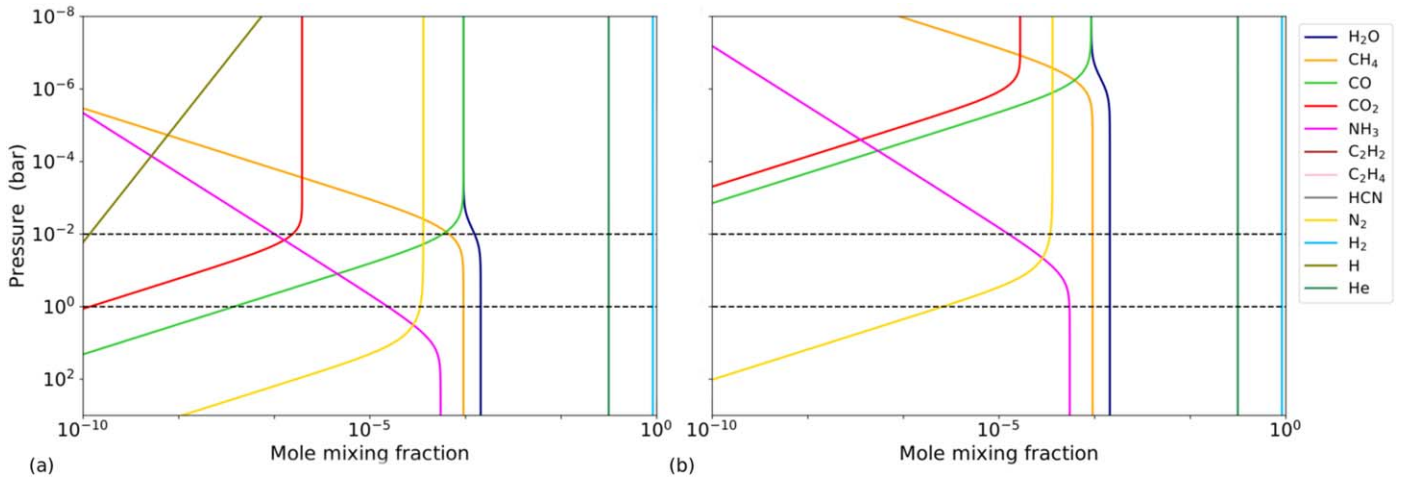


Figure 8. Thermochemical equilibrium abundances for an atmosphere with an isothermal T/P profile and a temperature equal to that of (a) HD 106315c, $T_{\text{eq}} = 835.0$ K, and to that of (b) HD 3167c, $T_{\text{eq}} = 518.0$ K. These abundances’ profiles have been calculated using the Reliable Analytic Thermochemical Equilibrium (RATE) Python open-source package (Cubillos et al. 2019), assuming a solar elemental composition. Panel (a) highlights that, given the range of pressures probed by HST/WFC3 (marked by black dashed horizontal lines) and the planet’s equilibrium temperature, the presence of N_2 should be favored over that of NH_3 in the atmosphere of HD 106315c. Moreover, panel (b) shows that H_2O , CH_4 , and NH_3 are the expected molecules in the atmosphere of HD 3167c.

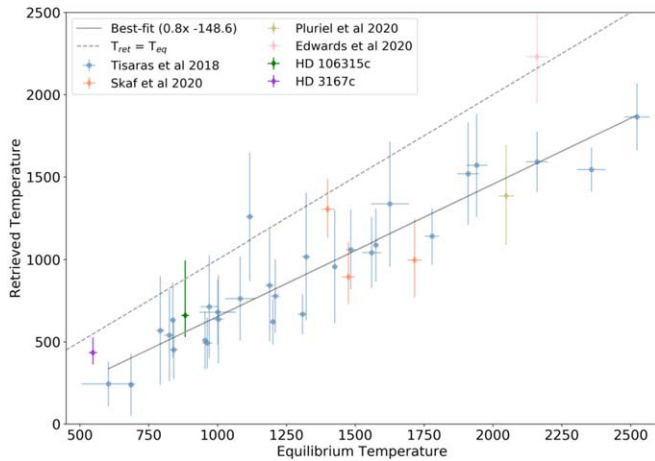


Figure 9. Trend between the retrieved and the equilibrium temperatures (or irradiation temperature) for the planets studied in Tsiaras et al. (2016c), those studied in Skaf et al. (2020), and the two planets analyzed in this work. For consistency with the above-mentioned two works, a zero albedo has been assumed to calculate the equilibrium temperature. For completeness, the planets studied in ARES I (Edwards et al. 2020) and in ARES III (Pluriel et al. 2020a) are shown too.

HD 3167c, and 1.28 ± 0.49 for K2-18b. We note that Kreidberg et al. (2020) recently found a lower absorption feature, i.e., 0.80 ± 0.04 for HD 106315c. We plot our values in Figure 10 along with the amplitudes computed in Crossfield & Kreidberg (2017) and the ones found in Libby-Roberts et al. (2020) for Kepler 51 b and Kepler 51 d. Finally, we fitted a linear relation and compared the Pearson correlation coefficient and the probability. We find a correlation coefficient of 0.43 and a p -value of 0.18. The strong correlation highlighted in Crossfield & Kreidberg (2017) is not found here, mostly because of K2-18b’s high water feature amplitude at low temperature. While removing K2-18b and Kepler 51 d amplitudes to focus on planets with temperature between 500 and 1000 K as in Crossfield & Kreidberg (2017), we find a correlation coefficient of 0.70 and p -value of 0.04, while they found a coefficient of 0.83 for a p -value equal to 0.04. A refinement of the scale height, HST/WFC3 water amplitude,

and correlation computations will be detailed in a follow-up paper focusing on intermediate-size planets ($R_p < 6 R_{\oplus}$) with consistent published spectra.

4.2. Clear or Cloudy Atmospheres

In Section 3.2, we retrieved a clear atmosphere for both planets, but we expect species to condense and clouds to form on warm Neptune and sub-Neptune planets. The flat spectra of GJ 436b (Knutson et al. 2014a), GJ 1214b (Kreidberg et al. 2014a), and HD 97658b (Knutson et al. 2014b) were interpreted as high cloud or haze at low pressure. We confirm the clear atmosphere by removing the cloud top pressure parameter from the full chemical model. ADIs of cloud-free models (A4 and B4 in Table 7) are higher than ADIs of full chemical models including clouds (A1 and B1 in Table 7). Clouds do not impact retrieval results, even for HD 106315c with a lower top clouds pressure, and this means that either the planet has a clear atmosphere or the clouds are located below the visible pressure where the atmosphere is opaque. Looking at HD 106315c’s cloud top pressure correlations with H_2O abundance (see Figure 6), a second mode appears, meaning that clouds could be present in the region we are probing.

The TauREx retrieval does not bring any information on cloud composition, and we must recall that the wavelength coverage is not wide enough to constrain cloud chemistry. All things considered, models have predicted that for hot atmospheres (900 to 1300 K) we could find condensates like KCl, ZnS, and Na_2S , and for colder atmospheres (400 to 600 K) KCl and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Lodders & Fegley 2006; Morley et al. 2012). GJ 1214b ($6.26 \pm 0.86 M_{\oplus}$, $2.85 \pm 0.20 R_{\oplus}$; Harpsøe et al. 2013), K2-18b ($8.92 \pm 1.7 M_{\oplus}$, $2.37 \pm 0.22 R_{\oplus}$; Sarkis et al. 2018), and HD 3167c (this paper) have a similar mass and radius, and yet they present very different atmospheric properties. The equilibrium temperature is lower for K2-18b (284 ± 15 K; Sarkis et al. 2018) but presents water detection. GJ 1214b has a similar equilibrium temperature (547^{+7}_{-3} ; Kundurthy et al. 2011) but exhibits a flat spectrum suggesting the presence of clouds.

4.3. NH_3 in HD 106315c's Atmosphere

HD 106315c's best-fit solution includes a small amount of NH_3 , i.e., $\log_{10}[\text{NH}_3] = -4.3_{-2.0}^{+0.7}$. Looking at the posterior distribution (Figure 6), NH_3 abundance converges toward a solution. To confirm this detection, we removed this gas from the full chemical model and computed Δ_{E1} (see A5 in Table 7). The difference is 0.91, meaning that NH_3 's detection has to be considered “not significant” (1.97σ). However, we observe some differences: the temperature rises to 1004 K with fewer constraints, and consequently, the radius decreases to $0.374 R_J$. Clouds are found at a higher level of $10^{2.5}$ Pa. The cloud deck compensates for NH_3 features by cutting H_2O ones and shrinking the spectrum. From this analysis, we conclude that HD 106315c can be surrounded by either a primary clear atmosphere with H_2O and traces of NH_3 or a primary atmosphere with H_2O and deep clouds.

As mentioned in Section 3.1, the high equilibrium temperature of HD 106315c should have favored the presence of N_2 instead of NH_3 (see, e.g., Figure 8). NH_3 is expected to disappear above 500–550 K. However, we retrieve at the terminator, so we should expect a lower temperature (closer to this 500 K limit) and more NH_3 . Moreover, N_2 is an inactive gas, with no feature in WFC3, which means that the free retrieval we perform—the retrieval in free mode is used to retrieve the abundance for active molecules that have features in the spectrum—will not pick up this molecule except if it influences the mean molecular weight. To test this, we added N_2 in the analysis to see the possible consequences that this molecule could have had on the mean molecular weight. We assumed an initial N_2 abundance of 10^{-4} , compatible with the one expected by thermochemical equilibrium conditions (see Figure 8), and we allowed it to vary between 10^{-12} and 10^{-1} in volume mixing ratios (log-uniform prior), as for the other molecules. The inclusion of N_2 does not affect the mean molecular weight, a simple cloud model added to H_2O and NH_3 features is enough to fit the spectrum, and there is no need to add extra molecular weight to shrink the spectrum. Moreover, NH_3 detection remains around 10^{-4} (see Figure A3).

4.4. CO_2 in HD 3167c's Atmosphere

HD 3167c best-fit solution includes an important amount of CO_2 (i.e., $\log_{10}[\text{CO}_2] = -2.4_{-1.0}^{+0.7}$). This detection is supported by the data points from ~ 1.5 to $1.6 \mu\text{m}$, but water seems to explain better the absorption features around $1.4 \mu\text{m}$ (see Figure 5). We removed CO_2 from the full chemical and compared log evidences; it decreases from 235.41 (B1, Table 7) to 231.48 (B5), corresponding to a 3.28σ “moderate” detection. The ADI decreases as well to 5.64. We note that CO is now compensating for CO_2 features and its log abundance increases to $\log_{10}[\text{CO}] = -1.9_{-1.6}^{+0.5}$. This value is too high for a realistic primary hydrogen-rich atmosphere that we expect for this planet. We successively removed CO from the full chemical model, but it does not impact the retrieval results (B6 in Table 7), and Δ_{E1} is below 1 (“not significant”). Finally, we removed both CO and CO_2 to assess the detection of those carbon-bearing species (B7). The difference in log evidences is now equal to $\Delta_{E1} = 5.55$ and corresponds to more than 3σ carbon detection. This test does not impact the abundance of water or the top cloud pressure, but constrains better the abundance of ammonia to $10^{-6.4}$. We note that CH_4 does not

compensate the lack of the other carbon-bearing species; its abundance remains constrained below 10^{-5} . The temperature increases to keep a primary atmosphere hypothesis and an extended clear atmosphere.

This unexpected detection of carbon-bearing species could be explained by noise or systematic effects that were not removed during the white-light-curve fitting step (see Section 2.4). It could also be the result of phenomena that our 1D equilibrium chemistry modeling cannot reproduce, e.g., 3D transport cross-terminator. Another interpretation could be the actual presence of CO_2 in the atmosphere of HD 3167c due, for example, to a very high metallicity, enhanced over that of the host star, which is consistent with solar metallicity ($[\text{Fe}/\text{H}] = 0.03 \pm 0.03$ dex; Gandolfi et al. 2017). It is indeed known that the abundance of CO_2 scales quadratically with metallicity (see, e.g., Moses 2014), and other examples of overabundance of CO_2 interpreted as caused by a high metallicity can be found in the literature (see, e.g., Madhusudhan & Seager 2011). However, if we use the water abundance as a proxy of metallicity (see, e.g., Kreidberg et al. 2014b), we infer a solar or subsolar metallicity for HD 3167c, which would be in tension with the possibility that CO_2 could be present owing to high metallicity. More observations are thus necessary to better constrain the possible presence of CO_2 in the atmosphere of HD 3167c.

4.5. Inferences from the Mass and Radius

There is a strong degeneracy in exoplanet interiors, as there are many compositional models that are compatible with an observed mass and radius. However, by combining the mass, radius, and spectroscopic results of our study, we can get an inference for the interior composition of HD 106315c and HD 3167c. Our discovery of icy constituents, such as H_2O in both planetary atmospheres (and maybe NH_3 in the envelope of HD 106315c), indicates an ice-rich embryo. Curiously, the mass and radius of HD 106315c and HD 3167c are also consistent with an ice-rich core, which we explain below.

For the following results we adopted the planetary models from Zeng & Sasselov (2013), Zeng et al. (2016), and Zeng et al. (2019). Based on the mass and radius of HD 106315c and HD 3167c, they are both consistent with icy cores with hydrogen envelopes ~ 5 wt% and 0.3–1 wt% of their total planetary masses, respectively. We show these results in Figure 11. Nevertheless, there is still enough uncertainty in the results that a silicate embryo engulfed by a hydrogen atmosphere is still plausible for both planets. Certainly, with improved mass and radius measurements, together with more accurate spectroscopic observations, the interior structure of exoplanets such as HD 106315c and HD 3167c will get further constrained. We discuss the implications of this in Section 4.7.

Besides, Mousis et al. (2020) recently showed that close-in planets could have water-rich hydrospheres in supercritical state. Their model suggests that intermediate-size planets could be hydrogen/helium-free and their interiors would simply vary from one another depending on the water content.

4.6. Comparison with Previous Results

This paper is the result of work carried out during the ARES Summer School, where we used algorithms and data available to the public, thus allowing our results to be tested and reproduced. This is the fourth paper output of this summer school. In the first work, ARES I (Edwards et al. 2020), and in

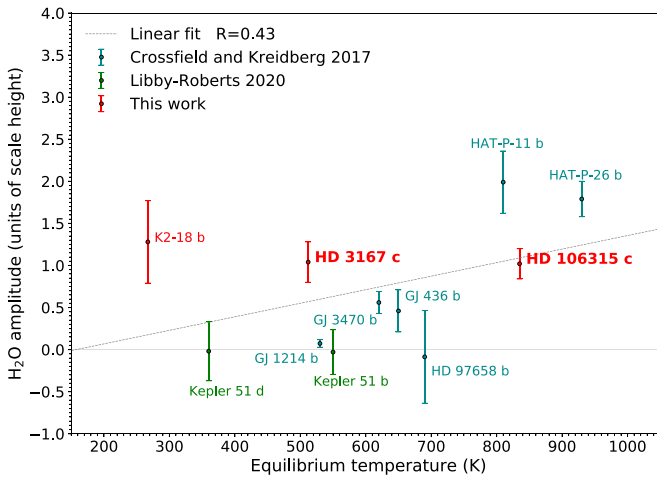


Figure 10. Normalized H_2O amplitude in units of scale height with respect to equilibrium temperatures. Blue points are from Crossfield & Kreidberg (2017), and green points are from Libby-Roberts et al. (2020). Red points are computed using the method described in Crossfield & Kreidberg (2017) and spectra obtained in this work and from Tsiaras et al. (2019) for K2-18b. The dotted line corresponds to a linear fit. The correlation coefficient was found to be lower than in Crossfield & Kreidberg (2017), 0.43 compared to 0.83.

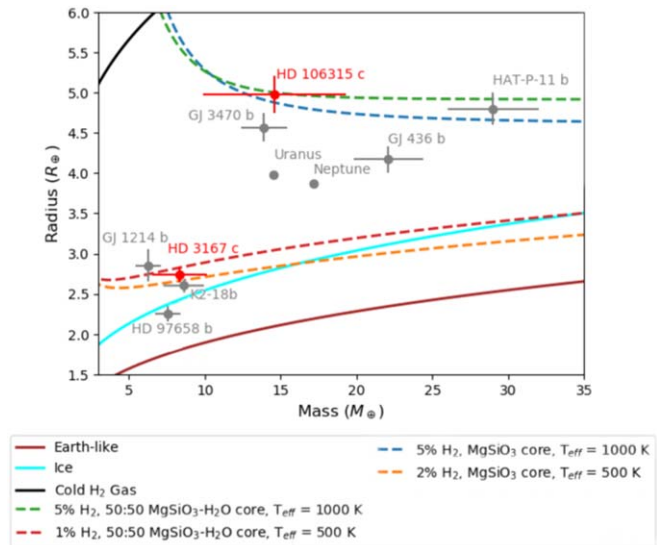


Figure 11. Mass and radius of HD 106315c and HD 3167c (from Table 2) plotted against other planets with size between 1.5 and $4 R_{\oplus}$ and published atmospheric characterization studies (see Table 1)—GJ 3470b (Awiphan et al. 2016), GJ 436 b (Maciejewski et al. 2014), GJ 1214b (Harpsoe et al. 2013), HD 97658b (van Grootel et al. 2014), HAT-P-11 b (Stassun et al. 2017), K2-18b (Benneke et al. 2019b)—and Uranus and Neptune (<https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/>). The mass and radius models are from Zeng & Sasselov (2013) and Zeng et al. (2016).

the third one, ARES III (Pluriel et al. 2020a), we analyzed the transmission and the emission spectra of WASP-76b and Kelt-7b, respectively, while in the second one, ARES II (Skaf et al. 2020), the atmospheric study of WASP-42b, WASP-79b, and WASP-127b was performed. In this work, we used the ADI as a significance index to make the approach in our work uniform with these previous papers, with Tsiaras et al. (2018), and with Tsiaras et al. (2019). Figure 12 shows the gaseous exoplanets studied by Tsiaras et al. (2018) (in black); K2-18b examined in Tsiaras et al. (2019) (in blue); the hot Jupiters analyzed in ARES I, ARES II, and ARES III (in red)—for consistency with

other works here we plot the ADI obtained from the analysis of WASP-76b’s and Kelt-7 b’s transmission spectra—and finally the Neptune-like planets, HD 106315c (in green) and HD 3167c (in violet), studied in this paper. From this figure, it emerges that, even if the two exoplanets characterized in this paper have smaller radii than most of the other targets, their ADI is not smaller. Our study, together with Tsiaras et al. (2019), shows that even smaller planets’ atmospheres can be characterized with high significance. This opens the way for the atmospheric study of planets with smaller radii than the hot Jupiter targets that have mostly been analyzed so far.

4.7. Future Characterization

It is evident that in the future the exoplanetary field will be based on the detailed characterization of exo-atmospheres. In this scenario, NASA’s upcoming JWST will play an important role; its large aperture, high sensitivity, and wide spectral range will allow the detection of molecular species in the atmospheres of planets with different masses: from super-Earths to super-Jovians. Scheduled to launch in the late 2020s, the ESA ARIEL space mission will enable atmospheric characterization of a large sample (~ 1000) of exoplanets in order to address how the chemical composition of an exoplanet is linked to its formation/evolution environment (Tinetti et al. 2018; Edwards et al. 2019a). With this prospect in mind, HD 106315c and HD 3167c represent suitable targets for both these space-borne instruments, and so we used the ARIEL Radiometric Model (ARIELRad) (Mugnai et al. 2020) to simulate observations by ARIEL. For each planet, we took the best-fit solution from the HST/WFC3 analysis to model ARIEL observations at its native resolution (i.e., the TIER 3 resolution); we considered 10 ARIEL transits. In addition, we simulated JWST observations using ExoWebb (B. Edwards et al. 2020, in preparation), assuming the collection of one single transit using NIRISS GR700XD plus a transit with NIRSpec G395M. Figure 13 shows, for the two planets, the results of our simulations for both JWST (left panels, (a) and (c)) and ARIEL (right panels, (b) and (d)). It highlights the increased wavelength coverage and data quality that will be obtained with both ARIEL and JWST. The power of having a broad wavelength coverage is that we can probe multiple absorption bands for each molecule. This helps break degeneracies due to overlapping features and always helps molecular compositions to be more readily constrained. Additionally, these future missions could shore up the detections of both NH_3 (for HD 106315c) and CO_2 (for HD 3167c): the larger the spectral range covered, the more absorption bands may be present. Namely, on one hand, JWST and ARIEL could highlight the CO_2 absorption features between $\sim 1.7\text{--}2.0 \mu\text{m}$ and $4.0\text{--}5.32 \mu\text{m}$; on the other hand, NH_3 presents strong absorption features at longer wavelengths compared to the one probed with WFC3.

5. Summary and Conclusion

We presented here the analysis of HST/WFC3 spatially scanned observations of the Neptune-type HD 106315c and of the sub-Neptune HD 3167c, resulting in the detection of water vapor in both atmospheres. Starting from the raw data and using the routine *Iraclis*, we extracted a transmission spectrum for both planets. We then interpreted it through the use of the Bayesian spectral retrieval algorithm TauREx3. We found a statistically significant atmosphere surrounding the two

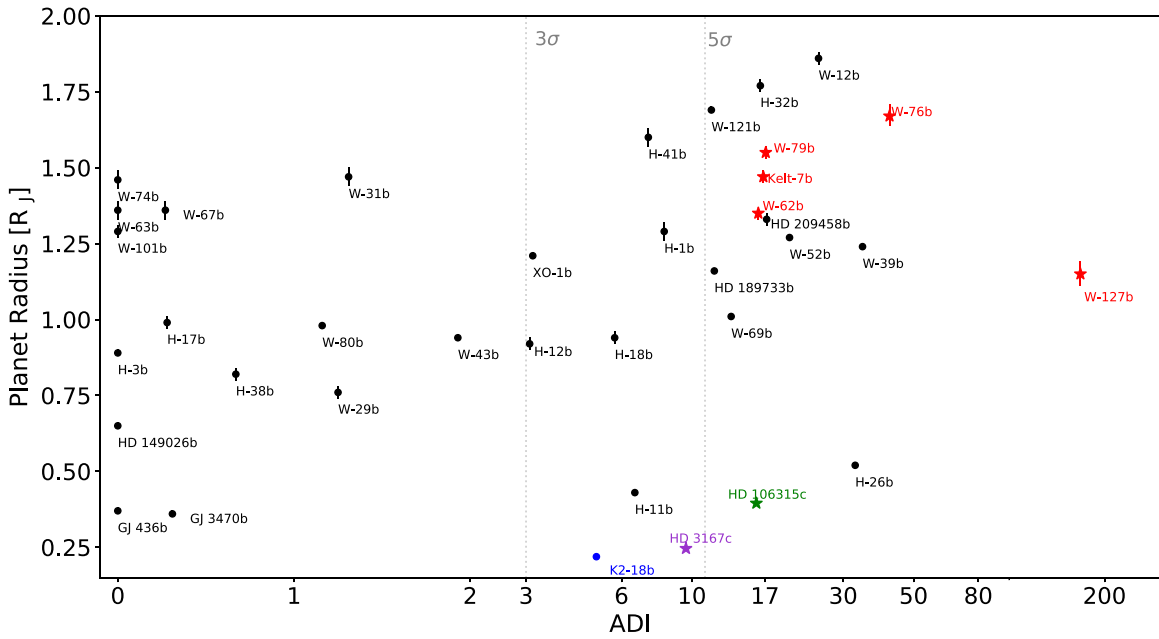


Figure 12. Exoplanetary radii as a function of the ADI index (in logarithmic scale) for the targets analyzed in this work (in green and in violet), in ARES I–III (in red), in Tsiaras et al. (2016c) (in black), and in Tsiaras et al. (2019) (in blue).

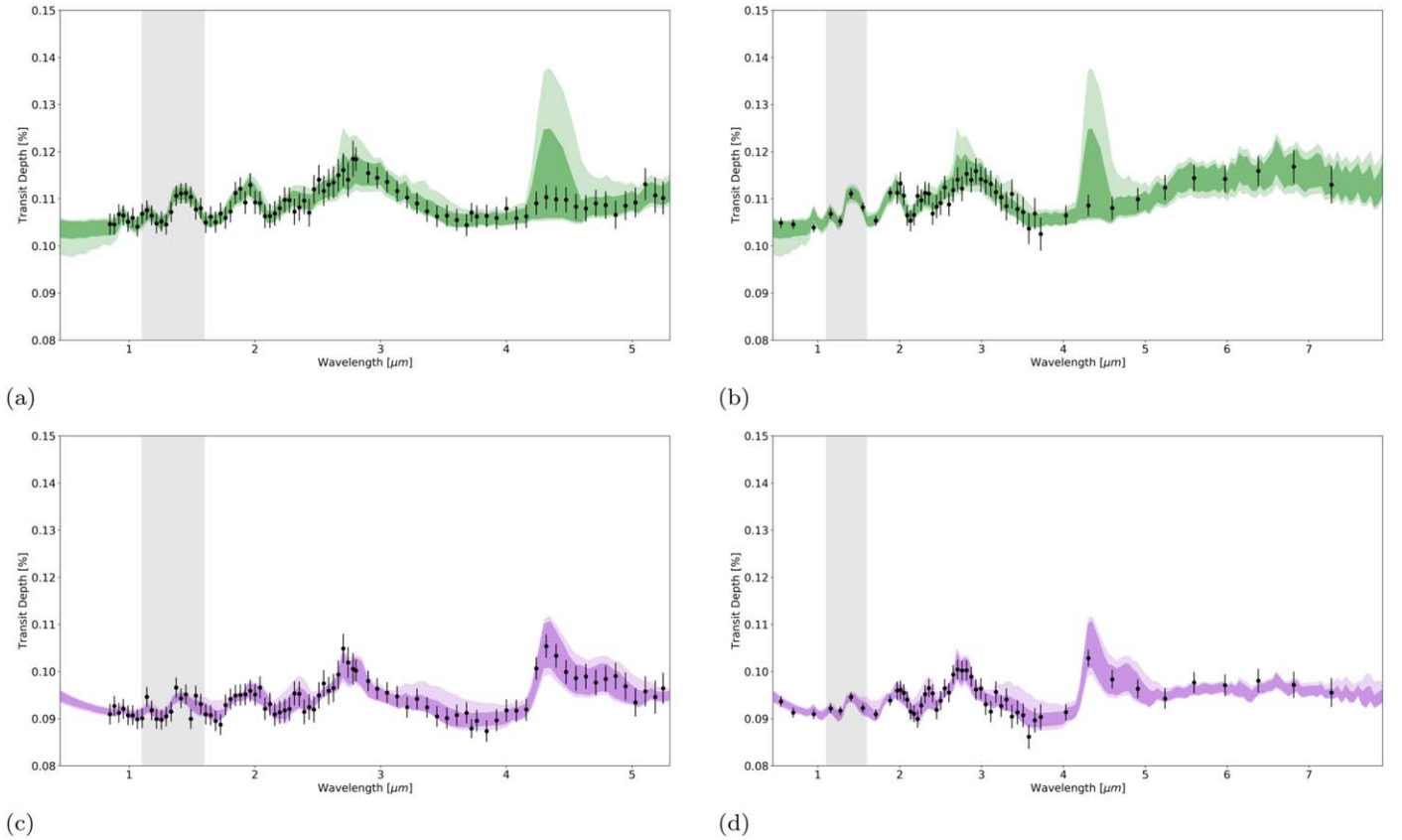


Figure 13. Simulated (a, c) JWST and (b, d) ARIEL observations of the best-fit solutions, i.e., the full chemical scenario, retrieved in this work. For ARIEL, 10 transits have been assumed for each planet, while JWST simulations have been performed using a single transit with NIRISS GR700XD, as well as an observation with NIRSpec G395H. HD 106315c and HD 3167c are shown in green (a and b) and in purple (c and d), respectively.

planets and evaluated the strength of our detection through the ADI metric.

From the TauREx analysis, we retrieved a “strong” detection of H_2O ($\log_{10}[\text{H}_2\text{O}] = -2.1^{+0.7}_{-1.3}$, $\Delta_{\text{E1}} = 14.21$) and “possible

evidence” of NH_3 ($\log_{10}[\text{NH}_3] = -4.3^{+0.7}_{-2.0}$, $\Delta_{\text{E1}} = 0.91$, even if it is not significant) in the atmosphere of HD 106315c. When removing ammonia, a deep cloud deck is required to fit the spectrum. We can only put an upper bound on methane

abundance (10^{-5}), while carbon dioxide and monoxide abundances are unconstrained.

The HD 3167c analysis resulted in both a water vapor ($\log_{10}[\text{H}_2\text{O}] = -4.1_{-0.9}^{+0.9}$, $\Delta_{\text{EI}} = 3.61$) and a carbon dioxide ($\log_{10}[\text{CO}_2] = -2.4_{-1.0}^{+0.7}$, $\Delta_{\text{EI}} = 3.93$) “moderate” detection. As CO_2 is not explained by 1D equilibrium chemistry models, its presence could be due to noise and highlights the limitations of our data quality. More precise constraints on the chemical abundances could be given if 3D models were employed instead of 1D ones. The shortcomings of retrieval analyses performed with 1D forward models have been highlighted already in previous papers (see, e.g., Caldas et al. 2019). On the contrary, if we assume a high metallicity, CO_2 could actually be present in the atmosphere of HD 3167c (an increase in metallicity by a factor of x tends to increase the abundance of CO_2 by a factor of x^2 ; see, e.g., Moses 2014), and what we are seeing could not be due to noise or to systematics. Thus, further observations are needed to establish whether the CO_2 might actually be present in the atmosphere of this exoplanet.

The future is bright for atmospheric studies of exoplanets thanks to both space-based and ground-based facilities. On one hand, Cowan et al. (2015), Greene et al. (2016), Tinetti et al. (2018), and Edwards et al. (2019b) have shown the potential of the JWST, Twinkle, and ARIEL space missions to characterize exo-atmospheres. On the other, ground-based instruments such as the European Extremely Large Telescope (E-ELT)—and in particular the Mid-Infrared E-ELT Imager and Spectrograph (METIS) instrument (Brandl et al. 2018)—the Thirty Meter Telescope (TMT; Skidmore et al. 2018), and the Giant Magellan Telescope (GMT; Fanson et al. 2018) will become available. This will lead to the systematic study of thousands of exoplanets’ day sides and terminators both at high (HRS, from the ground) and at low (LRS, from space) spectral resolution. By combining HRS with LRS, and thus probing different regions of the exoplanetary atmospheres (higher atmospheric altitudes with HRS, lower atmospheric altitudes with LRS), we will better understand the atmospheric compositions and thus be able to apply more constraints on their formation and evolution. Given the brightness of their respective host stars and the large scale heights we computed ($H \sim 518 \pm 174$ km and $H \sim 171 \pm 40$ km for HD 106315c and HD 3167c, respectively), the two Neptune-like planets we studied in this paper are suitable targets for these upcoming instruments.

We want to thank the anonymous referee for the constructive comments that helped improve the quality of the manuscript.

This work was realized as part of “ARES ARIEL School” in Biarritz in 2019. The school was organized by J.-P.B., A.T., and I.W. with the financial support of CNES. J.-P.B. acknowledges the support of the University of Tasmania through the UTAS Foundation and the endowed Warren Chair in Astronomy, Rodolphe Cledassou, Pascale Danto and Michel Viso (CNES). W.P., T.Z., and A.Y.J. have received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union’s Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement No. 679030/WHIPLASH and No. 758892/ExoAI). S.W. was supported through the STFC UCL CDT in Data Intensive Science (grant No. ST/P006736/1). G.G. acknowledges the financial support of the 2017 PhD fellowship program of INAF. R.B. is a PhD fellow of the Research Foundation—Flanders (FWO). D.B. acknowledges financial support from the ANR project “e-PYTHEAS” (ANR-16-CE31-0005-01). L.V.M. and D.M.-G. acknowledge the financial support of the ARIEL ASI grant No. 2018-22-HH.0. B.E., Q.C., M.M., A.T., and I.W. acknowledge funding from the European Research Council (ERC) under the European Union’s Horizon 2020 research and innovation program grant ExoAI (GA No. 758892) and the STFC grants ST/P000282/1, ST/P002153/1, ST/S002634/1, and ST/T001836/1. N.S. acknowledges the support of the IRIS-OCAV, PSL. M.P. acknowledges support by the European Research Council under grant agreement ATMO 757858 and by the CNES. O.V. thanks the CNRS/INSU Programme National de Planétologie (PNP) and CNES for funding support.

Software: PASTIS (Díaz et al. 2014), Iraclis (Tsiaras et al. 2018), PyLightcurve (Tsiaras et al. 2016b), RATE (Cubillos et al. 2019), TauREx3 (Al-Refaie et al. 2019), Multinest (Feroz et al. 2009), ARIELRad (Mugnai et al. 2020), ExoWebb (B. Edwards et al. 2020, in preparation), emcee (Foreman-Mackey et al. 2013), Astropy (Astropy Collaboration et al. 2018), h5py (Collette 2013), Matplotlib (Hunter 2007), Numpy (Oliphant 2006), lmfit (Newville et al. 2019).

Appendix Additional Figures

In this appendix, in Figure A1 we show the results of the white-light-curve analysis for the transits not reported in Figure 1 for both the two exoplanets analyzed in this work, while in Figure A2 we plot the HD 3167c’s orbits that showed contamination from HD 3167b. The last figure of the appendix (Figure A3) shows the posterior distribution we obtained by including also N_2 in the retrieval analysis of HD 106315c.

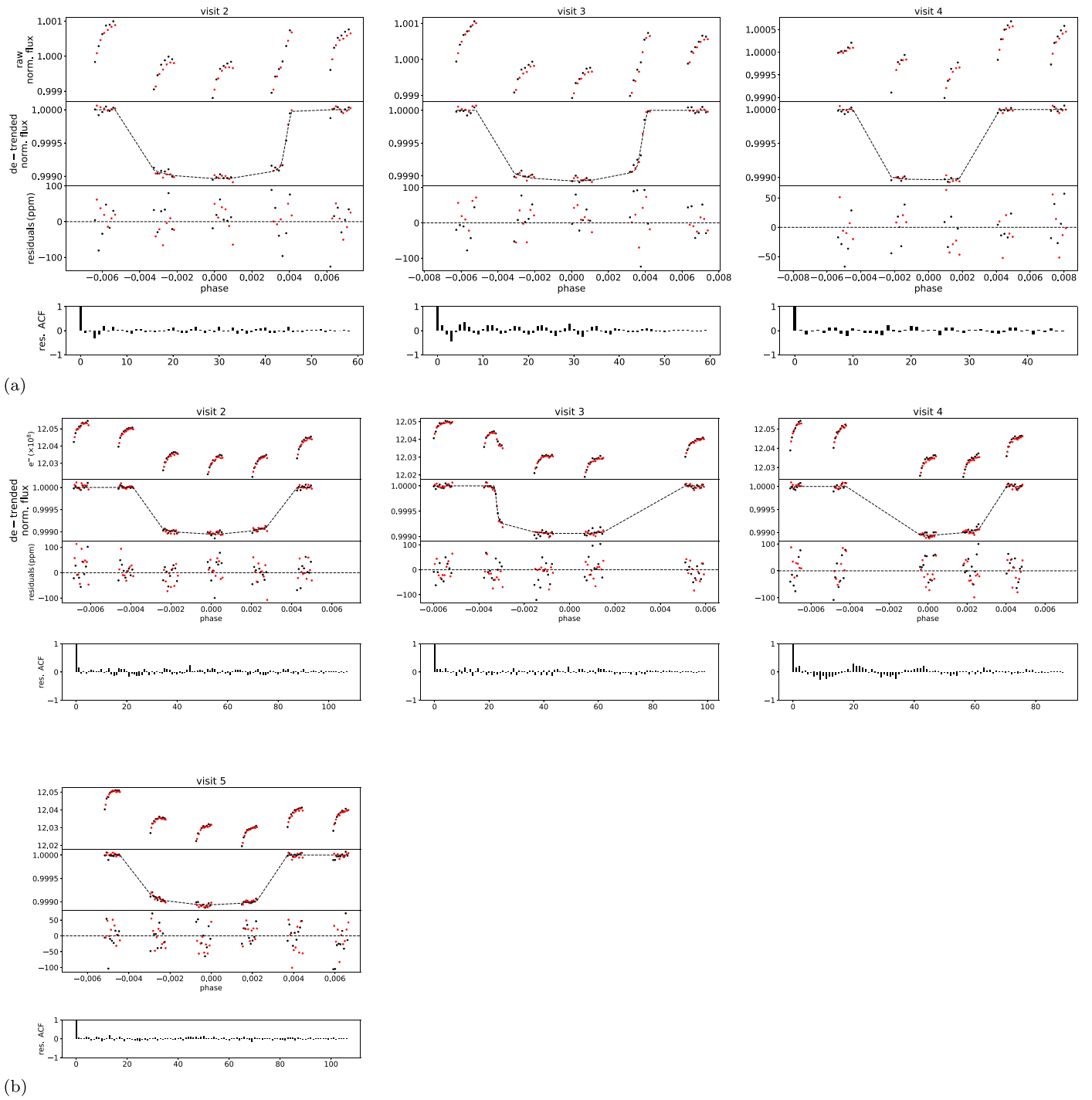


Figure A1. Same as Figure 1, but for the other transits for both (a) HD 106315c and (b) HD 3167c.

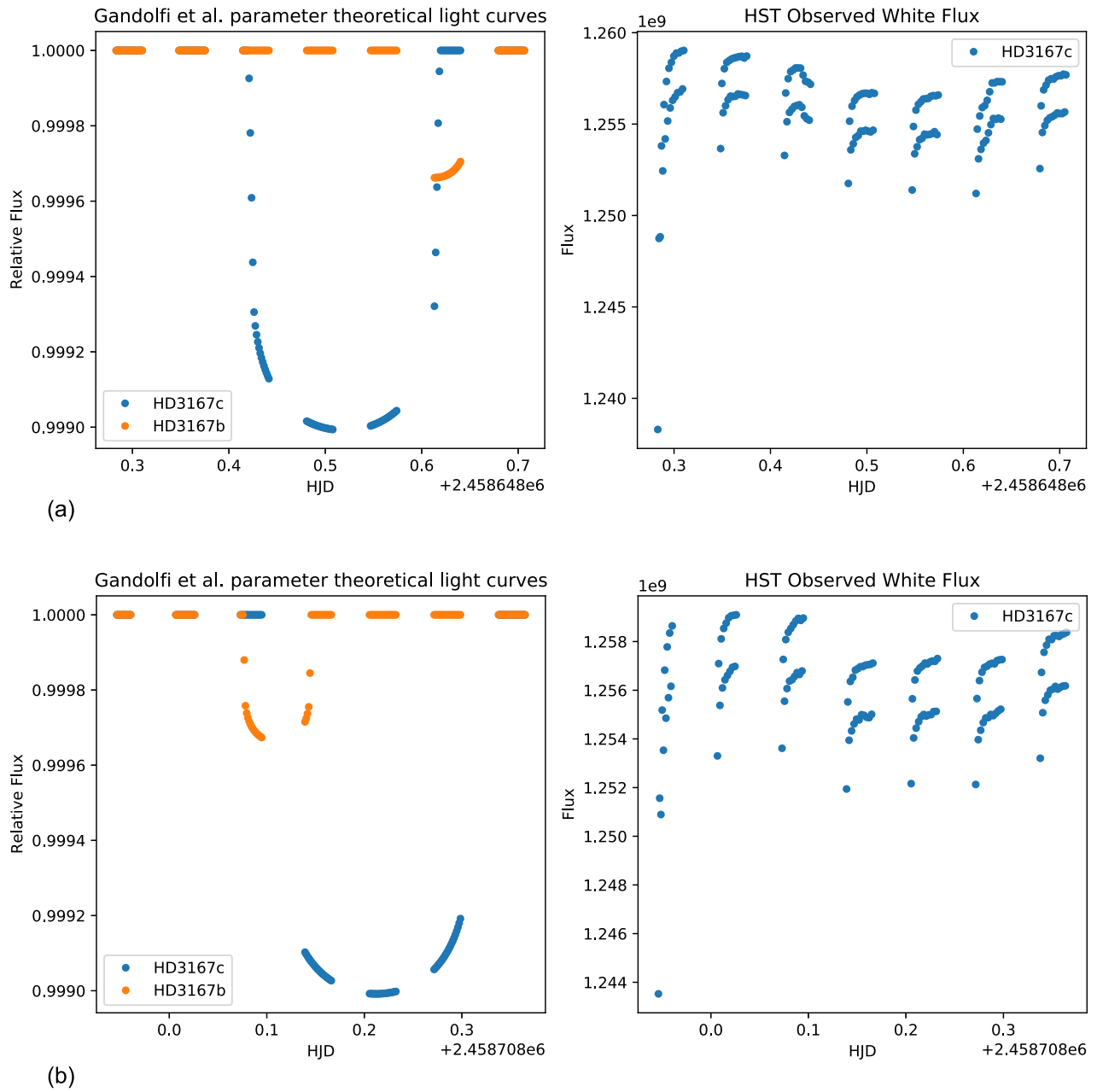


Figure A2. HD 3167c's orbits that showed contamination from HD 3167b. Visit 3 and the impact on its sixth orbit are shown in panel (a), while visit 4 and the contamination of its third orbit are shown in panel (b).

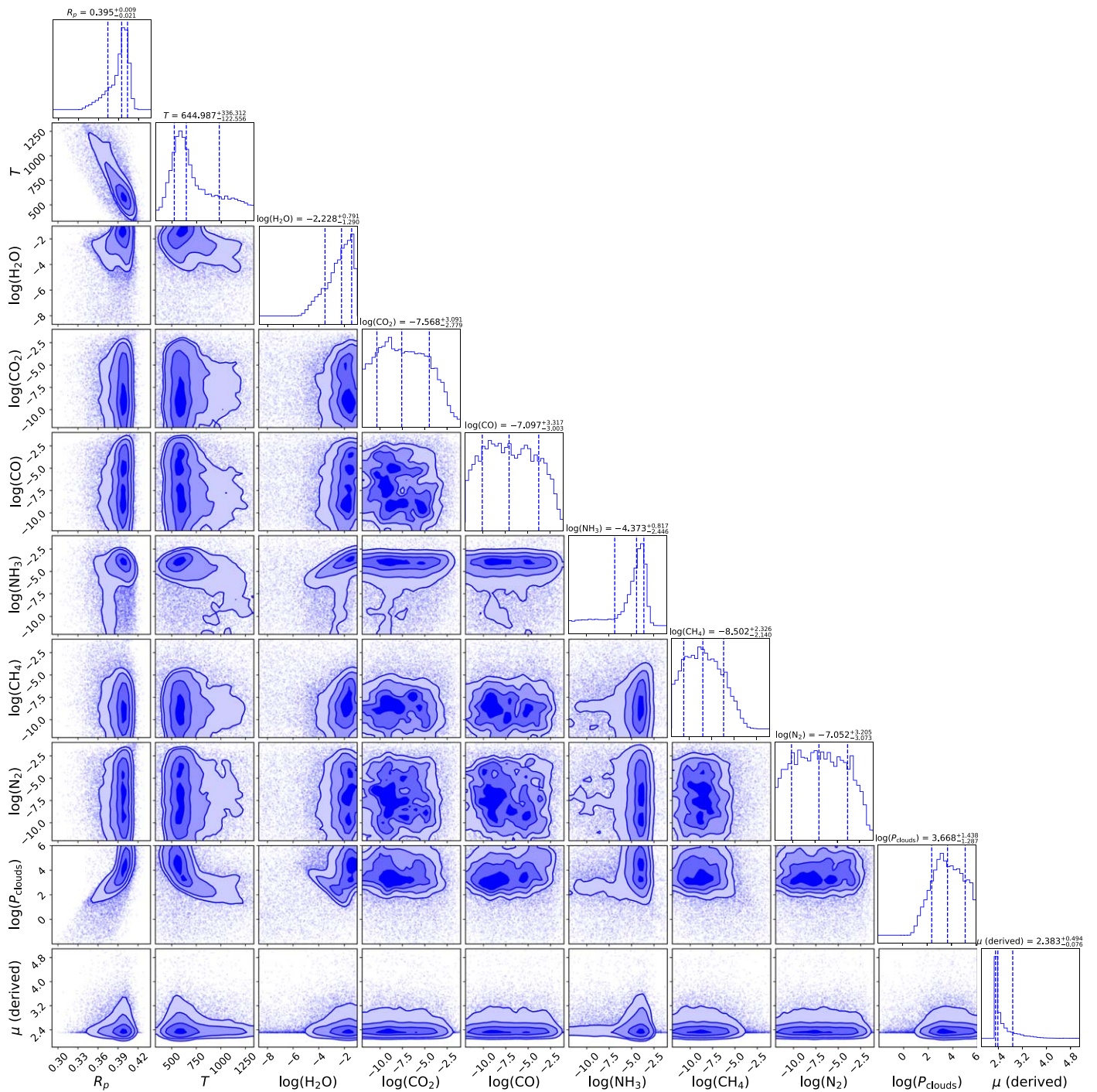


Figure A3. HD 106315c’s posterior distribution including also N_2 in the full chemical scenario. As this figure shows, the inclusion of nitrogen does not affect the mean molecular weight. Moreover, the detection of NH_3 remains around 10^{-4} .

ORCID iDs

Gloria Guilluy  <https://orcid.org/0000-0002-1259-2678>
 Amélie Gressier  <https://orcid.org/0000-0003-0854-3002>
 Alexandre Santerne  <https://orcid.org/0000-0002-3586-1316>
 Billy Edwards  <https://orcid.org/0000-0002-5494-3237>
 Quentin Changeat  <https://orcid.org/0000-0001-6516-4493>
 Nour Skaf  <https://orcid.org/0000-0002-9372-5056>
 Ahmed Al-Refaie  <https://orcid.org/0000-0003-2241-5330>
 Michelle Fabienne Bieger  <https://orcid.org/0000-0001-9166-3042>
 Mario Morvan  <https://orcid.org/0000-0001-8587-2112>
 Lorenzo V. Mugnai  <https://orcid.org/0000-0002-9007-9802>
 William Pluriel  <https://orcid.org/0000-0001-7272-0363>
 Tiziano Zingales  <https://orcid.org/0000-0001-6880-5356>
 Kai Hou Yip  <https://orcid.org/0000-0002-9616-1524>
 Benjamin Charnay  <https://orcid.org/0000-0003-0977-6545>
 Jérémy Leconte  <https://orcid.org/0000-0002-3555-480X>
 Pierre Drossart  <https://orcid.org/0000-0001-7261-0228>
 Alessandro Sozzetti  <https://orcid.org/0000-0002-7504-365X>
 Emmanuel Marcq  <https://orcid.org/0000-0002-1924-641X>
 Angelos Tsaras  <https://orcid.org/0000-0003-3840-1793>
 Olivia Venot  <https://orcid.org/0000-0003-2854-765X>
 Jean-Philippe Beaulieu  <https://orcid.org/0000-0003-0014-3354>





















References

- Abel, M., Frommhold, L., Li, X., & Hunt, K. L. 2011, *JPCA*, **115**, 6805
 Abel, M., Frommhold, L., Li, X., & Hunt, K. L. 2012, *JChPh*, **136**, 044319
 Allart, R., Bourrier, V., Lovis, C., et al. 2018, *Sci*, **362**, 1384
 Al-Refaie, A. F., Changeat, Q., Waldmann, I. P., & Tinetti, G. 2019, arXiv:1912.07759
 Astropy Collaboration, Price-Whelan, A. M., Sipőcz, B. M., et al. 2018, *AJ*, **156**, 18
 Awiphan, S., Kerins, E., Pichadee, S., et al. 2016, *MNRAS*, **463**, 2574
 Barros, S. C. C., Gosselin, H., Lillo-Box, J., et al. 2017, *A&A*, **608**, A25
 Batalha, N. M., Rowe, J. F., Bryson, S. T., et al. 2013, *ApJS*, **204**, 24
 Benneke, B., Knutson, H. A., Lothringer, J., et al. 2019a, *NatAs*, **3**, 813
 Benneke, B., & Seager, S. 2013, *ApJ*, **778**, 153
 Benneke, B., Wong, I., Piaulet, C., et al. 2019b, *ApJL*, **887**, L14
 Borucki, W. J., Koch, D. G., Basri, G., et al. 2011, *ApJ*, **736**, 19
 Bourrier, V., Lecavelier des Etangs, A., Ehrenreich, D., et al. 2018, *A&A*, **620**, A147
 Bourrier, V., Lecavelier des Etangs, A., Ehrenreich, D., Tanaka, Y. A., & Vidotto, A. A. 2016, *A&A*, **591**, A121
 Brandl, B. R., Absil, O., Agócs, T., et al. 2018, *Proc. SPIE*, **10702**, 107021U
 Brown, T. M., Charbonneau, D., Gilliland, R. L., Noyes, R. W., & Burrows, A. 2001, *ApJ*, **552**, 699
 Caldas, A., Leconte, J., Selsis, F., et al. 2019, *A&A*, **623**, A161
 Chachan, Y., Knutson, H. A., Gao, P., et al. 2019, *AJ*, **158**, 244
 Changeat, Q., Edwards, B., Waldmann, I. P., & Tinetti, G. 2019, *ApJ*, **886**, 39
 Christiansen, J. L., Vanderburg, A., Burt, J., et al. 2017, *AJ*, **154**, 122
 Claret, A. 2000, *A&A*, **363**, 1081
 Collette, A. 2013, Python and HDF5 (Sebastopol, CA: O'Reilly Media)
 Cowan, N. B., Greene, T., Angerhausen, D., et al. 2015, *PASP*, **127**, 311
 Crossfield, I. J. M., Barman, T., & Hansen, B. M. S. 2011, *ApJ*, **736**, 132
 Crossfield, I. J. M., Ciardi, D. R., Isaacson, H., et al. 2017, *AJ*, **153**, 255
 Crossfield, I. J. M., & Kreidberg, L. 2017, *AJ*, **154**, 261
 Cubillos, P. E., Blečić, J., & Dobbs-Dixon, I. 2019, *ApJ*, **872**, 111
 Díaz, R. F., Almenara, J. M., Santerne, A., et al. 2014, *MNRAS*, **441**, 983
 Dressing, C. D., & Charbonneau, D. 2013, *ApJ*, **767**, 95
 Edwards, B., Changeat, Q., Baeyens, R., et al. 2020, *AJ*, **160**, 8
 Edwards, B., Mugnai, L., Tinetti, G., Pascale, E., & Sarkar, S. 2019a, *AJ*, **157**, 242
 Edwards, B., Rice, M., Zingales, T., et al. 2019b, *ExA*, **47**, 29
 Fanson, J., McCarthy, P. J., Bernstein, R., et al. 2018, *Proc. SPIE*, **10700**, 1070012
 Feroz, F., Hobson, M. P., & Bridges, M. 2009, *MNRAS*, **398**, 1601
 Fisher, C., & Heng, K. 2018, *MNRAS*, **481**, 4698
 Fletcher, L. N., Gustafsson, M., & Orton, G. S. 2018, *ApJS*, **235**, 24
 Foreman-Mackey, D., Hogg, D. W., Lang, D., & Goodman, J. 2013, *PASP*, **125**, 306
 Fraine, J., Deming, D., Benneke, B., et al. 2014, *Natur*, **513**, 526
 Fressin, F., Torres, G., Charbonneau, D., et al. 2013, *ApJ*, **766**, 81
 Fulton, B., Petigura, E., Howard, A., et al. 2017, *AJ*, **154**, 109
 Fulton, B. J., & Petigura, E. A. 2018, *AJ*, **156**, 264
 Gandolfi, D., Barragán, O., Hatzes, A. P., et al. 2017, *AJ*, **154**, 123
 Greene, T. P., Line, M. R., Montero, C., et al. 2016, *ApJ*, **817**, 17
 Harpsøe, K. B. W., Hardis, S., Hinse, T. C., et al. 2013, *A&A*, **549**, A10
 Houk, N., & Swift, C. 1999, Michigan Catalogue of Two-dimensional Spectral Types for the HD Stars, Vol. 5 (Ann Arbor, MI: Univ. Michigan)
 Howard, A. W., Marcy, G. W., Bryson, S. T., et al. 2012, *ApJS*, **201**, 15
 Howarth, I. D. 2011, *MNRAS*, **413**, 1515
 Hunter, J. D. 2007, *CSE*, **9**, 90
 Kass, R. E., & Raftery, A. E. 1995, *Journal of the American Statistical Association*, **90**, 773
 Knutson, H. A., Benneke, B. D., & Homeier, D. 2014a, *Natur*, **505**, 66
 Knutson, H. A., Dragomir, D., Kreidberg, L., et al. 2014b, *ApJ*, **794**, 155
 Kreidberg, L., Bean, J. L., Désert, J. M., et al. 2014a, *Natur*, **505**, 69
 Kreidberg, L., Bean, J. L., Désert, J.-M., et al. 2014b, *ApJL*, **793**, L27
 Kreidberg, L., Mollière, P., Crossfield, I. J. M., et al. 2020, arXiv:2006.07444
 Kunderthury, P., Agol, E., Becker, A. C., et al. 2011, *ApJ*, **731**, 123
 Kurucz, R. L. 1970, Atlas: A Computer Program for Calculating Model Stellar Atmospheres, SAO Special Report, 309
 Léger, A., Selsis, F., Sotin, C., et al. 2004, *Icar*, **169**, 499
 Lendl, M., Ehrenreich, D., Turner, O. D., et al. 2017, *A&A*, **603**, L5
 Li, G., Gordon, I. E., Rothman, L. S., et al. 2015, *ApJS*, **216**, 15
 Libby-Roberts, J. E., Berta-Thompson, Z. K., Désert, J. M., et al. 2020, *AJ*, **159**, 57
 Lodders, K., & Fegley, B. J. 2006, in Chemistry of Low Mass Substellar Objects, ed. J. W. Mason (Chichester: Praxis Publishing Ltd.), 1
 MacDonald, R. J., Goyal, J. M., & Lewis, N. K. 2020, *ApJL*, **893**, L43
 MacDonald, R. J., & Madhusudhan, N. 2019, *MNRAS*, **486**, 1292
 Maciejewski, G., Niedzielski, A., Nowak, G., et al. 2014, *AcA*, **64**, 323
 Madhusudhan, N., & Seager, S. 2011, *ApJ*, **729**, 41
 Mansfield, M., Bean, J. L., Oklopčić, A., et al. 2018, *ApJL*, **868**, L34
 Markwardt, C. B. 2009, in ASP Conf. Ser. 411, Astronomical Data Analysis Software and Systems XVIII, ed. D. A. Bohlender, D. Durand, & P. Dowler (San Francisco, CA: ASP), 251
 Mikal-Evans, T., Crossfield, I. J. M., Benneke, B., et al. 2020, arXiv:2011.03470
 Morley, C. V., Fortney, J. J., Marley, M. S., et al. 2012, *ApJ*, **756**, 172
 Moses, J., Cavalieri, T., Fletcher, L. N., & Roman, M. T. 2020, arXiv:2006.11367
 Moses, J. I. 2014, *RSPTA*, **372**, 20130073
 Mousis, O., Deleuil, M., Aguichine, A., et al. 2020, *ApJL*, **896**, L22
 Mugnai, L. V., Pascale, E., Edwards, B., Papageorgiou, A., & Sarkar, S. 2020, *ExA*, **50**, 303
 Newville, M., Otten, R., Nelson, A., et al. 2019, lmfitt/lmfitt-py 1.0.0, v1.0.0., Zenodo, doi:10.5281/zenodo.3588521
 Oliphant, T. E. 2006, A Guide to NumPy, Vol. 1 (Spanish Fork, UT: Trelgol Publishing)
 Petigura, E. A., Howard, A. W., & Marcy, G. W. 2013, *PNAS*, **110**, 19273
 Petigura, E. A., Howard, A. W., Marcy, G. W., et al. 2017, *AJ*, **154**, 107
 Pluriel, W., Whiteford, N., Edwards, B., et al. 2020a, *AJ*, **160**, 112
 Pluriel, W., Zingales, T., Leconte, J., & Parmentier, V. 2020b, *A&A*, **636**, A66
 Polansky, O. L., Kyuberis, A. A., Zbov, N. F., et al. 2018, *MNRAS*, **480**, 2597
 Rocchetto, M., Waldmann, I. P., Venot, O., Lagage, P.-O., & Tinetti, G. 2016, *ApJ*, **833**, 120
 Rodriguez, J. E., Zhou, G., Vanderburg, A., et al. 2017, *AJ*, **153**, 256
 Rogers, L. A. 2015, *ApJ*, **801**, 41
 Rogers, L. A., Bodenheimer, P., Lissauer, J. J., & Seager, S. 2011, *ApJ*, **738**, 59
 Rogers, L. A., & Seager, S. 2010a, *ApJ*, **712**, 974
 Rogers, L. A., & Seager, S. 2010b, *ApJ*, **716**, 1208
 Rothman, L. S., Gordon, I. E., Barber, R. J., et al. 2010, *QJSTR*, **111**, 2139
 Sarkis, P., Henning, T., Kürster, M., et al. 2018, *AJ*, **155**, 257
 Skaf, N., Bieger, M. F., Edwards, B., et al. 2020, *AJ*, **160**, 109
 Skidmore, W., Anupama, G. C., & Srianand, R. 2018, arXiv:1806.02481
 Stassun, K. G., Collins, K. A., & Gaudi, B. S. 2017, *AJ*, **153**, 136
 Tinetti, G., Drossart, P., Eccleston, P., et al. 2018, *ExA*, **46**, 135
 Tsaras, A., Rocchetto, M., Waldmann, I. P., et al. 2016a, *ApJ*, **820**, 99
 Tsaras, A., Waldmann, I., Rocchetto, M., et al. 2016b, pylightcurve: Exoplanet Lightcurve Model, Astrophysics Source Code Library, ascl:1612.018

- Tsiaras, A., Waldmann, I. P., Rocchetto, M., et al. 2016c, [ApJ](#), **832**, 202
- Tsiaras, A., Waldmann, I. P., Tinetti, G., Tennyson, J., & Yurchenko, S. N. 2019, [NatAs](#), **3**, 1086
- Tsiaras, A., Waldmann, I. P., Zingales, T., et al. 2018, [AJ](#), **155**, 156
- Valencia, D., O'Connell, R. J., & Sasselov, D. 2006, [Icar](#), **181**, 545
- van Grootel, V., Gillon, M., Valencia, D., et al. 2014, [ApJ](#), **786**, 2
- Vanderburg, A., Bieryla, A., Duvvuri, D. A., et al. 2016, [ApJL](#), **829**, L9
- Venot, O., Cavalié, T., Bounaceur, R., et al. 2020, [A&A](#), **634**, A78
- Waldmann, I. P., Rocchetto, M., Tinetti, G., et al. 2015a, [ApJ](#), **813**, 13
- Waldmann, I. P., Tinetti, G., Rocchetto, M., et al. 2015b, [ApJ](#), **802**, 107
- Yurchenko, S. N., Barber, R. J., & Tennyson, J. 2011, [MNRAS](#), **413**, 1828
- Yurchenko, S. N., & Tennyson, J. 2014, [MNRAS](#), **440**, 1649
- Zeng, L., Jacobsen, S. B., Sasselov, D. D., et al. 2019, [PNAS](#), **116**, 9723
- Zeng, L., & Sasselov, D. 2013, [PASP](#), **125**, 227
- Zeng, L., Sasselov, D. D., & Jacobsen, S. B. 2016, [ApJ](#), **819**, 127
- Zhou, G., Rodriguez, J. E., Vanderburg, A., et al. 2018, [AJ](#), **156**, 93



ARES.* V. No Evidence For Molecular Absorption in the HST WFC3 Spectrum of GJ 1132 b

Lorenzo V. Mugnai¹ , Darius Modirrousta-Galian^{2,3} , Billy Edwards⁴ , Quentin Changeat⁴ , Jeroen Bouwman⁵, Giuseppe Morello^{2,6} , Ahmed Al-Refaie⁴ , Robin Baeyens⁷, Michelle Fabienne Bieger⁸ , Doriann Blain⁹, Amélie Gressier^{9,10} , Gloria Guilluy^{11,12} , Yassin Jaziri¹³, Flavien Kiefer⁹, Mario Morvan⁴ , William Pluriel¹³ , Mathilde Poveda^{14,15}, Nour Skaf^{4,9,16} , Niall Whiteford^{17,18}, Sam Wright⁴, Kai Hou Yip⁴ , Tiziano Zingales¹³ , Benjamin Charnay⁹ , Pierre Drossart^{9,10} , Jérémy Leconte¹³ , Olivia Venot¹⁴ , Ingo Waldmann⁴ , and Jean-Philippe Beaulieu^{10,19} 

¹ La Sapienza Università di Roma, Department of Physics, Piazzale Aldo Moro 2, I-00185 Roma, Italy; lorenzo.mugnai@uniroma1.it

² INAF—Osservatorio Astronomico di Palermo, Piazza del Parlamento 1, I-90134 Palermo, Italy

³ University of Palermo, Department of Physics and Chemistry, Via Archirafi I-36, Palermo, Italy

⁴ Department of Physics and Astronomy, University College London, London, UK

⁵ Max-Planck-Institut für Astronomie, Königstuhl 17, D-69117 Heidelberg, Germany

⁶ Instituto de Astrofísica de Canarias (IAC), E-38205 La Laguna, Tenerife, Spain

⁷ Institute of Astronomy, KU Leuven, Celestijnenlaan 200D, B-3001 Leuven, Belgium

⁸ College of Engineering, Mathematics and Physical Sciences, Physics Building, University of Exeter, Exeter, UK

⁹ LESIA, Observatoire de Paris, Université PSL, CNRS, Sorbonne Université, Université de Paris, Meudon, France

¹⁰ Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6 et CNRS, UMR 7095, Institut d'Astrophysique de Paris, Paris, France

¹¹ Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Torino, via Pietro Giuria 1, I-10125 Torino, Italy

¹² INAF Osservatorio Astrofisico di Torino, Via Osservatorio 20, I-10025 Pino Torinese, Italy

¹³ Laboratoire d'astrophysique de Bordeaux, Univ. Bordeaux, CNRS, B18N, allée Geoffroy Saint-Hilaire, F-33615 Pessac, France

¹⁴ Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Université Paris-Est-Créteil, Université de Paris, Institut Pierre Simon Laplace, Créteil, France

¹⁵ Maison de la Simulation, CEA, CNRS, Univ. Paris-Sud, UVSQ, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

¹⁶ Subaru Telescope, National Astronomical Observatory of Japan, 650 North A'ohoku Place, Hilo, HI 96720, USA

¹⁷ Institute for Astronomy, University of Edinburgh, Royal Observatory, Blackford Hill, Edinburgh, EH9 3HJ, UK

¹⁸ Centre for Exoplanet Science, University of Edinburgh, UK

¹⁹ School of Physical Sciences, University of Tasmania, Private Bag 37 Hobart, Tasmania 7001, Australia

Received 2020 December 1; revised 2021 March 26; accepted 2021 March 29; published 2021 May 26

Abstract

We present a study on the spatially scanned spectroscopic observations of the transit of GJ 1132 b, a warm (~ 500 K) super-Earth ($1.13 R_{\oplus}$) that was obtained with the G141 grism ($1.125\text{--}1.650 \mu\text{m}$) of the Wide Field Camera 3 (WFC3) on board the Hubble Space Telescope. We used the publicly available Iraclis pipeline to extract the planetary transmission spectra from the five visits and produced a precise transmission spectrum. We analyzed the spectrum using the TauREx3 atmospheric retrieval code, with which we show that the measurements do not contain molecular signatures in the investigated wavelength range and are best fit with a flat-line model. Our results suggest that the planet does not have a clear primordial, hydrogen-dominated atmosphere. Instead, GJ 1132 b could have a cloudy hydrogen-dominated atmosphere, have a very enriched secondary atmosphere, be airless, or have a tenuous atmosphere that has not been detected. Due to the narrow wavelength coverage of WFC3, these scenarios cannot be distinguished yet, but the James Webb Space Telescope may be capable of detecting atmospheric features, although several observations may be required to provide useful constraints.

Unified Astronomy Thesaurus concepts: Exoplanet atmospheres (487); Astronomy data analysis (1858); Hubble Space Telescope (761); Exoplanets (498)

1. Introduction

One major obstacle that exoplanetary researchers encounter is a general lack of data. This makes it difficult to determine the composition and internal structure of exoplanets, as there is an inevitable strong degeneracy when one tries to fit a model to observations. By making use of geophysical and statistical principles, several studies have determined the degree of degeneracy in exoplanet compositions (e.g., Adams et al. 2008; Valencia et al. 2013; Dorn et al. 2017). They found that knowing the mass and radius of a planet precisely can lead to superior constraints on the ice mass fraction and size of the inner embryo but little improvement on the atmospheric composition. However, they also found that

determining the atmospheric composition (such as from spectroscopy) could lead to a significant improvement of the interior predictions. Therefore, there is a strong motivation to characterize exoplanetary atmospheres, as this would lead to a better understanding on the global properties of their host planets.

In spite of this, under most circumstances only the mass and radius of exoplanets are known, so all that can be done is constrain the internal compositions from the bulk mean densities (e.g., Zeng & Sasselov 2013; Zeng et al. 2016). Recent advances in exoplanetary spectroscopy have allowed for the atmospheric composition and structure to be constrained enough to attain a more holistic understanding of the planet. For instance, from the mass and radius of a planet one cannot tell whether a super-Earth or sub-Neptune is H_2O -rich or a

* Ariel Retrieval Exoplanet School.

silicate embryo with a hydrogen envelope (e.g., Valencia et al. 2013). However, if one were to constrain the atmospheric composition of these perplexing bodies, then one could determine whether the planet is icy (i.e., no atmosphere or an H₂O-rich one if the temperature is high enough) or rocky with a hydrogen-rich atmosphere (i.e., collisional absorption lines of hydrogen are detected with, perhaps, some mineral or volcanic species).

A number of studies using the Wide Field Camera 3 (WFC3) on board Hubble Space Telescope (HST) have found evidence for molecular absorption in sub-Neptunes (e.g., Guo et al. 2020; Guilluy et al. 2021). Of particular note are the studies of the habitable-zone planet K2-18 b, which likely has a hydrogen-helium envelope with a high concentration of water vapor (Benneke et al. 2019; Tsiaras et al. 2019) and possibly CH₄ (Bézar et al. 2020; Blain et al. 2021). Meanwhile, GJ 1214 b most probably hosts a thick cloud layer, with molecular features belonging to a cloud-free primary atmosphere, or one composed of 100% H₂O and 100% CO₂, having been ruled out (e.g., Kreidberg et al. 2014).

While the atmospheric spectroscopy of small, potentially rocky exoplanets is difficult, several analyses have already been made on well-known systems. For example:

1. TRAPPIST-1 b, c, d, e, f, and g most probably do not have cloud-free hydrogen atmospheres (e.g., de Wit et al. 2016).
2. The HST WFC3 transmission spectrum of the highly irradiated super-Earth 55 Cnc e shows evidence for hydrogen cyanide (HCN; Tsiaras et al. 2016a). However, the exact nature of its atmosphere, and whether it exists, is still highly debated (Madhusudhan et al. 2012; Dorn et al. 2019; Jindal et al. 2020; Modirrousta-Galian et al. 2020a; Zhang et al. 2021; Zilinskas et al. 2021).
3. LHS 1140 b, a super-Earth orbiting in the habitable zone of its star, potentially hosts an atmosphere containing water vapor, but the low signal-to-noise ratio and narrow wavelength coverage of the data mean that this detection is tentative (Edwards et al. 2021).

Additionally, the Spitzer phase curve of the terrestrial planet LHS 3844 b is incompatible with a thick atmosphere (Kreidberg et al. 2019). Thus, so far, there have been no definitive measurements of the atmosphere of a rocky exoplanet.

In this paper we perform a spectroscopic analysis of GJ 1132 b with the aim of determining its atmospheric composition. Making use of the mass and radius measurements from the literature, we then make inferences on the interior composition and properties of GJ 1132 b. Having a mass, radius, and equilibrium temperature of $1.66 \pm 0.23 M_{\oplus}$, $1.130 \pm 0.056 R_{\oplus}$, and 500–600 K (Bonfils et al. 2018), respectively, GJ 1132 b is a super-Earth that may be an ice planet that migrated inward, or a silicate embryo with a hydrogen envelope (see Figure 1). A mixture of these two compositions or a more exotic makeup may also be possible (Zeng et al. 2016).

In order to try to overcome this degeneracy, we perform a spectroscopic analysis on the spectral data obtained through HST observations. Using five transit observations, we recover a flat spectrum that shows no sign of atmospheric features. We rule out a clear hydrogen/helium-dominated atmosphere to $>5\sigma$. Future observations are required to confidently distinguish between a cloudy primary atmosphere and one with a higher mean molecular weight.

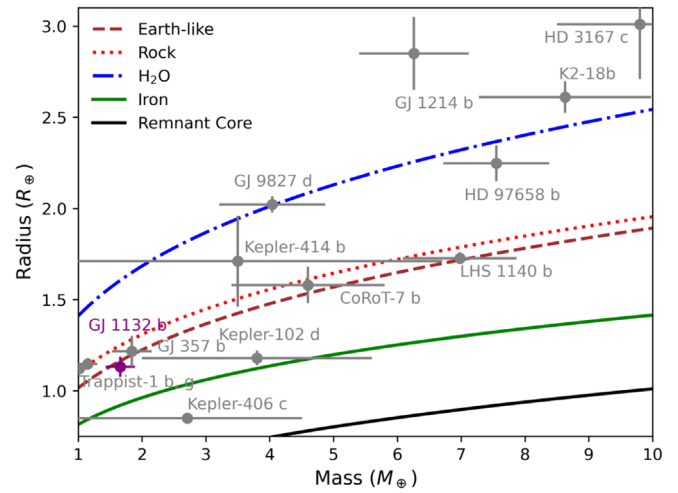


Figure 1. Mass and radius plot of GJ 1132 b (Bonfils et al. 2018) with other super-Earths and sub-Neptunes. The Earth-like, H₂O and iron mass and radius models are from Zeng & Sasselov (2013) and Zeng et al. (2016). The remnant core model (i.e., a planet that is highly compressed as a result of once hosting a large primordial atmosphere that was then subsequently lost) is from Mocquet et al. (2014). It is important to note that the mass–radius models shown above are merely illustrative, as more complex setups are possible (e.g., Jespersen & Stevenson 2020; Modirrousta-Galian et al. 2020a; Mousis et al. 2020). The planets listed are Trappist-1 b, g (de Wit et al. 2016; Grimm et al. 2018), GJ 357 b (Luque et al. 2019), Kepler-406 c (Marcy et al. 2014), Kepler-414 b (Hadden & Lithwick 2014), Kepler-102 d (Marcy et al. 2014), GJ 9827 d (Rice et al. 2019), GJ 1214 b (Harpsoe et al. 2013), CoRoT-7 b (Dai et al. 2019), HD 97658 b (Van Grootel et al. 2014; Guo et al. 2020), HD 3167 c (Christiansen et al. 2017; Guilluy et al. 2021; Mikal-Evans et al. 2021), LHS 1140 b (Ment et al. 2019), and K2-18 b (Benneke et al. 2019; Tsiaras et al. 2019; Bézar et al. 2020; Blain et al. 2021).

Table 1
Star and Planet Parameters Used as a Reference in This Paper

Parameter	Value	Source
Stellar Parameters		
Spectral type	M4.5 V	Berta-Thompson et al. (2015)
T_{eff} (K)	3270 ± 140	Bonfils et al. (2018)
R_* (R_{\odot})	$0.2105^{+0.0102}_{-0.0085}$	Bonfils et al. (2018)
$\log_{10} g$ (cm s^{-2})	5.05 ± 0.074	Bonfils et al. (2018)
[Fe/H]	-0.12 ± 0.15	Berta-Thompson et al. (2015)
Planetary Parameters		
M_p (M_{\oplus})	1.66 ± 0.23	Bonfils et al. (2018)
R_p (R_{\oplus})	1.130 ± 0.056	Bonfils et al. (2018)
P (days)	1.628931 ± 0.000027	Bonfils et al. (2018)
a/R_*	$15.6235^{+0.8}_{-0.7}$	Bonfils et al. (2018) ^a
e	$< 0.22^b$	Bonfils et al. (2018)
i (deg)	$88.68^{+0.40}_{-0.33}$	Bonfils et al. (2018)
T_{mid} (BJD $-2,450,000$)	7184.55786 ± 0.00031	Bonfils et al. (2018)

Notes.

^a Derived from Bonfils et al. (2018) measurements of a and R_* .

^b Fixed to zero as in Berta-Thompson et al. (2015).

2. Method

2.1. Data Analysis

Our analysis is based on five transit observations of GJ 1132 b (Table 1) obtained between 2017 April and November with the G141 infrared grism (1.125–1.650 μm) of the WFC3 on board

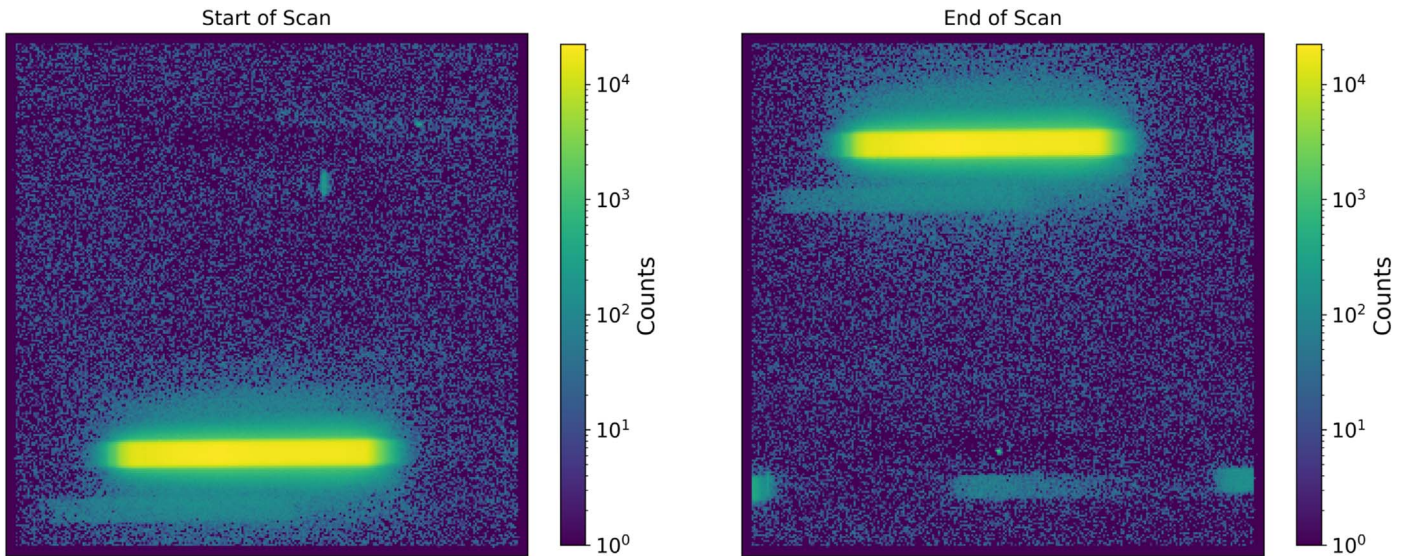


Figure 2. Example reads from the beginning (left) and end (right) of a scan for the second visit. If the data were not extracted from each read individually, the two faint background sources would contribute to the spectrum. The color indicates the count per pixel and is represented with a log scale.

HST. The observations were part of the HST proposal No. 14758 led by Zach Berta-Thompson (Berta-Thompson et al. 2016) and were downloaded from the public Mikulski Archive for Space Telescope (MAST) archive.²⁰

Each transit observation required four HST orbits and utilized the spatial scanning technique. The observations were acquired using the 256×256 subarray, employing the SPARS10 sampling sequence with 15 up-the-ramp reads that lead to an exposure time of 103.129 s. The scan speed was $0''.2 \text{ s}^{-1}$, leading to a total scan length of 170 pixels and a maximum pixel fluence below 24,000 electrons.

Following the procedure already described in similar studies (e.g., Anisman et al. 2020; Edwards et al. 2020a; Skaf et al. 2020; Changeat & Edwards 2021), we extract white and spectral light curves from the raw HST/WFC3 images using the Iraclis software (Tsiaras et al. 2016c). Iraclis is an open-source software dedicated to the analysis of WFC3 scanning observations and is publicly available on GitHub.²¹ In the following we briefly summarize the data analysis steps operated by the software, but we refer the reader to Tsiaras et al. (2016c) for a complete discussion.

2.1.1. Data Reduction and Calibration

The Iraclis reduction process included the following steps: zero-read subtraction, reference pixel correction, nonlinearity correction, dark current subtraction, gain conversion, sky background subtraction, calibration, flat-field correction, and corrections for bad pixels and cosmic rays (Tsiaras et al. 2016c). In each of the visits, we noted several faint sources that overlapped with the spectrum for GJ 1132. Hence, we split these data into individual up-the-ramp reads and performed the extraction on these to remove the signal from these secondary sources that could impact the shorter wavelengths of the recovered spectrum. Two example reads from the second visit are shown in Figure 2, with the first-order spectrum from the

faint source visible below the data from GJ 1132 and the zeroth-order spectrum of another star also within the scan’s arc.

2.1.2. Light-curve Extraction

We extract the wavelength-dependent light curves taking into account the geometric distortions caused by the tilted detector of the WFC3/IR channel.

We obtain a *white light curve* and a set of *spectral light curves*. The former is obtained integrating the full wavelength range of WFC3/G141, while the latter are extracted using a narrow band such that the resolving power is 70 at $1.4 \mu\text{m}$.

2.1.3. Limb-darkening Coefficients

The limb-darkening coefficients are computed using the nonlinear formula by Claret (2000), which scales the intensity emerging from the star as

$$\frac{I(\mu)}{I(1)} = 1 - \sum_{k=1}^4 a_k (1 - \mu^{\frac{k}{2}}), \quad (1)$$

where $\mu = \cos(\gamma)$, with γ the angle between the line of sight and the emergent intensity, and a_k are the limb-darkening coefficients.

We calculated the a_k coefficients using EXOTETHYS (Morello et al. 2020), with the stellar models from Phoenix 2018 (Claret 2018) and the parameters in Table 1. These are given in Table 2.

2.1.4. White Light-curve Fitting

To fit the extracted white and spectral light curves, we consider the known time-dependent systematics introduced by HST:

1. long-term “ramp,” characterized by a linear trend;
2. short-term “ramp,” characterized by an exponential trend.

To remove these systematics, we multiply by a normalization factor n_w and an instrumental corrective factor $R(t)$. The former depends on the telescope observing scanning mode, n_w^{scan} , and

²⁰ <https://archive.stsci.edu/hst/>

²¹ <https://github.com/ucl-exoplanets/Iraclis>

Table 2

Limb Darkening Coefficients Used Here. The First Row Represents the White light Curve while all others are for the Spectral Light Curves

λ [μm]	a1	a2	a3	a4	$\Delta\lambda$ [μm]
1.3840	1.475	-1.351	0.830	0.592	
1.1262	1.461	-1.439	0.922	-0.247	0.0219
1.1478	1.435	-1.431	0.924	-0.249	0.0211
1.1686	1.413	-1.412	0.912	-0.246	0.0206
1.1888	1.430	-1.443	0.934	-0.252	0.0198
1.2084	1.406	-1.406	0.907	-0.244	0.0193
1.2275	1.363	-1.363	0.880	-0.237	0.0190
1.2465	1.364	-1.361	0.876	-0.236	0.0189
1.2655	1.361	-1.371	0.886	-0.239	0.0192
1.2848	1.324	-1.330	0.859	-0.232	0.0193
1.3038	1.318	-1.333	0.862	-0.233	0.0188
1.3226	1.361	-1.386	0.896	-0.241	0.0188
1.3415	1.376	-1.247	0.759	-0.198	0.0189
1.3605	1.447	-1.314	0.787	-0.202	0.0192
1.3800	1.526	-1.468	0.904	-0.236	0.0199
1.4000	1.477	-1.337	0.799	-0.205	0.0200
1.4202	1.456	-1.275	0.746	-0.190	0.0203
1.4406	1.475	-1.288	0.745	-0.187	0.0206
1.4615	1.417	-1.183	0.672	-0.168	0.0212
1.4831	1.461	-1.273	0.735	-0.184	0.0220
1.5053	1.475	-1.316	0.766	-0.193	0.0224
1.5280	1.475	-1.332	0.784	-0.199	0.0230
1.5515	1.452	-1.309	0.772	-0.197	0.0241
1.5762	1.478	-1.374	0.816	-0.208	0.0253
1.6021	1.485	-1.435	0.872	-0.225	0.0264
1.6295	1.475	-1.476	0.917	-0.240	0.0283

Note. The first row represents the white light curve, while all others are for the spectral light curves.

changes to n_w^{for} when scanning direction is upward and to n_w^{rev} when scanning direction is downward. $R(t)$ is time dependent and can be derived as

$$R(t) = (1 - r_a(t - T_0))(1 - r_{b_1}e^{-r_{b_2}(t-t_0)}), \quad (2)$$

where t is time, T_0 is the midtransit time, t_0 is the starting time of each HST orbit, r_a is the linear systematic trend’s slope, and r_{b_1} and r_{b_2} are the exponential systematic trend’s coefficients (Kreidberg et al. 2014; Tsiaras et al. 2016a, 2016c).

To extract the white transit light curve, $F_w^v(t)$, for each visit, v , we fit the transit model multiplied by the instrumental systematics, $n_w^{\text{scan}}R(t)F_w^v(t)$, and we fit the systematic model $R(t)$ on the out-of-transit data, correcting the light curve and then fitting again $n_w^{\text{scan}}F_w^v(t)$.

To fit the light curves, we use the data presented in Table 1, leaving as free parameters the radii ratio, R_p/R_* , and the midtransit time, T_{mid} . For the fit we used a Markov Chain Monte Carlo of 350,000 steps with 200 walkers and 200,000 burned iterations, using the emcee Python package (Foreman-Mackey et al. 2013). Each light curve has been fitted individually, and so we obtained the white light-curve squared radii ratio for each transit $(R_p/R_*)_{w,v}^2$. Initially, we fitted the white light curves using the formulae above and the uncertainties per pixel, as propagated through the data reduction process. However, it is common in HST/WFC3 data to have additional scatter that cannot be explained by the ramp model. For this reason, we scaled up the uncertainties in the individual data points, for their median to match the standard deviation of the residuals, and repeated the fitting (Tsiaras et al. 2018). The resulting detrended white light curves

are reported in Figure 3, and the fit results are in Table 3. The table shows that the $(R_p/R_*)_{w,v}^2$ are compatible under 2σ and that the standard deviations of the fitting residuals for the white light curves are significantly higher than the photon noise. The ratio between the standard deviation of the fitting residuals and the photon noise is reported in Table 3 as $\bar{\sigma}$.

2.1.5. Spectral Light-curve Fitting

To correct for the systematics present in the spectral light curves of each visit, $F_\lambda^v(t)$, we fit each curve with a model that includes the associated white light curve, $F_w^v(t)$:

$$n_\lambda^{\text{scan}}[1 - r_a(t - T_0)] \frac{F_\lambda^v(t)}{F_w^v(t)}, \quad (3)$$

where r_a is the coefficient of a wavelength-dependent linear slope along each HST visit and n_λ^{scan} is the normalization factor, which changes to n_λ^{for} when the scanning direction is upward and to n_λ^{rev} when it is downward. In the spectral light-curve fitting, the only free parameter is R_p/R_* , while the other parameters are the same as we used for the white light-curve fitting. For the fit we used a Markov Chain Monte Carlo of 150,000 steps with 100 walkers and 100,000 burned iterations, using again the emcee package (Foreman-Mackey et al. 2013).

To check the quality of our fits, we use the autocorrelation of the residuals for each light curve using the numpy correlate package. To determine a “good” value of the autocorrelation, we generated 1000 instances of random Gaussian noise and computed the autocorrelation. For the number of data points in our light curves (~ 70), 85% of the time the autocorrelation of Gaussian noise is below 0.35. For each of our spectra, the autocorrelation is smaller than 0.32 (see Table 3), and thus any correlations found are consistent with those found in Gaussian noise.

We also check the success of our fit by computing the reduced chi-squared from the comparison between the data and the model ($\bar{\chi}$), as well as the standard deviation of the residuals with respect to the photon noise ($\bar{\sigma}$). The reduced chi-squared between the spectral light curves for each visit is between 1.16 (second visit) and 1.2 (fourth visit). The averaged standard deviation of the residuals with respect to the formal photon noise is between 1.03 (second visit) and 2.42 (fourth visit), and therefore the resulting post-processing total noise is between 6% and 142% greater than the photon noise.

Then, to compare light curves obtained from different visits, $F_\lambda^v(t)$, we correct for offsets by subtracting each spectrum by the corresponding white light-curve depth, $(R_p/R_*)_{w,v}^2$, and adding the weighted average transit depth of all white light curves, $(R_p/R_*)_{w,v}^2$. Finally, we compute the weighted average from all the transit observations, $(R_p/R_*)_\lambda^2$, reported in Table 4. The spectral light-curve fits are shown in Figure 4, while the spectrum obtained from each visit and the final average spectrum are shown in Figure 5.

We notice that in each spectral bin the measurements in each observation are generally compatible within 1σ of the mean, as shown in Figure 5. Where data points are not within 1σ , there are no obvious trends with the observation number or wavelength. To assess whether the five transmission spectra obtained are statistically consistent, we perform a Kolmogorov–Smirnov test. We perform this test by comparing the transmission spectra two at a time, in every possible combination, to test the null hypothesis that they come from

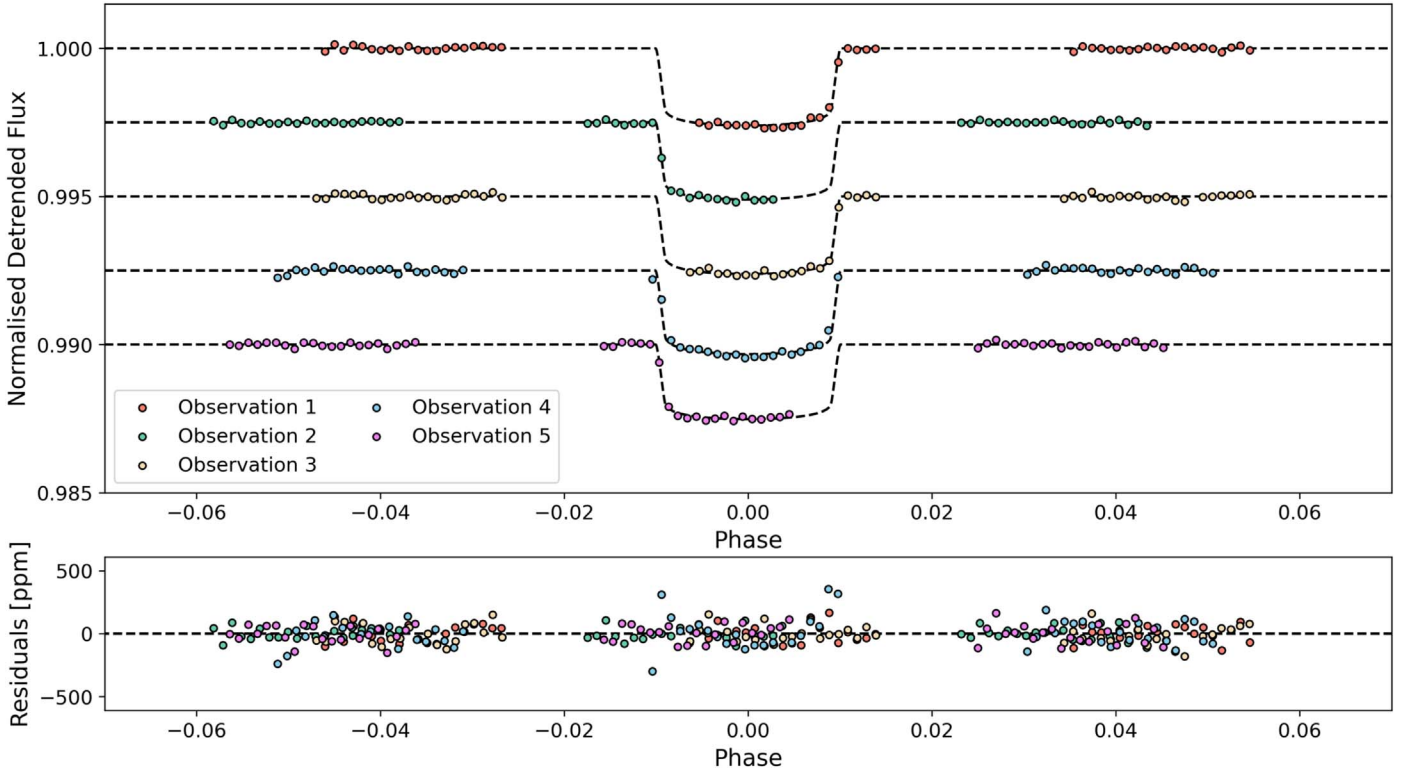


Figure 3. Top panel: detrended white light curves from each visit, along with the best-fit transit model. Bottom panel: residuals.

the same distribution. We use the SciPy package (Virtanen et al. 2020) for the computation. We conclude that we cannot reject the null hypothesis for any of the couples because the minimum resulting p -value is 28%.

2.2. Atmospheric Characterization

To characterize the planetary atmosphere, we use the retrieval code TauREx3²² (Al-Refaie et al. 2019), the new version of TauREx (Waldmann et al. 2015a, 2015b). The code maps the atmospheric forward model parameter space to find the best fit to the observed spectra. TauREx allows us to identify absorbers in the spectrum using line lists from ExoMol (Tennyson et al. 2016), HITEMP (Rothman et al. 2010), and HITRAN (Rothman et al. 1987). To perform the retrieval, we use the Multinest algorithm (Feroz et al. 2011; Buchner et al. 2014) to sample the parameter space through 1500 live points, and we set the algorithm evidence tolerance to 0.5.

2.2.1. Temperature–Pressure Profile

We simulate the planetary atmosphere assuming an isothermal temperature–pressure profile with constant molecular abundances as a function of altitude. This assumption is driven by the narrow wavelength range investigated in the data, which results in a restricted probed range of the planetary temperature–pressure profile (Rocchetto et al. 2016). We calculated the equilibrium temperatures as

$$T_{\text{eq}} = T_{\star} \left(\frac{R_{\star}}{2a} \right)^{1/2} (1 - A)^{1/4}, \quad (4)$$

where R_{\star} is the stellar radius, a is the semimajor axis, and A is the Bond albedo. To keep in line with other studies, we adopt a standard Bond albedo of $A = 0.3$ (Bonfils et al. 2018), although we are aware that the albedo is highly sensitive to the planetary properties and could therefore vary significantly (e.g., Marley et al. 1999; Modirrousta-Galian et al. 2021). For the equilibrium temperature we use $T_{\text{eq}} = 520 \pm 44$ K, where the uncertainty comes from the error propagation on the stellar parameters and the planet’s semimajor axis from Table 1. Then, for the atmospheric retrievals we use a wide range of temperature priors from $0.5 T_{\text{eq}}$ to $1.5 T_{\text{eq}}$ (i.e., 260–780 K).

2.2.2. Atmosphere Composition

For the atmosphere we use the plane-parallel approximation, building 100 plane-parallel layers to uniformly sample in log-space the pressure range from 10^{-4} to 10^6 Pa. We assume a primary atmosphere of He and H_2 with a fixed ratio between the two molecules of 0.17, and then we introduce the trace gases: H_2O (Barton et al. 2017; Polyansky et al. 2018), CH_4 (Hill et al. 2013; Yurchenko & Tennyson 2014), CO (Li et al. 2015), CO_2 (Rothman et al. 2010), HCN (Barber et al. 2014), and NH_3 (Yurchenko et al. 2011). To perform the atmospheric fit, we use as boundaries for each molecule 10^{-12} and 1 in volume mixing ratios (log-uniform prior). To fit the planet atmosphere, we used two models: one with all the molecules listed above molecules, and a second that also included N_2 (Western et al. 2018). In fact, N_2 is a largely inactive gas over the spectral range considered, and its only contribution is to the atmospheric mean molecular weight. Using such a distinction between the two models, we are considering a light, primary atmosphere while also exploring the potential for a heavy, secondary atmosphere. We note that, as the abundance of all

²² https://github.com/ucl-exoplanets/TauREx_public

Table 3

Derived Parameters from the White Light Curves and Fitting Metrics: The Reduced Chi-squared ($\bar{\chi}^2$), the Standard Deviation of the Residuals with Respect to the Photon Noise ($\bar{\sigma}$), and the Autocorrelation (AC)

Parameter	First Visit	Second Visit	Third Visit	Fourth Visit	Fifth Visit
$(R_p/R_*)^2_{w,v}$	$0.002430^{+0.000039}_{-0.000030}$	$0.002430^{+0.000024}_{-0.000017}$	$0.002440^{+0.000040}_{-0.000030}$	$0.002632^{+0.000011}_{-0.000017}$	$0.002352^{+0.000029}_{-0.000029}$
T_{mid} (BJD $-2,450,000$)	$7862.19152^{+0.00008}_{-0.00009}$	$8020.19899^{+0.00004}_{-0.00004}$	$8077.21035^{+0.00008}_{-0.00007}$	$8080.46887^{+0.00007}_{-0.00007}$	$8083.72719^{+0.00008}_{-0.00005}$
$\bar{\chi}$	1.18	1.16	1.17	1.20	1.17
$\bar{\sigma}$	1.43	1.03	1.50	2.42	1.45
AC	0.13	0.32	0.15	0.11	0.22

Table 4

This Table Reports for Every Spectral Bin the Averaged Transmission Spectra Measured with Combined the Spectral Light Curves Obtained with Iraclis, $(R_p/R_*)^2_\lambda$

λ [μm]	$(R_p/R_*)^2_\lambda$	Uncertainty	$\Delta\lambda$ [μm]
1.1263	0.002325	0.000034	0.0219
1.1478	0.002402	0.000033	0.0211
1.1686	0.002376	0.000035	0.0206
1.1888	0.002412	0.000030	0.0198
1.2084	0.002453	0.000031	0.0193
1.2275	0.002441	0.000031	0.0190
1.2465	0.002418	0.000030	0.0189
1.2655	0.002428	0.000031	0.0192
1.2848	0.002425	0.000028	0.0193
1.3038	0.002481	0.000028	0.0188
1.3226	0.002478	0.000028	0.0188
1.3415	0.002428	0.000030	0.0189
1.3605	0.002408	0.000028	0.0192
1.3801	0.002444	0.000029	0.0199
1.4000	0.002439	0.000030	0.0200
1.4202	0.002398	0.000031	0.0203
1.4406	0.002388	0.000029	0.0206
1.4615	0.002377	0.000028	0.0212
1.4831	0.002457	0.000029	0.0220
1.5053	0.002404	0.000029	0.0224
1.5280	0.002438	0.000029	0.0230
1.5516	0.002435	0.000030	0.0241
1.5763	0.002388	0.000027	0.0253
1.6021	0.002416	0.000027	0.0264
1.6295	0.002418	0.000028	0.0283

molecules was allowed to extend to 1 (i.e., 100%), the retrieval without N_2 is also capable of resulting in a high mean molecular weight atmosphere.

Additionally, we include in all our models Rayleigh scattering and collision-induced absorption of $\text{H}_2\text{-H}_2$ (Abel et al. 2011; Fletcher et al. 2018) and $\text{H}_2\text{-He}$ (Abel et al. 2012). Clouds are modeled assuming a gray opacity model, and cloud top pressure bounds are set between 10^{-2} and 10^6 Pa. We also set a large range of priors for the planetary radius, from $0.5 R_p$ to $1.4 R_p$, referring to the literature value reported in Table 1. The planetary radius is assumed to be equivalent at 10^6 Pa pressure.

To assign a significance to our detection, we use the Bayes factor between the nominal atmospheric model and a model that contains no active trace gases, Rayleigh scattering, or collision-induced absorption. We perform a retrieval where no molecular absorbers are active, which provides a flat-line model to test the significance of retrievals including molecular opacities.

3. Results

The final spectrum recovered is extremely flat, with few deviations from a flat line. Nevertheless, we conducted retrievals

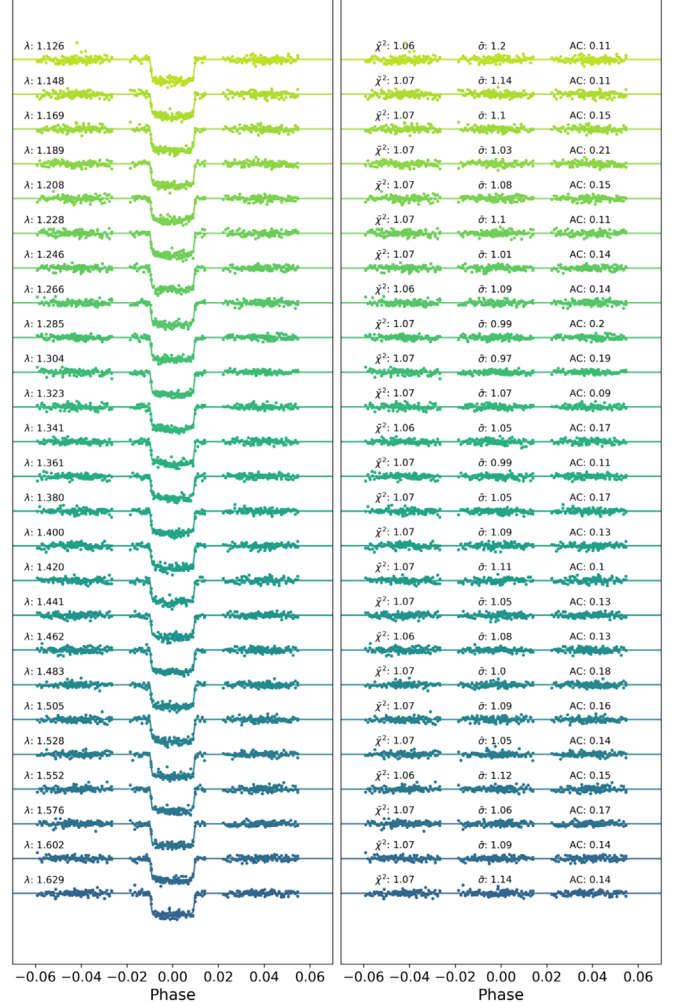


Figure 4. Spectral light curves fitted with Iraclis for the transmission spectra where, for clarity, an offset has been applied. Left: detrended spectral light curves with best-fit model plotted. Right: residuals from the fitting with mean values for the reduced chi-squared ($\bar{\chi}^2$), the standard deviation of the residuals with respect to the photon noise ($\bar{\sigma}$), and the autocorrelation (AC) across the five transits.

to explore the possibility that any of these minor features could be attributed to molecular species. While formation and evolution theories suggest that a hydrogen-dominated atmosphere is unlikely for this planet, we started by exploring this possibility. Our initial retrieval, conducted with a hydrogen-dominated atmosphere containing clouds and the molecules discussed in Section 2.2, found no evidence of features. The retrieval including N_2 came to similar results, with the spectrum essentially being fitted by a gray cloud deck alone in both cases. The Bayesian evidence for each retrieval, $\log(E) = 215.97$ and

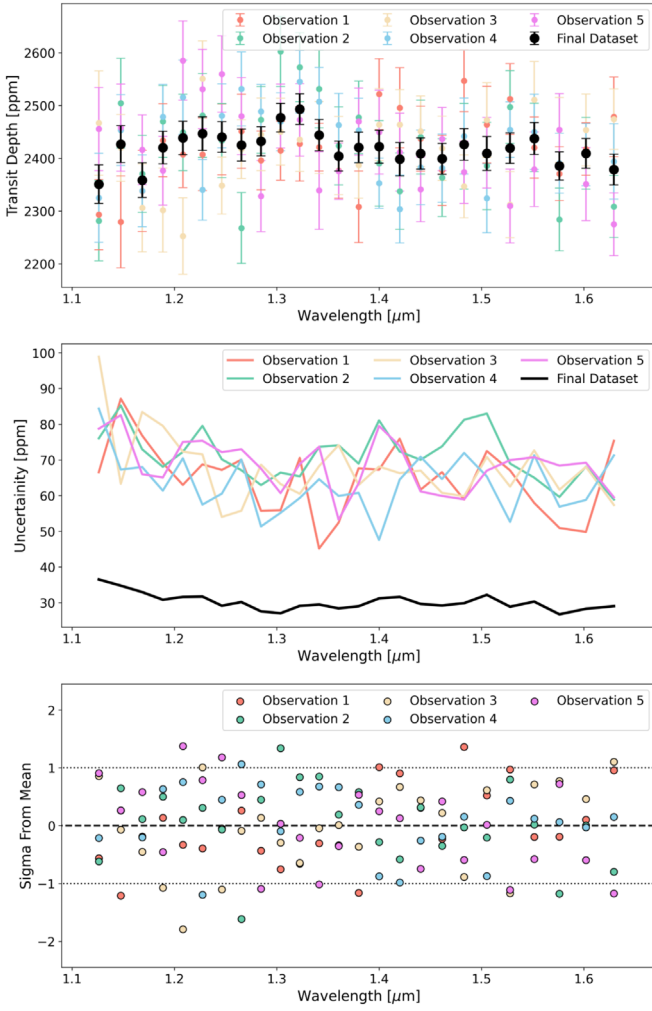


Figure 5. Top panel: transmission spectral data collected in each visit with their uncertainties (colored data points) and the average transmission spectrum (black) obtained from their combination. Middle panel: uncertainty of each data point. Bottom panel: divergence from the mean, in sigma, of each data point.

$\log(E) = 216.12$ for retrievals with and without N_2 , respectively, shows that the cloud-only model ($\log(E) = 218.52$) provides the best fit to the data.

To better show the noncompliance of our data with molecular features, we performed retrievals for clear hydrogen-dominated atmospheres with only one molecule that was forced to mixing ratios from 10^{-6} to 10^{-1} . The latter is set as a rough boundary between primary and secondary atmospheres (i.e., a mean molecular weight $\gg 2.3$). We use the Bayesian evidence from these retrievals, given in Figure 6, to rule them out to a given significance. We ran these for H_2O , NH_3 , CO , CO_2 , CH_4 , and HCN , and in every case the cloud-only model provided a better fit to the data to $>5\sigma$. Hence, our results suggest that we can rule out a clear, primary atmosphere with high confidence: if GJ 1132b hosts a primary atmosphere (i.e., one dominated by hydrogen and helium), according to our spectrum, the planet must be completely overcast.

We also attempted to fit several models with secondary atmospheric compositions. These were atmospheres composed entirely of H_2O and CO_2 (i.e., $\text{VMR}_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ and $\text{VMR}_{\text{CO}_2} = 1$), as well as an atmosphere similar to that of Venus (with volume mixing ratios of $\text{VMR}_{\text{CO}_2} = 0.965$, $\text{VMR}_{\text{H}_2\text{O}} = 2e-5$, $\text{VMR}_{\text{CO}} = 1.7e-5$, $\text{VMR}_{\text{SO}_2} = 1.5e-4$). For each of these, a cloud-free atmosphere

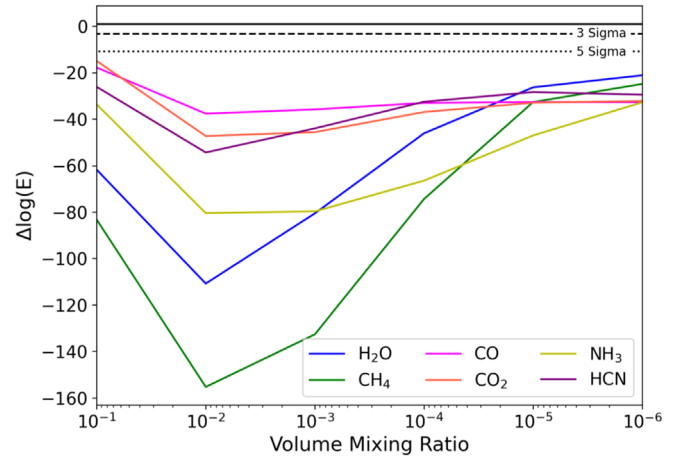


Figure 6. Comparison of the log evidence for a cloudy atmosphere to that of single molecule retrievals where the abundance of said molecule was fixed and no clouds were included. In each case, the cloudy model is preferred to $>5\sigma$.

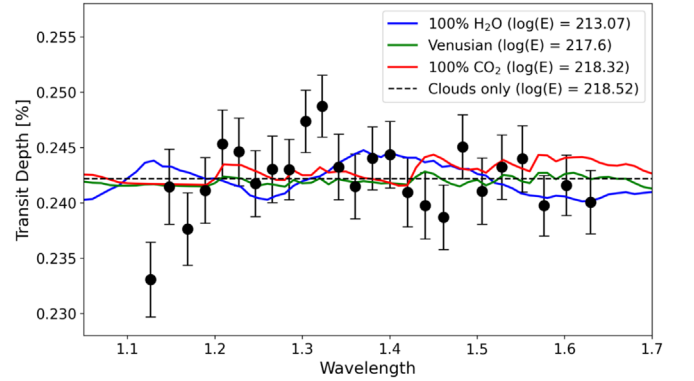


Figure 7. Best-fit spectra for the secondary atmosphere models. The cloud-only model (i.e., a flat line) still provides the best fit to the spectrum obtained.

was assumed and the molecular abundances were again fixed. Thus, the only free parameters were the planet radius and the temperature. The best-fit spectrum in each case is given in Figure 7, although with the Bayesian evidence for each setup. Again, the best-fitting model is that of a flat line, with a cloud-free, 100% H_2O atmosphere being ruled out to $>3\sigma$. However, while providing worse fits to the data than the cloud-only model, the clear, 100% CO_2 and Venusian atmosphere models cannot be definitively ruled out with the current data set.

Hence, no evidence for molecular features could be extracted from this data set. For completeness we include the posterior distribution for our baseline retrieval in Figure 8. Our results suggest that the atmosphere of GJ 1132b is likely to be cloudy but that certain enriched atmospheres, with small scale heights that led to only minor features over the HST WFC3 range, could also explain the data. A final possibility, which is compatible with our spectrum, is that the planet hosts an atmosphere too thin to be detected and that we are measuring the transit depth caused by the planet's solid surface.

4. Discussion

4.1. Statistical Goodness-of-fit Analysis

Due to the absence of molecular features in the measured spectrum, we statistically compare the data reported in Table 4

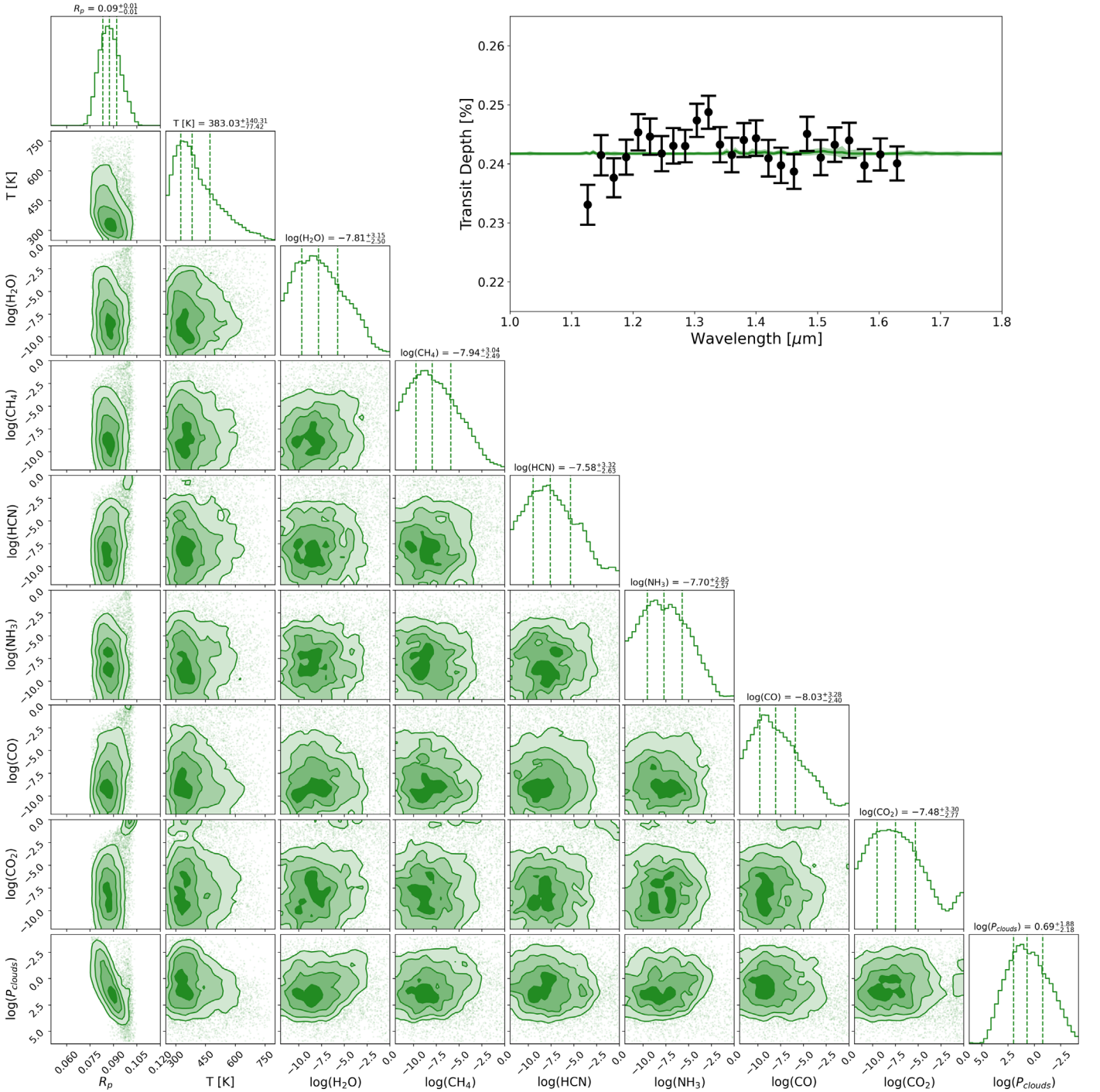


Figure 8. Inset top right: transmission spectra extracted with Iraclis software from the five HST visits of GJ 1132b. In black is reported the average transmission spectra, while the green line is the spectrum retrieved with TauREx, and the shaded region represents the 3σ confidence level. Left: retrieval posteriors for GJ 1132b, which show no evidence for molecular species.

with a constant value defined as the weighted average of the planetary-to-stellar radius ratios. By using chi-squared statistics, we obtain $\chi^2 = 26$ with $\nu = 25 - 1 = 24$ degrees of freedom. The obtained reduced chi-squared value is $\chi^2_\nu = 26/24 = 1.08$, with an uncertainty of $\sigma_{\chi^2_\nu} = 0.29$. Because $\chi^2_\nu \sim 1$, we cannot exclude the possibility that the measured data come from a constant distribution, as the flat line is a good model to describe the data. Therefore, the collected data do indeed show no detectable molecular features.

Because we compare different observations to obtain the spectrum in Table 4, we perform a jack-knife analysis (Quenouille 1949, 1956; Tukey 1958). This consists of taking the original data set, X , which is composed of n samples, and creating n new data sets, x_i . Each new data set is like the original except that it has $n - 1$ samples. The removed sample is different for each new data set so that no two are identical. In our case we have five observations, so $n = 5$. For each of these new samples we compute the average spectrum, as described in Section 2.1.5, and then we compare it with its weighted average

Table 5
Reduced Chi-squared (χ_ν^2) from Jackknife Analysis

Rem. Obs.	χ_ν^2
1	1.3
2	0.6
3	1.6
4	1.0
5	1.2

Note. The first column reports the observation that has been removed from the data set before computing the chi-squared. The second column reports the resulting reduced chi-squared of the comparison between the data set average spectrum and its weighted average value, for the data set without the removed observation.

value, \hat{x}_i . In the same manner as before, we make use of the reduced chi-squared value χ_ν^2 as a metric for the goodness of the fit. The results are reported in Table 5. All of our χ_ν^2 are ~ 1 , indicating a very good fit. This confirms our results and demonstrates that we are not biased in our analysis.

We also computed the jackknife bias as $bias = (n - 1)(\hat{X} - \hat{x}) = 3e - 7$, where \hat{X} is the average radii ratio computed from the X sample and \hat{x} is the average of the mean radii ratios \hat{x}_i . The measured bias is two orders of magnitude smaller than the uncertainties and can therefore be neglected.

4.2. The Physical Implications of Our Results

As explained previously, from mass and radius measurements it is not always possible to accurately determine the bulk composition of an exoplanet. However, there are a few clues that could help us evaluate whether GJ 1132 b could have a hydrogen atmosphere or not. Specifically, one could consider the effects of X-ray and ultraviolet (XUV) irradiation from the host star and its effects on a primordial atmosphere. Performing a backward reconstruction of the maximum amount of hydrogen that could be lost by XUV irradiation is beyond the scope of this study, but it is worth discussing.

Consider, for example, the super-Earth GJ 357 b. Having a mass, radius, and temperature of $\simeq 1.84 M_\oplus$, $\simeq 1.22 R_\oplus$, and $\simeq 500$ K (Luque et al. 2019), respectively, its properties are relatively similar to those of GJ 1132 b. However, what makes GJ 357 b unique is that it orbits a very low active M-type star (Modirrousta-Galian et al. 2020b). In spite of the abnormally low XUV levels, a careful backward evaporation reconstruction model shows that up to $\sim 38 M_\oplus$ of hydrogen could have been lost (Modirrousta-Galian et al. 2020b). Although GJ 357 b was probably born with a hydrogen envelope significantly smaller than this (perhaps $M_{\text{atm}} \lesssim 0.02 M_\oplus$; Ikoma & Hori 2012; Chachan & Stevenson 2018), this calculation shows that even stars with very low activity levels could completely strip off the primordial atmosphere of a planet. While the activity level of GJ 1132 is not known, statistically speaking it is most probably higher than that of GJ 357 b (e.g., Penz & Micela 2008; Sanz-Forcada et al. 2011), so by comparison one can infer that GJ 1132 b most probably lost its hydrogen envelope. Of course, other effects such as magnetism (e.g., Matsakos et al. 2015), magma-atmosphere exchanges (e.g., Chachan & Stevenson 2018), and migration (e.g., Nayakshin & Lodato 2012) may have lowered the evaporation rates, but large mass losses would be expected nonetheless. Therefore, based on the

Table 6
Collection of Transit Depths of GJ 1132b from Other Instruments

Instrument	λ (μm)	$(R_p/R_\star)^2$	Reference
Spitzer	4.50	0.00242 ± 0.00008	D17
MEarth	2.19	0.00207 ± 0.00005	D17
LDSS3C	0.71	0.00240 ± 0.00010	DL18
LDSS3C	0.73	0.00206 ± 0.00010	DL18
LDSS3C	0.75	0.00219 ± 0.00009	DL18
LDSS3C	0.77	0.00233 ± 0.00009	DL18
LDSS3C	0.79	0.00214 ± 0.00009	DL18
LDSS3C	0.81	0.00234 ± 0.00009	DL18
LDSS3C	0.83	0.00212 ± 0.00009	DL18
LDSS3C	0.85	0.00229 ± 0.00009	DL18
LDSS3C	0.87	0.00229 ± 0.00009	DL18
LDSS3C	0.89	0.00233 ± 0.00009	DL18
LDSS3C	0.91	0.00218 ± 0.00008	DL18
LDSS3C	0.93	0.00222 ± 0.00009	DL18
LDSS3C	0.95	0.00206 ± 0.00010	DL18
LDSS3C	0.97	0.00220 ± 0.00010	DL18
LDSS3C	0.99	0.00210 ± 0.00010	DL18
LDSS3C	1.01	0.00223 ± 0.00012	DL18
LDSS3C	1.03	0.00228 ± 0.00016	DL18
TESS	0.8	0.002312 ± 0.000093	This work

Note. D17: Dittmann et al. (2017); DL18: Diamond-Lowe et al. (2018). Data from Table 3 of Dittmann et al. (2017) and from Table 6 of Diamond-Lowe et al. (2018).

mass-radius relation of GJ 1132 b, our current understanding of XUV-induced evaporation, and our spectroscopic results, a strong argument can be made that GJ 1132 b is a telluric body lacking a primordial envelope that instead might host a secondary atmosphere. However, we do acknowledge that other setups are plausible. For instance, GJ 1132 b could be an airless rocky planet (e.g., Modirrousta-Galian et al. 2021) or a rocky planet without clouds but an atmosphere that is too thin to be detected in these data. Notwithstanding, these configurations may be less probable given that geological outgassing is expected to generate thick secondary atmospheres with clouds (Kite et al. 2009; Noack et al. 2017; Dorn et al. 2018).

4.3. Comparison with Previous Works

To compare our measurements with previous works, we adopt the radius ratios published in recent papers. We use the measurements from Table 3 of Dittmann et al. (2017) and Table 6 of Diamond-Lowe et al. (2018), and we compute the $(R_p/R_\star)^2$ from them, where needed. Additionally, GJ 1132b has also been studied by TESS, and we used the pipeline from Edwards et al. (2020b) to download, clean, and fit the 2-minute cadence Pre-search Data Conditioning (PDC) light curves (Smith et al. 2012; Stumpe et al. 2012, 2014). Then, we report all the data in Table 6 and in Figure 9.

While it has become common to combine data from different instruments, there may be an offset between the data sets. These offsets can occur owing to imperfect correction of instrument systematics, from the use of different orbital parameters or limb-darkening coefficients during the light-curve fitting, or from stellar variability or activity (e.g., Stevenson et al. 2014a, 2014b; Morello et al. 2017; Tsiaras et al. 2018; Bruno et al. 2020; Yip et al. 2020, 2021; Changeat et al. 2020; Murgas et al. 2020; Pluriel et al. 2020; Schlawin et al. 2021). As there is no wavelength overlap between our HST observations and the

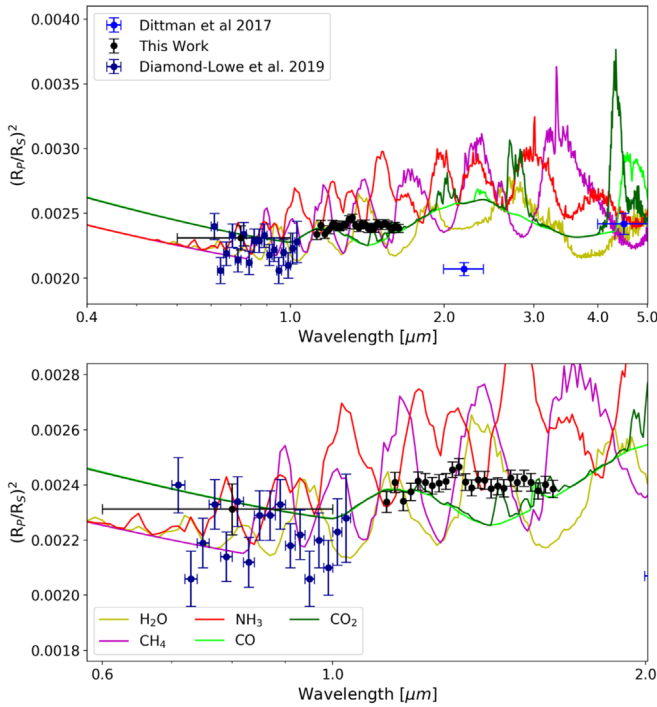


Figure 9. Transit depths from various studies on GJ 1132b, as listed in Table 6, and the spectrum recovered in this work. Also plotted are forward models that assume a clear H/He atmosphere with various molecules, each at an abundance of volume mixing ratios of 10^{-3} . We note that we do not directly compare the models to the combined data set owing to the possibility of incompatibilities between them.

ground-based data, we cannot be certain of the compatibility of the observations.

The transit depth from the TESS data agrees with the data from Diamond-Lowe et al. (2018) (see Figure 9). Nevertheless, while the data sets could potentially be compatible, we err on the side of caution and do not perform a joint fit. We note that the study by Diamond-Lowe et al. (2018) also concluded that GJ 1132b could not have a clear, primordial envelope, and thus the studies are in agreement on this conclusion. Additionally, the Spitzer transit from Dittmann et al. (2017) exhibits a similar transit depth to ours, but again we do not include it in a joint fit. Finally, we note that Southworth et al. (2017) claimed the detection of an atmosphere due to the modulation of several ground-based photometric measurements, but given that the precision obtained in Diamond-Lowe et al. (2018) was higher than in said study, we do not include it in our plots.

During the review process of this paper, an independent study also analyzed the same HST WFC3 data of GJ 1132b. Swain et al. (2021) found evidence for a slope over this wavelength region, attributed to an H_2 -dominated atmosphere with hazes, as well as spectral features that were proposed to be due to absorption by CH_4 and HCN. Their work suggested that GJ 1132b had lost its primordial envelope and gained a second atmosphere through volcanic processes that released H_2 captured in an early age.

As our extracted spectrum differs greatly from that of Swain et al. (2021), we conducted an independent analysis of the data sets with an additional open-source pipeline: the Calibration of trAnsit Spectroscopy using CAusal Data (CASCADe²³). While Iraclis has been developed specifically for analyzing HST

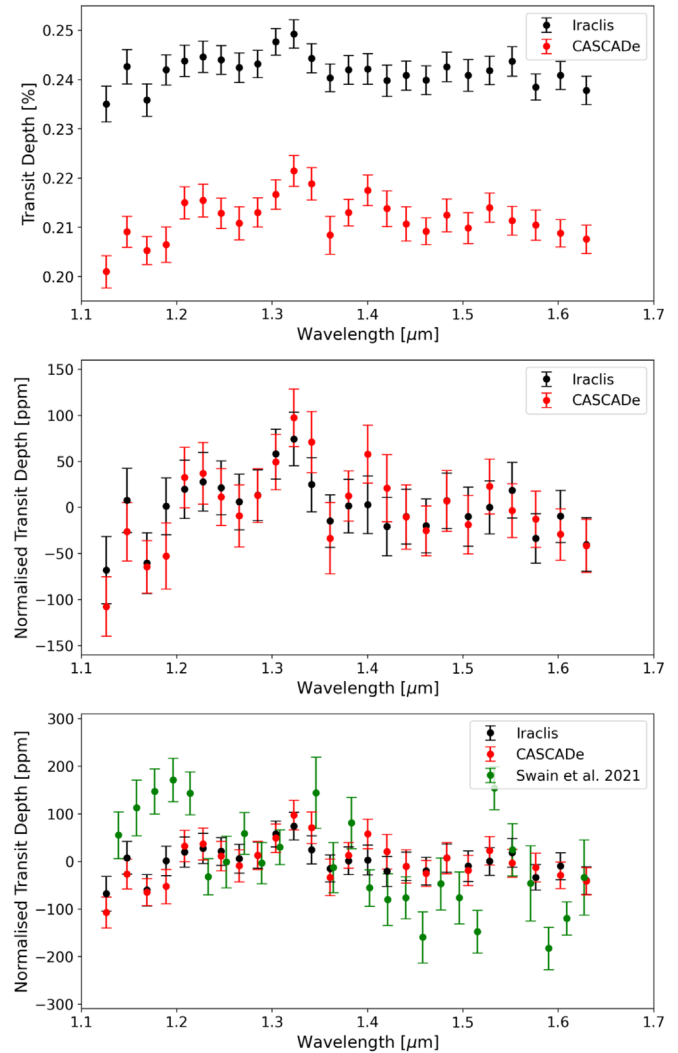


Figure 10. Comparison of the results from the data reduction and spectrum extraction undertaken here using Iraclis and CASCADe. While there is an offset between the spectra, normalizing them by their mean transit depth shows that they are consistent to within 1σ . However, the spectra recovered with both pipelines here differ significantly from those from Swain et al. (2021).

WFC3, CASCADe is an instrument-independent reduction pipeline and has been applied to both HST and Spitzer data sets. The CASCADe pipeline starts the data reduction with the ima intermediate data product, which was produced by the CALWFC3 data reduction pipeline (note that Iraclis takes the raw data and applies calibration steps itself). CASCADe implements a novel data-driven method, pioneered by Schölkopf et al. (2016), utilizing the causal connections within a data set to calibrate the spectral time-series data. For a full description of the pipeline steps, we refer the reader to Carone et al. (2021).

We ran CASCADe using the same planet parameters and limb-darkening coefficients as discussed in Section 2.1. A comparison between these spectra, and to those obtained by Swain et al. (2021), is given in Figure 10. We immediately notice a vertical offset in the spectra obtained by Iraclis and CASCADe. The offset is likely to be caused by differences in the correction of the systematics, and such offsets between different pipelines have been seen before, for example, for WASP-117 b (Anisman et al. 2020; Carone et al. 2021) and KELT-11 b (Changeat et al. 2020; Colón et al. 2020). The

²³ <https://jbouwman.gitlab.io/CASCADe/>

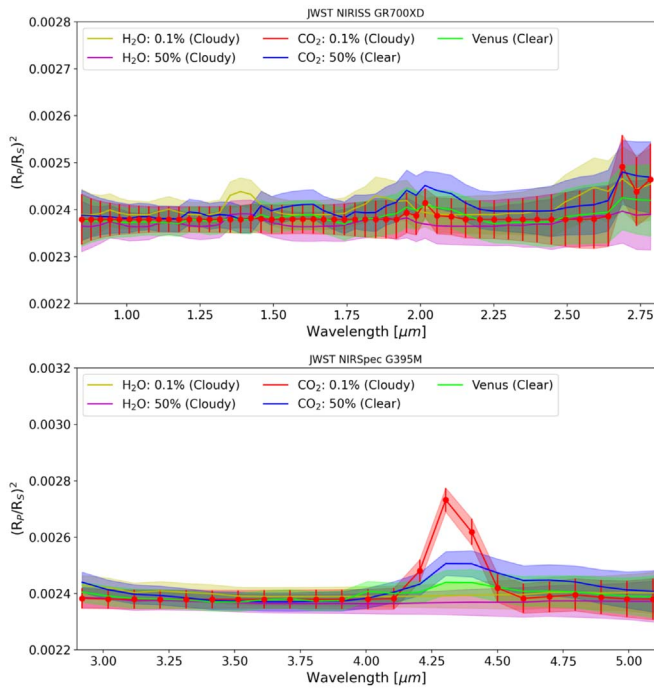


Figure 11. Simulated JWST observations for various atmospheric types that are consistent with current data. The colored regions show the 1σ errors on the observation that has been binned to $R \sim 50$.

finding of this offset provides further evidence that combining instruments without wavelength overlap is dangerous (Yip et al. 2020, 2021).

Despite this offset, we note that the spectral features in the CASCADE spectrum, or lack thereof, are highly similar to those obtained with Iraclis. By subtracting the mean from each spectrum, we show that the recovered data points are all within 1σ . Comparing these to Swain et al. (2021), we clearly highlight the disparity between our study and theirs: whereas they uncover spectral variations of ± 200 ppm from the mean transit depth, both our pipelines yield spectra where 21 of the 25 data points (84%) lie within ± 50 ppm of the mean transit depth, with no data points being more than 75 ppm from the mean.

The exact cause of the difference in the recovered transmission spectra between this study and that of Swain et al. (2021) is hard to discern without detailed one to one comparisons of the pipelines utilized. Iraclis and CASCADE are both open source, are well used, and have been validated against other results within the literature. Additionally, their approach to the data calibration and reduction, especially in the fitting of the systematic trends that are encountered within HST WFC3 data, is utterly different, and so achieving almost identical spectra with these pipelines leads us to have confidence in our results. Our team is working closely with those from Swain et al. (2021) to resolve the discrepancy between our work and theirs.

4.4. Future Missions

Future missions will offer increased sensitivity and wider spectral coverage. This will be key in the hunt for atmospheric features on smaller planets. While Ariel will be able to characterize H/He-dominated atmospheres (Edwards et al. 2019), or rule out their presence on small worlds, it may struggle to provide additional constraints on GJ 1132b given its

lack of a clear H/He atmosphere and spectral features. Hence, we focus on JWST and show in Figure 11 the data that could be obtained from one single transit with either NIRISS GR700XD or NIRSpec G395M, modeled using ExoWebb, an adapted version of the Terminus tool described in Edwards & Stotesbury (2021) that uses the Pandemia engine (Pontoppidan et al. 2016). The colored regions show the 1σ errors on the observation that has been binned to $R \sim 50$, and as they can rarely be distinguished, this suggests that even JWST may struggle to disentangle different atmospheric types or provide significant evidence for molecular features. With the exception of the Venus-like case, the forward models assume an H/He envelope with the addition of the stated molecule. The cloud deck for the 0.1% H_2O and CO_2 atmospheres was set to 100 Pa (0.001 bar), while 10 Pa (0.0001 bar) was included for the 50% H_2O case.

5. Conclusion

We present the data analysis of five spectroscopic observations of GJ 1132b obtained with the G141 grism of the WFC3 on board HST. We extracted the planetary transmission spectra with Iraclis pipeline and attempted to retrieve the atmospheric composition using TauREx3. Our findings agree with those of Diamond-Lowe et al. (2018), and the transmission spectrum we obtain from our data shows no molecular features in the investigated wavelength range. We compared the spectrum with different atmospheric types to verify the noncompliance with any molecular content at the data precision, and we concluded that it is compatible with a flat transmission spectrum only. Future astronomical missions, such as JWST, will help further constrain the atmospheric properties of GJ 1132b, although multiple observations may be required for spectral features to be discerned. While it may be difficult to understand its true nature, GJ 1132b remains an interesting candidate for future atmospheric studies.

We thank our anonymous referee for the insightful comments which have improved the quality of our work. Additionally, we thank Mark Swain and his team for open and constructive talks surrounding the analysis of these data sets. This work was realized as part of “ARES Ariel School” in Biarritz in 2019. The school was organized by J.P.-B., A.T., and I.W. with the financial support of CNES. J.P.-B. acknowledges the support of the University of Tasmania through the UTAS Foundation and the endowed Warren Chair in Astronomy, Rodolphe Cledassou, Pascale Danto, and Michel Viso (CNES). W.P., T.Z., and A.Y.J. have received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union’s Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement No. 679030/WHIPLASH and No. 758892/ExoAI). S.W. was supported through the STFC UCL CDT in Data Intensive Science (grant No. ST/P006736/1). L. V.M. and D.M.-G. acknowledge the financial support of the ARIEL ASI grant No. 2018-22-HH.0. B.E., Q.C., M.M., A.T., and I.W. acknowledge funding from the European Research Council (ERC) under the European Union’s Horizon 2020 research and innovation program grant ExoAI (GA No. 758892) and the STFC grants ST/P000282/1, ST/P002153/1, ST/S002634/1, and ST/T001836/1. G.G. acknowledges the financial support of the 2017 PhD fellowship program of INAF. R.B. is a PhD fellow of the Research Foundation—Flanders (FWO). D.B. acknowledges financial support from the ANR project “e-PYTHEAS” (ANR-16-CE31-0005-01). N.S.

acknowledges the support of the IRIS-OCAV, PSL. M.P. acknowledges support by the European Research Council under Grant Agreement ATMO 757858 and by the CNES. O.V. thanks the CNRS/INSU Programme National de Planétologie (PNP) and CNES for funding support. J.B. acknowledges support from the European Research Council under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program ExoPLANETS-A (GA No. 776403). G.M. has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 895525.

Data: This work is based on observations with the NASA/ESA Hubble Space Telescope, obtained at the Space Telescope Science Institute (STScI) operated by AURA, Inc. The publicly available HST observations presented here were taken for proposal 14758, led by Zach Berta-Thompson (Berta-Thompson et al. 2016). These were obtained from the Hubble Archive, which is part of the Mikulski Archive for Space Telescopes. This paper also includes data collected by the TESS mission, which is funded by the NASA Explorer Program. TESS data are also publicly available via the Mikulski Archive for Space Telescopes (MAST).

Software: Iraclis (Tsiaras et al. 2016c), TauREX3 (Al-Refaie et al. 2019), pylightcurve (Tsiaras et al. 2016b), ExoTETHyS (Morello et al. 2020), Astropy (Astropy Collaboration et al. 2018), h5py (Collette 2013), emcee (Foreman-Mackey et al. 2013), Matplotlib (Hunter 2007), Multinest (Feroz et al. 2009; Buchner et al. 2014), Pandas (Reback et al. 2020), Numpy (Oliphant 2006), SciPy (Virtanen et al. 2020).

ORCID iDs

Lorenzo V. Mugnai  <https://orcid.org/0000-0002-9007-9802>
 Darius Modirrousta-Galian  <https://orcid.org/0000-0001-6425-9415>
 Billy Edwards  <https://orcid.org/0000-0002-5494-3237>
 Quentin Changeat  <https://orcid.org/0000-0001-6516-4493>
 Giuseppe Morello  <https://orcid.org/0000-0002-4262-5661>
 Ahmed Al-Refaie  <https://orcid.org/0000-0003-2241-5330>
 Michelle Fabienne Bieger  <https://orcid.org/0000-0001-9166-3042>
 Amélie Gressier  <https://orcid.org/0000-0003-0854-3002>
 Gloria Guilluy  <https://orcid.org/0000-0002-1259-2678>
 Mario Morvan  <https://orcid.org/0000-0001-8587-2112>
 William Pluriel  <https://orcid.org/0000-0001-7272-0363>
 Nour Skaf  <https://orcid.org/0000-0002-9372-5056>
 Kai Hou Yip  <https://orcid.org/0000-0002-9616-1524>
 Tiziano Zingales  <https://orcid.org/0000-0001-6880-5356>
 Benjamin Charnay  <https://orcid.org/0000-0003-0977-6545>
 Pierre Drossart  <https://orcid.org/0000-0001-7261-0228>
 Jérémy Leconte  <https://orcid.org/0000-0002-3555-480X>
 Olivia Venot  <https://orcid.org/0000-0003-2854-765X>
 Ingo Waldmann  <https://orcid.org/0000-0002-4205-5267>
 Jean-Philippe Beaulieu  <https://orcid.org/0000-0003-0014-3354>

References

Abel, M., Frommhold, L., Li, X., & Hunt, K. L. C. 2011, *JPCA*, 115, 6805
 Abel, M., Frommhold, L., Li, X., & Hunt, K. L. C. 2012, *JChPh*, 136, 044319
 Adams, E. R., Seager, S., & Elkins-Tanton, L. 2008, *ApJ*, 673, 1160
 Al-Refaie, A. F., Changeat, Q., Waldmann, I. P., & Tinetti, G. 2019, arXiv:1912.07759
 Anisman, L. O., Edwards, B., Changeat, Q., et al. 2020, *AJ*, 160, 233

Astropy Collaboration, Price-Whelan, A. M., Sipőcz, B. M., et al. 2018, *AJ*, 156, 123
 Barber, R. J., Strange, J. K., Hill, C., et al. 2014, *MNRAS*, 437, 1828
 Barton, E. J., Hill, C., Yurchenko, S. N., et al. 2017, *JQSR*, 187, 453
 Benneke, B., Wong, I., Piaulet, C., et al. 2019, *ApJL*, 887, L14
 Berta-Thompson, Z. K., Charbonneau, D., Diamond-Lowe, H., et al. 2016, The Hydrogen Content of a Rocky Earth-Size Exoplanet, HST Proposal 14758
 Berta-Thompson, Z. K., Irwin, J., Charbonneau, D., et al. 2015, *Natur*, 527, 204
 Bézard, B., Charnay, B., & Blain, D. 2020, arXiv:2011.10424
 Blain, D., Charnay, B., & Bézard, B. 2021, *A&A*, 646, A15
 Bonfils, X., Almenara, J. M., Cloutier, R., et al. 2018, *A&A*, 618, A142
 Bruno, G., Lewis, N. K., Alam, M. K., et al. 2020, *MNRAS*, 491, 5361
 Buchner, J., Georgakakis, A., Nandra, K., et al. 2014, *A&A*, 564, A125
 Carone, L., Mollière, P., Zhou, Y., et al. 2021, *A&A*, 646, A168
 Chachan, Y., & Stevenson, D. J. 2018, *ApJ*, 854, 21
 Changeat, Q., & Edwards, B. 2021, *ApJL*, 907, L22
 Changeat, Q., Edwards, B., Al-Refaie, A. F., et al. 2020, *AJ*, 160, 260
 Christiansen, J. L., Vanderburg, A., Burt, J., et al. 2017, *AJ*, 154, 122
 Claret, A. 2000, *A&A*, 363, 1081
 Claret, A. 2018, *A&A*, 618, A20
 Collette, A. 2013, Python and HDF5 (Sebastopol, CA: O'Reilly)
 Colón, K. D., Kreidberg, L., Welbanks, L., et al. 2020, *AJ*, 160, 280
 Dai, F., Masuda, K., Winn, J. N., & Zeng, L. 2019, *ApJ*, 883, 79
 de Wit, J., Wakeford, H. R., Gillon, M., et al. 2016, *Natur*, 537, 69
 Diamond-Lowe, H., Berta-Thompson, Z., Charbonneau, D., & Kempton, E. M. R. 2018, *AJ*, 156, 42
 Dittmann, J. A., Irwin, J. M., Charbonneau, D., Berta-Thompson, Z. K., & Newton, E. R. 2017, *AJ*, 154, 142
 Dorn, C., Harrison, J. H. D., Bonsor, A., & Hands, T. O. 2019, *MNRAS*, 484, 712
 Dorn, C., Noack, L., & Rozel, A. B. 2018, *A&A*, 614, A18
 Dorn, C., Venturini, J., Khan, A., et al. 2017, *A&A*, 597, A37
 Edwards, B., Changeat, Q., Baeyens, R., et al. 2020a, *AJ*, 160, 8
 Edwards, B., Changeat, Q., Mori, M., et al. 2021, *AJ*, 161, 44
 Edwards, B., Changeat, Q., Yip, K. H., et al. 2020b, *MNRAS*, in press, (doi:10.1093/mnras/staa1245)
 Edwards, B., Mugnai, L., Tinetti, G., Pascale, E., & Sarkar, S. 2019, *AJ*, 157, 242
 Edwards, B., & Stotesbury, I. 2021, arXiv:2101.10317
 Feroz, F., Hobson, M. P., & Bridges, M. 2009, *MNRAS*, 398, 1601
 Feroz, F., Hobson, M. P., & Bridges, M. 2011, MultiNest: Efficient and Robust Bayesian Inference, Astrophysics Source Code Library, ascl:1109.006
 Fletcher, L. N., Gustafsson, M., & Orton, G. S. 2018, *ApJS*, 235, 24
 Foreman-Mackey, D., Hogg, D. W., Lang, D., & Goodman, J. 2013, *PASP*, 125, 306
 Grimm, S. L., Demory, B.-O., Gillon, M., et al. 2018, *A&A*, 613, A68
 Guilluy, G., Gressier, A., Wright, S., et al. 2021, *AJ*, 161, 19
 Guo, X., Crossfield, I. J. M., Dragomir, D., et al. 2020, *AJ*, 159, 239
 Hadden, S., & Lithwick, Y. 2014, *ApJ*, 787, 80
 Harpsøe, K. B. W., Hardis, S., Hinse, T. C., et al. 2013, *A&A*, 549, A10
 Hill, C., Yurchenko, S. N., & Tennyson, J. 2013, *Icar*, 226, 1673
 Hunter, J. D. 2007, *CSE*, 9, 90
 Ikoma, M., & Hori, Y. 2012, *ApJ*, 753, 66
 Jespersen, C. K., & Stevenson, D. J. 2020, AAS Meeting Abstracts, 235, 174.07
 Jindal, A., de Mooij, E. J. W., Jayawardhana, R., et al. 2020, *AJ*, 160, 101
 Kite, E. S., Manga, M., & Gaidos, E. 2009, *ApJ*, 700, 1732
 Kreidberg, L., Bean, J. L., Désert, J.-M., et al. 2014, *Natur*, 505, 69
 Kreidberg, L., Koll, D. D. B., Morley, C., et al. 2019, *Natur*, 573, 87
 Li, G., Gordon, I. E., Rothman, L. S., et al. 2015, *ApJS*, 216, 15
 Luque, R., Pallé, E., Kossakowski, D., et al. 2019, *A&A*, 628, A39
 Madhusudhan, N., Lee, K. K. M., & Mousis, O. 2012, *ApJL*, 759, L40
 Marcy, G. W., Isaacson, H., Howard, A. W., et al. 2014, *ApJS*, 210, 20
 Marley, M. S., Gelino, C., Stephens, D., Lunine, J. I., & Freedman, R. 1999, *ApJ*, 513, 879
 Matsakos, T., Uribe, A., & Königl, A. 2015, *A&A*, 578, A6
 Ment, K., Dittmann, J. A., Astudillo-Defru, N., et al. 2019, *AJ*, 157, 32
 Mikal-Evans, T., Crossfield, I. J. M., Benneke, B., et al. 2021, *AJ*, 161, 18
 Mocquet, A., Grasset, O., & Sotin, C. 2014, *RSPTA*, 372, 20130164
 Modirrousta-Galian, D., Ito, Y., & Micela, G. 2021, *Icar*, 358, 114175
 Modirrousta-Galian, D., Locci, D., Tinetti, G., & Micela, G. 2020a, *ApJ*, 888, 87
 Modirrousta-Galian, D., Stelzer, B., Magaúda, E., et al. 2020b, *A&A*, 641, A113
 Morello, G., Claret, A., Martin-Lagarde, M., et al. 2020, *AJ*, 159, 75

- Morello, G., Tsiaras, A., Howarth, I. D., & Homeier, D. 2017, *AJ*, **154**, 111
- Mousis, O., Deleuil, M., Aguichine, A., et al. 2020, *ApJL*, **896**, L22
- Murgas, F., Chen, G., Nortmann, L., Pallé, E., & Nowak, G. 2020, *A&A*, **641**, A158
- Nayakshin, S., & Lodato, G. 2012, *MNRAS*, **426**, 70
- Noack, L., Rivoldini, A., & Van Hoolst, T. 2017, *PEPI*, **269**, 40
- Oliphant, T. E. 2006, *A Guide to NumPy*, Vol. 1 (Spanish Fork, UT: Trelgol Publishing)
- Penz, T., & Micela, G. 2008, *A&A*, **479**, 579
- Pluriel, W., Whiteford, N., Edwards, B., et al. 2020, *AJ*, **160**, 112
- Polyansky, O. L., Kyuberis, A. A., Zobov, N. F., et al. 2018, *MNRAS*, **480**, 2597
- Pontoppidan, K. M., Pickering, T. E., Laidler, V. G., et al. 2016, *Proc. SPIE*, **9910**, 991016
- Quenouille, M. H. 1949, *Ann. Math. Statist.*, **20**, 355
- Quenouille, M. H. 1956, *Biometrika*, **43**, 353
- Reback, J., McKinney, W., Mendel, B., et al. 2020, pandas-dev/pandas: Pandas 1.0.3, Zenodo, doi:10.5281/zenodo.3509134
- Rice, K., Malavolta, L., Mayo, A., et al. 2019, *MNRAS*, **484**, 3731
- Rocchetto, M., Waldmann, I. P., Venot, O., Lagage, P.-O., & Tinetti, G. 2016, *ApJ*, **833**, 120
- Rothman, L. S., Gamache, R. R., Goldman, A., et al. 1987, *ApOpt*, **26**, 4058
- Rothman, L. S., Gordon, I. E., Barber, R. J., et al. 2010, *JQSRT*, **111**, 2139
- Sanz-Forcada, J., Micela, G., Ribas, I., et al. 2011, *A&A*, **532**, A6
- Schlawin, E., Leisenring, J., McElwain, M. W., et al. 2021, *AJ*, **161**, 115
- Schölkopf, B., Hogg, D. W., Wang, D., et al. 2016, *PNAS*, **113**, 7391
- Skaf, N., Bieger, M. F., Edwards, B., et al. 2020, *AJ*, **160**, 109
- Smith, J. C., Stumpe, M. C., Van Cleve, J. E., et al. 2012, *PASP*, **124**, 1000
- Southworth, J., Mancini, L., Madhusudhan, N., et al. 2017, *AJ*, **153**, 191
- Stevenson, K. B., Bean, J. L., Fabrycky, D., & Kreidberg, L. 2014a, *ApJ*, **796**, 32
- Stevenson, K. B., Bean, J. L., Seifahrt, A., et al. 2014b, *AJ*, **147**, 161
- Stumpe, M. C., Smith, J. C., Catanzarite, J. H., et al. 2014, *PASP*, **126**, 100
- Stumpe, M. C., Smith, J. C., Van Cleve, J. E., et al. 2012, *PASP*, **124**, 985
- Swain, M. R., Estrela, R., Roudier, G. M., et al. 2021, *AJ*, **161**, 213
- Tennyson, J., Yurchenko, S. N., Al-Refaie, A. F., et al. 2016, *JMoSp*, **327**, 73
- Tsiaras, A., Rocchetto, M., Waldmann, I. P., et al. 2016a, *ApJ*, **820**, 99
- Tsiaras, A., Waldmann, I., Rocchetto, M., et al. 2016b, pylightcurve: Exoplanet lightcurve model, Astrophysics Source Code Library, ascl:1612.018
- Tsiaras, A., Waldmann, I. P., Rocchetto, M., et al. 2016c, *ApJ*, **832**, 202
- Tsiaras, A., Waldmann, I. P., Tinetti, G., Tennyson, J., & Yurchenko, S. N. 2019, *NatAs*, **3**, 1086
- Tsiaras, A., Waldmann, I. P., Zingales, T., et al. 2018, *AJ*, **155**, 156
- Tukey, J. W. 1958, *Ann. Math. Statist.*, **29**, 614
- Valencia, D., Guillot, T., Parmentier, V., & Freedman, R. S. 2013, *ApJ*, **775**, 10
- Van Grootel, V., Gillon, M., Valencia, D., et al. 2014, *ApJ*, **786**, 2
- Virtanen, P., Gommers, R., Oliphant, T. E., et al. 2020, *NatMe*, **17**, 261
- Waldmann, I. P., Rocchetto, M., Tinetti, G., et al. 2015a, *ApJ*, **813**, 13
- Waldmann, I. P., Tinetti, G., Rocchetto, M., et al. 2015b, *ApJ*, **802**, 107
- Western, C. M., Carter-Blatchford, L., Crozet, P., et al. 2018, *JQSRT*, **219**, 127
- Yip, K. H., Changeat, Q., Edwards, B., et al. 2021, *AJ*, **161**, 4
- Yip, K. H., Tsiaras, A., Waldmann, I. P., & Tinetti, G. 2020, *AJ*, **160**, 171
- Yurchenko, S. N., Barber, R. J., & Tennyson, J. 2011, *MNRAS*, **413**, 1828
- Yurchenko, S. N., & Tennyson, J. 2014, *MNRAS*, **440**, 1649
- Zeng, L., & Sasselov, D. 2013, *PASP*, **125**, 227
- Zeng, L., Sasselov, D. D., & Jacobsen, S. B. 2016, *ApJ*, **819**, 127
- Zhang, M., Knutson, H. A., Wang, L., et al. 2021, *AJ*, **161**, 181
- Zilinskas, M., Miguel, Y., Lyu, Y., & Bax, M. 2021, *MNRAS*, **500**, 2197

Annexes B

Publication de la détection de Kepler-16b par la méthode des vitesses radiales à l'aide du spectrographe SOPHIE à l'OHP

- BEBOP III. Observations and an independent mass measurement of Kepler-16 (AB) b – the first circumbinary planet detected with radial velocities, Triaud et al. 202

Au cours de ma thèse, j'ai eu l'occasion de passer une semaine à l'OHP (Observatoire de Haute-Provence) pour réaliser des observations en vitesses radiales à l'aide du spectrographe SOPHIE (Perruchot et al. 2008). Parmi les différents programmes pour lesquels j'ai réalisé des observations, le programme BEBOP (Binaries Escorted By Orbiting Planets) a permis la détection de Kepler-16b, une exoplanète orbitant autour d'une étoile binaire. Je n'ai malheureusement pas réalisé moi-même d'observation sur cette exoplanète, et je n'ai pas non plus participé à l'analyse de ces données. Je fais cependant partie du panel d'observateurs ayant contribué aux observations de ce programme dans sa globalité.

BEBOP III. Observations and an independent mass measurement of Kepler-16 (AB) b – the first circumbinary planet detected with radial velocities

Amaury H.M.J. Triaud ¹, ¹★† Matthew R. Standing, ¹ Neda Heidari, ^{2,3,4} David V. Martin ¹, ⁵‡
 Isabelle Boisse, ² Alexandre Santerne ¹, ² Alexandre C. M. Correia ¹, ^{6,7} Lorena Acuña, ²
 Matthew Battley ¹, ^{8,9} Xavier Bonfils, ¹⁰ Andrés Carmona, ¹⁰ Andrew Collier Cameron ¹, ¹¹
 Pía Cortés-Zuleta, ² Georgina Dransfield ¹, ¹ Shweta Dalal, ¹² Magali Deleuil, ² Xavier Delfosse, ¹⁰
 João Faria, ^{13,14} Thierry Forveille, ¹⁰ Nathan C. Hara, ¹⁵ Guillaume Hébrard, ¹² Sergio Hoyer ¹, ²
 Flavien Kiefer, ¹² Vedad Kunovac ¹, ¹ Pierre F. L. Maxted ¹, ¹⁶ Eder Martioli ¹, ^{12,17} Nicola J. Miller ¹, ¹⁶
 Richard P. Nelson, ¹⁸ Mathilde Poveda, ^{19,20} Hanno Rein ¹, ²¹ Lalitha Sairam ¹, ¹ Stéphane Udry ¹⁵
 and Emma Willett ¹

Affiliations are listed at the end of the paper

Accepted 2021 December 14. Received 2021 December 13; in original form 2021 November 8

ABSTRACT

The radial velocity method is amongst the most robust and most established means of detecting exoplanets. Yet, it has so far failed to detect circumbinary planets despite their relatively high occurrence rates. Here, we report velocimetric measurements of Kepler-16A, obtained with the SOPHIE spectrograph, at the Observatoire de Haute-Provence’s 193cm telescope, collected during the BEBOP survey for circumbinary planets. Our measurements mark the first radial velocity detection of a circumbinary planet, independently determining the mass of Kepler-16 (AB) b to be $0.313 \pm 0.039 M_{\text{Jup}}$, a value in agreement with eclipse timing variations. Our observations demonstrate the capability to achieve photon-noise precision and accuracy on single-lined binaries, with our final precision reaching 1.5 m s^{-1} on the binary and planetary signals. Our analysis paves the way for more circumbinary planet detections using radial velocities which will increase the relatively small sample of currently known systems to statistically relevant numbers, using a method that also provides weaker detection biases. Our data also contain a long-term radial velocity signal, which we associate with the magnetic cycle of the primary star.

Key words: techniques: radial velocities – planets and satellites: detection – planets and satellites: individual: Kepler-16 – binaries: eclipsing – binaries: spectroscopic.

1 INTRODUCTION

Circumbinary planets are planets that orbit around both stars of a binary star system. Long postulated (Borucki & Summers 1984; Schneider 1994), the first unambiguous discovery of a circumbinary planet came with Kepler-16 (Doyle et al. 2011), detected by identifying three transits within the light curve of an eclipsing binary system monitored by NASA’s *Kepler* mission (Borucki et al. 2011). *Kepler* went on to detect another 13 transiting circumbinary planets in 11 systems (Martin 2018; Socia et al. 2020), with another two systems found using *TESS* (Kostov et al. 2020, 2021). A number of circumbinary planets systems are suspected from eclipse timing variations of binaries on the main sequence (e.g. Borkovits et al. 2016; Getley et al. 2017), and stellar remnants (e.g. Marsh et al.

2013; Han et al. 2017) but most are disputed (e.g. Mustill et al. 2013), and some disproven (e.g. Hardy et al. 2015). Other detections include HD 106906 b, in direct imaging (Bailey et al. 2014) and OGLE-2007-BLG-349L(AB)c with the microlensing method (Bennett et al. 2016).

Despite successes with almost every observational methods, no circumbinary planet signal has been detected using radial velocities yet. In addition, radial velocities have detected many planets with masses compatible with currently known circumbinary planets. This is remarkable since radial velocities are one of the earliest, most established and efficient method of exoplanet detection. The system closest to a circumbinary configuration identified thus far is HD 202206 (Correia et al. 2005; see Section 4).

The radial velocity method has a number of advantages over the transit method. First, it is less restrictive in term of the planet’s orbital inclination thus providing a weaker bias towards short orbital periods. Furthermore, the signal can be obtained at every orbital phase, and the method is more cost-effective and easier to use over a longer term thanks to using ground-based telescopes (Martin et al. 2019). Additionally, radial velocities provide the planet’s mass, its most fundamental parameter. While the transit method can provide a

* E-mail: a.triaud@bham.ac.uk

† Based on observations collected at the Observatoire de Haute-Provence (CNRS, France).

‡ NASA Sagan Fellow.

mass when eclipse timing variations are detected, most circumbinary exoplanets unfortunately remain without a robust mass determination with eclipse timing variations mostly providing upper limits (e.g. Orosz et al. 2012; Schwamb et al. 2013; Kostov et al. 2020). Only four of the known circumbinary planets have eclipse-timing mass estimates inconsistent with 0 at $>3\sigma$. The present and future *TESS* and *PLATO* missions (Rauer et al. 2014; Ricker et al. 2014) are set to identify several more transiting circumbinary planet candidates (e.g. Kostov et al. 2020, 2021). However, these are unlikely to produce many reliable mass measurements, in good part due to rather short observational time-spans compared to *Kepler*'s.

Overall, radial velocities are essential to create a sample of circumbinary planets that is both greater in number and less biased than the transit sample. This will allow a deeper understanding of circumbinary planets: their occurrence rate (Martin & Triaud 2014), multiplicity (Orosz et al. 2019; Sutherland & Kratter 2019), formation and evolution (e.g. Armstrong et al. 2014; Chachan et al. 2019; Pierens, McNally & Nelson 2020; Penzlin, Kley & Nelson 2021), and dependence on binary properties (Martin, Mazeh & Fabrycky 2015; Muñoz & Lai 2015; Li, Holman & Tao 2016; Martin 2019).

In 2017 we created the BEBOP survey (Binaries Escorted By Orbiting Planets; Martin et al. 2019), as a blind radial velocity survey for circumbinary planets. Prior to this, the most extensive radial velocity effort had been produced by the TATOOINE survey (Konacki et al. 2009), but the survey unfortunately did not yield any discoveries. One issue likely affected the survey, from which BEBOP learnt a great deal: TATOOINE targeted double-lined binaries, which was logical. Double-lined binaries are brighter, both stars can have model independent mass measurements, and one can, in principle, measure the Doppler displacement caused by a planet on each of the two components. However, disentangling both components from their combined spectrum accurately is a complex task, and despite photon noise uncertainties regularly reaching 2 to 4 m s^{-1} , the survey returned a scatter of order 15 to 20 m s^{-1} (Konacki et al. 2009, 2010). Indeed, Konacki et al. (2010) recommended single-lined binaries as a solution, but too few were known at the time. Since, radial velocities have been used to constrain the binary parameters, which helps refining the planetary parameters, but not to search for circumbinary planets themselves (e.g. Kostov et al. 2013, 2014).

Thanks to the advent of exoplanet transit experiments, increasing amounts of low-mass single-lined eclipsing binaries are being identified (e.g. Triaud et al. 2013, 2017; von Boetticher et al. 2019; Acton et al. 2020; Lendl et al. 2020; Mireles et al. 2020). The BEBOP survey was constructed solely using sufficiently faint secondaries, to avoid detection with spectrographs such that we could, in principle, reach a radial velocity precision comparable to that around single stars of the same brightness. In principle, this ought to provide an accuracy of order 1 m s^{-1} . Our survey is ongoing, and uses the CORALIE, SOPHIE, HARPS, and ESPRESSO spectrographs. Preliminary results were published in Martin et al. (2019; BEBOP I). In Standing et al. (2021, under review, BEBOP II), we describe our observational protocol, the methods we use to detect planets, as well as how we produce detection limits.

In this paper we detail a complementary project to BEBOP's blind search. Between 2016 and 2021 we monitored Kepler-16, a relatively bright ($V_{\text{mag}} = 12$) single-lined eclipsing binary system with a primary mass $M_1 = 0.65 M_{\odot}$ (a K dwarf), a secondary mass $M_2 = 0.20 M_{\odot}$ (a mid-M dwarf), and an orbital period $P_{\text{bin}} = 41.1$ d. The system is 75 pc distant and known to host a circumbinary gas giant planet with a mass $m_{\text{pl}} = 0.33 M_{\text{Jup}}$, and a period $P_{\text{pl}} = 229$ d. Our observations demonstrate that we can indeed recover the Doppler reflex signature of a circumbinary planet. Our results act to both

validate and assist our broader search for new planets. Furthermore, we can derive a 'traditional' Doppler mass measurement for the planet, to be compared with that derived from photometric eclipse and transit timings. Finally, our long baseline is sensitive to additional planets, in particular to any that would occupy an orbit misaligned to the transiting inner planets.

2 VELOCIMETRIC OBSERVATIONS ON KEPLER-16

Between 2016-07-08 and 2021-06-23, we collected 143 spectra using the high-resolution high-precision fibre-fed SOPHIE spectrograph, mounted on the 193cm at Observatoire de Haute-Provence, in France (Perruchot et al. 2008). The journal of observations can be found in Table A1. All observations were conducted in HE mode (High Efficiency), where some of the instrumental resolution is sacrificed from 75 000 to 40 000 in favour of a 2.5 times greater throughput. We chose this since whilst Kepler-16 is the brightest circumbinary system, it is relatively faint for SOPHIE, with $V \sim 12.0$.

SOPHIE has two fibres: the first stayed on target, while the other was kept on the sky in order to remove any contribution from the Moon-reflected sunlight. Standard calibrations were made at the start of night as well as roughly every 2 h throughout the night to monitor the instrument's zero-point. In addition, we observed one of three standards (HD 185144, HD 9407, and HD 89269 A) in HE mode nightly, which we used to track and correct for any long-term instrumental drift following procedures established in Santerne et al. (2014) and Courcol et al. (2015).

Our radial velocities were determined by cross-correlating each spectrum with a K5V mask. These methods are described in Baranne et al. (1996), and Courcol et al. (2015), and have been shown to produce precisions and accuracies of a few meters per second (e.g. Bouchy et al. 2013; Hara et al. 2020), well below what we typically obtain on this system. As in Baranne et al. (1996), and Pollacco et al. (2008), we correct our data from lunar contamination by first scaling the calculated CCF (cross-correlation function) on fibre A and B (to account for slightly different efficiencies between the two fibres) before subtracting the two CCFs. This is a particularly important procedure for circumbinary planet searches. Most systems observed with SOPHIE are single stars, and the scheduling software informs the observer whether sunlight reflected on the Moon would create a parasitic cross-correlation signal, with a radial velocity that varies predictably with the lunar phase. In such a situation the observation is postponed. In the case of binary observations, ours, the velocity of the primary star keeps changing by km s^{-1} , meaning we could not practically predict possible lunar contamination at the time of acquisition. We also correct our data from the CTI (charge transfer inefficiency) effect following the procedure described in Santerne et al. (2012).

The cross-correlation software produces two key metrics of the shape of the CCF, its FWHM (full width at half-maximum), and its bisector span (as defined in Queloz et al. 2001). In addition, we measure the $H\alpha$ stellar activity indicator following Boisse et al. (2009). These are provided in Table A1.

Two measurements are immediately excluded from our analysis. On 2017-09-06 (BJD 2458003.32008) and 2018-10-06 (BJD 2458398.33382), when the fibre was mistakenly placed on to another star. This is obvious from the FWHM we extract from these measurement, and from their radial velocity. They are appropriately flagged in Table A1. In the end, we achieve a mean radial velocity precision of $\sim 10.6 \text{ m s}^{-1}$ on the remaining 141 measurements.

Radial velocity measurements of the primary have also been obtained with TRES and Keck’s HIRES (Doyle et al. 2011; Winn et al. 2011). These data sets were not used in this analysis for several reasons. First, the TRES data has a mean precision of 21 m s^{-1} , which would be insufficient to detect the planet. Secondly, the HIRES data, despite offering a precision of a few m s^{-1} , was only taken on a single night and is contaminated by the Rossiter–McLaughlin signal of the eclipse. Finally, by solely using our own SOPHIE data we may produce a near independent detection. In a similar spirit, we do not use any of *Kepler*’s or *TESS*’s photometric data to conduct our search and parameter estimation.

Finally, Bender et al. (2012) collected near-infrared spectra to reveal the secondary’s spectral lines (i.e. observing Kepler-16 as a double-lined spectroscopic binary). Similarly, we do not use these measurements in our analysis, although we do use their estimate for the primary mass.

3 MODELLING OF THE RADIAL VELOCITIES

In order to ascertain our capacity to detect circumbinary planets using radial velocities, as an independent method, we decided to use two different algorithms with different methods for measuring a detection probability. Before describing this, we will detail our procedure to remove outliers. As a reminder, we only use SOPHIE data (see above), where Kepler-16 appears as a single-lined binary and we only observe the displacement of the primary star around the system’s barycentre.

3.1 Outlier removal

We searched our 141 data for measurements¹ coinciding with a primary eclipse, and likely affected by the Rossiter–McLaughlin effect (McLaughlin 1924; Rossiter 1924; Winn et al. 2011; Triaud 2018). Fortunately no measurements needed to be excluded for this reason.

We also realized that a number of measurements were likely taken under adverse conditions. This is apparent from an unusually low signal-to-noise ratio, but also from large values of the bisector span. Typically used as a stellar activity, or a blend indicator (Queloz et al. 2001; Santos et al. 2002), the span of the bisector slope (bisector span, or bis span) effectively informs us that the line shape varied and therefore that the mean of the cross-correlation function is likely affected. We took the mean of the bisector span measurement and removed all measurements in excess of 3σ away from the mean. Five measurements are excluded this way, all with a bisector span $\gtrsim \pm 100 \text{ m s}^{-1}$. Excluded measurements are reported in the journal of observations in Table A1 with a flag.

For visual convenience we also exclude one measurement taken on 2018-06-02 (BJD 2458271.53928) on account of its very low signal to noise and correspondingly large uncertainty, seven times greater than the semi-amplitude of Kepler-16 b. Again, this is reported in Table A1 with a flag.

Finally, we remove a measurement obtained on 2017-10-30 (BJD 2458057.38946). This measurement is $\sim 6\sigma$ away from the best-fitting model. It is totally unclear why this is the case since its

FWHM, bisector span, and $H\alpha$, all appear compatible with other measurements.

After removing these seven outliers, our analysis is performed on the remaining 134 SOPHIE measurements. The exoplanet detection described just below is done twice, without, and with the seven outlying measurements. Their exclusion did not affect our conclusion but refined our parameters. We also reproduced the following fitting procedures by including the previously existing TRES and HIRES data with no discernible differences.

3.2 Analysis using the genetic algorithm YORBIT

YORBIT is a radial velocity fitting tool used for exoplanet detection, described in Ségransan et al. (2011). It assumes Keplerian orbits (see Section 3.5). YORBIT first performs a Lomb–Scargle periodogram of the observations, which is then used to initiate a genetic algorithm that iterates over the orbital period P , the eccentricity e , the argument of periastron ω , the semi-amplitude K , a reference time T_0 , and one systemic velocity per data set γ (for conventions, see Hilditch 2001). Once the algorithm has converged on a best solution, the final parameters are estimated by using a least-square fit. The tool has been routinely used to identify small planetary companions successfully (e.g. Mayor et al. 2011; Bonfils et al. 2013), and represents a more traditional, and possibly a more recognized way of identifying a new planetary system than the nested sampler we use subsequently (see Section 3.3). However, YORBIT cannot do a Bayesian model comparison. Instead it computes a false alarm probability (FAP) by performing a bootstrap on the data thousands of times and computing for each iteration a Lomb–Scargle periodogram.

In a first instance, just one Keplerian is adjusted to the SOPHIE data, with YORBIT automatically finding the most prominent signal, that of the secondary star. Following this step, we remove the secondary’s signal and search the resulting residuals with a periodogram. This periodogram shows excess power around 230 d with a FAP ~ 0.1 per cent as well as excess power for a signal longer than the range of dates we observed for, which we later associate to a magnetic cycle. To isolate the signal of Kepler-16 b, we fit the secondary’s Keplerian to the data, alongside a polynomial function, which is used to detrend that longer signal. Once YORBIT has converged, we search the residuals again with a periodogram, which provides a FAP $\ll 0.01$ per cent (Fig. 1), clearly detecting Kepler-16 b as an additional periodic sinusoidal signal. The FAP obtained with a cubic detrending function is one order of magnitude better than that obtained with a quadratic function, so we chose the former as our baseline detrending.

To obtain results on the system’s parameters, we perform a final fit to the data assuming two Keplerians and a cubic detrending function. Results of that fit are found in Table 1. The orbital parameters of the planet are compatible with those produced in Doyle et al. (2011; see Table 1 and Section 3.5 for a discussion). Our final fit produces a reduced $\chi^2_v = 1.17 \pm 0.14$, implying no additional complexity is needed to explain the data, and supporting our choice for a circular planetary orbit.² In addition, this shows that we can achieve photon-noise precision on single-lined binary to detect circumbinary planets. The model fit to the data is depicted in Fig. 2.

Including seven outliers described in Section 3.1, neither the FAP nor the reduced χ^2_v are significantly affected.

¹The first series of 14 measurements were obtained from a catalogue containing erroneous proper motions and epochs, which in turn created a 1.5 km s^{-1} effect in the radial velocity as the Earth’s motion was overcompensated. This can be corrected easily, but the error remains within the archival data.

²Making a fit with a quadratic function we obtain $\chi^2_v = 1.47 \pm 0.15$, for one fewer parameter, justifying our choice for the cubic drift.

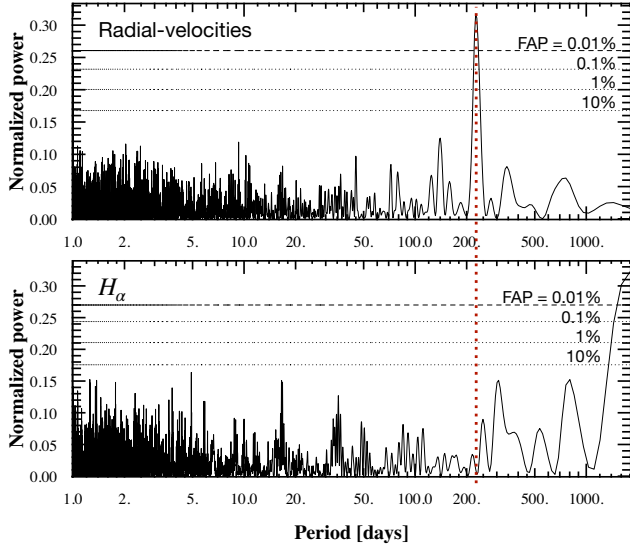


Figure 1. Lomb–Scargle periodogram of Kepler-16’s radial velocities (top) and $H\alpha$ (bottom). The radial velocities are shown after removing the binary motion, and a cubic function. The four lines are, from bottom to top, the 10 per cent, 1 per cent, 0.1 per cent, and 0.01 per cent FAP. There is a highly significant peak around 230 d (vertical red dotted line) that is present in the radial velocities but not in $H\alpha$. The $H\alpha$ measurements contain significant periodogram power at $\gtrsim 2000$ d, indicating a long-term trend in the chromospheric emission from the primary star.

Table 1. Results of our analysis of the SOPHIE radial velocities only, after removing outliers, that show the fit’s Jacobi parameters and their derived physical parameters. They are compared to previous results with 1σ uncertainties provided in the form of the last two significant digits, within brackets. Dates are given in BJD – 2450000. We adopt the KIMA column as our results.

Parameters & units	YORBIT	KIMA	Doyle+ (2011)
<i>Binary parameters</i>			
P_{bin} day	41.077779(54)	41.077772(51)	41.079220(78)
$T_{0,\text{bin}}$ BJD	8558.9640(44)	7573.0984(47)	–
$K_{1,\text{bin}}$ m s^{-1}	13 678.2(1.5)	13 678.7(1.5)	–
e_{bin} –	0.15989(11)	0.15994(10)	0.15944(62)
ω_{bin} deg	263.661(40)	263.672(40)	263.464(27)
<i>Planet parameters</i>			
P_{pl} day	228.3(1.8)	226.0(1.7)	228.776(37)
$T_{0,\text{pl}}$ BJD	8532.5(4.4)	7535(92)	–
$K_{1,\text{pl}}$ m s^{-1}	12.8(1.5)	11.8(1.5)	–
e_{pl} –	0 (fixed)	<0.21	0.0069(15)
ω_{pl} deg	–	231(65)	$318^{(+10)}_{(-22)}$
<i>System parameters</i>			
γ km s^{-1}	–33.8137(69)	–33.8065(45)	–32.769(35)
σ_{jitter} m s^{-1}	–	0.070 $^{+1.104}_{-0.067}$	–
<i>Derived parameters</i>			
M_1 M_{\odot}	0.654(17)*	0.654(17)*	0.6897(35)
M_2 M_{\odot}	0.1963(31)	0.1964(31)	0.20255(66)
m_{pl} M_{Jup}	0.345(41)	0.313(39)	0.333(16)
a_{bin} AU	0.2207(18)	0.2207(17)	0.22431(35)
a_{pl} AU	0.6925(67)	0.6880(58)	0.7048(11)

Note. *adopted from Bender et al. (2012)

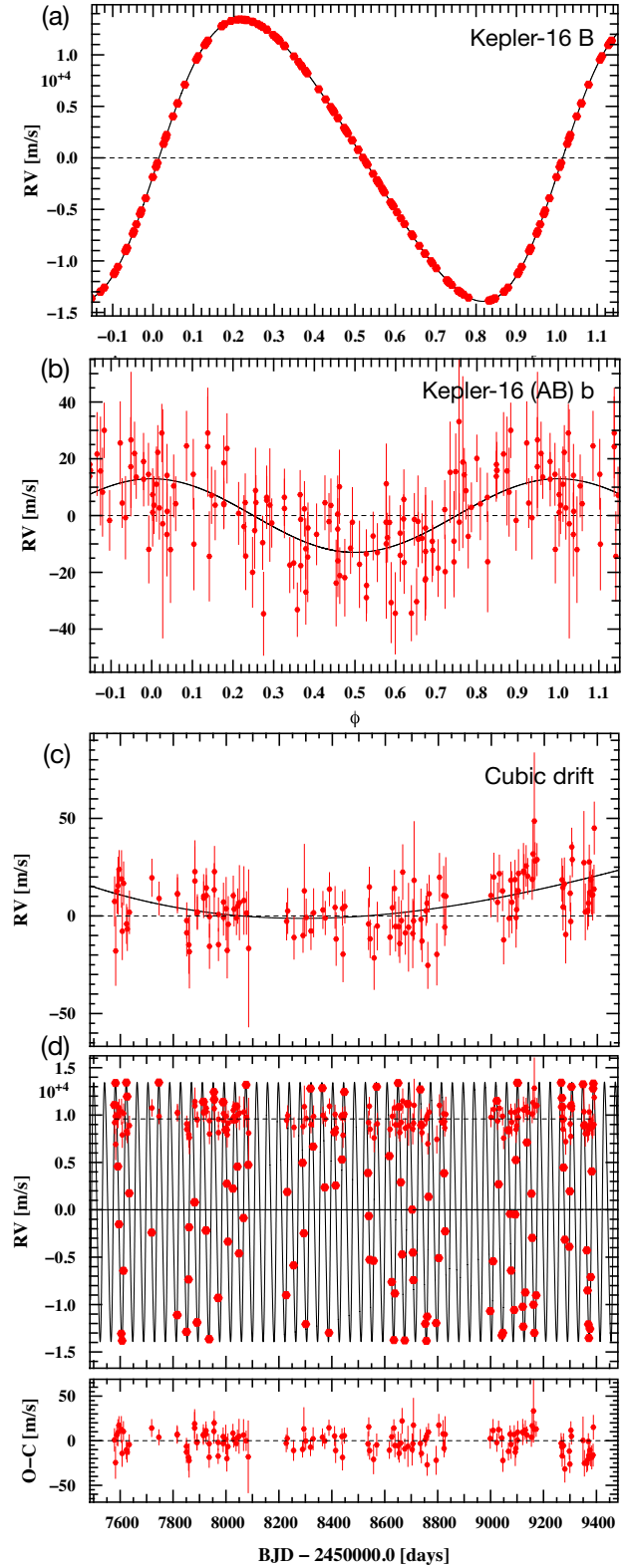


Figure 2. Best-fitting adjustment to the SOPHIE radial velocity data. *a*: Doppler reflex motion caused by the secondary star. *b*: Doppler reflex motion caused by the circumbinary planet. *c*: Cubic drift associated with a magnetic cycle. *d*: Radial velocities as a function of time with a binary+planet+cubic function model. Residuals are displayed below.

3.3 Analysis using the diffusive nested sampler KIMA

KIMA is a tool developed by Faria et al. (2018), which fits a sum of Keplerian curves to radial velocity data. It samples from the posterior distribution of Keplerian model parameters using a diffusive nested sampling algorithm by Brewer & Foreman-Mackey (2016). Diffusive nested sampling allows the sampling of multimodal distributions, such as those typically found in exoplanetary science and radial velocity data (Brewer & Donovan 2015), evenly and efficiently.

KIMA can treat the number of planetary signals (N_p) present in an RV data set as a free parameter in its fit. Since the tool also calculates the fully marginalized likelihood (evidence), it allows for Bayesian model comparison (Trotta 2008) between models with varying N_p . A measure of preference of one Bayesian model over another can be ascertained by computing the ‘Bayes Factor’ (Kass & Raftery 1995) between the two. The Bayes factor is a ratio of probabilities between the two competing models. Once a value for the Bayes factor has been calculated, we can compare it to the so-called ‘Jeffreys’ scale’ (see Trotta 2008 for more details) to rate the strength of evidence of one model over another.

A more extensive description of our use of KIMA in the context of the BEBOP survey can be found in Standing et al. (2021). For the analysis of the Kepler-16 system, prior distributions were chosen similarly to those used in Faria et al. (2020) with the following notable adaptations. We treat the secondary star as a *known object* with tight uniform priors on its orbital parameters. A log-uniform distribution was used to describe the periods of any additional signals, from $4 \times P_{\text{bin}}$ to 1×10^4 d. This inner limit on period is set by the instability limit found in binary star systems (Holman & Wiegert 1999). More details, particularly on the priors we use, can be found in Standing et al. (2021). Just like for the previous analysis using YORBIT, KIMA is only deployed on SOPHIE data, and excluding outliers described in Section 3.1.

Our KIMA analysis of the Kepler-16 data yields a Bayes Factor $\text{BF} > 10000$ in favour of a three Keplerian model (secondary star, planet, and cubic drift). Our posterior shows overdensities at orbital periods of ≈ 230 and ≈ 2000 d, corresponding to the signal of Kepler-16 b and the cubic drift seen in YORBIT. We then apply the clustering algorithm HDBSCAN (McInnes, Healy & Astels 2017) to isolate and extract the resulting planetary orbital parameters, which can be found in Table 1.

3.4 Note on converting fitted parameters to physical values

To convert our semi-amplitudes into masses for M_2 and m_{pl} , for the secondary star and planet masses (respectively), we adopt a primary star mass (M_1) from Bender et al. (2012). Software written for exoplanetary usage usually assumes that $m_{\text{pl}} \ll M_*$ (including YORBIT and KIMA); however, this assumption is no longer valid when comparing M_2 to M_1 , and a circumbinary planet to both.

First, we find M_2 iteratively using the mass function, following the procedure described in Triaud et al. (2013). Then, we estimate m_{pl} from $K_{1,\text{pl}}$ by using the combined mass $M_1 + M_2$. This is because whilst we are only measuring the radial velocity signature of the primary star, the gravitational force of the planet acts on the barycentre of the binary. Had we not done this extra conversion step, we would find significant differences, with erroneous $M_2 = 0.165 M_\odot$ and $m_{\text{pl}} = 0.29 M_{\text{Jup}}$ for the YORBIT results.

Differences between our derived parameters (bottom part of Table 1) and those from Doyle et al. (2011) are mainly explained by our adoption of the more accurate M_1 mass from Bender et al. (2012) rather than using the value from Doyle et al. (2011).

3.5 Note on circumbinary planets’ orbital elements

The main differences between our fitted parameters and those from Doyle et al. (2011) are caused by our parameters being akin to mean parameters (e.g. the mean orbital period), whereas Doyle et al. (2011) provide osculating parameters, which are the parameters the system had at one particular date, and which constantly evolve following three-body dynamics (Mardling 2013). Also, the planetary signal is significantly more obvious in the *Kepler* transiting data than in our radial velocities. Each measurement within a planetary transit over the primary star produces an $\text{SNR} = 243$ ($\text{SNR} = 14$ when over the secondary). This is why *Kepler* can derive osculating elements, by solving Newton’s equations of motion: the planetary motion is resolved orbit after orbit (transit after transit). Comparatively, our radial velocity observations have required multiple orbits of the planet to build up a significant detection. We can therefore only measure a mean period, and are justified in using software which can only adjust non-interacting Keplerian functions.

For example, Doyle et al. (2011) provide a highly precise value of $P_{\text{pl}} = 228.776 \pm 0.037$ d, yet this osculating period will vary by approximately ± 5 d over a time-scale of just years. Our measured period of $P_{\text{pl}} = 226.0 \pm 1.7$ d has a much higher error with this uncertainty being a combination of our radial velocities being less constraining on the period, and our assumption of a static orbit. The value we obtain with KIMA is 1.6σ compatible with the value found by Doyle et al. (2011).

With respect to the planet mass, we can derive a value with similar precision to that of Doyle et al. (2011) because whilst the transit signature of the planet is much stronger than its radial velocity signature, the transit signature itself carries very little information about the planet’s mass. The photodynamical mass derived in Doyle et al. (2011) is dictated by the eclipse timing variations, which have an amplitude of a couple of minutes and have a precision on the order of tens of seconds, producing an SNR close to our radial velocities.

Finally, to validate our assumption that we cannot measure osculating elements with our current data, we used tools described in Correia et al. (2005, 2010) to perform an N -body fit to the radial velocities. This fit finds no improvements in χ^2 indicating that Newtonian effects indeed remain below the detectable threshold.

3.6 A magnetic cycle, and constraints on additional planets

To assess the presence of an external companion causing the additional polynomial signal we notice in our data, we force a two-Keplerian model to fit the data (a circular orbit for the planet and a free-eccentricity orbit for the binary) and analyse the residuals. We find a signal reaching a FAP < 0.01 per cent at orbital periods exceeding the time-span of our data ($\gtrsim 2,000$ d). Long-term drifts can sometimes be caused by magnetic cycles since stellar spots and faculae tend to suppress convective blue-shift, producing a net change in the apparent velocity of a star (Dravins 1985; Meunier, Desort & Lagrange 2010; Dumusque et al. 2011). We perform a Lomb–Scargle periodogram on the $\text{H}\alpha$ activity indicator we extracted from the SOPHIE spectra, and find a FAP < 0.01 per cent. We therefore interpret this long-term radial velocity drift as a magnetic cycle, with a time-scale longer than the time-span of our observations.

The validity of this interpretation can be tested since duration of stellar magnetic cycles scales with stellar rotation periods (for single star; Suárez Mascareño, Rebolo & González Hernández 2016). We

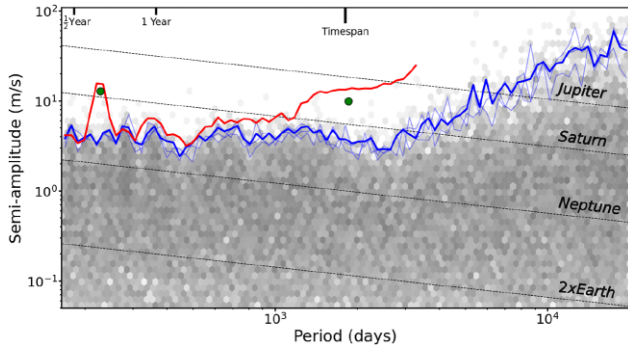


Figure 3. Detection sensitivity to additional planets plotted as semi-amplitude $K_{1,pl}$ as a function of P_{pl} . The hexagonal bins depict the density of posterior samples obtained from three separate KIMA runs applied on the Kepler-16 radial velocity data after removing two Keplerian signals shown with green dots. The faded blue lines show detection limits calculated for each of the three runs on the system. The solid blue line shows the detection limit calculated from all posterior samples combined. The solid red line is the outline of the posterior that led to the detection of Kepler-16 b and of a long-term trend associated with a magnetic cycle. The green dots represent the two signals removed from the data to compute the blue detection limit.

measure the primary star’s rotation from the $v \sin i_1$ obtained during the Rossiter–McLaughlin effect by Winn et al. (2011) to the primary’s stellar radius obtained by Bender et al. (2012) and obtain a primary rotation $P_{rot,1} = 35.68 \pm 1.04$ d. Following the relation of Suárez Mascareño et al. (2016), with the observed stellar rotation we ought to expect a magnetic cycle on a time-scale of 1900 to 2400 d, which is entirely compatible with the $H\alpha$ signal and the long-term radial velocity drift.

We now use KIMA as done in Standing et al. (2021) to compute a detection limit on the presence of additional but undetected planetary companions. We first remove the highest likelihood model with two Keplerians (the planet and the long-term drift) from the data, then force $N_p = 1$ to obtain a map of all remaining signals that are compatible with the data, but remain formally undetected (the binary is also adjusted at each step). This map is shown as a grey-scale density on Fig. 3. The 99 per cent contour informs us that we are sensitive to companions below the mass of Kepler-16 b up to orbital periods of ~ 3000 d. This complements Martin & Fabrycky (2021)’s work who placed detection limits down to Earth-radius planets but only out to periods of 500 d, re-analysing the *Kepler* photometry.

Overall, a picture is emerging of Kepler-16 b as a lonely planet, which has implications for the formation and migration of multi-planet systems in the presence of a potentially destabilising binary (e.g. Sutherland & Kratter 2019).

4 DISCUSSION

Our data clearly shows an independent detection of the circumbinary planet Kepler-16 b, the first time a circumbinary planet is detected using radial velocities, and the first time a circumbinary planet is detected using ground-based telescopes as well. We re-iterate that our model fits are solely made using radial velocities and completely ignore any *Kepler* or other photometric data, to emulate BEBOP’s blind search. Importantly, our results show we can achieve a precision close to 1 m s^{-1} on a planetary signal, with the 1σ uncertainties on the semi-amplitudes being only just 1.5 m s^{-1} . This is compatible with the semi-amplitudes of super-Earths and sub-Neptunes (e.g. Mayor et al. 2011). The closest previous detection to a circumbinary

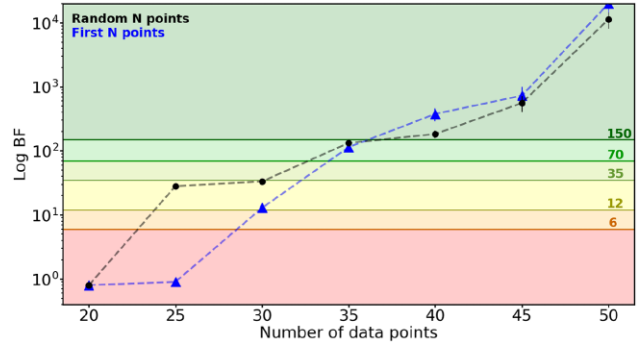


Figure 4. Bayes factors obtained for subsets of data with increasing size. The blue line and triangles indicate the Bayes factors obtained by running KIMA on the first N data points obtained on Kepler-16. The black line and dots show the same but for randomly sampled N data points within the first 3 yr of data. Coloured regions represent various thresholds corresponding to improvements in evidence in favour of the more complex binary + planet model as per the Jeffreys’ scale detailed in Standing et al. (2021).

planet made from the ground was produced by Correia et al. (2005) on HD 202206, a system comprised of a Sun-like star with an inner companion with mass $m_b \sin i_b = 17.4 M_{Jup}$ and orbital period $P_b = 256$ d, and an outer companion with mass $m_c \sin i_c = 2.44 M_{Jup}$ and orbital period $P_c = 1383$ d. Benedict & Harrison (2017) claim an astrometric detection of the system that implies a nearly face-on system, with $m_b = 0.89 M_{\odot}$ and $m_c = 18 M_{Jup}$, suggesting a circumbinary brown dwarf. However, a dynamical analysis produced by Couetdic et al. (2010) imply such a configuration is unstable and therefore unlikely, favouring instead a more edge-on system.

We first detect Kepler-16 b by using a classical approach to planet detection, via periodograms and FAP, but also perform a second analysis using the diffusive nested sampler KIMA, which allows to perform model comparison and model selection in a fully Bayesian framework. KIMA will be the method of choice for the remainder of the BEBOP survey Standing et al. (2021). The parameters for the planetary companion are broadly compatible with those measured at the time of detection by Doyle et al. (2011), and which have not been revised since. With our current precision it is not possible to determine the eccentricity of the orbit, but we can place an upper limit on it.

Finally, we discuss the detectability of circumbinary systems. We only take the 20 first measurements we collected and run KIMA measuring the Bayes Factor to assess the detectability of Kepler-16 b, where individual uncertainties are similar to the semi-amplitude of the signal, $K_{1,pl}$. We repeat the procedure, measuring BF for each increase of five measurements until we reach a sub-sample containing the 50 first radial velocity measurements (they roughly cover four orbital periods of the planet). We reach a $BF > 150$ (the formal threshold for detection) with the first 40 measurements. We repeat this procedure but instead randomly select 50 measurements within the first 3 yr of data. We run KIMA and measure the Bayes Factor for the first 20 epochs of this sequence of 50 random epochs. We then increase from 20 to 25 until reaching 50. We find that the $BF = 150$ threshold is also passed at 40 measurements. We plot our results in Fig. 4. The results between both series of tests are broadly consistent, except when we only use 25 measurements, with the Bayes Factor growing log-linearly with increasing number of measurements. Thanks to these tests we conclude that just 40 to 45 measurements would have been to formally detect Kepler-16 b with radial velocities.

ACKNOWLEDGEMENTS

First, we would like to thank the staff, in particular the night assistants, at the Observatoire de Haute-Provence for their dedication and hard work, particularly during the COVID pandemic. Secondly, we wish to thank our reviewer, David Armstrong, for reading and commenting our paper. The data were obtained first as part of a DDT graciously awarded by the OHP director (Prog.ID 16.DISC.TRIA), and then by a series of allocations through the French PNP (Prog. IDs 16B.PNP.HEB2, 17A.PNP.SANT, 17B.PNP.SAN2, 18A.PNP.SANT, 18B.PNP.SAN1, 19A.PNP.SANT). The French group acknowledges financial support from the French Programme National de Planétologie (PNP, INSU). This research received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme (grant agreement no. 803193/BEBOP) and from the Leverhulme Trust (research project grant no. RPG-2018-418). EW acknowledges support from the ERC Consolidator Grant funding scheme (grant agreement no. 772293/ASTROCHRONOMETRY). Support for this work was provided by NASA through the NASA Hubble Fellowship grant number HF2-51464 awarded by the Space Telescope Science Institute, which is operated by the Association of Universities for Research in Astronomy, Inc., for NASA, under contract NAS5-26555. PC thanks the LSSTC Data Science Fellowship Program, which is funded by LSSTC, NSF Cybertraining Grant #1829740, the Brinson Foundation, and the Moore Foundation; her participation in the program has benefited this work. SH acknowledges CNES funding through the grant 837319. ACC acknowledges support from the Science and Technology Facilities Council (STFC) consolidated grant number ST/R000824/1. APMC acknowledges support by CfisUC projects (UIDB/04564/2020 and UIDP/04564/2020), GRAVITY (PTDC/FIS-AST/7002/2020), ENGAGE SKA (POCI-01-0145-FEDER-022217), and PHOBOS (POCI-01-0145-FEDER-029932), funded by COMPETE 2020 and FCT, Portugal.

The radial velocity data are included in the appendix of this paper. The reduced spectra are available at the SOPHIE archive: <http://atlas.obs-hp.fr/sophie/>. Data obtained under Prog.IDs 16.DISC.TRIA, 16B.PNP.HEB2, 17A.PNP.SANT, 17B.PNP.SAN2, 18A.PNP.SANT, 18B.PNP.SAN1, and 19A.PNP.SANT.

REFERENCES

Acton J. S. et al., 2020, *MNRAS*, 498, 3115
 Armstrong D. J., Osborn H. P., Brown D. J. A., Faedi F., Gómez Maqueo Chew Y., Martin D. V., Pollacco D., Udry S., 2014, *MNRAS*, 444, 1873
 Bailey V. et al., 2014, *ApJ*, 780, L4
 Baranne A. et al., 1996, *A&A*, 119, 373
 Bender C. F. et al., 2012, *ApJ*, 751, L31
 Benedict G. F., Harrison T. E., 2017, *AJ*, 153, 258
 Bennett D. P. et al., 2016, *AJ*, 152, 125
 Boisse I. et al., 2009, *A&A*, 495, 959
 Bonfils X. et al., 2013, *A&A*, 549, A109
 Borkovits T., Hajdu T., Sztakovics J., Rappaport S., Levine A., Bíró I. B., Klagyivik P., 2016, *MNRAS*, 455, 4136
 Borucki W. J., Summers A. L., 1984, *Icarus*, 58, 121
 Borucki W. J. et al., 2011, *ApJ*, 728, 117
 Bouchy F., Díaz R. F., Hébrard G., Arnold L., Boisse I., Delfosse X., Perruchot S., Santerne A., 2013, *A&A*, 549, A49
 Brewer B. J., Donovan C. P., 2015, *MNRAS*, 448, 3206
 Brewer B. J., Foreman-Mackey D., 2016, preprint ([arXiv:1606.03757](https://arxiv.org/abs/1606.03757))
 Chachan Y., Booth R. A., TriAUD A. H. M. J., Clarke C., 2019, *MNRAS*, 489, 3896

Correia A. C. M., Udry S., Mayor M., Laskar J., Naef D., Pepe F., Queloz D., Santos N. C., 2005, *A&A*, 440, 751
 Correia A. C. M. et al., 2010, *A&A*, 511, A21
 Couetdic J., Laskar J., Correia A. C. M., Mayor M., Udry S., 2010, *A&A*, 519, A10
 Courcol B. et al., 2015, *A&A*, 581, A38
 Doyle L. R. et al., 2011, *Science*, 333, 1602
 Dravins D., 1985, in Philip A. G. D., Latham D. W., eds, Proc. IAU Symp. 88, Stellar Radial Velocities. L. Davis Press, Schenectady, p. 311
 Dumusque X. et al., 2011, *A&A*, 535, A55
 Faria J. P., Santos N. C., Figueira P., Brewer B. J., 2018, *J. Open Source Softw.*, 3, 487
 Faria J. P. et al., 2020, *A&A*, 635, A13
 Getley A. K., Carter B., King R., O'Toole S., 2017, *MNRAS*, 468, 2932
 Han Z. T., Qian S. B., Irina V., Zhu L. Y., 2017, *AJ*, 153, 238
 Hara N. C. et al., 2020, *A&A*, 636, L6
 Hardy A. et al., 2015, *ApJ*, 800, L24
 Hilditch R. W., 2001, An Introduction to Close Binary Stars. Cambridge Univ. Press, Cambridge, p. 392
 Holman M. J., Wiegert P. A., 1999, *AJ*, 117, 621
 Kass R. E., Raftery A. E., 1995, *J. Am. Stat. Assoc.*, 90, 773
 Konacki M., Muterspaugh M. W., Kulkarni S. R., Helminiak K. G., 2009, *ApJ*, 704, 513
 Konacki M., Muterspaugh M. W., Kulkarni S. R., Helminiak K. G., 2010, *ApJ*, 719, 1293
 Kostov V. B., McCullough P. R., Hinse T. C., Tsvetanov Z. I., Hébrard G., Díaz R. F., Deleuil M., Valenti J. A., 2013, *ApJ*, 770, 52
 Kostov V. B. et al., 2014, *ApJ*, 784, 14
 Kostov V. B. et al., 2020, *AJ*, 159, 253
 Kostov V. B. et al., 2021, *AJ*, 162, 234
 Lendl M. et al., 2020, *MNRAS*, 492, 1761
 Li G., Holman M. J., Tao M., 2016, *ApJ*, 831, 96
 Mardling R. A., 2013, *MNRAS*, 435, 2187
 Marsh T. R. et al., 2013, *MNRAS*, 437, 475
 Martin D. V., 2018, Populations of Planets in Multiple Star Systems. Springer, Berlin, p. 156
 Martin D. V., 2019, *MNRAS*, 488, 3482
 Martin D. V., Fabrycky D. C., 2021, *AJ*, 162, 84
 Martin D. V., TriAUD A. H. M. J., 2014, *A&A*, 570, A91
 Martin D. V., Mazeh T., Fabrycky D. C., 2015, *MNRAS*, 453, 3554
 Martin D. V. et al., 2019, *A&A*, 624, A68
 Mayor M. et al., 2011, preprint ([arXiv:1109.2497](https://arxiv.org/abs/1109.2497))
 McInnes L., Healy J., Astels S., 2017, *J. Open Source Softw.*, 2, 205
 McLaughlin D. B., 1924, *ApJ*, 60, 22
 Meunier N., Desort M., Lagrange A. M., 2010, *A&A*, 512, A39
 Mireles I. et al., 2020, *AJ*, 160, 133
 Muñoz D. J., Lai D., 2015, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 112, 9264
 Mustill A. J., Marshall J. P., Villaver E., Veras D., Davis P. J., Horner J., Wittenmyer R. A., 2013, *MNRAS*, 436, 2515
 Orosz J. A. et al., 2012, *ApJ*, 758, 87
 Orosz J. A. et al., 2019, *AJ*, 157, 174
 Penzlin A. B. T., Kley W., Nelson R. P., 2021, *A&A*, 645, A68
 Perruchot S. et al., 2008, in McLean I. S., Casali M. M., eds, Proc. SPIE Conf. Ser. Vol. 7014, Ground-based and Airborne Instrumentation for Astronomy II. SPIE, Bellingham, p. 70140J
 Pierens A., McNally C. P., Nelson R. P., 2020, *MNRAS*, 496, 2849
 Pollacco D. et al., 2008, *MNRAS*, 385, 1576
 Queloz D. et al., 2001, *A&A*, 379, 279
 Rauer H. et al., 2014, *Exp. Astron.*, 38, 249
 Ricker G. R. et al., 2014, in Oschmann J. M., Jr., Clampin M., Fazio G. G., MacEwen H. A., eds, Proc. SPIE Conf. Ser. Vol. 9143, Space Telescopes and Instrumentation 2014: Optical, Infrared, and Millimeter Wave. SPIE, Bellingham, p. 914320
 Rossiter R. A., 1924, *ApJ*, 60, 15
 Santerne A. et al., 2012, *A&A*, 545, A76
 Santerne A. et al., 2014, *A&A*, 571, A37
 Santos N. C. et al., 2002, *A&A*, 392, 215
 Schneider J., 1994, *Planet. Space Sci.*, 42, 539

- Schwamb M. E. et al., 2013, *ApJ*, 768, 127
 Ségransan D. et al., 2011, *A&A*, 535, A54
 Socia Q. J. et al., 2020, *AJ*, 159, 94
 Standing M. R. et al., 2021, preprint (arXiv:2112.05652)
 Suárez Mascareño A., Rebolo R., González Hernández J. I., 2016, *A&A*, 595, A12
 Sutherland A. P., Kratter K. M., 2019, *MNRAS*, 487, 3288
 Triaud A. H. M. J., 2018, *The Rossiter-McLaughlin Effect in Exoplanet Research*. Springer, Berlin, p. 2
 Triaud A. H. M. J. et al., 2013, *A&A*, 549, A18
 Triaud A. H. M. J. et al., 2017, *A&A*, 608, A129
 Trotta R., 2008, *Contemp. Phys.*, 49, 71
 von Boetticher A. et al., 2019, *A&A*, 625, A150
 Winn J. N. et al., 2011, *ApJ*, 741, L1

SUPPORTING INFORMATION

Supplementary data are available at [MNRAS](https://www.mnras.org/) online.

Please note: Oxford University Press is not responsible for the content or functionality of any supporting materials supplied by the authors. Any queries (other than missing material) should be directed to the corresponding author for the article.

APPENDIX A: JOURNAL OF OBSERVATIONS

¹*School of Physics & Astronomy, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, B15 2TT, UK*

Table A1. Journal of observations containing our SOPHIE data. Flags indicate whether the measurement are excluded from our fiducial analysis with the following reason: W, wrong star; B, bisector outlier; U, high uncertainty; O, other. Dates are given in BJD – 2400000. V_{rad} are the measured radial velocities with their uncertainties $\sigma_{V_{\text{rad}}}$. FWHM is the Full Width at Half Maximum of the Gaussian fitted to the cross correlation function, and *contrast* is its amplitude. Bis. span is the span of the bisector slope. Uncertainties on FWHM and bis. span are $2 \times \sigma_{V_{\text{rad}}}$. H_{α} is the equivalent width of H_{α} , and its uncertainty $\sigma_{H_{\alpha}}$.

flag	BJD-2400000 [days]	V_{rad} [km s ⁻¹]	$\sigma_{V_{\text{rad}}}$ [km s ⁻¹]	FWHM [km s ⁻¹]	contrast	bis. span [km s ⁻¹]	H_{α}	$\sigma_{H_{\alpha}}$
B	57578.42404	-22.7567	0.0126	10.4138	22.7274	-0.0233	0.2119	0.0022
	57581.57256	-20.3465	0.0444	10.4924	13.0881	-0.1227	0.2184	0.0055
	57582.52743	-20.4322	0.0176	10.3201	27.2220	-0.0199	0.2046	0.0036
	57587.43166	-23.9495	0.0113	10.2935	25.8863	0.0192	0.2031	0.0021
	57591.44122	-29.2376	0.0146	10.2883	26.1452	0.0538	0.2117	0.0029
	57595.47979	-35.3428	0.0096	10.3340	29.0424	0.0125	0.2039	0.0020
	57604.43905	-46.8841	0.0145	10.4605	25.3376	-0.0054	0.2147	0.0028
	57607.38886	-47.6294	0.0145	10.4123	28.2874	0.0037	0.2135	0.0030
	57612.47728	-40.2406	0.0110	10.3402	28.9602	0.0079	0.2116	0.0023
	57623.37736	-20.3825	0.0100	10.2928	29.0664	-0.0093	0.2032	0.0020
	57626.38491	-21.8607	0.0110	10.3395	28.9280	0.0329	0.2063	0.0022
	57634.40704	-32.0631	0.0109	10.3925	28.9876	-0.067	0.2092	0.0023
	57719.26505	-36.2183	0.0095	10.3290	28.9030	0.0201	0.1966	0.0018
	57746.26923	-20.3795	0.0084	10.3404	29.0733	-0.0067	0.2122	0.0016
	57815.65363	-44.9376	0.0098	10.3132	27.1330	-0.0004	0.2095	0.0018
	57815.67731	-44.8993	0.0083	10.3249	29.1040	0.0086	0.2080	0.0016
	57850.59947	-46.6829	0.0091	10.3250	27.0881	0.0033	0.2069	0.0017
	57850.62308	-46.7070	0.0119	10.2789	28.0442	-0.0021	0.2067	0.0022
	57858.58652	-41.1658	0.0146	10.2378	23.9695	-0.0255	0.1882	0.0025
	57860.61247	-35.6563	0.0186	10.2443	23.5034	0.0100	0.1941	0.0032
	57881.49587	-33.0003	0.0175	10.2694	22.2896	-0.0211	0.2216	0.0030
	57881.51944	-33.0316	0.0158	10.2409	25.8066	0.0089	0.2109	0.0029
	57890.53416	-45.6792	0.0089	10.2779	27.3843	0.0160	0.1951	0.0016
	57890.57816	-45.7231	0.0081	10.2384	27.7725	-0.0009	0.1910	0.0015
	57914.55102	-22.4041	0.0110	10.2004	25.3872	-0.0078	0.2151	0.0020
	57914.57472	-22.4272	0.0084	10.2139	27.9878	0.0084	0.2134	0.0016
	57924.49590	-35.9753	0.0099	10.2853	27.2617	0.0267	0.1996	0.0018
	57924.52118	-36.0181	0.0103	10.2534	28.8795	0.0171	0.2012	0.0020
	57936.48767	-47.4623	0.0106	10.2734	26.9318	0.0141	0.1932	0.0020
	57936.51133	-47.4660	0.0113	10.3536	28.5829	-0.0057	0.1917	0.0021
	57954.37721	-21.3857	0.0134	10.2930	25.3470	0.0145	0.2031	0.0024
	57955.36873	-22.1650	0.0129	10.2899	25.3384	-0.0119	0.2043	0.0022
57970.44413	-43.0893	0.0085	10.2438	28.2732	0.0268	0.1914	0.0016	
57970.46806	-43.1358	0.0082	10.2520	28.9462	0.0077	0.1877	0.0015	
57989.42736	-22.4627	0.0097	10.2269	27.1918	0.0127	0.1965	0.0017	
57989.45189	-22.4383	0.0091	10.2555	29.0876	-0.0119	0.1930	0.0017	
57999.37737	-25.3762	0.0160	10.2317	23.9715	-0.0013	0.1971	0.0027	
W	58003.32008	-3.1611	0.0199	7.5424	24.2589	0.0161	0.2016	0.0045
	58003.42095	-31.0632	0.0141	10.1974	23.2722	-0.0428	0.1954	0.0023
	58007.42352	-37.1754	0.0142	10.3020	28.2437	0.0059	0.1924	0.0027
	58026.32236	-31.5767	0.0100	10.2828	26.6464	0.0082	0.2004	0.0018
	58029.34747	-24.2823	0.0086	10.2444	31.1481	-0.0078	0.1962	0.0018

Table A1 – continued

flag	BJD-2400000 [days]	V_{rad} [km s $^{-1}$]	$\sigma_{V_{\text{rad}}}$ [km s $^{-1}$]	FWHM [km s $^{-1}$]	contrast	bis. span [km s $^{-1}$]	H_{α}	$\sigma_{H_{\alpha}}$
B	58034.33565	−20.4064	0.0114	10.2145	31.4902	−0.0954	0.1925	0.0024
	58038.28757	−22.8921	0.0085	10.2171	29.0859	−0.0010	0.1947	0.0016
	58043.30107	−29.2555	0.0088	10.1869	27.6237	0.0084	0.1888	0.0016
	58049.33656	−38.4188	0.0190	10.3105	23.6222	−0.0004	0.2151	0.0033
O	58057.38946	−47.4170	0.0127	10.3516	27.6078	0.0028	0.1924	0.0022
	58066.32858	−34.6758	0.0173	10.2573	23.9592	0.0012	0.2000	0.0029
	58076.24290	−20.6229	0.0109	10.2381	26.3816	0.0227	0.1993	0.0020
	58084.24172	−29.0736	0.0402	10.3369	17.3316	0.0183	0.2143	0.0061
	58227.56803	−42.8215	0.0095	10.3294	29.2382	0.0159	0.1975	0.0018
	58231.59284	−31.9304	0.0115	10.3272	28.2728	−0.0126	0.1911	0.0022
	58255.55341	−39.6783	0.0111	10.2862	26.8276	−0.0023	0.1972	0.0020
U	58271.53928	−35.2297	0.0775	10.4414	14.1731	0.0514	0.2170	0.0113
	58289.48662	−28.8597	0.0086	10.2324	27.6608	0.0124	0.1940	0.0016
	58294.41403	−36.2932	0.0238	10.1405	19.6541	−0.0463	0.1980	0.0038
	58301.52589	−45.8824	0.0094	10.2594	27.0071	−0.0092	0.1856	0.0017
	58319.49236	−21.0086	0.0095	10.232	27.3731	−0.0159	0.1864	0.0017
	58329.35035	−27.1417	0.0123	10.1726	26.8217	0.0135	0.1895	0.0024
	58364.49871	−20.9710	0.0095	10.2804	29.4757	0.0077	0.1917	0.0018
	58373.38714	−31.4460	0.0085	10.2349	28.9319	−0.0064	0.1959	0.0017
	58389.28389	−46.7948	0.0085	10.2759	28.4801	−0.0032	0.1936	0.0017
	W	58398.33382	2.0217	0.0162	7.6074	33.8799	−0.0066	9999.99
58410.34703		−25.6250	0.0107	10.2377	30.7540	0.0084	0.1970	0.0023
58414.31942		−31.2461	0.0135	10.2164	26.4540	−0.0110	0.2059	0.0026
58438.23468		−28.5063	0.0086	10.2149	28.7501	−0.0001	0.2048	0.0017
58440.32791		−23.9560	0.0141	10.4258	30.7245	0.0284	0.2063	0.0030
58447.28753		−21.3746	0.0085	10.2282	30.6147	−0.0060	0.1972	0.0018
58536.69186		−29.9300	0.0131	10.2127	26.6076	−0.0381	0.1960	0.0026
58539.69622		−34.4673	0.0101	10.3190	28.0285	−0.0214	0.1959	0.002
58542.70128		−39.0813	0.0096	10.2536	28.4771	−0.0302	0.2042	0.0019
58557.68116		−39.1923	0.0161	10.2757	27.2871	0.0405	0.2019	0.0033
58569.61968		−20.8305	0.0122	10.2296	27.7821	−0.0081	0.2002	0.0024
58617.59111		−28.1421	0.0091	10.2460	28.7484	−0.0038	0.2015	0.0018
58626.46789		−41.4286	0.0107	10.2794	25.8409	0.0075	0.2010	0.0020
58634.53897		−47.5651	0.0093	10.2481	26.5013	−0.0039	0.2018	0.0018
58638.43325		−42.6407	0.0126	10.2794	28.4741	−0.0223	0.2039	0.0026
58650.53936		−20.4374	0.0152	10.1724	26.3894	0.0132	0.2030	0.0031
58654.49571		−22.9659	0.0097	10.2282	28.3680	−0.0006	0.1971	0.0019
58660.56745		−30.9076	0.0102	10.2163	28.9174	−0.0113	0.1984	0.0022
58665.57318		−38.5290	0.0140	10.2965	27.5442	0.0455	0.1981	0.0028
58675.57952		−47.5981	0.0109	10.3365	27.6547	0.0017	0.1965	0.0022
58687.61864		−22.6485	0.0225	10.3376	23.7336	0.0388	0.2054	0.0043
58703.54677		−33.7950	0.0175	10.3134	26.0287	0.0192	0.2010	0.0036
58706.50803		−38.3266	0.0100	10.2295	28.0761	−0.0120	0.1982	0.0020
58708.50232	−41.2314	0.0301	10.2930	16.0707	−0.0426	0.1994	0.0047	
B	58732.43751	−20.3947	0.0302	10.2203	25.1441	−0.1346	0.2322	0.0062
	58734.44238	−21.1078	0.0155	10.2528	27.1499	−0.0207	0.2124	0.0031
	58738.38163	−24.8845	0.0105	10.1784	27.7775	−0.0244	0.2003	0.0021
	58753.33846	−45.8380	0.0075	10.2737	28.6564	−0.0095	0.202	0.0016
	58757.43639	−47.6475	0.0099	10.3475	28.4233	0.0141	0.2001	0.0020
	58760.37181	−45.0829	0.0118	10.2839	28.1836	0.0119	0.1973	0.0024
	58765.41646	−32.4426	0.0094	10.2947	28.2387	0.0005	0.2029	0.0019
	58794.31837	−45.7701	0.0157	10.3120	26.8288	−0.0071	0.2012	0.0031
	58804.24157	−38.9032	0.0122	10.3048	27.9886	0.0424	0.2025	0.0024
	58820.22529	−24.4962	0.0149	10.3393	26.6102	−0.0071	0.2153	0.0030
	58824.24004	−29.9520	0.0094	10.2552	28.2000	0.0245	0.2090	0.0019
	58828.27635	−36.0832	0.0198	10.4292	23.1762	−0.0434	0.2019	0.0034
	B	58919.69124	−47.3685	0.0208	10.3504	24.6286	−0.1229	0.2077
58998.56140		−44.5035	0.0109	10.3115	28.8681	0.0086	0.1939	0.0022
59009.49993		−39.2485	0.0122	10.2756	27.7224	−0.0107	0.2039	0.0025
59023.55894		−22.3117	0.0099	10.2759	28.5419	−0.0080	0.1996	0.0019
59030.43413		−31.1164	0.0095	10.2358	28.4005	0.0120	0.1979	0.0019
59042.42642		−47.0737	0.0101	10.2934	28.2747	0.0043	0.2012	0.0020
59046.54366		−46.7980	0.0123	10.2777	28.0726	−0.0441	0.1967	0.0026

Table A1 – *continued*

flag	BJD-2400000 [days]	V_{rad} [km s ⁻¹]	$\sigma_{V_{\text{rad}}}$ [km s ⁻¹]	FWHM [km s ⁻¹]	contrast	bis. span [km s ⁻¹]	H_{α}	$\sigma_{H_{\alpha}}$
	59067.42681	-25.4159	0.0097	10.2439	28.0315	0.0085	0.1974	0.0019
	59073.55426	-34.2494	0.0093	10.3336	28.3985	0.0340	0.2080	0.0019
	59077.48604	-40.2255	0.0157	10.2866	27.4415	0.0209	0.2072	0.0034
	59089.39809	-44.3841	0.0099	10.3046	28.1461	0.0012	0.2066	0.0020
	59093.41074	-34.3069	0.0151	10.2234	26.0449	-0.0083	0.2102	0.0031
	59095.45922	-28.5598	0.0098	10.1601	27.3818	0.0041	0.1988	0.0020
	59101.49898	-20.3988	0.0089	10.2738	28.4152	-0.006	0.2009	0.0017
	59102.51980	-20.4328	0.0122	10.5231	27.0339	0.0343	0.1998	0.0022
	59121.39686	-44.0417	0.0142	10.2192	24.6636	-0.0090	0.2162	0.0028
	59123.35979	-46.1410	0.0093	10.2626	27.3614	0.0051	0.2093	0.0018
	59131.39916	-42.5350	0.0104	10.2861	28.3114	0.0065	0.2073	0.0021
	59137.28463	-26.7021	0.0091	10.2698	28.7466	0.0254	0.2025	0.0018
	59154.32126	-32.1154	0.0102	10.3170	26.7867	-0.0023	0.2072	0.0019
	59157.36523	-36.7752	0.0177	10.2287	25.1757	0.0102	0.2177	0.0035
	59162.32683	-43.8233	0.0349	10.6452	24.2053	-0.0007	0.2148	0.0072
	59165.27801	-46.8031	0.0093	10.3282	28.3817	0.0336	0.2066	0.0019
	59172.32740	-42.8424	0.0082	10.4652	28.6099	-0.0162	0.2052	0.0016
B	59181.27395	-21.7546	0.0168	10.3768	31.0919	-0.1028	0.1955	0.0039
	59266.69524	-20.3963	0.0109	10.3016	28.3442	0.0245	0.2087	0.0022
	59269.69460	-22.0169	0.0109	10.3060	28.0074	0.0154	0.2067	0.0022
	59270.67941	-22.9506	0.0118	10.2768	26.9761	0.0561	0.2142	0.0024
	59275.70395	-29.3537	0.0133	10.2461	26.0009	-0.0098	0.2156	0.0027
	59280.69715	-36.9685	0.0146	10.2385	27.3492	0.0137	0.2127	0.0030
	59297.61346	-37.7124	0.0090	10.3029	28.4720	0.0267	0.1983	0.0018
	59299.64512	-31.8527	0.0094	10.3205	28.1204	-0.0358	0.202	0.0019
	59303.60959	-22.8602	0.0096	10.2401	27.2753	0.0383	0.1987	0.0019
	59305.61783	-20.8265	0.0088	10.2858	28.0542	0.0050	0.2126	0.0018
	59349.50200	-20.5659	0.0262	10.4567	25.5230	0.0576	0.2089	0.0054
	59354.55499	-24.8984	0.0143	10.2426	28.2716	0.0149	0.2148	0.0031
	59363.59631	-38.0943	0.0097	10.2586	27.9776	0.0149	0.2057	0.0020
	59366.52159	-42.3251	0.0116	10.2845	28.0478	0.0281	0.2116	0.0024
	59369.57437	-45.8980	0.0086	10.3087	28.8846	-0.0363	0.2094	0.0018
	59371.53106	-47.3490	0.0106	10.3614	28.6411	-0.0433	0.2137	0.0022
	59375.55836	-46.3745	0.0088	10.2746	28.9782	0.0130	0.2074	0.0018
	59378.56443	-40.9102	0.0100	10.3196	28.9479	-0.0039	0.2053	0.0021
	59382.54493	-29.7562	0.0129	10.2722	28.2695	0.0240	0.2016	0.0027
	59387.49783	-21.0110	0.0123	10.2471	26.8552	0.0086	0.2108	0.0024
	59388.44241	-20.4912	0.0133	10.2164	26.7626	0.0178	0.2056	0.0027

²Aix Marseille Univ, CNRS, CNES, LAM, Marseille, France³Department of Physics, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran⁴Laboratoire J.-L. Lagrange, Observatoire de la Côte d'Azur, Université de Nice-Sophia Antipolis, CNRS, Campus Val-rose, F-06108 Nice Cedex 2, France⁵Department of Astronomy, The Ohio State University, 4055 McPherson Laboratory, Columbus, OH 43210, USA⁶CFisUC, Departamento de Física, Universidade de Coimbra, P-3004-516 Coimbra, Portugal⁷IMCCE, UMR8028 CNRS, Observatoire de Paris, PSL Université, 77 av. Denfert-Rochereau, F-75014 Paris, France⁸Department of Physics, University of Warwick, Gibbet Hill Road, Coventry CV4 7AL, UK⁹Centre for Exoplanets and Habitability, University of Warwick, Gibbet Hill Road, Coventry CV4 7AL, UK¹⁰Université Grenoble Alpes, IPAG, 38000, Grenoble, CNRS, IPAG, F-38000 Grenoble, France¹¹Centre for Exoplanet Science / SUPA, School of Physics and Astronomy, University of St Andrews, North Haugh, St Andrews, Fife, KY16 9SS, UK¹²Institut d'Astrophysique de Paris, UMR7095 CNRS, Université Pierre & Marie Curie, 98bis boulevard Arago, F-75014 Paris, France¹³Instituto de Astrofísica e Ciências do Espaço, Universidade do Porto, CAUP, Rua das Estrelas, P-4150-762 Porto, Portugal¹⁴Departamento de Física e Astronomia, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, P-4169-007 Porto, Portugal¹⁵Observatoire Astronomique de l'Université de Genève, Chemin de Pegasi 51, CH-1290 Versoix, Switzerland¹⁶Astrophysics Group, Keele University, ST5 5BG, UK¹⁷Laboratório Nacional de Astrofísica, Rua Estados Unidos 154, 37504-364, Itajubá - MG, Brazil¹⁸Astronomy Unit, Queen Mary University of London, Mile End Road, London E 14NS, UK¹⁹Université Paris Est Créteil and Université de Paris, CNRS, LISA, F-94010 Créteil, France²⁰Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS, CEA, Maison de la Simulation, F-91191, Gif-sur-Yvette, France²¹Department of Physical and Environmental Sciences, University of Toronto at Scarborough, Toronto, Ontario M1C 1A4, CanadaThis paper has been typeset from a $\text{\TeX}/\text{\LaTeX}$ file prepared by the author.

Tables des figures

Figure 1.1 : Exoplanètes dont la détection est confirmée, selon leur masse (en masse de Jupiter M_{Jup}), leur distance à l'étoile (en UA) et leur rayon (en rayon de Jupiter R_{Jup}).....	14
Figure 1.2 : Principe de la méthode des vitesses radiales pour détecter une exoplanète orbitant autour de son étoile (crédit : ESO).....	17
Figure 1.3 : Vitesses radiales mesurées pour le système de Kepler-16b en fonction du temps (exprimé en Barycentric Julian Date (BJD)) à l'aide du spectrographe SOPHIE, et résidu obtenu par l'ajustement des points par le modèle décrit dans Triaud et al. (2021).	19
Figure 1.4 : Transit primaire et secondaire d'une exoplanète devant son étoile.....	21
Figure 1.5 : Données de spectre en transmission de WASP-127b obtenues lors d'un transit avec l'instrument WFC3 du télescope spatial Hubble (Skaf et al. 2020). Les points noirs correspondent aux données d'observation, avec leurs barres d'erreur, et les courbes bleues au meilleur ajustement obtenu avec le code TauREx3 (avec des incertitudes de 1, 2 et 3 σ).	22
Figure 1.6 : Observation du spectre en transmission d'une exoplanète lors du transit primaire à gauche. Observation du spectre en émission d'une exoplanète lors du transit secondaire à droite.	22
Figure 1.7 : Profils thermiques verticaux de deux exoplanètes chaudes, GJ 436b (O. Venot et al. 2019) et HD 209458b (Julianne I. Moses et al. 2011) comparés au profil d'une géante du Système solaire, Uranus (Cavalié et al. 2014).	24
Figure 1.8 : Représentation du télescope spatial ARIEL (crédits : ESA).....	25
Figure 1.9 : Signatures spectrales des principales molécules pouvant être présentes dans les atmosphères d'exoplanètes à un pouvoir de résolution identique à celui d'ARIEL (Giovanna Tinetti et al. 2018).....	26
Figure 1.10 : Abondances des principaux composés de GJ 436b à l'équilibre chimique en pointillés et en tenant compte des processus hors équilibre de l'atmosphère en traits pleins, obtenues avec le code ATMO.....	31
Figure 1.11 : Sections efficaces d'absorption de CO_2 en fonction de la longueur d'onde, mesurées à des températures comprises entre 150 et 800 K (Venot et al. 2018).....	34
Figure 1.12 : Flux stellaires de différents types d'étoile (France et al. 2013; Segura et al. 2003, 2010; Thuillier et al. 2004; O. Venot et al. 2012) à gauche. Zoom entre 110 et 250 nm sur la partie de droite.	34
Figure 1.13 : Pénétration du flux UV dans les atmosphères de HD 189733b et HD 209458b (Venot et al. 2012)	35
Figure 2.1 : Schéma du dispositif expérimental développé au LISA	40

Figure 2.2 : Photo du dispositif expérimental développé au LISA.....	40
Figure 2.3 : Spectre de la lampe à deutérium mesuré à travers le monochromateur pour des ouvertures de fentes en entrée et en sortie de 100 μm , d'occulteur de 4 mm et une tension de 640 V.....	41
Figure 2.4 : Zoom sur le continu du spectre de la lampe à deutérium à travers la cellule entre 170 et 220 nm, mesuré avec des ouvertures de fentes en entrée et en sortie de 40 μm , des ouvertures d'occulteur de 4 mm en entrée et 6 mm en sortie et une tension de 1200 V.	41
Figure 2.5 : Dispersion de la lumière sur trois ordres par un réseau à diffraction.....	43
Figure 2.6 : Schéma en vue de dessus (haut) du monochromateur fourni par McPherson.....	43
Figure 2.7 : Photo de l'entrée et la sortie du monochromateur en vue de dessus.....	43
Figure 2.8 : Fonctionnement d'un réseau à dispersion. À gauche le schéma des angles du faisceau lumineux par rapport à la normale de la surface. À droite, le schéma de la dispersion linéaire du réseau.	44
Figure 2.9 : Schéma de la fente de sortie du monochromateur 225 UHV de chez McPherson fourni dans le manuel d'utilisation	46
Figure 2.10 : Ajustement de la raie à Lyman α par des gaussiennes en fonction de l'ouverture des fentes.....	47
Figure 2.11 : Mesures de la valeur expérimentale de la dispersion et ajustement linéaire.....	48
Figure 2.12 : Interface du logiciel de contrôle du monochromateur fourni par McPherson ...	49
Figure 2.13 : Évolution de la pression en fonction du temps en vide statique à la température ambiante (296 K)	50
Figure 2.14 : Photo du panneau de contrôle de la température du four.....	51
Figure 2.15 : Mesures du gradient de température le long du parcours optique pour des températures de consigne comprises entre 373 et 1173 K. Les points correspondent aux mesures réalisées avec le thermocouple et les traits aux ajustements des points définis par l'équation (2.5).....	52
Figure 2.16 : Courbe de réponse du photomultiplicateur solar blind (Hamamatsu R6836) à gauche, et son gain en fonction de la tension d'alimentation à droite	54
Figure 2.17 : Spectre de la lampe à deutérium mesuré à travers la cellule sous vide avec des ouvertures de fentes en entrée et en sortie de 40 μm , des ouvertures d'occulteur de 4 mm en entrée et 6 mm en sortie et une tension de 1200 V.	55
Figure 2.18 : À gauche, flux intégré provenant d'un corps noir (ici la cellule) mesuré par le photomultiplicateur en fonction de la température. À droite, intensité du signal mesuré par le photomultiplicateur en fonction de la température, à vide, lampe éteinte.	56

Figure 2.19 : Émission de corps noir convoluée par la courbe de réponse du photomultiplicateur en fonction de la longueur d'onde	57
Figure 2.20 : Schéma des différents niveaux d'énergie pour une transition électronique.....	58
Figure 2.21 : À gauche, diagramme des différents niveaux d'énergie et transitions entre les niveaux rovibrationnels de l'état électronique fondamental X vers le niveau excité A. À droite, spectre de CO à 650 K où l'on peut voir deux bandes chaudes (6-1 et 5-1) et deux bandes froides (4-0 et 3-0).	60
Figure 2.22 : Intensité I_0 du signal de la lampe transmise avec la cellule vide en noir, et l'intensité du signal I à travers 1 mbar de CO à 300 K en rouge.....	64
Figure 2.23 : Spectre en transmittance obtenu au LISA avec 1 mbar de CO à 300 K.....	64
Figure 2.24 : Transmissions simulées pour une raie de CO en faisant varier les valeurs de profondeurs optiques.....	66
Figure 2.25 : Spectre en absorbance de 0,008 mbar de CO mesuré au synchrotron SOLEIL à 300 K (voir paragraphe 2.4.2 pour la présentation des données acquises à SOLEIL)	67
Figure 2.26 : Courbes de saturation en fonction du logarithme de la densité de colonne pour les bandes 5-1 (noir) et 8-1 (rouge) en haut à gauche, et pour les bandes 5-0 et 9-0 en bas à gauche. À droite, pression (mbar) en fonction du taux de saturation pour la bande 5-0.	68
Figure 2.27 : Spectre en absorbance de 10 mbar de mélange N_2/CO à température ambiante	70
Figure 2.28 : Spectre en absorbance de 0,5 mbar de N_2/CO plus 500 mbar de N_2 à température ambiante.....	72
Figure 2.29 : Spectre en absorbance de 500 mbar N_2 à température ambiante	72
Figure 2.30 : Spectre en transmittance de C_2H_2 mesuré à 0,0204 mbar pour le premier domaine spectral (115-138 nm) et seuil défini pour filtrer les points constituant le bruit. Attention ce spectre n'est pas calibré en longueur d'onde.	75
Figure 2.31 : À gauche, schéma du piégeage de l'acétone. À droite, spectres de C_2H_2 à température ambiante avec piégeage de l'acétone en rouge et sans piégeage en noir.....	76
Figure 2.32 : Schéma du d'une ligne de lumière sur synchrotron à droite. Schéma du fonctionnement du spectromètre à transformée de Fourier de la ligne DESIRS à gauche.....	77
Figure 2.33 : Spectres à vide d'intensité I_0 en rouge, et avec 0,008 mbar de CO à température ambiante en noir acquis à SOLEIL.....	79
Figure 3.1 : Principaux états électroniques de CO et possibles perturbations de l'état excité $A^1\Pi$ (Tilford et Simmons 1972).....	85

Figure 3.2 : Schéma de la transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ du CO. Les niveaux vibrationnels v'' de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ et v' de l'état excité $A^1\Pi$ sont numérotés en mauve. Les traits noirs correspondent aux niveaux rotationnels J.	86
Figure 3.3 : Sections efficaces d'absorption de CO mesurées à SOLEIL pour des températures de consigne de 300, 573, 673 et 773 K entre 72 500 et 78 250 cm^{-1} (128 - 138 nm).....	87
Figure 3.4 : Répartition de la population des niveaux rotationnels J à différentes températures	88
Figure 3.5 : Zoom sur les sections efficaces d'absorption de la bande 9-1 du CO à pour des températures de consigne de 300, 573, 673 et 773 K	89
Figure 3.6 : Zoom sur la tête de la bande 9-1 du CO et identification des branches P, Q et R	89
Figure 3.7 : Ajustements de la positions des raies de la bande 9-1 (à gauche) pour les branches P en bleu, Q en rouge et R en noir, permettant l'obtention des paramètres de bande B' et D' de l'état excité, ainsi que leurs écarts aux positions théoriques (à droite).....	92
Figure 3.8 : Variation des paramètres de bande B', D' et ν_0 en fonction du niveau de vibration de l'état excité $v' + \frac{1}{2}$	93
Figure 3.9 : Positions des raies de la bande 6-0 et leurs ajustements (à gauche) : branche P en bleu, Q en rouge et R en noir ; ainsi que les écarts entre positions mesurées et théoriques (à droite).....	94
Figure 3.10 : Zoom sur les niveaux rovibrationnels pour lesquels j'ai observé des écarts liés à des perturbations dues aux états électroniques $a^3\Sigma^+$, $d^3\Delta_i$, $e^3\Sigma^-$, $I^1\Sigma^-$ et $D^1\Delta$. Les points verts correspondent aux niveaux rovibrationnels des états perturbateurs qui interagissent avec les niveaux de l'état électronique A.	95
Figure 3.11 : À gauche, répartition de la population des niveaux rotationnels à 296 K. À droite, spectre calculé en intensité relative de la bande 9-0 à 296 K avant la convolution avec la fonction d'appareil.	97
Figure 3.12 : Schéma du fonctionnement du programme LabVIEW pour la simulation de spectres théoriques de CO.....	99
Figure 3.13 : Quelques raies du spectre théorique simulé (en rouge) de la bande 9-1, comparées au spectre expérimental pris à SOLEIL à 673 K et 0,9 mbar. En dessous, en bleu, le résidu entre les deux spectres.	100
Figure 3.14 : Sections efficaces d'absorption de CO simulées pour des températures de consigne de 300 et 673 K, entre 72 500 et 78 250 cm^{-1} (128 - 138 nm) avec une résolution de 0,17 cm^{-1} (0,00027 nm à 128 nm).....	101
Figure 3.15 : Simulations de spectres à différentes températures comparées au spectre expérimental à $T_{\text{set}} = 573$ K pour la raie Q_{15} de la bande 9-1	102

Figure 3.16 : Inverse des écarts types calculés à chaque pas de température pour les trois spectres expérimentaux (en noir $T_{\text{set}} = 573$ K, en rouge $T_{\text{set}} = 673$ K, en bleu $T_{\text{set}} = 773$ K) pour la bande 9-1.....	103
Figure 3.17 : Différents profils thermique dans la cellule pour lesquels les simulations s’ajustent le mieux à la bande 9-1 du spectre expérimental mesuré à SOLEIL à 673 K. Pour comparaison en noir, le profil thermique de Venot et al. (2013) corrigé à $T_{\text{set}} = 673$ K, et en gris celui à $T_{\text{set}} = 577 \pm 40$ K.	106
Figure 3.18 : Sections efficaces d’absorption de la bande 9-1 du CO calculées à partir des densités colonne correspondantes aux deux profils de température les plus extrêmes obtenus avec mon modèle, comparées à celles calculées avec la température de consigne du four T_{set}	109
Figure 3.19 : Sections efficaces de CO à différentes températures allant de 300 à 800 K mesurées au LISA entre 140,5 et 145,5 nm.....	110
Figure 3.20 : À gauche, zoom sur la bande 6-1 du CO à différentes températures allant de 300 à 800 K. À droite, zoom sur la bande 5-1 du CO aux mêmes températures.....	110
Figure 3.21 : À gauche, comparaison des données en transmission de la bande 6-1 du CO prises à SOLEIL à 673 K et à 0,9 mbar en noir, et au LISA à 650 K et 1,2 mbar en rouge. À droite, comparaison des sections efficaces d’absorption simulées à 673 K de la bande 6-1 du CO, avec le spectre SOLEIL à 673 K (en noir) à une résolution dégradée de 0,03 nm, et le spectre LISA à 650 K (en rouge).	111
Figure 3.22 : Contribution de l’absorption du gaz (en %) en fonction de la température pour la bande 9-1 simulée avec un gradient de température à $T_{\text{set}} = 673$ K, $x_0 = 26$ et $\Delta x = 8$	112
Figure 3.23 : Mesures du logarithme de l’intégrale des bandes chaudes en fonction de $1/T$ pour les spectres acquis au LISA à 0,5 mbar 1 mbar. Les courbes ajustant ces points sont issues de l’équation (3.2). Celle en noir est pour 0,5 mbar et en rouge pour 1 mbar.....	114
Figure 4.1 : Mouvements des modes de vibration de C_2H_2 (V.Tyng 2004)	118
Figure 4.2 : Sections efficaces d’absorption de C_2H_2 à température ambiante mesurées au LISA et attribution des transitions électroniques associées.....	120
Figure 4.3 : Transition A-X de C_2H_2 et identification des bandes vibrationnelles issues des modes ν_3 et $\nu_2 + \nu_3$ à partir des études de Watson et al. (1982) et Van Craen et al. (1985, 1986)	120
Figure 4.4 : Sections efficaces d’absorption de C_2H_2 mesurées à SOLEIL à 300, 573 et 773 K	121
Figure 4.5 : Profondeurs optiques de C_2H_2 mesurées entre 115 et 138 nm pour des pressions de 0,0016 mbar en rouge, et 0,0503 mbar en noir.	123
Figure 4.6 : Mesures des profondeurs optiques de C_2H_2 à 873 K, entre 107 et 125 nm à gauche, et entre 120 et 135 nm à droite. Attention ces spectres ne sont pas recalibrés en longueur d’onde.	

Ils correspondent aux deux premiers sous-domaines de nos mesures (voir tableau 2.5, chapitre 2).	124
Figure 4.7 : Évolution de la pression en fonction du temps en vide statique à 873 K.....	125
Figure 4.8 : Sections efficaces d'absorption de C ₂ H ₂ entre 115 et 230 nm pour des températures comprises entre 296 et 773 K, après traitement des données	126
Figure 4.9 : Apparition d'une bande chaude du mode de vibration ν ₂ de C ₂ H ₂ à 156,7 nm en fonction de la température, entre 296 K et 773 K.....	127
Figure 4.10 : Comparaison des sections efficaces d'absorption de C ₂ H ₂ mesurées au LISA et à SOLEIL entre 160 et 230 nm à 296 K, et rapport entre ces deux spectres	129
Figure 4.11 : Comparaison des sections efficaces d'absorption de C ₂ H ₂ mesurées au LISA et à SOLEIL entre 155 et 230 nm à 573 K, et rapport entre ces deux spectres	130
Figure 4.12 : Comparaison des sections efficaces d'absorption de C ₂ H ₂ mesurées au LISA et à SOLEIL entre 155 et 230 nm à 773 K, et rapport entre ces deux spectres	131
Figure 4.13 : Profondeur optique des spectres mesurés au LISA à gauche et à SOLEIL à droite en fonction des pressions injectées.	132
Figure 4.14 : Profondeur optique des spectres mesurés au LISA entre 155 et 167 nm pour des pressions de 0,3, 0,4 et 0,5 mbar (Attention cette figure n'est pas calibrée en longueur d'onde)	133
Figure 4.15 : Comparaison des sections efficaces d'absorption de C ₂ H ₂ mesurées au LISA entre 115 et 160 nm avec le spectre de Cheng et al. (2011)	134
Figure 4.16 : Comparaison des sections efficaces d'absorption de C ₂ H ₂ mesurées au LISA entre 160 et 230 nm avec les spectres de Bénilan et al. (2000) et Smith et al. (1991)	134
Figure 5.1 : Schéma de fonctionnement des modèles d'inversion de données (Madhusudhan 2018). La partie droite correspond au modèle de transfert radiatif qui permet de calculer des spectres à partir des paramètres de la planète. Ce spectre modélisé est ensuite comparé aux données d'observation, à gauche.	139
Figure 5.2 : Schéma de fonctionnement du code TauREx3 (Al-Refaie et al. 2021). La boîte verte décrit la partie du modèle d'inversion de données et la boîte bleue le modèle d'atmosphère en sens direct.	139
Figure 5.3 : Courbe de transit additionnée sur toutes les longueurs d'onde pour l'exoplanète WASP-127b. La partie haute correspond aux données brutes après normalisation, la partie centrale représente le meilleur ajustement trouvé pour cette courbe, et en bas figure le résidu.	143
Figure 5.4 : Spectres en transmission obtenus avec l'instrument WFC3 du télescope HST avec les meilleurs ajustements trouvés par le code TauREx3 pour les trois exoplanètes WASP-127b, WASP-79b, et WASP-62b.....	144

Figure 5.5 : Distributions de probabilité a posteriori des paramètres du modèle utilisés avec TauREx3 pour le meilleur ajustement du spectre de WASP-127b.....	146
Figure 5.6 : Schéma représentatif d'une colonne d'atmosphère à une dimension selon l'altitude Z.....	147
Figure 5.7 : Schéma représentatif d'une couche d'atmosphère plan-parallèle d'épaisseur dz recevant un rayonnement d'intensité $I(\lambda)$	149
Figure 5.8 : x stellaire reconstitué de GJ 436 à partir du spectre solaire de Thuiller et al. (2004), des données d'observation de France et al. (2013) et d'un modèle pris sur la base de données Kurucz ($T_{\text{eff}} = 3750$ K, $\log(g) = 4,5$, métallicité de 0,3).....	161
Figure 5.9 : Profil thermique de GJ 436b obtenu avec le code ATMO en considérant l'équilibre chimique.....	162
Figure 5.10 : Sections efficaces d'absorption de C_2H_2 à 296 et 773 K avec une résolution de 1 nm	163
Figure 5.11 : Abondances des principaux composés de GJ 436b à l'état stationnaire obtenues lors de mes simulations avec ATMO. Les traits pleins correspondent aux abondances calculées avec les sections efficaces de C_2H_2 à 296 K et les pointillés avec les sections efficaces de C_2H_2 à 773 K.....	164
Figure 5.12 : Taux de photodissociation de C_2H_2 calculés par ATMO pour les sections efficaces d'absorption à 296 K en noir et à 773 K en rouge	165

Table des tableaux

Tableau 1.1 : Paramètres obtenus lors de l'analyse des vitesses radiales par YORBIT et KIM après élimination des valeurs aberrantes, pour le système Kepler-16 et son exoplanète Kepler-16b. Ces paramètres sont comparés aux résultats de Doyle et al. (2011) lors d'un transit avec le télescope Kepler. Les dates sont indiquées en BJD (Barycentric Julian Date) – 2 450 000. ..	20
Tableau 2.1 : Largeurs à mi-hauteur obtenues à différentes ouvertures de fentes avec des ajustements gaussiens sur la raie de Lyman α	47
Tableau 2.2 : Valeurs des paramètres de l'ajustement linéaire obtenu pour la détermination expérimentale de la dispersion.....	48
Tableau 2.3 : Intensités de bande intégrée des principales bandes froides de CO.....	69
Tableau 2.4 : Positions des bandes observées sur le spectre de N ₂ comparées aux valeurs de l'article de Lofthus et Krupenie (1977)	71
Tableau 2.5 : Pressions injectées en fonction du domaine étudié pour les mesures de l'acétylène réalisées au LISA	74
Tableau 2.6 : Gamme de pressions et températures utilisée pour mesurer les spectres de CO au synchrotron SOLEIL.....	78
Tableau 2.7 : Gamme de pressions et températures utilisée pour mesurer les spectres de C ₂ H ₂ au synchrotron SOLEIL	79
Tableau 3.1 : Paramètres de bande de l'état fondamental pour les deux premiers niveaux vibrationnels $v''=0$ et $v''=1$ (Gendriesch et al. 2009)	91
Tableau 3.2 : Paramètres de bandes calculés pour l'état excité et les erreurs associées à la détermination de chacun des paramètres	91
Tableau 3.3 : Valeurs des paramètres d'anharmonicité de l'état excité A ¹ Π obtenus à partir de notre liste de raies de CO, comparées aux valeurs de Tilford et Simmons (1972).....	94
Tableau 3.4 : Valeurs des constantes rotationnelles déperturbées et écarts avec celles observées par Field et al. (1972), comparées aux valeurs que nous avons obtenues. Les constantes de distorsion centrifuge de l'état excité A ¹ Π déterminée par Field et al. (1972), sont aussi données.	96
Tableau 3.5 : Intensités de bande intégrées à 300 K (cm ² .cm ⁻¹) et positions de la tête de bande (nm).....	96
Tableau 3.6 : Régions spectrales utilisées pour le calcul de l'écart quadratique moyen entre les spectres expérimentaux et les spectres théoriques, pour les bandes 5-1, 7-1 et 9-1 aux trois températures de consigne T _{set} = 573, 673 et 773 K.	103

Tableau 3.7 : Paramètres des gaussiennes obtenues pour la détermination de la température du gaz pour la bande 9-1 (x_c correspond au centre de la gaussienne, en K, et w à la largeur à mi-hauteur, en K).....	103
Tableau 3.8 : Températures du gaz déterminées par l'ajustement des gaussiennes pour les spectres expérimentaux aux trois températures de consigne ($T_{set} = 573, 673$ et 773 K) et pour les bandes chaudes 5-1, 7-1 et 9-1.	104
Tableau 3.9 : Températures de consigne obtenues lors de simulations de la bande 9-1 sur différentes gammes spectrales et différents seuils d'absorbance, en comparaison au spectre SOLEIL à 673 K et 0,9 mbar.	105
Tableau 3.10 : Écart entre la température de consigne T_{set} des spectres expérimentaux de SOLEIL et les spectres simulés pour la bande 9-1 en faisant varier les paramètres x_0 et Δx du gradient thermique. Le tableau du haut correspond à $T_{set} = 673$ K et celui du bas à $T_{set} = 773$ K.	107
Tableau 3.11 : Densités colonne correspondant aux deux gradients de température les plus extrêmes pour les trois températures de consigne 573, 673 et 773 K.....	108
Tableau 4.1 : Modes de vibration de l'acétylène	118
Tableau 5.1 : Paramètres des exoplanètes et de leurs étoiles utilisées pour l'inversion de données	142
Tableau 5.2 : Paramètres obtenus par ajustement des spectres d'observation de WASP-127b, WASP-79b, et WASP-62b, et leurs limites initiales.....	145
Tableau 5.3 : Paramètres du système de GJ 436. Les paramètres utilisés dans ATMO sont en gras.	159
Tableau 5.4 : Abondances élémentaires des composés les plus abondants utilisées pour avoir un rapport C/O de 1,1.....	160
Tableau 5.5 : Rapport de branchement pour la photodissociation de C_2H_2	165

Résumé

La grande diversité des mondes planétaires en dehors du Système Solaire est désormais établie depuis la découverte de la première exoplanète en 1995. Certaines de ces planètes extrasolaires ont la taille de Jupiter et orbitent à des distances très proches de leur étoile hôte, ce qui induit une importante photochimie au sein de leurs atmosphères et des températures allant jusqu'à 2000 K. Elles ont donc été baptisées Jupiters chauds. Pour comprendre comment de telles planètes se sont formées et ont évolué dans le temps, nous avons besoin de mieux connaître leurs caractéristiques physiques et chimiques. C'est l'un des principaux objectifs du JWST (James Webb Space Telescope), qui a déjà fourni la première preuve d'une photochimie active dans l'atmosphère d'un Jupiter chaud : WASP-39b. Ce sera aussi l'objectif de la mission ARIEL (Atmospheric Remote-Sensing Infrared Exoplanet Large-survey) dont le lancement est prévu pour 2029. Les observations de ces télescopes peuvent être prédites et interprétées grâce à des modèles photo-thermochimiques qui calculent les profils d'abondance des espèces chimiques de l'atmosphère. Or, certaines données utilisées dans ces modèles ne sont pas connues à hautes températures. C'est notamment le cas des sections efficaces d'absorption qui servent à quantifier la photochimie. La majeure partie de mon travail de thèse a donc été de développer une plateforme de spectroscopie dans le domaine VUV, afin de pouvoir mesurer des sections efficaces d'absorption à des températures allant jusqu'à 1200 K.

L'équipe « Exobiologie et Astrochimie » du LISA a déjà entrepris de pallier ce manque de données en effectuant des mesures à hautes températures lors de campagnes sur synchrotron entre 2010 et 2017 pour les molécules CO, CO₂, NH₃, HCN et C₂H₂. Des augmentations de plus de quatre ordres de grandeur sur les sections efficaces d'absorption de CO₂ entre 300 et 800 K ont ainsi pu être observées. Afin de poursuivre ce travail, j'ai développé une nouvelle plateforme spectroscopique VUV au LISA. Elle se compose principalement d'une lampe à deutérium, d'un monochromateur sous vide, d'une cellule en quartz insérée dans un four et d'un photomultiplicateur permettant de mesurer le signal de sortie. Après avoir réalisé plusieurs tests pour définir les conditions expérimentales optimales pour acquérir nos données, j'ai effectué des mesures de sections efficaces d'absorption de CO et de C₂H₂.

J'ai ainsi pu mesurer des premiers spectres d'absorption de CO pour des températures allant de 300 à 800 K. Les mesures effectuées au LISA, couplées à celles précédemment acquises au synchrotron SOLEIL, m'ont permis d'établir une liste de raies et de faire une étude sur la variation de l'intensité des bandes en fonction de la température de la transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$, pour $3 \leq v' \leq 10$ et $v'' = 0, 1$. Ce travail m'a ensuite conduit à étudier le profil de température qui correspond à l'absorption du gaz au sein de la cellule.

J'ai également réalisé des mesures de sections efficaces d'absorption pour C₂H₂ entre 115 et 230 nm à des températures allant de 296 K à 773 K. J'ai pu observer une augmentation des sections efficaces avec la température d'un facteur 20 pour les données à 773 K.

J'ai ensuite appliqué ces données à hautes températures dans le modèle cinétique 1D ATMO afin de voir l'impact de ces variations de sections efficaces sur la composition chimique du Neptune chaud GJ 436b. Les résultats montrent peu de différences sur les profils d'abondances mais des changements importants sur les taux de photodissociation. Pour voir davantage de variations, il serait indispensable de prendre en compte l'absorption des autres espèces présentes dans l'atmosphère et donc d'obtenir davantage de données expérimentales à hautes températures.

Grâce à la nouvelle plateforme spectroscopique, il sera désormais possible de mesurer des sections efficaces d'absorption à hautes températures pour d'autres molécules d'intérêt atmosphérique, tels de NH₃ ou HCN.

Mots-clés : Atmosphère ; Exoplanètes ; Section efficace d'absorption ; ARIEL