
ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES, ET D'INGENERIE

THESE
de doctorat de
l'UNIVERSITE PARIS XII

Spécialité : ASTRONOMIE ET ASTROPHYSIQUE

présentée par

Hervé COTTIN

**Chimie organique de l'environnement cométaire :
étude expérimentale de la contribution de la composante
organique réfractaire à la phase gazeuse**

Soutenue le Mercredi 10 Novembre 1999
devant le jury composé de :

Marcello Fulchignoni
Dominique Bockelée-Morvan
Louis D'Hendecourt
Mayo Greenberg
Marie-Claire Gazeau
François Raulin

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Co-Directrice de thèse
Directeur de thèse

C'est une drôle d'histoire que de faire une thèse, et c'est loin d'être évident tous les jours. On commence avec une vague idée de ce qu'on doit faire, mais surtout en étant content d'avoir une bourse pour trois ans. Mais ces trois ans, au début, on ne sait pas trop quoi en faire, c'est long et loin, si long et si loin qu'on finit par manquer de temps quand ils ont finalement passé. J'ai réussi à tenir les délais mais il n'y a pas si longtemps, quand on me demandait où j'en étais avec ma thèse, je répondais que je n'en savais rien. J'ai l'impression que beaucoup de choses sont passées sur un fil, entre le moment où j'ai allumé la première lampe à Xénon, en passant par ces quelques premières heures à irradier le POM et à attendre de voir enfin sortir le formaldéhyde du bruit de fond, et celui où j'ai pu résoudre cette curieuse chose qu'est pour moi une équation différentielle avec second membre... Maintenant c'en est fini de cette thèse, mais surtout des tarifs réduits étudiant pour le cinéma.

Beaucoup de choses sont passées sur un fil, mais surtout beaucoup de personnes m'ont aidé à éviter les embûches, les franchir, ou bien à redémarrer quand j'étais tout simplement tombé dedans.

Je remercie avant tout François Raulin qui m'a lancé sur les comètes, pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée en me laissant mener ma barque comme je le souhaitais, le temps qu'il a toujours trouvé à me consacrer quand j'en avais besoin et ses conseils. Grâce à lui, j'ai pu mener ce travail dans un excellent environnement, sur le plan du confort matériel au labo, mais aussi avec la possibilité de participer à de nombreux congrès et à des écoles. Toutes ces conditions ne sont pas données à tous les thésards dans tous les labos et j'ai eu beaucoup de chance de pouvoir travailler avec lui au LISA.

J'ai eu aussi beaucoup de chance et de plaisir à être dans la même équipe que Marie-Claire Gazeau qui a co-dirigé mon travail. Je pourrais la remercier de m'avoir « laissé l'autonomie nécessaire à toute formation... », mais je pense plutôt, et sincèrement, qu'à chaque fois que j'avais l'impression d'être devant un obstacle insurmontable, quand j'étais découragé, elle était là, tranquillement, et hop... on faisait le plan du réacteur... (par exemple...) J'ai fait beaucoup de kilomètres avec elle au cours de ces trois années, et j'espère que j'aurai l'occasion de continuer à parcourir le monde avec elle. J'écrivais en DEA qu'elle était indispensable et irremplaçable, c'était peut être un jugement hâtif de jeunesse, prématuré... Maintenant que j'en suis sûr, je persiste et je signe.

Je me souviens avoir demandé un soir à Paul Bruston si la présence d'une mouche en vol dans un bocal fermé, posé sur une balance, modifiait la masse lue par rapport à celle du bocal vide. Il m'avait répondu que oui, bien sûr, et je n'avais pas trop bien compris son explication... Il était toujours disponible pour répondre à mes questions (concernant les mouches, ce qu'était la température de brillance ou encore comment l'on détermine le profil de température d'une planète à partir d'une occultation) et je pense que mon travail aurait été considérablement enrichi par son apport s'il était encore parmi nous.

Je remercie aussi beaucoup Jean-François Doussin pour tout le temps qu'il m'a consacré afin de m'initier aux arcanes de l'utilisation de la chambre de simulation atmosphérique, pour tous les réglages longs et minutieux dont il a seul le secret. Il a été secondé avec brio dans cette tâche par Régine Durand-Jolibois et Bénédicte Picquet, et j'ai toujours eu beaucoup de plaisir à travailler avec cette équipe, dans le cadre de cette collaboration transversale, interplanétaire et multiphasique, sous le haut patronage de Patrick Carlier que je remercie pour l'intérêt qu'il a témoigné envers mon travail.

Je remercie aussi tous les membres de mon jury. Marcello Fulchignoni, qui en a accepté la présidence, Dominique Bockelée-Morvan et Louis D'Hendecourt qui en ont été les rapporteurs et qui ont toujours manifesté de l'intérêt pour mon travail lorsque j'ai eu l'occasion de les rencontrer durant ma thèse, ainsi que Mayo Greenberg, qui a bien voulu faire le déplacement depuis Leiden afin d'évaluer mon travail.

Beaucoup de chercheurs de différents laboratoires m'ont été d'une aide précieuse, par leurs conseils et leurs encouragements; je les cite par ordre d'apparition en espérant n'oublier personne : Bernard Schmitt, Gianni Strazzulla, avec lesquels j'ai posé les premiers jalons de ce projet, Jean-Loup Bertaux, qui m'a confié ma première lampe à hydrogène, Jean-François Crifo pour ses conseils en physique cométaire, Jacques Crovisier pour son service de renseignement « mail express cométaire » qui fonctionne quasiment toute l'année, Achim Enzian, François Robert, François Rostas, Sylvie Léon et le CNES, ainsi que le PNP, sans lesquels nous n'aurions pas pu monter l'expérience, et enfin Louis Allamandola et Max Bernstein qui m'ont invité à AMES et dont l'intérêt pour mon travail m'a beaucoup encouragé lors de ma rédaction.

Au niveau local, je remercie mes stagiaires de maîtrise qui ont compté avec moi les photons des lampes UV : Frédéric Moindrot, Nelson Martins, Souleyman Bachir et Rodolphe Mulette, toutes les personnes qui se sont succédées dans le bureau 314 de la DSIA et ont rendu ces trois années très agréables : Juliette Dole, Alia Khelifi, Olivier Berducou, Ahmed Tartag, Véronique Vuitton, Cyril Czopa, Delphine NnaMvondo, Sandra Ramirez, Esther Huet, Anne Demigne et François Shindo. Plus généralement tous les membres du GPCOS (et assimilés de notre moitié de P1) qui n'ont jamais hésité à me filer un coup de main pour une manip, une discussion, vérifier mes calculs, ou juste simplement pour rigoler : Patrice et Isabelle Coll, David Coscia, Corinne Jambert, Yves Bénilan, Antoine Jolly, Sébastien Dupuis, Alain Dutot, Robert Sternberg, Pierre Paillous, Nick Smith, Claude Rodier, Sandrine Zubrzycki et Michel Maillé (qui à eux deux permettent qu'on ne soit jamais planté dans une manip pour être à court d'un raccord, un robinet ou un joint).

J'ai aussi sorti le nez du P1 au cours de ces 3 ans et je remercie l'ensemble des membres du LISA, chercheurs et IATOS, pour la sympathie qu'ils m'ont toujours témoignée et l'aide qu'ils ont pu m'apporter. Je remercie particulièrement Rémi Losno qui a dépanné plusieurs fois mon ordinateur, et Jean-Paul Quisefit qui m'a donné le cryothermostat, comme par hasard, juste au moment où j'en avais besoin. Merci aussi et peut être même surtout à Karine Desboeufs, thésarde JGR^{enne}, multiphasienne hors paires, et qui sait, ce qui est rare à notre époque, comment circulent les métaux rares dans le ciel.

Je n'oublie bien sûr pas mes parents qui ont fait en sorte que je sache lire et écrire avant de m'envoyer à l'université, et qui m'ont laissé y faire ce que je voulais.

Pour le reste, Quino m'a été indispensable avec Mafalda au cours de ma rédaction, ainsi que Gabriel Garcia Marquez. J'en profite, maintenant que je suis docteur, pour dire que je ne suis pas d'accord avec lui et que j'espère qu'aux lignées condamnées à cent ans de solitude il peut être donné sur terre une seconde chance. Mon VTT ne m'en a jamais vraiment voulu de le délaissé parfois pour mon Opel Corsa et je l'en remercie. Je remercie les écureuils dans les arbres de Madison, les brownies with or without nuts, l'océan Pacifique qui est bien bleu, les pâtes aux fruits de mer, les masques et la pointe de la douane de mer à Venise. Enfin, grâce à Karin Simoni, j'ai pu choisir un beau costume pour ma soutenance, et avec l'avis croisé de nombreuses personnes dont ma sœur et mon frère, j'ai enfin pu choisir une cravate...

RESUME

Ce travail de thèse consiste en une étude expérimentale et théorique de la contribution de la composante organique réfractaire des comètes à la phase gazeuse. Nous présentons dans ce mémoire les différentes raisons qui expliquent l'intérêt majeur suscité par ces objets, et plus particulièrement du point de vue de la chimie organique qui pourrait y avoir atteint l'un des stades de complexité les plus avancés du système solaire après la Terre.

A partir des observations et de simulations expérimentales, nous avons établi une compilation des molécules présentes sur les comètes ou susceptibles de l'être. Cette liste a été le point de départ du travail de sélection des colonnes chromatographiques qui seront embarquées à bord de la mission Rosetta dans le cadre de l'expérience COSAC. Ce travail bibliographique a aussi permis de rappeler qu'une fraction non négligeable de la composante organique des comètes se trouve sous la forme de molécules de poids moléculaire élevé qui ne subliment pas dans la coma, mais recouvrent les grains de poussière. Nous avons alors émis l'hypothèse que ces composés réfractaires pouvaient être dégradés dans l'environnement de la coma et produire des molécules volatiles sous l'action de la température, des UV solaires ou encore de particules énergétiques chargées. Nous avons donc conçu et mis en place un dispositif expérimental permettant d'étudier quantitativement deux de ces mécanismes : la photo et la thermodégradation.

L'expérience S.E.M.A.Ph.Or.E Cométaire permet en effet d'irradier des composés solides à différentes longueurs d'onde dans l'UV lointain, tout en contrôlant leur température. Grâce à cet outil, nous avons pu étudier de façon approfondie la photodégradation du polyoxyméthylène. Nous avons montré que ce polymère se dégradait sous l'action des UV de longueur d'onde inférieure à environ 190 nm, principalement en H_2CO et CO , deux molécules présentant des sources étendues dans les comètes. Nous avons aussi identifié d'autres produits de photodégradation : CO_2 , HCOOH , CH_3OH , CH_3OCHO , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ et $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Nous avons obtenu pour une partie de ces molécules des estimations de leur rendement quantique de production et proposé des mécanismes réactionnels permettant de rendre compte de leur formation à partir du polyoxyméthylène. La vitesse de dégradation thermique du POM en formaldéhyde et les paramètres cinétiques permettant de calculer cette vitesse en fonction de la température (énergie d'activation et facteur de fréquence), ont été aussi déterminés.

Nous avons donc alors pu modéliser le profil de densité du formaldéhyde dans la coma de la comète de Halley, par dégradation photochimique et thermique de grains de POM, afin d'estimer si ce composé est un bon candidat pour expliquer la source étendue de H_2CO . Si le premier processus requiert une production de poussière irréaliste, la dégradation thermique du polymère permet un très bon ajustement du modèle aux observations pour des grains composés d'environ 7 % de POM et portés à une température de 350 K dans la coma. Nous proposons donc pour la première fois un mécanisme rendant compte de la source étendue de formaldéhyde dans des conditions réalistes de l'environnement cométaire.

Nous présentons aussi les premiers résultats obtenus sur une molécule azotée susceptible elle aussi d'être présente sur les comètes et d'être à l'origine d'une source étendue de radicaux CN : l'hexaméthylènetétramine. La photodégradation de cette molécule n'est pas très efficace et nous n'avons pu mettre en évidence qu'une faible production de HCN. La confrontation de nos résultats à des travaux antérieurs tend à montrer qu'il est important de considérer l'interaction entre la molécule et les produits de photolyse de l'eau.

Mots clés : Comète, Chimie Organique, Source Etendue, Simulation Expérimentale, Formaldéhyde, Polyoxyméthylène, Héxaméthylènetétramine, Photodégradation, Actinométrie

ABSTRACT

This PhD work is an experimental and theoretical study of the cometary organic refractory component contribution to the gaseous phase of comets. We present the reasons that explain the major interest arising from these objects, mainly from the point of view of the organic chemistry which is one of the most complex ever encountered in the solar system (except on the Earth).

From observations and experimental simulations we have made an inventory of all molecules present or suspected to be present in comets. This list has been the starting point of the selection process of chromatographic columns for the COSAC experiment on board the Rosetta mission. Our bibliographic work points out that a noticeable amount of the organic compounds of comets consists of high molecular weight molecules that don't sublime in the coma, but cover the dust particles emitted from the nucleus. We then put forward the hypothesis that refractory compounds might be degraded in the cometary environment by heat, UV and charged particles processes. We have built up an experimental set-up in order to study two of these mechanisms : photo and thermal degradation.

The S.E.M.A.Ph.Or.E cométaire experiment allows to irradiate solid molecules in the far UV at a controlled temperature. We have studied the photodegradation of polyoxymethylene and shown that this polymer was degraded by UV of wavelengths under 190 nm mainly into H₂CO and CO. We have also identified other photodegradation products : CO₂, HCOOH, CH₃OH, CH₃OCHO, CH₃OCH₂OCH₃ and C₃H₆O₃. We have estimated for most of them their quantum yield of production and have proposed chemical mechanisms to explain their formation from the polymer. The thermal degradation rate (activation barrier, frequency factor) has also been measured.

Then, we have been able to calculate the density profile of formaldehyde in the comet Halley, if polyoxymethylene is degraded by photo and thermal degradation, in order to estimate if this polymer is a good candidate to explain the extended source of H₂CO. The first mechanism requires a dust production much higher than observed, but thermal degradation allows a good adjustment of our model to observations for cometary grains made of about 7 % of POM and warmed to a temperature of 350 K in the coma. Thus, we propose for the first time a mechanism which explains the formaldehyde extended source in realistic conditions of the cometary environment.

We also present our first results obtained with another molecule which could also be present on comet and contribute to the CN extended source : hexamethylenetetramine. The photodegradation of this molecule is not very efficient, and we only detect a little production of HCN. The comparison of these results with previous works shows that it is important to consider interaction between the solid compound and the products of water photochemistry.

Keywords : Comet, Organic Chemistry, Extended Source, Experimental Simulation, Formaldehyde, Polyoxymethylene, Hexamethylenetetramine, Photodegradation, Actinometry

PREAMBULE **1**

CHAPITRE 1 **3** **Qu'est-ce qu'une comète et pourquoi les étudier ?**

1.1- Une brève histoire des comètes	3
1.1.1- Peurs et Superstitions	3
1.1.2- Les comètes dans l'histoire de l'astronomie	7
1.2- Structure	9
1.2.1- Nomenclature	9
1.2.2- Paramètres de la trajectoire	10
1.2.3- Le noyau	11
1.2.4- La coma	12
1.2.5- La queue d'ions, de poussières et le nuage d'hydrogène	13
1.3- Le chaînon manquant ?	14
1.4- L'eau des comètes et le rapport D/H	19
1.5- Of Ices and Men : les comètes et l'exobiologie	20
1.6- Conclusion	22

CHAPITRE 2 **23** **La chimie organique des comètes**

2.1- Observations	23
2.1.1- Télédétection	23
2.1.2- Mesures in-situ par spectrométrie de masse	25
2.2- Modèles numériques	28
2.2.1- La physique du noyau	28
2.2.2- La chimie du noyau	29
2.2.3- La physique de la coma	29
2.2.4- La chimie de la coma	29
2.3- Simulations expérimentales	31
2.3.1- Molécules susceptibles d'être présentes d'après les simulations	31
2.3.2- Type d'énergie déposée	35
2.3.3- Irradiation UV	36
2.3.4- Processus thermiques	39
2.3.5- Particules chargées	40
2.4- Pertinence des simulations expérimentales	41
2.5- Besoins de données photochimiques quantitatives	43

CHAPITRE 3 **46**
L'expérience S.E.M.A.Ph.Or.E. Cométaire

3.1- La photodégradation de molécules solides	46
3.2- Montage expérimental	47
3.2.1- Agencement général	47
3.2.2- Gaz et produits chimiques	49
3.3- Les réacteurs d'irradiation	49
3.4- Les lampes photochimiques	50
3.4.1- Description	50
3.4.2- Nettoyage des lampes et ajustement de la cavité micro-ondes	53
3.4.3- Actinométrie chimique	53
3.4.3.1- Lampe au Xénon (147 nm)	54
a) Remplissage et fonctionnement de la lampe	54
b) Principe	55
c) Actinométrie	56
d) Résultats et discussion	56
3.4.3.2- Lampe H ₂ /He	58
a) Remplissage et fonctionnement de la lampe	58
b) Actinométrie avec N ₂ O	59
b-1) Principe	59
b-2) Résultats et discussion	59
c) Actinométrie avec CO ₂	61
c-1) Principe	61
c-2) Actinométrie	62
c-3) Résultats et discussion	62
d) Discussion générale : limitations et perspectives	64
3.4.3.3- Lampe CH ₄ /He	64
a) Remplissage et fonctionnement de la lampe	65
b) Principe	65
c) Actinométrie	66
d) Résultats et discussion	66
3.4.4- Conclusion générale sur les lampes photochimiques	67
3.5- Les outils d'analyse	67
3.5.1- La spectrométrie de masse	67
3.5.2- La chambre de simulation atmosphérique	69
3.5.3- L'analyse des produits minoritaires (Doigt de piégeage / IRTF / CPG-SM)	72
3.5.3.1- Le chromatographe en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse	73
3.5.3.2- Le spectromètre infrarouge	74
3.6- Etalonnage des composés	74
3.6.1- Influence de la pression totale	74
3.6.2- Protocole opératoire	75
3.6.2.1- H ₂ CO	75
3.6.2.2- HCOOH	76
3.6.2.3- CO	76
3.6.3- Résultats	76
3.6.3.1- H ₂ CO	76
3.6.3.2- HCOOH	77
3.6.3.3- CO	78
3.7- Conclusion	79

CHAPITRE 4 **80**

La photodégradation du polyoxyméthylène

4.1- Pourquoi étudier le polyoxyméthylène	80
4.1.1- L'histoire du polyoxyméthylène dans les comètes	80
4.1.2- La source étendue de H ₂ CO	82
4.1.3- Photodégradation et radiolyse du polyoxyméthylène : travaux antérieurs	83
4.2- Etude par Spectrométrie de Masse directe	84
4.2.1- Déroulement de l'expérience	84
4.2.2- Résultats	85
4.3- Etude quantitative dans la chambre de simulation atmosphérique	87
4.3.1- Déroulement de l'expérience	87
4.3.2- La photodégradation du POM à 147 nm	88
4.3.2.1- Produits de photodégradation	88
4.3.2.2- Vitesse de production	90
a) H ₂ CO	90
a-1) Interprétation des données	90
a-2) Contribution thermique	91
a-3) Contribution de la photochimie	92
a-4) Estimation du rendement quantique	94
b) HCOOH	95
c) CO	97
d) Autres produits : CO ₂ , CH ₃ OH, CH ₃ OCHO	99
4.3.3- Influence de la longueur d'onde	100
4.3.3.1- Irradiation à 122 nm	100
a) H ₂ CO	102
b) HCOOH	103
c) CH ₃ OH	104
4.3.3.2- Irradiation à 193 nm	104
4.3.3.3- Rendement quantique de production de H ₂ CO et HCOOH en fonction de la longueur d'onde	105
4.4- Analyse des produits traces	106
4.4.1- Déroulement de l'expérience	106
4.4.2- Résultats	107
4.5- Mécanismes réactionnels	109
4.6- Conclusion	112

CHAPITRE 5 **114**

Le polyoxyméthylène et la source étendue de H₂CO

5.1- Le modèle de Haser	114
5.1.1- Molécule mère	115
5.1.2- Molécule fille	116
5.2- Modèle du « grain de POM »	120
5.2.1- Photodégradation	120
5.2.1.1- Durée de vie d'un grain	120
5.2.1.2- Densité de H ₂ CO dans une coma en présence de POM par photodégradation	122
5.2.1.3- Ajustement aux données de Giotto	124
5.2.2- Dégradation thermique	125
5.2.2.1- Durée de vie d'un grain	125
5.2.2.2- Densité de H ₂ CO dans une coma en présence de POM par dégradation thermique	127
5.2.2.3- Ajustement aux données de Giotto	128

5.3- Conclusions	129
------------------	-----

CHAPITRE 6 **131**

La photodégradation de l'hexaméthylènetétramine

6.1- Pourquoi étudier le HMT	131
6.2- Etude par spectrométrie de masse directe	131
6.2.1- Déroulement des expériences	131
6.2.1- Résultats et discussion	132
6.3- Etude par spectroscopie infrarouge	134
6.3.1- Déroulement de l'expérience	134
6.3.2- Résultats	134
6.4- Perspectives	135

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES **137**

BIBLIOGRAPHIE **141**

ANNEXE 1	151
Simulations expérimentales sur des analogues de glaces cométaires et interstellaires	
ANNEXE 2	158
Estimation de l'incertitude autour d'une valeur à partir d'une série de mesures ou d'une droite de régression	
ANNEXE 3	162
Etalonnage infrarouge de CO sur l'IRTF PE 1710	
ANNEXE 4	163
Diffusion des molécules entre le réacteur et la chambre de simulation atmosphérique	
ANNEXE 5	167
Produits de dégradation thermique du polyoxyméthylène	
ANNEXE 6	169
Vitesse de dégradation thermique du POM	

PUBLICATIONS LIEES A CE TRAVAIL :

- Cottin H., Gazeau M. C., and Raulin F. (1999) Cometary organic chemistry : a review from observations, numerical and experimental simulations. *Planetary and Space Science* **47**(8-9), 1141-1162.
- Cottin H., Gazeau M. C., Doussin J. F., and Raulin F. (1999) S.E.M.A.Ph.Or.E COMETAIRE, a tool for the study of the photochemical decomposition of probable cometary large organic molecules. First application : Polyoxymethylene. *Physic and Chemistry of the Earth* **24** (C)(5), 597-602.

Gazeau M. C., Cottin H., Vuitton V., Smith N., and Raulin F. (In Press) Experimental and theoretical photochemistry : application to the cometary environment and Titan's atmosphere. *Planetary and Space Science*.

Szopa C., Sternberg R., Coscia D., Cottin H., Raulin F., Goesmann F., and Rosenbauer H. (In Press) Gas chromatography for in situ analysis of cometary nucleus :
I. Characterization and optimization of diphenyl/dimethyl polysiloxane stationary phase using coupled experimental/computer modelling approaches. *Journal of Chromatography*.

PREAMBULE

« *There are more things in heaven and earth, Horatio,
Than are dreamt of in your philosophy* »
Hamlet, W. Shakespeare (Acte 1 - Scène 5)

Il y a principalement trois raisons qui expliquent l'intérêt que l'on peut porter aux comètes :

- Elles sont supposées contenir dans leur noyau les éléments les plus primitifs du système solaire, permettant de remonter à la composition de la nébuleuse protosolaire, voire des grains de poussières des nuages interstellaires.
- Elles peuvent aussi être à l'origine d'une partie de l'eau et des composés volatils qui sont présents sur la Terre.
- Enfin, les noyaux cométaires sont susceptibles de contenir des composés organiques complexes qui, s'ils n'ont pas été détruits lors de l'entrée des comètes dans notre atmosphère, ont pu jouer un rôle clé dans l'apparition du vivant.

L'investissement du LISA dans la préparation de la mission spatiale ROSETTA de l'Agence Spatiale Européenne, dont le départ est prévu en 2003, a nécessité le développement d'un nouvel axe de recherche centré autour de la chimie organique cométaire au sein du groupe de physico-chimie organique spatiale.

Le travail présenté dans ce mémoire s'attache à montrer que des molécules organiques de poids moléculaire élevé, synthétisées lors de la formation des comètes ou même avant dans les nuages interstellaires, peuvent se dégrader à l'approche du soleil par réchauffement ou sous l'action des rayonnements ultraviolets solaires. Les molécules détectées dans la coma ne proviendraient donc pas forcément entièrement du noyau, mais pourraient aussi être émises progressivement à partir de composés parents solides se trouvant sur les grains de poussières éjectés du noyau en même tant que les composés volatils. Un tel mécanisme pourrait d'ailleurs être à l'origine de certaines observations qui n'ont pas encore été interprétées à ce jour (sources étendues).

Comme il s'agit de la première thèse réalisée au LISA portant sur les comètes, j'ai développé au cours du chapitre 1 les problématiques générales qui sont rattachées à ces objets avant de détailler dans le chapitre 2 ce qui concerne leur chimie organique.

Le chapitre 3 expose le dispositif expérimental de l'expérience S.E.M.A.Ph.Or.E Cométaire (**S**imulation **E**xpérimentale et **M**odélisation **A**ppiquées aux **P**hénomènes **O**rganiques dans l'**E**nvironnement Cométaire) qui a été mis en place pour étudier la dégradation de molécules organiques sous l'action de la chaleur ou des rayonnements ultraviolets. Ce montage est plus particulièrement conçu pour l'analyse des composés gazeux émis lors de cette dégradation.

Les résultats concernant la photodégradation du polyoxyméthylène (polymère du formaldéhyde) obtenus à l'aide de ce dispositif sont présentés dans le chapitre 4. Ils se situent sur un plan qualitatif, par l'identification des principaux produits de photodégradation du polymère, mais aussi sur un plan quantitatif car nous avons pu mesurer la vitesse de production de la plupart de ces composés. Nous nous sommes particulièrement intéressés au formaldéhyde, le principal produit de dégradation du POM, d'autant plus que celui-ci présente une source étendue dans les comètes dont les mécanismes ne sont pas encore élucidés. Ces données nous ont permis de modéliser quel serait le profil de densité de cette molécule dans

Préambule

une atmosphère cométaire en présence de polyoxyméthylène sur les grains et nous avons comparé ce modèle au profil mesuré dans la comète de Halley par la sonde Giotto. Les résultats obtenus sont développés au cours du chapitre 5.

Nous présentons enfin dans le chapitre 6 des résultats préliminaires concernant la photodégradation de l'hexaméthylènetétramine, une molécule elle aussi susceptible d'être présente dans les comètes.

CHAPITRE 1

Qu'est-ce qu'une comète et pourquoi les étudier ?

Ce chapitre pourrait très bien commencer par un cliché littéraire comme : « *De tout temps les hommes ont été fascinés par les comètes* », ou encore « *Depuis la nuit des temps les comètes ont offert à nos yeux un fabuleux spectacle* »... Même si l'on ne peut pas être certain de ce qui traversait l'esprit de nos plus lointains ancêtres, il est peu probable qu'elles aient pu les laisser indifférents.

En effet, à l'image de ces « petits corps » qui peuvent devenir pendant plusieurs semaines les objets les plus volumineux du système solaire, il est remarquable de constater que sur le plan scientifique comme celui des superstitions, presque tout ce qui est associé aux comètes prend des proportions sans communes mesures avec ces blocs de glaces et de poussières de quelques kilomètres de diamètre. Elles ont été considérées comme les présages de la mort de rois, de déclin d'empires, d'épidémies et autres catastrophes en tous genres. On dit aussi que si elles ont pu permettre à la vie d'apparaître sur Terre, elles pourraient tout aussi bien la balayer en quelques minutes. Le petit et le grand, le hasard et le déterminisme, la vie et la mort, les comètes cristallisent autour d'elles des idées contradictoires et semblent jouer des peurs humaines et des paradoxes.

Depuis 1986 et le passage de la comète de Halley et, plus récemment, avec les comètes Hyakutake (1996) et Hale-Bopp (1997), grâce aussi aux modèles proposés par Whipple, (1950), Greenberg (1982) puis Lunine et al., (1991) (sur lesquels nous reviendrons), notre connaissance de ces objets a considérablement progressé. Au cours de ce chapitre, nous présenterons comment les comètes ont été perçues de l'antiquité jusqu'à nos jours et comment les problématiques qui s'articulent actuellement autour d'elles les placent à la croisée des questionnements autour des origines du système solaire et des origines de la vie.

1.1- Une brève histoire des comètes ¹

1.1.1- Peurs et Superstitions

Peu de civilisations sont restées insensibles aux comètes. Les Chaldéens et les Mésopotamiens les vénéraient et leur offraient de l'encens. Au Mexique et au Pérou, elles étaient considérées comme le signe annonciateur d'une catastrophe, et, en Egypte, leur pouvoir prophétique était si fort que certains astrologues pensaient que prières et sacrifices étaient vains pour conjurer le sort qu'elles venaient tracer dans le ciel.

Les civilisations grecques et romaines leur accordaient aussi une attention toute particulière. Ainsi Sénèque écrit dans ses *Questions Naturelles* : « *S'il apparaît ce corps de flamme d'une forme rare et insolite, chacun peut voir ce que c'est : on oublie tout le reste pour s'enquérir du nouveau venu, on ne sait s'il faut admirer ou trembler, car on ne manque pas de gens qui*

¹ La citation systématique et répétitive de chaque référence associée à cette partie alourdirait considérablement le texte. Les informations qui ont permis son écriture proviennent de différents articles de revues, encyclopédies et ouvrages consacrés aux comètes dont particulièrement : (Mozzani, 1995; Verdet, 1987), Hors Série spécial Comètes - Ciel et Espace, Juillet-Août 1996.

sèment la peur, qui tirent de là de graves pronostiques ». Elles pouvaient être associées à des victoires, comme la comète de -344 av. J.C. que Thimoléon de Corinthe considéra comme un présage du succès de son expédition contre la Sicile, ou encore comme une autre comète qui surgit avant la prise de Carthage par Scipion au III^{ème} siècle avant notre ère. L'une des comètes les plus marquantes de l'Antiquité fut associée à la mort de Jules César. Mais il est difficile de conclure avec certitude quant à savoir si elle était un signe divin annonciateur du meurtre, un vaisseau céleste pour conduire l'âme de l'empereur parmi les Dieux, ou encore l'annonce du règne heureux de son successeur Auguste.

Virgile, Homère et Pline, entre autres, les associaient à des troubles. La comète de 64 plongea Néron dans une telle inquiétude qu'il chercha à infléchir le funeste présage qu'il voyait en elle en exécutant certains membres de son entourage et en poussant au suicide Sénèque et Lucain. Il se suicida lui même en 66. On dit toutefois que l'empereur Vespasien (69-79) refusa de sombrer à son tour dans la psychose : *« Cette étoile chevelue ne me regarde pas, elle menace plutôt le roi des Partes, il est chevelu et je suis chauve »*.

Figure 1-1 :
*Représentation
allégorique assez
inquiétante d'une
comète*



Cependant, depuis cette époque, il n'est désormais plus de passage de comète qui ne soit associé à une mort illustre, une marge de quelques années étant même tolérée par les astrologues : la comète de 451 pour la mort d'Attila en 453 et la comète de 838 pour Louis le Débonnaire qui mourut en 840. De même l'assassinat d'Henri IV en 1610 fut pour beaucoup la preuve de la qualité des prédictions funestes émises à l'occasion de la comète de Halley en 1607. Tout au long du Moyen-Âge, les comètes firent donc des ravages : Mahomet, Bolestat I^{er}, roi de Pologne, Robert, roi de France, Casimir, roi de Pologne, Henri I^{er}, roi de France, le pape Alexandre III, Richard I^{er}, roi d'Angleterre, Philippe-Auguste, roi de France, l'empereur Frédéric, les papes Innocent IV et Urbain IV, Charles V, roi de France, Jean Galéas Visconti, duc de Milan, Charles le téméraire, duc de Bourgogne, Philippe I^{er}, roi d'Espagne, Ferdinand le Catholique, roi de Castille, d'Aragon, de Grenade et de Sicile, François II roi de France et Elisabeth I^{ère}, reine d'Angleterre, ont succombé aux passages cométaires des années 632,

Qu'est-ce qu'une comète et pourquoi les étudier ?

1024, 1033, 1058, 1060, 1181, 1198, 1223, 1250, 1254, 1264, 1380, 1402, 1476, 1505, 1516, 1560, et 1603. Certains préféraient même aller au devant de leur destin : dans *l'Almanach Prophétique Pittoresque et Utile* de 1855, il a été rapporté que c'est l'apparition d'une comète en 1556 qui poussa Charles Quint, à abdiquer et se retirer dans un monastère. Ce dernier se serait écrié en apercevant le présage céleste : « *Voilà mes destinés qui m'appellent par ces indices* ». Il est cependant utile de rappeler qu'à cette époque le roi venait de subir plusieurs revers militaires et qu'il souffrait de la goutte ; la comète n'a donc peut être pas joué le rôle décisif qu'on a voulu lui prêter par la suite.

D'intéressantes théories virent le jour pour tenter d'expliquer pourquoi les grands de ce monde semblaient être si souvent victimes des comètes. Un savant italien, Jérôme Cardan, proposa au XVI^{ème} siècle l'hypothèse suivante : « *Elles rendent l'air plus subtil et moins dense, en l'échauffant plus qu'à l'ordinaire ; les personnes qui vivent au sein de la mollesse, qui ne donnent aucun exercice à leur corps, qui se nourrissent trop délicatement, qui sont d'une santé faible, d'un âge avancé et d'un sommeil peu tranquille, souffrent d'un air moins animé et meurent souvent par excès de faiblesse. Cela arrive plutôt aux princes qu'à d'autres à cause du genre de vie qu'ils mènent* ».

Malgré cette explication rationnelle, c'est à peu près à cette époque que les comètes commencèrent à perdre leur réputation de tueuses de rois et de papes. Louis XIII et Richelieu moururent sans que la moindre comète ne vint les saluer. Mazarin, pourtant mourant en 1661, refusa de prêter une signification à la comète qui parut cette année là, déclarant que cette dernière lui faisait trop d'honneur. Louis XIV ignore celle de 1682 et personne n'eût l'idée de l'associer au décès de Colbert un an plus tard. Mme de Sévigné écrivit : « *Nous avons ici une comète qui est bien étendue (...) Tous les grands personnages sont alarmés et croient fermement que le ciel, bien occupé de leur perte, en donne des avertissements par cette comète... L'orgueil humain se fait trop d'honneur de croire qu'il y ait de grandes affaires dans les astres quand on doit mourir* ». Elle rejoignait le philosophe Pierre Bayle qui écrivait la même année dans ses *Pensées Diverses sur la Comète* : « *Si nous avions une juste idée de l'univers, nous comprendrions bientôt que la mort ou la naissance d'un prince est une si petite affaire, eu égard à toute la nature des choses, que ce n'est pas la peine qu'on s'en remue dans le ciel* ». Il n'y eut plus guère que Bonaparte pour déclarer au passage d'une comète peu avant sa mort en 1821 : « *Ce fut le signe précurseur de la mort de César* ».

Au delà des destinées individuelles, la venue d'une comète pouvait aussi avoir une portée plus générale : si elle survenait dans le signe du Lion, une guerre ou une sécheresse était annoncée, dans le signe de la Balance, il s'agissait de la fin du monde, dans celui du Scorpion il fallait s'attendre à une abondance de reptiles ou une invasion de sauterelles. La forme qu'elle prenait et le voisinage des planètes avaient aussi leur signification : si elle se dirigeait vers Saturne elle indiquait la peste et des révolutions, vers la Lune, des inondations, si elle avait l'aspect d'une flûte, on y voyait un présage relatif à l'art musical, une forme de poignard indiquait une forte mortalité à venir, et enfin, si elle formait un triangle équilatéral avec des étoiles fixes elle annonçait le génie et le savoir.

Leur influence pouvait aussi être détournée à des fins de propagande, comme en témoigne ce portrait de la comète apparue sur Paris en 1618 : « *La comète apporte grandes désolations, pestilences, guerres, famines et plusieurs autres malheurs, persécutions... apparus depuis peu. Cette terreur doit répandre son influence sur les nations étrangères, non sur les Français qui sont sous la très heureuse et assurée protection de Louis Le Juste, notre Roy* ».

La comète de 1811, censée tout d'abord être un signe positif avant la campagne de Russie qu'allait bientôt entreprendre Napoléon, puis ensuite l'annonciatrice de sa débâcle, eût une répercussion assez inédite : les vins furent excellents et les crus 1811 reçurent l'appellation de « *vin de la comète* ».



Figure 1-2 :

Caricature de Daumier :

« Monsieur Babinet prévenu par sa portière de la visite de la comète. ». A l'époque les circulaires MPEC et IAU n'étaient pas encore disponibles sur le Net pour savoir vers où pointer son télescope.

Des progrès de la science surgirent deux nouvelles inquiétudes : l'empoisonnement et l'impact. Edgar Poe exposa une variante de la première idée en 1839 dans une nouvelle intitulée *Conversations d'Eiros avec Charmion*. Son hypothèse était que les constituants de la queue des comètes avait une affinité particulière pour absorber l'azote de notre atmosphère. Les êtres vivants respirant alors une atmosphère considérablement enrichie en oxygène risquaient d'entrer spontanément en combustion. Dans le même registre de peurs, l'annonce en 1868 de la détection d'un poison comme le C_2N_2 (qui n'a toujours été confirmée depuis) provoqua un véritable vent de panique quand on apprit que la Terre devait traverser la queue de la comète de Halley attendue pour 1910. On rapporte à ce sujet des suicides dans plusieurs pays d'Europe et les « Pilules de la Comète » vendues comme antidotes devinrent un marché très lucratif. Au début des années 1980, l'astrophysicien Fred Hoyle tenta de montrer que la fréquence et la prolifération d'épidémies comme la grippe, la variole ou encore la peste, pouvaient parfaitement correspondre à un ensemencement cométaire de notre planète en bactéries et virus. Par la suite Wickramasinghe et al. (1988), ont comparé des spectres infrarouges cométaires avec des spectres de virus et de bactéries et sont parvenus à obtenir un ajustement tout aussi satisfaisant que des modèles de silicates et composés organiques proposés plus généralement. Mais le gros handicap de ces travaux et qu'ils ne peuvent répondre aux questions : comment ces bactéries sont elles arrivées là et comment ont-elles bien pu y survivre ?

Fruit de la mécanique Newtonienne, l'hypothèse d'un impact avec la Terre fut évoquée en 1736 par Lalande dans ses *Réflexions sur les comètes*. Un siècle plus tard, les calculs de Damoiseau et d'Olbers semèrent la terreur en concluant que la comète de Biela devait traverser l'orbite terrestre le 29 décembre 1832 à une distance critique de notre planète. Arago réussit à ramener le calme en montrant que la Terre ne passerait en ce point qu'un mois après la comète, qui la frôlerait donc à 80 millions de kilomètres de distance. Aujourd'hui, ressuscitée par la rencontre de la comète Shoemaker-Levy 9 avec Jupiter en 1994, et relayée par de récents films hollywoodiens comme *Deep Impact* (1998), la crainte d'une collision émerge à nouveau. On découvre que notre système solaire est bien plus encombré qu'on ne le pensait jusqu'à il y a quelques années encore. Il suffirait d'un bolide de quelques kilomètres pour entraîner des conséquences fatales à l'humanité. Des campagnes de surveillance et des scénarios de défense sont développés (programme Spaceguard Survey de la NASA) pour éviter qu'un simple coup de malchance ne vienne donner raison à des siècles de superstitions.

Qu'est-ce qu'une comète et pourquoi les étudier ?



Figure 1-3 :

Représentation d'un impact cométaire avec la Terre en 1857.

Enfin, l'une des plus récentes illustrations du pouvoir de fascination qu'exercent les comètes remonte au passage de la comète Hale-Bopp en 1997. 39 membres de la secte américaine Heaven's Gate se donnèrent la mort le 26 Mars 1997 pour que leurs âmes puissent rejoindre un vaisseau spatial caché dans son sillage. Une pétition circula sur internet pour exiger de la Nasa qu'elle publie des photos qui confirmerait cette hypothèse. Même si les avancées scientifiques ont permis de faire reculer les anciens mythes, ils semblent resurgir de chaque zone d'ombre qui ne manque pas d'émerger à mesure que nous pénétrons les secrets de ces vagabondes du ciel.

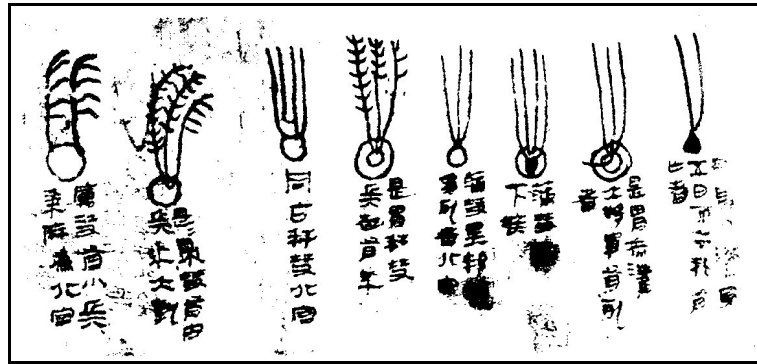
Mais comme pour venir contrebalancer ces superstitions, les comètes ont aussi permis de faire progresser considérablement notre vision du cosmos. Grâce aux développements de la mécanique Newtonienne, elles ont apporté aux astronomes un éclairage nouveau sur la nature de notre système solaire.

1.1.2- Les comètes dans l'histoire de l'astronomie

Les plus anciennes traces d'observations de comètes remontent au IV^{ème} av. J.C. Il s'agit d'un livre de soie qui été exhumé en 1974 avec la tombe du marquis de Dai, en Chine, près de la ville de Changsa. On peut y relever 29 types de comètes, associés à une prédiction. La qualité et la précision des observations chinoises fit que son astronomie prit une avance considérable par rapport à l'occident enfermée dans une vision héritée à la fois de l'Antiquité et de la Bible. Dès le VII^{ème} siècle les astronomes Chinois rapportent que « *les comètes ne brillent pas par elles-mêmes, elles ne s'allument que lorsqu'elles sont baignées par le Soleil. (...) Une comète pointe toujours sa queue à l'opposé du Soleil dans la direction des rayons solaires* ». Ces constatations ne furent émises en occident qu'à partir de 1531 par Jérôme Frascator et Peter Bennewitz. Et quant à l'idée que les comètes « brûlent », elle est encore largement répandue de nos jours.

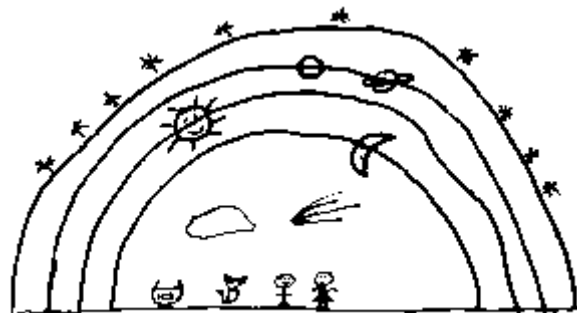
Figure 1-4 :

Fragment du livre de soie, datant probablement du IV^{ème} siècle av. J.C., contenant les plus anciennes représentations de comètes découvertes à ce jour.



Les comètes, dans la seconde moitié du XVI^{ème} siècle, vont contribuer à remettre en question la vision du cosmos héritée d'Aristote et de Ptolémée, qui faisait loi en occident. La Terre était au centre de l'univers, immobile, entourée d'orbites concentriques sur lesquelles se mouvaient les astres. D'abord la Lune, puis le Soleil, les planètes, et enfin une sphère fixe sur laquelle étaient fixées les étoiles. Le domaine compris entre la Terre et la Lune était celui de l'impur et du périssable, alors qu'au delà s'étendait un espace pur et immuable.

Figure 1-5 : *Vision primitive du cosmos selon Aristote et Ptolémée*



Les comètes, par leur nature même de phénomène imprévisible et temporaire, devaient donc être confinées entre la Terre et la Lune. Elles étaient classées parmi les événements météorologiques, au même titre qu'une averse ou une tornade. L'une des toutes premières définition d'une comète est donnée par Aristote dans ses *Météorologiques* : « Nous avons établi que dans le monde qui nous entoure, la première partie de ce qui est au-dessous des sphères circulaires, est une exhalaison sèche et chaude. Cette exhalaison elle-même, avec une grande partie de l'air qui est au-dessous d'elle et lui est contigu, est emportée autour de la terre par la translation et le mouvement circulaire. (...) Lorsque, dans une telle condensation, un principe igné fait irruption par suite du mouvement des corps de la zone supérieure, sans que ce principe soit en quantité suffisante pour assurer une combustion rapide et complète, ni si faible qu'il s'éteigne rapidement, mais s'il a une force convenable et une large emprise, et qu'en même temps une exhalaison bien mélangée monte de la terre vers cette zone de concentration, ce phénomène donne naissance à une comète. ».

Parmi les anciens, seul Sénèque plaçait les comètes avec les planètes et proposait d'étudier leurs trajectoires afin de déterminer si leur passage était périodique. Il paraît maintenant avoir été un véritable visionnaire : « Pourquoi s'étonner que les comètes dont le monde a si rarement le spectacle ne soient point pour nous astreintes à des lois fixes, et que l'on ne connaisse ni d'où viennent ni où s'arrêtent ces corps dont les retours n'ont lieu qu'à d'immenses intervalles ? Le temps viendra où une étude attentive et poursuivie pendant des siècles fera le jour sur ces phénomènes de la nature. Il naîtra quelque jour un homme qui

Qu'est-ce qu'une comète et pourquoi les étudier ?

démontrera dans quelle partie du ciel errent les comètes, pourquoi elles marchent si fort à l'écart des autres planètes, quelles sont leur grandeur et leur nature » (*Les questions naturelles*). Mais c'est la vision d'Aristote qui s'imposa et qui pesa sur l'astronomie occidentale pendant près de vingt siècles.

En 1543, Copernic place le soleil au centre de l'univers, la Terre autour du soleil, et la Lune devient un satellite orbitant autour de notre planète. Ce système est malgré tout encore loin de s'imposer mais augure de la révolution qui s'annonce.

Entre le 13 Novembre 1577 et le 26 Janvier 1578, l'astronome danois Tycho Brahé observe une comète et estime sa distance à plus de 230 rayons terrestres, en utilisant la méthode des parallaxes. Il l'envoie ainsi au-delà de l'orbe de la Lune, lui fait traverser les différentes sphères du monde réputé pur et immuable, remettant ainsi sérieusement en cause les à priori métaphysiques qui prévalaient jusqu'alors. Il écrit en 1588, à partir de ses observations de comètes, que *« la machine du ciel n'est pas un corps dur et impénétrable rempli de sphères réelles comme cela a été cru jusqu'à présent par la plupart des gens. Je prouverai que le ciel s'étend dans toutes les directions, parfaitement fluide et simple, sans présenter nulle part le moindre obstacle. »*

Pourtant, la plus grande partie des astronomes continuent à considérer les comètes comme des événements se déroulant entre la Terre et la Lune. Pour d'autres, comme Kepler et Descartes, elles traversent tout l'univers en ligne droite.

En 1680, George Samuel Doerffel, pasteur de Pleuen en Saxe, affirme d'après ses observations d'une comète que l'orbite de cette dernière est une parabole dont le soleil est le foyer. Mais c'est finalement grâce à la comète de 1682 que toute la lumière sera faite sur les mystérieux objets célestes, et que seront définitivement abandonnés les anciennes visions du cosmos pour ouvrir la voie à l'astronomie moderne. Sir Edmund Halley, s'appuyant sur les récents travaux de Newton, montre que cette nouvelle comète a une orbite elliptique dont le soleil occupe l'un des foyers. En consultant des archives, il découvre que des comètes brillantes, avec une orbite similaire, sont déjà passées en 1531 et 1607. Il est le premier à supposer qu'il s'agit du passage d'un seul et même objet qui portera bientôt son nom : la comète de Halley. Il prédit même avec succès son retour pour 1759. On a depuis retrouvé la trace de la comète de Halley jusqu'en 239 avant J.C, et un passage en - 466 a même pu être mis en évidence. Cette prévision historique fut la démonstration magistrale de la portée de la mécanique céleste qui balaya définitivement les visions antiques du cosmos au profit des modèles de Copernic et de Kepler.

1.2- Structure

Le modèle de boules de neige sales pour décrire le noyau des comètes, proposé par Whipple (1950) a marqué le début de l'ère moderne de l'étude des comètes. Depuis, cette représentation a un peu évolué, mais les observations (du sol ou bien in-situ) ont montré que ces objets étaient en effet un mélange de glaces et de poussières en proportions variables, qui n'ont pas été incorporées aux planètes lors de la formation du système solaire. Leur trajectoire est elliptique, parabolique ou bien hyperbolique, avec le soleil occupant l'un des foyers.

1.2.1- Nomenclature

Traditionnellement, chaque comète reçoit le nom de son ou ses découvreurs. Depuis le 1^{er} Janvier 1995 l'Union Astronomique Internationale et le Minor Planet Center ont la charge d'une nouvelle nomenclature officielle.

La nomenclature utilisée par les astronomes professionnels pour désigner la comète Hale-Bopp est C/1995 O1. La lettre 'C' indique qu'il s'agit d'une comète à longue période. Un 'P' indiquerait que sa période est inférieure à 200 ans (P/Halley = 76 ans). 'A' désigne un astéroïde, 'D' une comète « morte » (Shoemaker-Levy par exemple, qui est entrée en collision avec Jupiter), et 'X' une comète dont l'orbite est encore incertaine. '1995 O1' indique qu'il s'agit de la première comète ('1') découverte dans la seconde moitié de Juillet 1995 ('O'). Le décompte des mois se fait par moitiés, commençant avec 'A' pour la première moitié de Janvier, 'B' pour la seconde moitié du mois, etc... La lettre 'I' n'est pas utilisée. A la redécouverte après une seconde apparition, ou après l'aphélie, les comètes périodiques reçoivent un numéro d'ordre : 1P/Halley, 46P/Wirtanen.

(source MPC : <http://cfa-www.harvard.edu/cfa/ps/lists/PeriodicCodes1.html>)

On regroupe aussi les comètes à courte période par familles. La famille de Jupiter comprend les comètes dont les orbites ne les éloignent pas à plus d'environ 7 UA du Soleil, et qui restent au voisinage immédiat du plan de l'écliptique. On pense qu'elles proviennent pour la plupart de la ceinture de Kuiper. Pour les autres comètes, on parle de comètes de la famille de Halley ; elles peuvent provenir de n'importe quel point de l'espace et ont le nuage d'Oort pour origine. 883 comètes étaient répertoriées dans l'édition de 1996 du « Catalog of cometary orbits » de Mardsen et Williams. 185 sont des comètes à courtes périodes, dont 162 sont de la famille de Jupiter ($P < 20$ ans) et 23 de la famille de Halley ($20 < P < 200$ ans). En ce qui concerne les 698 comètes restantes, 347 ont une orbite parabolique (leur excentricité ne peut pas être distinguée de 1 dans les limites de précision des observations), 213 sont elliptiques (avec $P > 200$ ans) et 138 sont hyperboliques.

1.2.2- Paramètres de la trajectoire

Les paramètres suivants permettent de déterminer la trajectoire de la comète :

L'excentricité e : L'orbite de la comète peut être quasiment circulaire ($e=0$), elliptique ($e < 1$), parabolique ($e=1$) ou hyperbolique ($e > 1$). Dans les deux derniers cas il s'agit d'une comète non périodique qui n'effectue qu'un seul passage dans le système solaire.

L'inclinaison i : C'est l'angle que fait le plan d'orbite de la comète avec celui de l'écliptique. Il peut varier entre 0 et 180°, les comètes non périodiques pouvant surgir de n'importe quelle région de l'espace. En ce qui concerne les comètes à courte période, la plupart d'entre elles ont une inclinaison voisine de zéro.

Le périhélie : Point de la trajectoire le plus proche du soleil. La distance au soleil en ce point varie selon les comètes. Elle peut aller de 0.01 UA à plus de 8 UA.

L'aphélie : C'est le point de la trajectoire le plus éloigné du soleil.

La longitude du noeud ascendant Ω : Le noeud ascendant est le premier point où l'orbite de la comète croise l'écliptique. La longitude, mesurée en degrés, est l'angle que fait la droite passant par le soleil et le noeud ascendant, avec la direction du point vernal (point où le soleil, au cours de son trajet dans notre ciel, coupe l'équateur céleste à l'équinoxe de printemps).

L'Argument du périhélie ω : Angle entre la direction du périhélie (par rapport au soleil), et celle de la ligne des noeuds ascendant et descendant.

Qu'est-ce qu'une comète et pourquoi les étudier ?

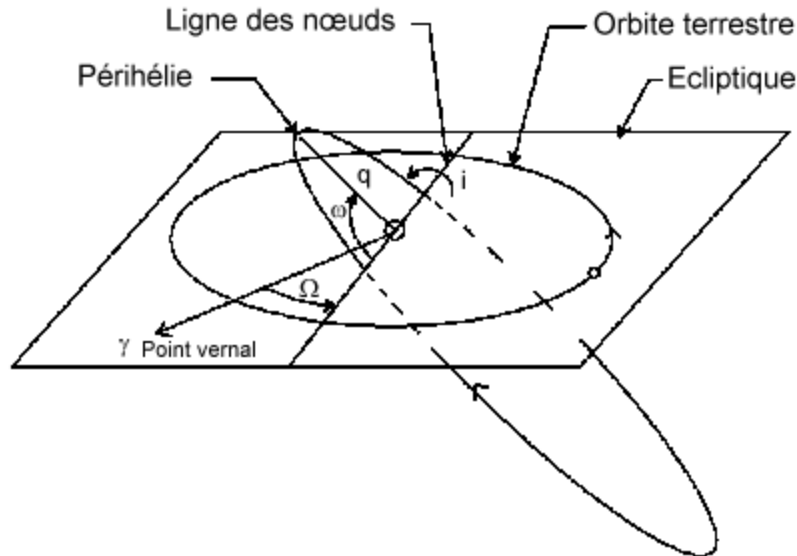


Figure 1-6 :
Paramètres de la trajectoire d'une comète. (Figure provenant du Club Astronomie de l'Ecole Centrale Paris)

L'attraction d'une planète peut considérablement modifier l'orbite d'une comète, au point que cette dernière soit capturée et se satellise autour. Après plusieurs tours, il peut arriver qu'elle retourne sur une trajectoire autour du soleil. D'autres peuvent passer d'une orbite elliptique à une orbite hyperbolique qui les conduit hors du système solaire. En ce qui concerne Hale-Bopp, qui est déjà passée près du Soleil il y a 4200 ans, sa course a été modifiée en 1986 par l'attraction de Jupiter. Elle reviendra alors dans « seulement » 2380 ans.

1.2.3- Le noyau

C'est un agglomérat de glaces et de poussières, ce qui lui donne une structure plutôt irrégulière. Son rayon peut être de plusieurs centaines de mètres, jusqu'à une dizaine de kilomètres. Sa densité n'est pour l'instant que très peu contrainte par les observations : entre 0.1 et 0.9 (voir par exemple la revue de Crovisier (1997)). Il est relativement fragile, et il arrive que sous l'action de l'attraction du soleil, ou d'un autre corps, le noyau se brise en plusieurs parties, comme ce fut le cas pour la comète Shoemaker-Levy 9 avant son impact avec Jupiter.

Il est difficile d'estimer la durée de vie d'un noyau. On pense qu'au fur et à mesure de ses passages près du Soleil son activité s'amenuise jusqu'à ne plus pouvoir être distingué d'un astéroïde. Un calcul très simplifié nous permet néanmoins de montrer que les comètes peuvent effectuer de nombreux passages au périhélie avant de « s'éteindre ». Le rayon de la comète Hale-Bopp est estimé à 20 km (Weaver et al., 1997). Sa production de molécules d'eau est de l'ordre de $8 \cdot 10^{30}$ molec/s à 1 UA. En supposant une densité d'environ 0.5 tonne/m^3 , un rapport massique eau/poussière=1 et uniquement la perte en eau, la comète pourrait « survivre » 1107 années. Comme elle ne développe une telle activité que quelques semaines lors de son approche du soleil, sa durée de vie est considérablement plus longue.

Greenberg a proposé un modèle qui décrit le noyau comme étant constitué par des particules de poussières interstellaires (principalement des silicates) recouvertes d'un manteau réfractaire de composés organiques synthétisés dans le nuage présolaire, puis de composés plus volatils condensés (principalement H_2O) (Greenberg, 1982). Mayo Greenberg a récemment estimé à partir d'observations et de résultats de simulations expérimentales les fractions massiques suivantes dans les noyaux : 26% de silicates, 23% de molécules organiques réfractaires, 9% de particules carbonées (HAP ?), les 42 % restant consistant en un

mélange de molécules volatiles dominé par l'eau (80% en nombre) (Greenberg, 1998). Nous décrirons ce modèle plus en détail dans la section 1.3 quant à ses liens avec le milieu interstellaire.

Il n'existe néanmoins aucune mesure directe de la composition des noyaux cométaires, et la déduire à partir des gaz qui sont observés dans la coma n'est pas une opération triviale. En effet, les implications de travaux récents sur le piégeage de gaz dans la glace d'eau viennent compliquer ces extrapolations (Notesco and Bar-Nun, 1996; Notesco and Bar-Nun, 1997; Notesco et al., 1997). Seule une partie des gaz devrait être relâchée depuis la surface où la glace s'évapore. L'autre fraction des gaz, quant à elle, proviendrait de l'intérieur et serait relâchée lors des changements de structure de la glace (amorphe, cubique ou cristalline) lorsque celle-ci est réchauffée. Près du soleil, les deux sources opèrent, tandis que plus loin, après le périhélie seule la source intérieure devrait être observée.

Le gaz et les poussières sont pour la plus grande part émis de la partie éclairée du noyau qui est la plus chaude. Il en résulte une force dans la direction opposée, qui, si elle est très faible, n'en est pas moins persistante et peu modifier l'orbite de la comète. La direction et l'intensité de cette force peuvent être estimées grâce à des observations de la quantité et de la distribution spatiale du matériel émis dans la coma. On peut alors en déduire la masse du noyau à partir des modifications induites dans l'orbite de la comète.



Figure 1-7 : Noyau de la comète de Halley filmé depuis la sonde Giotto en 1986 à environ 18000 km de distance

Quelques données concernant la comète de Halley :
Période : 76 ans
Volume : 550 km^3
Dimensions du noyau : $8 \times 7 \times 15 \text{ km}$
Masse volumique : $0.03 < \rho < 4.9 \text{ g.cm}^{-3}$
Masse : $5\text{-}30 \cdot 10^{16} \text{ g}$
Température du noyau : $210\text{-}350 \text{ K}$ (~1 UA)
Rotation sur lui même : 2.84 jours.
Albédo géométrique : ~ 0.04
(Crifo, 1994; Enzian, 1997; Whipple, 1989)

1.2.4- La coma

C'est un nuage de gaz sublimés à partir du noyau et de grains de poussière entraînés par les gaz. La coma est composée principalement d'eau, de monoxyde et dioxyde de carbone, de méthanol et d'autres gaz volatils. Son rayon peut aller de 10 000 à 100 000 km lorsque la comète est active. En général la coma commence à se développer vers 3 UA, pour certaines à 5 UA, voire au delà de 10 UA. C'est d'abord CO, gaz le plus volatile qui s'échappe du noyau et qui explique l'activité distante des comètes avant ~ 4 UA. A cette distance, l'eau commence à sublimer (Priainik, 1997). Pour la comète Hale-Bopp, la production d'eau est devenue majoritaire à environ 3 UA (Biver et al., 1997).

La production de gaz des comètes varie entre $10^{27} < Q_g < 10^{31}$ molécules/s, à 1 UA. La production de poussières est quant à elle plus difficile à estimer. Elle varie selon les comètes et l'on obtient des rapports massiques Poussière/Gaz de 0.1 pour P/Schwassmann-Wachmann

Qu'est-ce qu'une comète et pourquoi les étudier ?

3, 1 pour C/Levy (Lisse et al., 1998), ou encore supérieurs ou égaux à 5 pour Hyakutake (Jewitt et Matthews, 1997) et Hale-Bopp (Jewitt et Matthews, 1999). La poussière est observée par diffusion dans le visible et par émission thermique dans l'infrarouge. Dans les deux cas, la luminosité est maximale à une longueur d'onde comparable à la taille de la particule (0.1 à 20 μm). D'après les données de la sonde Giotto, il pourrait y avoir une perte de masse beaucoup plus importante due à des grains plus gros (jusqu'à 10 cm) (Crifo, 1994).

Pour une comète du type d'Halley, à 1 UA du soleil, la vitesse de production Q_g est de l'ordre de $6 \cdot 10^{29}$ molécules. s^{-1} , accompagnée d'une perte de masse comparable en poussières : 10^4 kg de poussières par seconde (Arpigny, 1994). Dans ce cas, la densité totale de gaz près du noyau est d'environ $3 \cdot 10^{12}$ cm^{-3} (soit environ 10^{-4} mb), et elle chute à 10^6 cm^{-3} à 5000 km du noyau. Cette distance correspond au rayon de la sphère de collision R_c à l'intérieur de laquelle la densité est suffisante pour que des réactions entre molécules puissent avoir lieu. Plus loin c'est la photochimie qui prédomine. R_c diffère selon les processus étudiés, mais c'est une grandeur utile pour des discussions qualitatives. Au-delà de R_c , un domaine de flux libre de molécules caractérise la coma externe (exosphère).

L'estimation d'un profil de température des gaz à l'intérieur de la coma dépend des modèles et des processus thermiques qui y sont pris en compte. A 1 UA, elle est de l'ordre de 100 ou 200 K au niveau du noyau, avant de chuter à environ une dizaine de K en quelques kilomètres. Elle remonte ensuite au niveau d'une centaine de K (Crifo, 1995 ; Combi, 1996).

Les molécules issues du noyau sont appelées molécules mères. Elles peuvent prendre part à des réactions chimiques, mais sont surtout photodissociées ou photoionisées par les UV solaires pour donner des molécules filles comme des radicaux, des atomes ou des ions observés dans l'UV ou le visible. On observe aussi des sources étendues de molécules, dont on parvient à montrer qu'elles ne sont pas émises directement à partir du noyau, mais progressivement dans la coma. Nous reviendrons plus en détail sur ce phénomène dans les prochains chapitres.

1.2.5- La queue d'ions, de poussières et le nuage d'hydrogène

A de grandes distances du noyau, la coma se sépare en deux queues :

- *La queue d'ions* peut atteindre 100 millions de kilomètres. Elle est rectiligne, entraînée par le vent solaire. Cette queue est composée par les ions issus de la photochimie dans la coma.
- *La queue de poussières* peut s'étendre sur 10 millions de kilomètres. Elle est formée des particules de poussière qui sont éjectées du noyau lorsque les gaz subliment. C'est la partie qui est visible à l'œil nu pour les comètes les plus spectaculaires. Cette queue est courbe et sa direction opposée au soleil. Les grains finissent par se satelliser autour du soleil, et quand la Terre entre dans une région qui a été traversée par une comète, les particules, en pénétrant dans l'atmosphère, produisent des étoiles filantes.

Enfin, *un nuage d'hydrogène* dont le rayon peut atteindre plusieurs millions de kilomètres (typiquement 100 000 000 km) entoure la comète d'une enveloppe très tenue d'atomes d'hydrogène.

Qu'est-ce qu'une comète et pourquoi les étudier ?

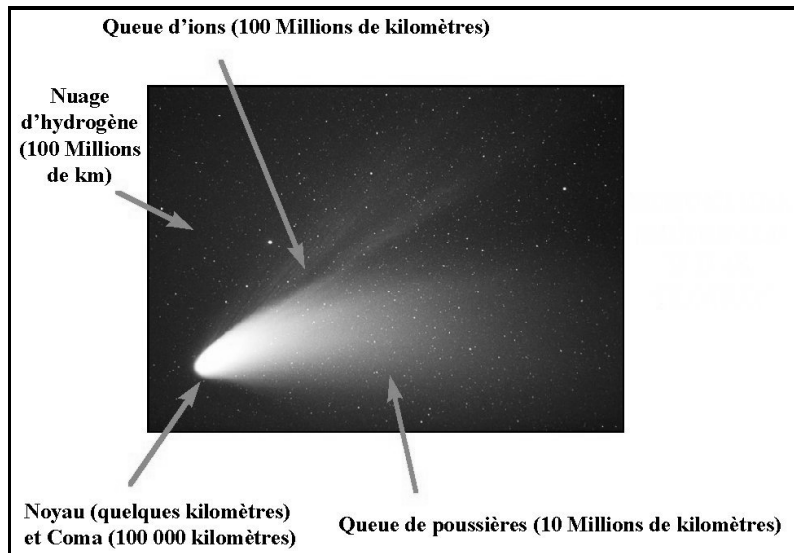


Figure 1-8 :
Structure générale d'une comète à environ 1 UA du Soleil. (Comète Hale-Bopp représentée ici)

1.3- Le chaînon manquant ?

De nos jours, les comètes ne sont plus considérées uniquement comme de simples boules de neiges sales, mais de plus en plus comme étant le chaînon manquant à la compréhension de la formation de systèmes solaires à partir des nuages interstellaires.

Dans le modèle de Greenberg, proposé en 1982 (Greenberg, 1982), les comètes sont des agrégats de particules de poussières interstellaires, qui n'ont pas été incorporées aux planètes lors de leur formation. Conservées dans les régions les plus éloignées et les plus froides de notre système solaire, elles pourraient ne pas avoir été altérées depuis leur formation, et donc avoir conservé en leur sein la composition de notre nuage moléculaire natal. C'est pour cette raison qu'on les considère un peu comme « les archives du ciel ». Cependant les choses ne sont pas aussi simples qu'elles semblent être à première vue.

Les particules de poussières interstellaires sont produites dans les atmosphères d'étoiles géantes où elles condensent avant d'être projetées à travers l'espace par pression de radiation. Des observations infrarouges, notamment une structure d'absorption à $9.7 \mu\text{m}$, tendent à montrer qu'elles sont principalement composées de silicates. Une composition d'olivine amorphe comme MgSiFeO_4 permet d'approcher au mieux en laboratoire les observations astronomiques (Greenberg and Li, 1996).

Le modèle d'évolution cyclique de Greenberg est alors amorcé : les particules sont transportées entre milieu interstellaire diffus et nuages moléculaires entre 2 et 20 fois avant que le nuage moléculaire final ne s'effondre pour former une nébuleuse solaire puis une étoile accompagnée parfois d'un système planétaire. Les nuages diffus occupent entre 40 et 80 % du volume de la galaxie, leur densité est comprise entre 1 et $1000 \text{ atomes.cm}^{-3}$. Ils sont principalement constitués d'atomes d'hydrogène et leur température est supérieure à 100 K. Les nuages moléculaires contiennent 25 à 50 % de la masse interstellaire dans 1 à 2 % du volume de la galaxie. Ils ont une densité supérieure à $1000 \text{ atomes par cm}^{-3}$ et leur température est de l'ordre de 10 K (Walmsley, 1994). Dans ces conditions, la synthèse de composés légers est rendue possible par réactions ions-molécules ou encore à la surface des grains : H_2 , H_2O , CO , CO_2 , NH_3 et CH_3OH . Du fait de la faible température qui règne dans ces nuages, les molécules (excepté H_2) condensent sur les grains de silicates pour former des glaces qui sont bombardées par les UV provenant d'étoiles voisines, ou encore par les rayonnement cosmiques. Ces apports d'énergie brisent les liaisons des molécules simples et les radicaux ainsi formés peuvent réagir avec les molécules voisines ou être stockés dans la

Qu'est-ce qu'une comète et pourquoi les étudier ?

glace. Si les grains sont réchauffés les radicaux diffusent plus facilement et permettent plus de réactions. Comme nous le verrons dans le prochain chapitre, l'irradiation de mélanges de glaces dont la composition reflète celle des glaces interstellaires et cométaires, conduit à la production d'une grande quantité de molécules organiques, pour certaines réfractaires (c'est à dire qu'elles restent solides à température ambiante).

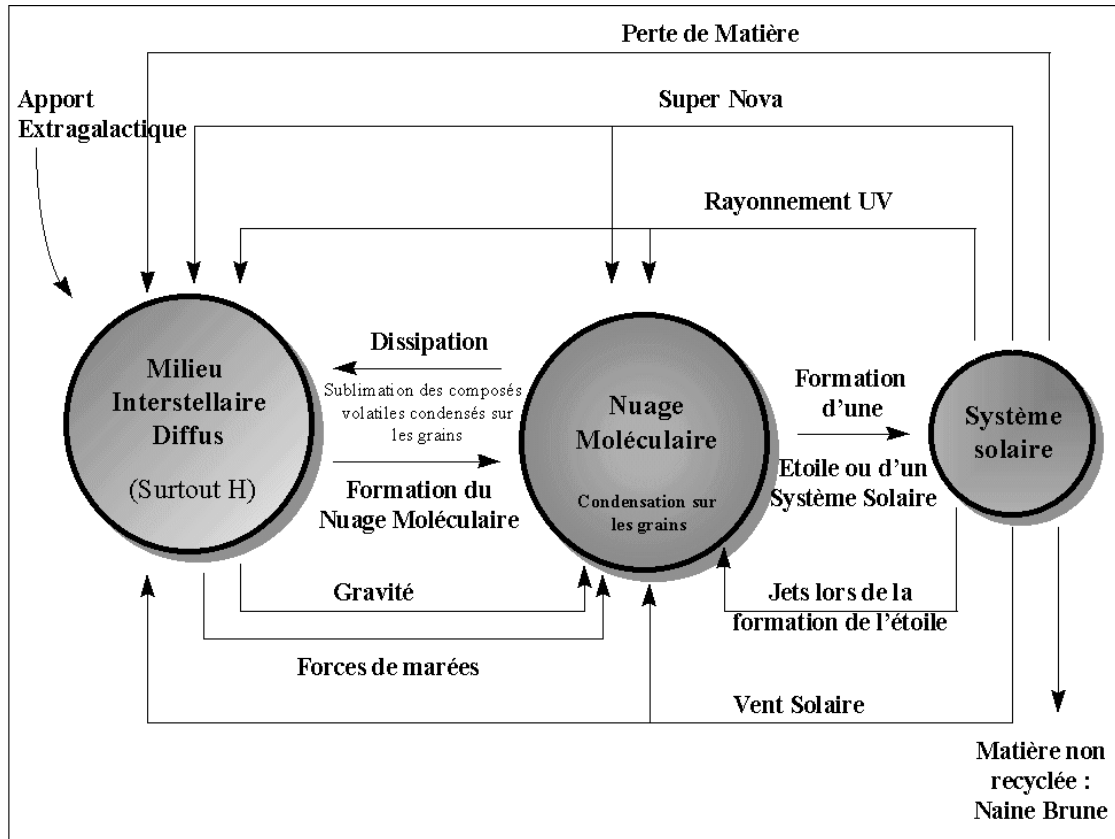


Figure 1-9 : Cycle des nuages interstellaires dans le milieu galactique (W. Langer - Communication privée). L'évolution des nuages dépend des processus dynamiques à l'échelle de la galaxie. Ils peuvent entrer en collision, interagir avec des étoiles, et à plus grande échelle être influencés par les forces de gravitation et de rotation autour du centre de la galaxie.

Les propriétés optiques du milieu interstellaire suggèrent au moins trois types de population de grains : (1) les plus grands grains mesureraient quelques dixièmes de microns et seraient recouverts d'un manteau de composés organiques réfractaires synthétisés dans un nuage moléculaire ; (2) de petites particules carbonées d'une taille inférieure au centième de micron ; (3) des particules encore plus petites, probablement des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Li and Greenberg, 1997). Un schéma des particules de la première famille est donné sur la Figure 1-10. Les petites particules des deux autres types pourraient être piégées dans les glaces entourant les premières.

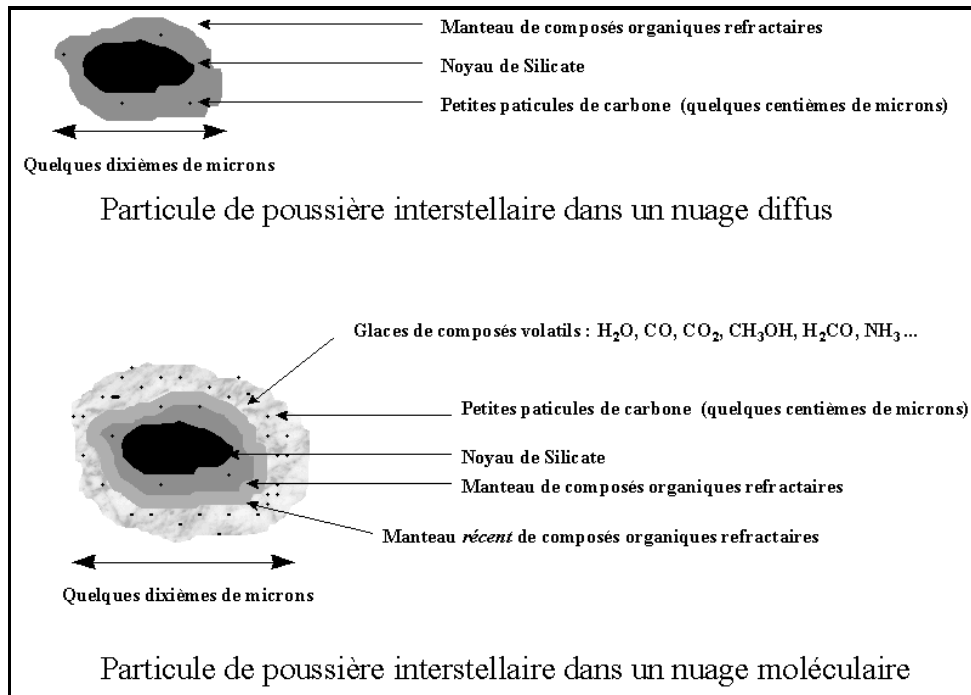


Figure 1-10 : Particules de poussières interstellaires dans les nuages diffus et moléculaires, d'après le modèle de Greenberg.

Lorsqu'une particule de poussière est réinjectée dans le milieu diffus qui est plus chaud, les glaces subliment, ne laissant que le noyau de silicates entouré du manteau réfractaire à l'état solide. Ce dernier est alors partiellement érodé, c'est pourquoi, dans un nuage moléculaire, il devrait y avoir deux couches de manteau réfractaire : le plus intérieur qui a été altéré en étant exposé directement aux conditions difficiles du milieu interstellaire diffus, et une couche externe qui a été formée dans le nuage même. Un cycle complet prend environ 10^8 années, et le temps de vie moyen d'un grain est d'environ $5 \cdot 10^9$ années avant d'être incorporé à un nouveau système solaire (Greenberg et al., 1995).

Lorsqu'un nuage moléculaire atteint une masse critique, suite à une perturbation gravitationnelle (explosion d'une nova, passage d'une étoile à proximité), il s'effondre et les grains vont participer à la formation d'une étoile et éventuellement un système planétaire autour de cette dernière. Les matériaux sont alors complètement transformés sous l'action de la température et de la pression de la nébuleuse, et la composition originelle des grains est perdue. Cependant, certains agrégats de matière ont pu être préservés dans des régions éloignées de l'étoile en formation, et avoir ainsi conservé une composition primitive : ce sont peut être les comètes, des boules poreuses ($P \sim 0.8$) de poussières et de neiges interstellaires. (Figure 1-11)

Mais existe-t-il vraiment des preuves de la composition interstellaire des comètes et jusqu'où le modèle de Greenberg peut-il s'appliquer ? Lunine et al., (1991) et Yamamoto (1985) ont étudié les conditions de formation des comètes et dans quelle mesure l'eau et les composés légers des grains interstellaires pouvaient avoir été volatilisés. Il apparaît qu'une fraction importante des grains a pu être modifiée jusqu'à de grandes distances du protosoleil. Lunine et al., (1991) ont calculé que la quantité de glace qui a sublimé pourrait atteindre 90 % à 30 UA du centre de la nébuleuse. Cette quantité tombe à moins de 10 % à 100 UA.

Qu'est-ce qu'une comète et pourquoi les étudier ?

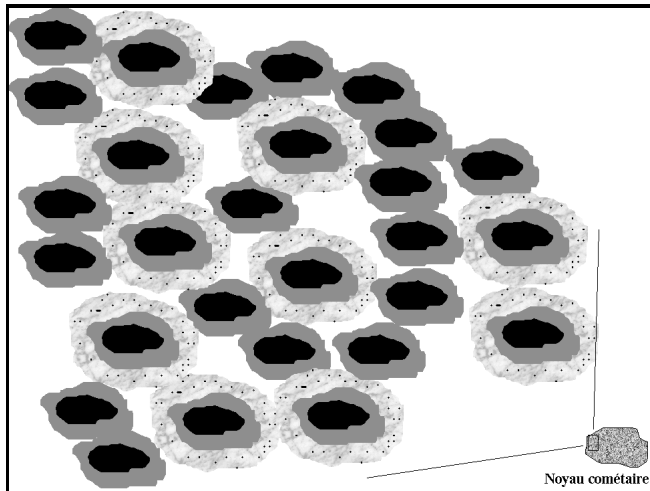


Figure 1-11 : Noyau cométaire formé à partir de particules de poussières interstellaires

Le point essentiel qui peut nous permettre de conclure sur le caractère primordial ou non des comètes est que la chimie des nuages interstellaires (ionique et radicalaire, hors équilibre, à basse température et basse pression) conduit à des abondances différentes en produits organiques que la chimie de la nébuleuse solaire (réactions entre molécules neutres à des plus hautes températures et pressions). Par exemple, les abondances de C_2H_2 (Brooke et al., 1996), C_2H_6 et CH_4 (Mumma et al., 1996) dans la comète Hyakutake, tendent à montrer que les glaces cométaires ont bien été formées dans notre nuage interstellaire natal.

Il existe d'autres indicateurs de l'origine des comètes. En effet, dans la molécule d'eau, l'hydrogène peut exister sous deux états de spin : ortho et para. Le rapport ortho/para dépend de la température à laquelle s'est formée la molécule d'eau. Il a déjà été estimé pour plusieurs comètes : Halley (ortho/para=2.5), Wilson (ortho/para=3) (Crovisier 1998, et références incluses), Hale-Bopp (ortho/para=2.45) (Crovisier et al., 1997) et P/Hartley 2 (ortho/para~2.7) (Crovisier et al., 1998). Excepté pour la comète Wilson, dont le rapport a été trouvé égal à la valeur d'équilibre 3, impliquant une température de formation excédant 60 K, les autres mesures suggèrent que les molécules d'eau se sont formées dans les nuages interstellaires à des températures trop faibles pour la nébuleuse solaire : 25-35 K. L'incertitude sur les mesures actuelles reste cependant encore trop importante pour pouvoir en tirer une conclusion définitive.

Le rapport D/H dans la molécule d'eau est un autre indicateur intéressant dont nous reparlerons dans la prochaine section. Il conduit lui aussi à conclure que les glaces cométaires ont en partie une origine interstellaire, mais elles ont aussi probablement été mélangées avec de l'eau reprocessée dans les régions internes de la nébuleuse solaire (Blake et al., 1999; Bockelée-Morvan et al., 1998; Meier et al., 1998).

Mais toutes les observations n'aboutissent pas à la conclusion que les comètes ont conservé une composition interstellaire. Nous avons vu précédemment que les silicates dans les poussières interstellaires étaient observés à l'état amorphe. La présence de silicates sous forme cristalline est une preuve d'un séjour à haute température (plus de 1300 K), qui modifierait considérablement la composition des grains interstellaires : sublimation des composés volatils, pyrolyse du manteau réfractaire. Les observations montrent que la poussière cométaire contient des silicates sous forme amorphe et cristalline (Crovisier, 1997; Hanner et al., 1994a; Hanner et al., 1994b). Les observations de la comète Hale-Bopp indiquent la présence d'olivine cristalline (Mg_2SiO_4 : forsterite) (Crovisier et al., 1997; Hayward and Hanner, 1997) qui pourrait composer 20 % des silicates de la comète (Hanner, 1997). Mais dans la même comète, à 7 UA du soleil, aucune trace de glace d'eau cristalline n'a été détectée (Davies et al., 1997). Cette dernière est donc vraisemblablement présente sous forme

amorphe, c'est à dire qu'elle n'a pas été exposée à des températures supérieures à 100 K depuis sa condensation, et donc qu'elle pourrait avoir conservé la composition des grains interstellaire. Lellouch et al., (1998) ont par contre détecté de la glace cristalline dans les grains de la comète, mais une telle détection n'est pas forcément contradictoire avec l'observation précédente, car la comète était alors plus proche du Soleil (2.9 UA) et donc plus chaude. La structure de la glace pourrait donc avoir été modifiée par réchauffement du noyau ou sur des grains dans la coma. De plus, comme nous le verrons dans le prochain chapitre, la présence de glace amorphe dans le noyau est prévue par des modèles numériques afin d'expliquer l'activité distante de certaines comètes. Comment peut-on alors expliquer qu'une partie des silicates aient subi de très hautes températures alors que la glace semble n'avoir jamais séjourné à plus de 100 K ?

L'une des approches pour répondre à cette question est de considérer que des particules ayant séjourné à haute température dans des régions proches du Soleil en formation (c'est à dire des particules de silicates sous forme cristalline) ont pu diffuser par turbulence dans la nébuleuse jusqu'à la région de formation des comètes (voir la discussion dans Bockelée-Morvan et al., (1998)). Il faut aussi considérer que ces particules pourraient aussi avoir été éjectées de la région interne de la nébuleuse par le flot bipolaire perpendiculaire au disque protoplanétaire, qui résulte de l'interaction entre la nébuleuse en accrétion et la magnétosphère de la jeune étoile. Une partie de ces particules peuvent retomber dans le système solaire à de grandes distances du Soleil, où la température est beaucoup plus faible, et être mélangée avec les particules locales qui sont demeurées amorphes (Shu et al., 1996). On pourrait donc ainsi expliquer que l'on trouve des matériaux à l'état amorphe et cristallin dans les mêmes comètes. Une étude des rapports $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ et $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ dans la comète Hale-Bopp a permis à Jewitt et al. (1997) de conclure que les molécules de cette comète avaient été formées dans notre système solaire, et que cette dernière ne présentait aucune preuve de composition interstellaire. Cependant, les rapports isotopiques observés dans notre système solaire ne sont représentatifs que du nuage protosolaire d'il y a 4.6 milliards d'années. Les rapports interstellaires pour ces isotopes ont évolué depuis et sont donc différents de ceux des comètes. Ces dernières observations ne permettent donc pas de rejeter l'hypothèse d'une composition interstellaire des comètes.

Mais peut-on dire que Hyakutake et Hale-Bopp sont représentatives de toutes les comètes ?

Concernant notre système solaire, il semble exister deux réservoirs de comètes. Le premier est la ceinture de Kuiper qui s'étend entre 30 et 100 UA du Soleil et pourrait contenir environ 10^5 objets d'un diamètre supérieur à 100 km (Jewitt, in press) ; la plupart des comètes à courte période de la famille de Jupiter proviennent de cette région. Le second est le nuage d'Oort : sphérique, il s'étend jusqu'à 10000-100000 UA et pourrait contenir 10^{12} - 10^{13} objets (Weissman, 1996) (1 année lumière \sim 63000 UA). On pense que ce dernier est composé de comètes formées entre 5 et 30 UA du Soleil, et qui ont été éjectées à de plus grandes distances à cause d'interactions gravitationnelles avec les planètes géantes. Les comètes à longue période, comme Hyakutake et Hale-Bopp, mais aussi les comètes de la famille de Halley, dont la trajectoire est hors du plan de l'écliptique, proviendraient de ce nuage.

Ainsi, les comètes qui se sont formées à 5 UA et qui sont conservées dans le nuage d'Oort, et celles qui se sont accrétées au delà de Neptune dans la ceinture de Kuiper, ne devraient pas avoir la même composition car elles se sont formées dans des environnements différents. De plus, si les glaces entre Jupiter et Neptune n'ont pas connu la même histoire chimique et physique, les comètes du nuage d'Oort ne devraient pas avoir toutes la même composition. Cette hypothèse est d'ailleurs vérifiée car l'abondance de certains composés comme le méthanol varie significativement parmi les membres de cette population ; Hyakutake a plus d'éthane que certaines limites supérieures mesurées pour d'autres comètes, et ni l'éthane ni

Qu'est-ce qu'une comète et pourquoi les étudier ?

l'acétylène n'ont jusqu'à présent été détectés dans Halley. Si les comètes ont une composition reflétant leur zone de formation, cela implique un gradient radial dans la composition des glaces précométaires entre 5 et 30 UA de la nébuleuse préplanétaire. Aucune des théories courantes ne prend véritablement en compte cet aspect (Mumma, 1996). Des données expérimentales viennent appuyer cette idée : d'après les récents travaux de Notesco and Bar-Nun (1997) sur le piégeage de différents gaz dans des glaces d'eau à différentes températures, les auteurs estiment que les glaces, et donc les comètes formées dans les régions relativement chaudes de Jupiter et Saturne n'ont pu piéger que du méthanol, de l'acide cyanhydrique et d'autres hydrocarbures plus lourds. Par contre dans les régions plus froide d'Uranus, Neptune, ainsi que dans la ceinture de Kuiper, des gaz comme Ar, Kr, Xe, CO, CH₄, et N₂ ont pu être piégés.

La seule étude systématique de la composition cométaire a été entreprise sur 85 comètes et a permis de les classer en deux familles, suivant qu'elles possèdent un rapport C₂/CN élevé ou faible. Cette dernière catégorie correspondrait aux comètes de la famille de Jupiter (A'Hearn et al., 1995). Mais les données observationnelles sont insuffisantes pour étendre cette étude à des molécules mères. De plus, cette conclusion a été récemment remise en cause par Schulz et al., (1998) qui ont trouvé que le rapport C₂/CN varie fortement dans la comète P/Wirtanen, et qu'il conduirait à la classer dans l'une ou l'autre des familles suivant la distance héliocentrique de la comète. Une autre étude, basée sur les propriétés polarimétriques de 22 comètes, a dégagé deux classes de comètes ayant des poussières aux propriétés différentes (Levasseur-Regourd et al., 1996). Mais ces différences n'ont pas pu être corrélées à l'origine de ces comètes.

Un dernier élément vient encore compliquer le problème. Farinella and Davis (1996) ont déduit de modèles théoriques que les comètes à courte période pourraient être les produits de collisions entre des corps de taille plus importante dans la ceinture de Kuiper. Un tel mécanisme ne manquerait pas d'altérer leur composition, et jetterait un doute définitif sur leur nature primordiale.

Lunine écrit en 1997 : « the gas and grain material would be progressively more similar to that of the molecular cloud as one moved outward beyond Jupiter and Saturn. The most distant bodies of the solar system, Kuiper Belt objects and Oort Cloud's comets might have retained an essentially interstellar composition ». Ainsi, il ne faut pas parler pour les comètes d'un seul chaînon manquant, mais d'une chaîne manquante dont chaque maillon correspondrait à une famille de comètes ayant une certaine origine et une histoire thermique différente des autres avant et après leur accréation. L'étude d'une seule ou de quelques comètes ne permettra pas de conclure sur l'ensemble de la population, mais fournirait une pièce du puzzle qui figure l'histoire de notre système solaire. La mission spatiale Rosetta ne sera donc qu'un premier pas dont il ne faudra tirer des généralités concernant les comètes qu'avec beaucoup de précautions.

1.4- L'eau des comètes et le rapport D/H

Le deuxième intérêt majeur des comètes est qu'elles sont souvent évoquées, avec les météorites, pour expliquer l'apport d'eau sur la Terre. Etant donné leur température d'accréation élevée, les planétésimaux qui ont donné naissance à notre planète n'ont certainement pas pu conserver leur eau. De même, l'eau « protosolaire » n'a jamais pu condenser directement sur la Terre. Donc, soit des matériaux riches en eau, comme les comètes ou des chondrites, ont été mélangés au matériau protoplanétaire pour être ensuite dégazés, soit ils ont été apportés directement à la surface par impact. Comme l'ont récemment noté J. Oro et C. Cosmovici dans une revue (Oro and Cosmovici, 1997), si la Lune s'est

formée après l'impact avec la Terre d'un objet ayant la taille de Mars comme le suggèrent Cameron and Benz (1991) ainsi que Ida et al. (1997), la plupart des composés volatils terrestres ont dû être volatilisés et perdus dans l'espace. Les apports extraterrestres après cet impact deviennent alors la source d'eau la plus probable sur la Terre.

Dans le même article, Oro et Cosmovici écrivent que le rapport D/H mesuré dans plusieurs comètes n'est pas très éloignés des valeurs terrestres, ce qui serait un argument en faveur d'une origine cométaire de notre eau. Mais ce n'est pas tout à fait exact. Le rapport D/H a été mesuré dans les comètes de Halley (Balsiger et al., 1995; Eberhardt et al., 1995), Hyakutake (Bockelée-Morvan et al., 1998), et Hale-Bopp (Meier et al., 1998). Pour ces trois comètes, dont on pense qu'elles proviennent du nuage d'Oort, $D/H \sim 3.10^{-4}$, alors que dans l'eau sur Terre $D/H = 1,5.10^{-4}$ (Lecluse et al., 1996). Si l'eau des océans avait été importée par des impacts cométaires, la valeur devraient être identique dans les marges d'incertitude, ce qui n'est pas le cas. A partir de ces données, F. Robert a estimé qu'au maximum 10 % de l'eau terrestre pouvait avoir une origine cométaire (Deloule et al., In press; Robert, 1997). Des mesures dans le millimétrique de jets autour du noyau de Hale-Bopp ont récemment permis de mesurer un rapport D/H de 3.10^{-3} dans de l'eau provenant directement de grains, soit 10 fois plus encore que les mesures évoquée précédemment (Blake et al., 1999), ce qui semble compliquer encore le problème (évolution du rapport dans la coma elle même, différentes formes d'eau accrétée). Ce dernier article reste toutefois encore sujet à controverse.

D'autres comètes, provenant par exemple de la ceinture de Kuiper, pourraient avoir un rapport D/H plus compatible avec les valeurs terrestres ; mais aucune mesure les concernant n'a encore pu être effectuée.

Delsemme (1999), quant à lui, montre que les comètes s'étant formées dans la région de Jupiter pourraient avoir un enrichissement en D/H différent de celui mesuré jusqu'à présent car elles auraient recondensé de l'eau ayant séjourné à température élevée et dont le rapport D/H pourrait atteindre une valeur de l'ordre de $1,2.10^{-4}$. D'après des simulations de trajectoires, ces comètes auraient très majoritairement (80 %) contribué au bombardement terrestre et permettraient d'expliquer la valeur actuelle du rapport D/H dans les océans terrestres. Ce scénario est toutefois assez difficilement vérifiable de nos jours, car seulement 4 % des comètes provenant du nuage d'Oort appartiendraient à cette famille. Quant aux comètes provenant de la ceinture de Kuiper, elles devraient avoir la même valeur que les trois mesures effectuées jusqu'à présent, ayant conservé un rapport « interstellaire ».

L'eau pourrait aussi provenir de météorites carbonées dont les rapports D/H sont plus satisfaisants (Bockelée-Morvan et al., 1998).

Cette question est donc toujours ouverte et il semble encore prématuré d'exclure les comètes comme apport d'eau terrestre (voir Bockelée-Morvan et al. (1998) et Delsemme (1999) pour des discussions plus approfondies sur la question).

1.5- Of Ices and Men : les comètes et l'exobiologie

Le troisième aspect majeur expliquant l'intérêt porté aux comètes est qu'elles ont pu jouer un rôle important dans l'apparition de la vie sur Terre. Chamberlin and Chamberlin (1908) ont proposé dès le début du siècle que des impacts de chondrites carbonées pouvaient avoir été une source importante de composés organiques sur la Terre. A partir d'observations, dans les comae, de radicaux contenant des atomes de carbone et d'azote, J. Oro a été le premier, en 1961, à suggérer que les comètes aient pu jouer un rôle similaire (Oro, 1961) : « *I suggest that one of the important consequences of the interactions of comets with the Earth would be the accumulation on our planet of relatively large amounts of carbon compounds which are*

Néanmoins, des composés complexes d'intérêt exobiologique peuvent aussi être présents sur les comètes. Bien qu'elle n'ait jamais été détectée que de façon très incertaine par PUMA dans la comète de Halley (Kissel and Krueger, 1987), une molécule comme l'adénine peut être synthétisée à partir de HCN sans la présence d'eau liquide (Oro and Cosmovici, 1997; Wakamatsu et al., 1966). De plus, lorsqu'on irradie des mélanges de glaces ayant une composition caractéristique de celle des glaces interstellaires ou cométaires, des molécules complexes sont synthétisées, et parmi elles la glycine qui est l'acide aminé le plus simple (Briggs et al., 1992). Après hydrolyse acide du résidu des glaces après irradiation, d'autres acides aminés ont été identifiés : alanine, acide aminobutyrique (Kobayashi et al., 1995).

Ainsi, les comètes ont pu importer sur Terre les éléments prébiotiques, qui, une fois dans de l'eau liquide, ont permis la synthèse de toutes les molécules que l'on estime à ce jour nécessaires pour l'émergence de la vie. Mais avant d'ensemencer les océans, ces composés ont dû survivre à une pyrolyse éventuelle lorsque la comète a été ralentie et réchauffée lors de son entrée dans l'atmosphère, ainsi qu'à l'impact final. Cette question a été étudiée par Chyba et al. (1990). Il apparaît que des composés organiques (même des acides aminés s'ils sont présents), peuvent être préservés lors d'une collision avec la Terre pour une comète de 100 à 200 m de taille grâce au freinage d'une atmosphère composée de 10 bar de CO₂. L'étude de la composition des atmosphères de Vénus et de Mars conduit à penser qu'il s'agit de la composition probable de l'atmosphère terrestre primitive. Les auteurs notent en conclusion : *« It is intriguing that it is exactly these dense CO₂ atmospheres, where photochemical production of organic molecules should be the most difficult, in which intact cometary organics would be delivered in large amounts »*. En effet, les synthèses organiques sont favorisées dans les atmosphères réduites, même faiblement comme celle de Titan (N₂, CH₄), alors qu'elles sont difficiles dans l'environnement oxydé qu'était probablement l'atmosphère terrestre primitive.

1.6- Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de poser la problématique et les enjeux de l'étude des comètes, ainsi que mesurer la complexité de la question. Cette revue était nécessaire avant toute recherche originale sur ce thème nouveau qu'étaient les comètes au LISA.

La perspective des futures missions spatiales, les spécificités et l'histoire de notre groupe, son implication dans les expériences COSAC (analyse in-situ du noyau par CPG-SM) et COSIMA (étude des grains par TOF-SIMS) sur la sonde ROSETTA (projet encore fragile au début de mon travail) puis sur CHARGE / DS4-CHAMPOLLION, bien que cette mission soit à présent annulée, ainsi que ma formation initiale de chimiste, m'ont conduit à m'intéresser plus particulièrement à la chimie organique des comètes.

C'est cet aspect qui sera développé dans le prochain chapitre, et traité plus spécifiquement tout au long de ce manuscrit. L'objectif de mon travail a été tout d'abord d'étudier quelles sont les molécules présentes ou susceptibles d'être présentes dans les comètes, comment elles se sont formées, et si la présence de certains composés peut nous fournir des informations sur l'histoire de la comète. Là encore, un travail bibliographique important a été nécessaire pour effectuer un état des lieux à partir des observations, des modèles numériques et des simulations expérimentales, ce qui n'avait encore jamais été entrepris. Nous proposerons ensuite une approche expérimentale complémentaire à celles entreprises jusqu'à présent.

CHAPITRE 2

La chimie organique des comètes

Pendant longtemps, seuls des radicaux ou des ions ont été détectés dans l'atmosphère des comètes : OH[•], CN[•], C₂[•]... Ils ont été appelés par les astronomes « molécules filles » car ils sont supposés être les produits de la photodissociation de composés stables émis à partir du noyau : les « molécules mères ». La composition des comètes en éléments volatils n'était donc connue qu'indirectement. En 1973 une première détection de HCN a été effectuée dans le domaine radio pour la comète Kohoutek (Huebner et al., 1974), mais il faudra néanmoins attendre 1986 pour que cette observation soit confirmée lors du passage de la comète de Halley. C'est donc en 1976 que CO a été la première molécule identifiée de façon certaine en UV dans la comète West (Feldman and Brune, 1976a). Nous disposons maintenant de nombreuses informations grâce à des observations en infrarouge, ultraviolet, et radio sur la phase gazeuse, mais aucune ne concerne directement la composition du noyau qui ne peut être qu'extrapolée à partir des observations de la coma ou de quelques mesures in-situ sur des grains de poussière.

Au cours de ce chapitre, nous nous proposons de faire la revue des molécules cométaires détectées et celles susceptibles de l'être en prenant en compte les trois voies d'investigations possibles : les observations, les modèles numériques, et les simulations expérimentales. Une telle compilation était nécessaire pour la sélection des colonnes chromatographiques qui seront embarquées à bord de la prochaine mission cométaire Rosetta, et dont le groupe de physico-chimie organique spatiale du LISA a la charge, mais elle a aussi été le point de départ d'une approche expérimentale originale que j'ai proposé de développer dans le cadre de ma thèse.

2.1- Observations

Il n'existe donc à ce jour aucune indication directe de la composition du noyau. Les seules données disponibles sont les observations spectroscopiques de comae, ainsi que quelques analyses in-situ principalement effectuées par les sondes Giotto, Vega-1 et 2 durant le passage de la comète de Halley en 1986.

2.1.1- Télédétection

Le principe des observations spectroscopiques est détaillé par Crovisier (1994). A partir de bandes de transitions électroniques ou de vibrations observées, il est assez direct d'obtenir les densités de colonne pour des spectres à bonne résolution et des raies optiquement minces. Les transitions de rotation observées à haute résolution permettent des identifications certaines, mais les vitesses de production sont plus difficiles à obtenir si l'on n'observe pas plusieurs transitions d'une même molécule : leurs intensités relatives permettent en effet d'accéder à la distribution des populations des niveaux de rotation (par exemple CH₃OH dans les ondes radio). Dans d'autres cas, il faut s'appuyer sur des modèles assez complexes dans lesquels les molécules évoluent d'un équilibre thermique, régit par les collisions dans la coma interne², vers un équilibre de fluorescence dans la coma externe. De plus, chaque observation est aussi assujettie à une calibration préalable des appareils de mesures qui n'est pas sans poser parfois de réelles difficultés.

² échantillonnée en général lors des observations en infrarouge et radio.

Molécule	Abondance	Comète	Méthode	Référence
H ₂ O	100	Many P/H, Wilson P/H Hale-Bopp	Phonod. Products IR NMS OH (UV) OH (Radio)	1, 2, 3, 4, 5 6 70 71, 72
CO *	2-20	Several P/H, Austin P/H	UV IR NMS	7, 8, 9 2, 10 11
	2-8,5	Brad., P/H, Aust., Levy	UV	52
	< 1	P/Hartley 2	UV	12
	5	Hyakutake	IR	48
	30-43		Radio	65, 74
	20-27	Hale-Bopp	Radio, IR, UV	77, 83
	12 (nucleus)		IR	83
CO ₂	2,7	P/H	IR	2
	3,5	P/H	NMS	6
	4-7	P/Hartley 2, Bradfield, P/H, Austin	CO Cameron Band.	12, 52
	2,2-3,6	S/L	CO Cameron Band.	52
	7-13	Levy	CO Cameron Band.	52
	4	Hyakutake	CO Cameron Band.	76
	6	Hale-Bopp	IR	77
H ₂ CO *	0,03-1,5	Several	Radio	13, 14, 15, 16
	<1	Several	IR	17
	4	P/H	IR	2
	>3,8	P/H	NMS, IMS	18, 19, 20
	0,2-1	Hyakutake	Radio	54, 65, 74
	-1	Hale-Bopp	Radio	77
CH ₃ CHO	0,025		Radio	84
CH ₃ OH	1-7	Several	Radio	16, 21, 22, 23, 24
		P/H	IR	25, 26
	0,9-2	Hyakutake	NMS, IMS	19, 27, 53
	2	Hale-Bopp	Radio	54, 56, 65, 74
			Radio, IR	77
C ₂ H ₅ OH	<0,5	Levy	Radio	28
HCOOH	<0,2	Austin, Levy	Radio	28
	0,05	Hale-Bopp	Radio	60, 77
CH ₃ OCHO	0,05	Hale-Bopp	Radio	63, 77
CH ₄	<0,5-2	P/H, Wilson, Levy	IR	5, 29, 30, 31
	2	P/H	IMS	32
	0,7	Hyakutake	IR	48
	-1	Hale-Bopp	IR	77
C ₂ H ₆	0,4	Hyakutake	IR	48
	-0,5	Hale-Bopp	IR	77
C ₂ H ₂	0,3-0,9	Hyakutake	IR	50
	0,2	Hale-Bopp	IR	58

1 (Mumma et al., 1986) ; 2 (Combes et al., 1988) ; 3 (Krasnopolsky et al., 1986) ; 4 (Weaver et al., 1994) ; 5 (Larson et al., 1989) ; 6 (Krankowsky et al., 1986) ; 7 (Feldman and Bruen, 1976b) ; 8 (Feldman et al., 1991) ; 9 (Feldman, 1991) and ref therein ; 10 (DiSanti et al., 1992b) ; 11 (Eberhardt et al., 1987) ; 12 (Weaver et al., 1994) ; 13 (Snyder et al., 1989) ; 14 (Colom et al., 1992) ; 15 (Schloerb and Ge, 1992) ; 16 (Bockelée-Morvan et al., 1994b) ; 17 (Reuter et al., 1994) ; 18 (Krankowsky, 1991) ; 19 (Geiss et al., 1991) ; 20 (Meier et al., 1993) ; 21 (Bockelée-Morvan et al., 1994) ; 22 (Bockelée-Morvan et al., 1991) ; 23 (Bockelée-Morvan et al., 1994a) ; 24 (Despois et al., 1996) ; 25 (Hoban et al., 1991) ; 26 (Crovisier et al., 1993) ; 27 (Eberhardt et al., 1991) ; 28 (Hoban et al., 1991) ; 29 (Drapatz et al., 1994) ; 30 (Kawara et al., 1988) ; 31 (Brooke et al., 1991) ; 32 (Allen et al., 1987) ; 33 (Magee-Sauer et al., 1989) ; 34 (Wycykoff et al., 1991a) ; 35 (Feldman et al., 1993) ; 36 (Ip et al., 1990) ; 37 (Crovisier and Schloerb, 1991) and ref therein ; 38 (Wooten et al., 1994) ; 39 (Wycykoff et al., 1991b) ; 40 (Lutz et al., 1993) ; 41 (Crovisier et al., 1991) ; 42 (Marconi et al., 1990) ; 43 (A'Hearn et al., 1983) ; 44 (Budzien and Feldman, 1992) ; 45 (DiSanti et al., 1992a) ; 46 (Kim and A'Hearn, 1991) ; 47 (Stern et al., 1992) ; 48 (Mumma et al., 1996) ; 49 (Irvine et al., 1996) ; 50 (Brooke et al., 1996) ; 51 (Smyth et al., 1995) ; 52 (Feldman et al., 1997) ; 53 (Eberhardt et al., 1994) ; 54 (Bockelée-Morvan, 1997) ; 55 (Durey et al., 1996) ; 56 (Woodney et al., 1997b) ; 57 (Weaver et al., 1997) ; 58 (Brooke et al., 1997) ; 59 (Biver et al., 1997) ; 60 (Wink and al., 1997a) ; 61 (Wink and al., 1997b) ; 62 (Meiringer and al., 1994) ; 63 (Colom et al., 1997) ; 64 (Woodney et al., 1997a) ; 65 (Womack et al., 1997) ; 66 (Krasnopolsky et al., 1997) ; 67 (Bird et al., 1997) ; 68 (Crovisier, 1997) ; 69 (Palmer et al., 1996) ; 70 (Weaver et al., 1996) ; 71 (Biver et al., 1997) ; 72 (Crovisier et al., 1997) ; 73 (Moreels et al., 1994) ; 74 (Lis et al., 1997) ; 75 (Lis et al., 1998) ; 76 (McPhate et al., 1996) ; 77 (Crovisier, 1998) ; 78 (Bockelée-Morvan et al., 1997) ; 79 (Irvine et al., 1998a) ; 80 (Wouterloot et al., 1998) ; 81 (Wright et al., 1998) ; 82 (Dello Russo et al., 1998a) ; 83 (DiSanti et al., 1999) ; 84 (Crovisier et al., 1999)

Table 2-1 : Abondance par rapport à H₂O des molécules dans les comae vers 1 UA. A partir de (Crovisier, 1994), et mis à jour pour les détections plus récentes. (* : source étendue)

Phénomène	0,15	Halley	UV	73
NH ₃	0,1-0,4	Several	NH, NH ₂ (vis)	33, 34
	0,4-1	P/H	NH (UV)	35
	0,5-2	P/H	IMS, NMS	32, 36
	0,55	P/H	NH ₃ (vis)	51
	0,3	Hyakutake	Radio	69
	1,4	Hale-Bopp	Radio	67
HCN	0,05-0,2	Several	Radio	15, 23, 24, 37, 38
	0,02	P/H	NMS, IMS	36
	0,1-0,2	Hyakutake	Radio	49, 65, 74, 80
	0,2	Hale-Bopp	IR	58
	0,3		Radio	81
HNC	0,007	Hyakutake	Radio	74
	<0,004 (nucleus)	Hale-Bopp *	Radio	79
HNCO	0,07	Hyakutake	Radio	74
	0,04-0,13	Hale-Bopp	Radio	75
CH ₃ CN	0,01	Hyakutake	Radio	54, 55
	0,02	Hale-Bopp	Radio	59, 77
HC ₃ N	<0,02	P/H, Levy	Radio	28, 37
	0,019	Hale-Bopp	Radio	75
N ₂	0,02-0,2	P/H, Bradfield	N ₂ (vis)	39, 40
	<1,5	P/H	NMS, IMS	11, 19
NH ₂ CHO	0,01-0,08	Hale-Bopp	Radio	62, 75
H ₂ S	0,1-0,3	Austin, Levy, P/S-T	Radio	21, 22, 24, 41
	0,4-0,5	P/H	IMS, NMS	19, 42, 53
	0,3-0,6	Hyakutake	Radio	54, 56
	1,6	Hale-Bopp	Radio	77
H ₂ C ₂ S	<0,1	Levy	Radio	28
	0,02	Hale-Bopp	Radio	64, 77
CS ₂	0,1	Several	CS (UV)	9
	0,2	Hale-Bopp	CS (UV, Radio)	77
S ₂	0,05	IRAS-A-A	UV	43, 44
	0,005	Hyakutake	UV	54, 57
OCS	<0,3	Levy	Radio	41
	<0,5	P/H, Austin	IR	2, 45
	0,1	Hyakutake	Radio	56
	0,6	Hale-Bopp	Radio	64, 75
	0,2-0,5 (70 % *)		IR	82
SO ₂	<0,001	P/H, Bradfield	UV	46
	0,15	Hale-Bopp	Radio	61, 77, 78
SO	0,2-0,8	Hale-Bopp	Radio	75
He	<3	Austin	UV	47
Ar	<17	Austin, Levy	UV	8, 47
Ne	<0,6	Hale-Bopp	UV	66

On cherche tout d'abord à déterminer la densité de colonne, puis on en déduit le taux de production. On a besoin pour cela de la distribution spatiale qui requiert la connaissance du temps de vie des molécules et de leur vitesse d'expansion.

La vitesse de production est le nombre de molécules éjectées du noyau par seconde, Q_g . Pour des comètes typiques on a $Q_{H_2O} = 10^{27} - 10^{30}$ (Crifo, 1994). L'abondance des autres molécules est en général donnée relativement à celle de l'eau pour la même période d'observation.

Dans la plupart des cas, l'eau est détectée indirectement à partir de ses molécules filles (OH, O, H), mais elle a aussi été détectée directement dans la coma de certaines comètes (voir par exemple pour la comète Wilson : (Larson et al., 1989) et pour la comète Hale-Bopp : (Crovisier et al., 1997; DelloRusso et al., 1998b). En ce qui concerne la glace d'eau sur le noyau, il est très difficile de l'observer car soit elle est cachée par la coma, soit la comète est trop éloignée pour être observée. Elle a néanmoins récemment été détectée pour la première fois sur les grains de la comète Hale-Bopp (Davies et al., 1997; Lellouch et al., 1998).

L'abondance des molécules détectées en phase gazeuse et quelques limites supérieures sont données dans la Table 2-1. Les références des détections y sont aussi exhaustives que possible afin de permettre de remonter à la source initiale. Il faut noter que les abondances relatives sont entachées d'une certaine incertitude car l'activité des comètes peut varier, et les observations de l'eau et des autres molécules sont rarement simultanées. Dans certains cas, on ne sait même pas si la molécule provient du noyau même, ou bien d'une source étendue dans la coma : poussières ou encore décomposition d'une molécule plus lourde. C'est le cas de CO et H₂CO qui pourraient être produits par la photodégradation du polymère du formaldéhyde : le polyoxyméthylène (-CH₂-O)_n, appelé encore POM (voir par exemple : Boice et al., 1990; DiSanti et al., 1997; Greenberg and Li, 1998; Meier et al., 1993; DiSanti et al., 1999). Le suboxyde de carbone C₃O₂ a aussi été évoqué pour expliquer la source étendue de CO (Huntress et al., 1991) et bien qu'il n'ait jamais encore été détecté dans les comètes, nous verrons dans une prochaine section qu'il est produit au cours de simulations expérimentales (Brucato et al., 1997a; Moore et al., 1991). Encore récemment, DelloRusso et al., (1998a) ont montré que OCS (carbonyl sulfide) possédait aussi une source étendue dans la comète Hale-Bopp. Nous verrons aussi dans la prochaine section que d'autres molécules, comme HNC (acide isocyanique), pourraient aussi être produites dans la coma par photochimie de petites molécules mères. Il faut donc bien avoir conscience des limitations de la notion d'abondance relative. Nous reviendrons sur cette notion de source étendue lors du chapitre 4 (section 4.1.2).

On peut aussi noter dans ce tableau que la présence de phénanthrène a été proposée par Moreels et al. (1994) et que d'autres HAPs sont aussi suggérés par un motif à 3.28 μm dans plusieurs comètes (Bockelée-Morvan et al., 1995).

2.1.2- Mesures in-situ par spectrométrie de masse

Des composés organiques plus lourds que ceux observés par télédétection ont aussi été observés dans la coma de Halley par les spectromètres de masse PICCA, à bord de la sonde Giotto, et PUMA, à bord de Vega-1. Le premier était dédié à l'analyse de la phase gazeuse tandis que le second devait analyser la composition des grains de poussières. Les résultats les plus conséquents ont été obtenus par Kissel et Krueger (Kissel and Krueger, 1987; Krueger and Kissel, 1987). Afin d'interpréter les spectres de masses complexes (Figure 2-1) obtenus par PUMA, ils ont considéré que les processus de dissipation d'énergie à proximité d'une surface solide après un impact sont les mêmes que ceux qui régissent la formation d'ions moléculaires. De tels impacts ont en effet lieu lorsque les particules de poussières cométaires heurtent la cible du spectromètre à temps de vol qu'est PUMA. Cette hypothèse a permis un

assez bon accord entre leurs prédictions et d'autres observations concernant des molécules de petite taille (par exemple HCN, CH₃CN). Pour des molécules plus importantes le problème est plus compliqué car ces dernières ne survivent pas au transfert de moment cinétique lors de l'impact. C'est pourquoi l'identification annoncée de molécules comme la purine ou encore l'adénine est très spéculative. Néanmoins ces résultats apportent la preuve de la présence sur les comètes de molécules organiques complexes, plus lourdes que celles détectées dans la coma, ce qui va dans le même sens, comme nous le verrons, que les simulations expérimentales.

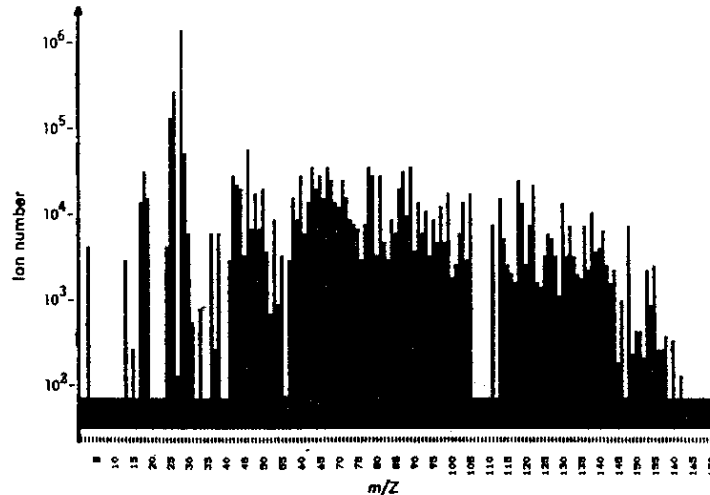


Figure 2-1 : Spectres de masses cumulé obtenus par l'instrument PUMA à bord de la sonde Giotto. Des ions moléculaires sont détectés jusqu'à des masses de 160 UMA.

Nous reviendrons plus en détail sur la détection du polyoxyméthylène par l'instrument PICCA (Huebner et al., 1987) au cours du chapitre 4 et nous nous contenterons pour l'instant de noter avec Mitchell et al. (1992) que les spectres de PICCA tendent à montrer que la coma de Halley avait une composante riche en molécules organiques lourdes composées d'atomes de C, H, O, N. Huebner et al. (1989) ont aussi évoqué la présence de dérivés du POM, comme des copolymères soufrés, ainsi que la présence de polymère du HCN comme le polyaminocyanométhylène (PACM : (NH₂-C-CN)_n). Ces derniers polymères devraient être assez difficiles à détecter car dans la coma HCN/H₂CO~0.1. De plus Krueger et al. (1991) ont calculé à partir de considérations thermodynamiques que les polymères azotés devraient être moins volatiles que les oxygénés. Nous pensons aussi que la présence de copolymères H₂CO/HCN devrait être envisagée car ces deux molécules polymérisent très facilement d'elles mêmes.

Les molécules détectées par spectrométrie de masse dans la comète de Halley sont reportées dans la Table 2-2. Nous avons accordé un degré de confiance à chacun de ces composés en croisant ces résultats avec d'autres observations et les simulations expérimentales.

Molécule	Famille	Spectromètre de Masse	Degré de Confiance	Référence
Acide Cyanhydrique	C-N-H	PUMA, PICCA	Confirmé	1, 2, 3
Acétonitrile	C-N-H	PUMA, PICCA	Confirmé	1, 2, 3
Formaldéhyde	C-O-H	PUMA, PICCA	Confirmé	3
Acide Formique	C-O-H	PUMA	Confirmé	1, 2
Ammoniac	N-H	PUMA	Confirmé	2
Acétaldéhyde	C-O-H	PUMA, PICCA	Fort	1, 3
Acide Acétique	C-O-H	PUMA	Fort	1
Polyoxyméthylène	C-O-H	PICCA	Fort (lui même ou dérivés)	4, 5
Iminoéthane	C-N-H	PUMA	Moyen	1, 2
Aminoéthène	C-N-H	PUMA	Moyen	1, 2
Pyrraline	C-N-H	PUMA	Moyen	1
Pyrrôle	C-N-H	PUMA	Moyen	1, 2
Imidazole	C-N-H	PUMA	Moyen	1
Pyridine	C-N-H	PUMA	Moyen	1, 2
Pyrimidine	C-N-H	PUMA	Moyen	1, 2
Cyclopropényl	C-H	PICCA	Moyen	3, 6
Pentyne	C-H	PUMA	Faible	1
Hexyne	C-H	PUMA	Faible	1
Butadiène	C-H	PUMA	Faible	1
Pentadiène	C-H	PUMA	Faible	1
Cyclopentène	C-H	PUMA	Faible	1
Cyclopentadiène	C-H	PUMA	Faible	1
Cyclohexène	C-H	PUMA	Faible	1
Cyclohexadiène	C-H	PUMA	Faible	1
Benzène	C-H	PUMA	Faible	1
Toluène	C-H	PUMA	Faible	1
Propanenitrile	C-N-H	PUMA	Faible	1
Iminométhane	C-N-H	PUMA	Faible	1
Iminopropène	C-N-H	PUMA	Faible	1
Purine	C-N-H	PUMA	Faible	1, 2
Adénine	C-N-H	PUMA	Faible	1, 2
Polyaminocyanométhylène	C-N-H	PICCA	Faible	5
Acide (iso ?)Cyanique	C-N-O-H	PUMA	Faible	1, 2
Méthanolitrile	C-N-O-H	PUMA	Faible	1
Méthanalimine	C-N-O-H	PUMA	Faible	1
Aminométhanol	C-N-O-H	PUMA	Faible	2
Aminométhanal	C-N-O-H	PUMA	Faible	2
Oxyimidazole	C-N-O-H	PUMA	Faible	1
Oxypyrimidine	C-N-O-H	PUMA	Faible	1
Xanthine	C-N-O-H	PUMA	Faible	1

1 (Kissel and Krueger, 1987) ; **2** (Krueger and Kissel, 1987) ; **3** (Krueger et al., 1991) ; **4** (Huebner, 1987) ; **5** (Huebner et al., 1989) ; **6** (Korth et al., 1989)

Table 2-2 : Molécules organiques détectées par spectrométrie de masse de gaz et de poussières dans la comète de Halley. Les degrés de confiance accordés aux détections sont établis comme suit : *Confirmé* : molécule détectée de façon certaine par télé-détection, *Fort* : non détectée par télé-détection mais formée après irradiation d'analogues de glaces cométaires en laboratoire, *Moyen* : molécule seulement détectée en SM avec un bon niveau de confiance selon les auteurs cités ; *Faible* : molécule déduite des spectres de masse avec une forte incertitude d'après les auteurs eux même.

2.2- Modèles numériques

Cette section n'a pas pour ambition de dresser une revue exhaustive de tous les modèles numériques traitant des comètes. Mais plus simplement, au travers de quelques exemples, je vais essayer d'illustrer la variété des approches possibles et faire ressortir l'importance de leur rôle dans l'étude de la chimie cométaire.

Il existe principalement deux grandes familles de modèles numériques concernant les comètes : ceux qui traitent de la physique et ceux qui s'intéressent plutôt à la chimie. Dans les deux cas il peut s'agir de simuler le comportement du noyau ou bien celui de la coma. Les quatre aspects sont bien entendus intimement liés et doivent être pris en compte si l'on veut, par exemple, estimer la composition du noyau à partir d'observations de la coma. En effet, la chimie de la coma ne peut être simulée sans une bonne description des processus d'émission et de transport, mais un tel module de calcul est si complexe et incertain que le schéma chimique doit rester très simple et empêche donc d'obtenir le résultat escompté. Il est donc encore beaucoup trop ambitieux de chercher à traiter ensemble les quatre aspects de la question :

- *La physique du noyau* : transfert radiatif, différenciation, cristallisation de la glace d'eau, sublimation de composés, éjection des grains...
- *La physique de la coma* : émission à partir du noyau par jets, transport dans la coma, interaction avec le vent solaire, formation des queues de poussières et d'ions...
- *La chimie du noyau* : réactions entre les constituants majoritaires sous l'action de la chaleur, d'UV ou de particules chargées.
- *La chimie de la coma* : photodissociation des molécules, réactions entre elles, sources étendues.

Ils sont donc traités séparément mais nous devons garder à l'esprit qu'ils sont pourtant intimement liés. Les quatre exemples que nous avons choisis pour illustrer cette approche sont présentés dans la Table 2-3.

Modèle	Physique	Chimie
Noyau	(Enzian, 1997; Enzian et al., 1997; Enzian et al., 1998)	(Navarro-Gonzalez et al., 1992; Navarro-Gonzalez and Romero, 1996)
Coma	(Crifo et al., 1995; Crifo and Rodionov, 1997a; Crifo and Rodionov, 1997b; Crifo et al., 1999)	(Huebner et al., 1991; Schmidt et al., 1988; Wegmann et al., 1987)

Table 2-3 : Quatre exemples de modèles traitant des différents aspects physico-chimiques des comètes

2.2.1- La physique du noyau

L'un des plus récents modèles physique du noyau a été développé par Achim Enzian (Enzian, 1997; Enzian et al., 1997; Enzian et al., 1998). Il tient compte de la cristallisation de la glace amorphe durant laquelle des gaz piégés sont relâchés (principalement CO), de la diffusion des gaz et de la chaleur au travers du noyau, de la sublimation et de la recondensation à l'intérieur de ce dernier. Ce modèle permet de rendre compte de l'activité erratique de la comète 29P/Schwassmann-Wachmann 1 en couplant la cristallisation de la glace aux processus de

diffusion. De plus, il montre que la chaleur latente libérée lors de changements de phase de la glace est suffisant pour être à l'origine de l'activité de Hale-Bopp à de grandes distances héliocentriques. De telles simulations numériques permettent de comparer les observations aux simulations réalisées pour différentes compositions initiales du noyau. Enzian a ainsi pu conclure que le meilleur ajustement est obtenu dans le cas d'un noyau composé de glace amorphe, ce qui est cohérent avec les observations et l'hypothèse que les comètes ont pu conserver une composition interstellaire.

2.2.2- La chimie du noyau

Pour ce qui concerne la chimie du noyau, les modèles sont moins complexes du fait du manque de données concernant les mécanismes chimiques et les constantes de vitesse de réactions mettant en jeu des composés cométaires à l'état solide. Navarro-Gonzalez et al. (1992) et Navarro-Gonzalez and Romero (1996) décrivent les effets sur le noyau de radiations ionisantes (rayons cosmiques, radionucléides présents dans le noyau). Les auteurs montrent que la composante primordiale du matériau cométaire ne devrait pas être altérée si ce n'est dans les couches les plus externes. Il est aussi prédit qu'un excès énantiomérique d'un acide aminé comme l'alanine lors de la formation de la comète, ne serait pas perdu par radioracémisation durant la décroissance de radionucléides comme ^{26}Al , ^{40}K , ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th . Les comètes ont donc pu contribuer à l'origine de la chiralité sur Terre. Néanmoins, ce travail a comme principale limitation le fait que les constantes cinétiques utilisées pour les calculs correspondent à des réactions en phase liquide alors qu'il est probable que de tels processus aient eu lieu dans le noyau en phase solide. Ces résultats doivent donc être considérés avec précaution mais ils montrent, de part l'intérêt des questions qu'ils soulèvent, la nécessité d'approfondir notre connaissance de tels processus et d'obtenir les paramètres cinétiques appropriés pour l'état solide.

2.2.3- La physique de la coma

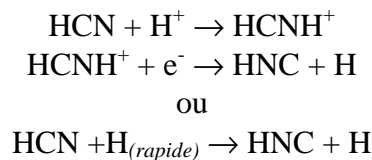
La coma est un environnement qui est aussi extrêmement complexe à modéliser. Le travail développé dans Crifo et al. (1995); Crifo and Rodionov (1997a); Crifo and Rodionov (1997b) et Crifo et al. (1999) est une progression vers un modèle 3D de la coma dans l'environnement proche du noyau pouvant traiter de noyaux inhomogènes et asphériques en rotation. Il donne la densité et la vitesse des gaz, ainsi que la distribution des poussières dans les premières dizaines de kilomètres du noyau. Il apparaît notamment que les motifs lumineux qui avaient été détectés par Giotto à proximité du noyau de la comète de Halley ne sont pas forcément des traceurs directs de la géométrie de l'activité du noyau. Récemment, Crifo et al. (1999) ont aussi montré que des dissymétries jour-nuit dans la vitesse de la molécule de CO pouvaient survenir même pour une production uniforme tout autour du noyau, uniquement à cause de la distribution de température. Ces travaux renforcent l'idée que sans une bonne compréhension de tous les processus, des interprétations erronées peuvent survenir d'artefacts. Par extension, il faut noter que ceci est d'autant plus vrai en ce qui concerne la chimie : l'apparition ou la disparition de composés peut être la conséquence d'un transport et/ou de photochimie, et seul des modèles évolués permettront de répondre à de telles questions.

2.2.4- La chimie de la coma

Le travail le plus avancé concernant la chimie de la coma est le modèle hydrodynamique décrit dans Huebner et al. (1991); Schmidt et al. (1988) et Wegmann et al. (1987). Les

molécules mères quittant le noyau sont transformées en ions et radicaux très réactifs par les UV solaires et les réactions en phase gazeuses résultantes, de plus les interactions physico-chimiques de la coma avec le vent solaire sont prises en compte. Wegmann et al. (1987) présentent des profils de densité d'ions calculés pour la comète de Halley le long de la trajectoire de Giotto. Ce modèle est en assez bon accord avec les mesures in-situ par spectrométrie de masse jusqu'à 21 UMA ; il est par contre beaucoup moins précis pour les ions plus lourds et les estimations faites loin du noyau. C'est sans doute la conséquence directe du manque de données concernant la photochimie de molécules de poids moléculaire important comme celles présentées dans la Table 2-2.

La nécessité de tels modèles chimiques ressort assez spectaculairement des travaux de Irvine et al. (1998a); Irvine et al. (1998b) et Rodgers and Charnley (1998). Pour interpréter le fait que le rapport HNC/HCN n'est pas constant avec la distance héliocentrique de la comète Hale-Bopp, ils ont montré que le HNC détecté n'avait pas été émis directement du noyau mais qu'il était plutôt majoritairement produit par la chimie de HCN dans la coma suivant un mécanisme du type :



Selon leurs modèles, 2% du HNC au plus serait émis du noyau.

Ce résultat est particulièrement intéressant car il pourrait remettre en cause les premières conclusions qui avaient été tirées de la détection de HNC dans la comète Hyakutake. En effet, seule une origine interstellaire préservée des glaces cométaires pouvait expliquer une telle abondance dans le noyau. Les choses ne sont donc plus aussi évidentes qu'il semblait alors. De plus, les mécanismes de production de la molécule pourraient varier d'une comète à l'autre, car au contraire d'Hale-Bopp, d'après les mêmes modèles, HNC dans la comète Hyakutake serait émis directement du noyau, ou proviendrait de la photochimie d'une molécule mère (Rodgers and Charnley, 1998). Rien n'est encore certain tant que les modèles n'auront pas été affinés, mais il s'agit d'une bonne illustration de l'importance de telles études.

Nous sommes encore très loin de bien modéliser l'environnement cométaire. Comme l'écrivaient Huebner et al. (1991) : « *In a comprehensive, global model, the physics and chemistry of nucleus surface layer, the gas production, the dust entrainment, the dissociation and ionization of the coma gas, the radiation pressure on the dust and gas species, the solar wind interaction with the coma ions and with the coma neutrals through charge exchange and momentum exchange by elastic collisions, and the plasma and dust tail formation (to mention just a few important processes) are closely interwoven. There is little hope that the global model will ever be able to encompass all of these processes. Restricted global models are a natural consequence of this complexity.* » Nous avons vu au travers de ces quelques exemples que ce type d'approche est nécessaire pour bien comprendre la chimie cométaire et qu'il est capital de les développer. D'importants biais d'interprétations peuvent surgir d'une vision « simpliste » qui consisterait par exemple en ce qui concerne la chimie, à ne considérer que la photodissociation de molécules mères et de leur produits, émis d'une manière homogène et constante à partir d'un noyau sphérique. De telles approximations étaient nécessaires comme première étape vers une meilleure compréhension des observations et des processus mis en jeu, mais nous voyons maintenant l'importance de bien comprendre si des molécules ont pu être formées ou détruites dans le noyau depuis sa formation, comment elles sont émises et quelles transformations chimiques peuvent avoir lieu dans la coma (réactions entre molécules

neutres, ions et radicaux). Plus encore que des problèmes de couplage entre modules physiques et chimiques (temps de calcul, raideur³ des modèles), l'une des premières étapes est de combler les lacunes en données photochimiques concernant notamment les molécules lourdes et la phase solide.

Nous allons justement voir dans la prochaine section, au travers de l'apport des simulations expérimentales, l'importance de ces deux dernières composantes.

2.3- Simulations expérimentales

La troisième façon d'améliorer notre connaissance de la composition des comètes est d'effectuer des simulations expérimentales en laboratoire. Historiquement, dans les années 1970, ces expériences étaient d'abord destinées à étudier la composition des grains de poussières interstellaires, mais elles sont évidemment connectées aux comètes dans l'hypothèse où ces dernières seraient un agrégat de ces poussières. Leur principe général est le suivant : à partir des observations des molécules les plus abondantes dans les comae et le milieu interstellaire, on peut déduire quelle pourrait être la composition majoritaire du noyau en composés volatils. Un échantillon gazeux de certaines de ces espèces est condensé sous vide sur un point froid. Le mélange est irradié par des UV ou des particules chargées pendant et/ou après le dépôt. Parfois les glaces condensées sont simplement lentement réchauffées. Lorsque l'échantillon est ramené à température ambiante, un résidu organique composé de molécules réfractaires demeure sur le substrat alors que les volatils ont sublimé. Mayo Greenberg a baptisé ce résidu « Yellow Stuff ». Bernstein et al. (1997) ont montré que ce résidu ne se forme que lorsque le mélange initial contient des molécules polaires comme CH_3OH et NH_3 . Il existe cependant des zones dans les nuages moléculaires où ce sont majoritairement des composés apolaires, comme N_2 , CO_2 , O_2 , qui sont susceptibles de condenser (Ehrenfreund et al., 1997a). L'irradiation de ce type de glace ne conduit pas à la formation de nouvelles molécules plus lourdes.

Nous verrons que la diversité des composés organiques synthétisés au cours de ce type d'expériences est remarquable et que la liste des molécules identifiées à ce jour est encore loin d'être exhaustive. On constate en premier lieu que les composés les plus simples comme CO , CO_2 , H_2CO et CH_4 sont détectés dans presque toutes les expériences à partir du moment où les glaces irradiées contiennent les éléments requis. Pour des molécules plus complexes, nous discuterons dans quelle mesure leur formation dépend de la composition initiale de la glace et de la nature de la source d'énergie.

Il faut noter qu'il existe une autre famille d'expériences dédiées à l'étude du piégeage des gaz dans les glaces. Ces dernières ont déjà été évoquées lors du chapitre précédent (Section 1.2.3). Dans ce chapitre, nous nous consacrerons uniquement aux simulations orientées vers l'étude des transformations chimiques.

2.3.1- Molécules susceptibles d'être présentes d'après les simulations

J'ai regroupé sous trois formes différentes toutes les molécules détectées après des simulations expérimentales entreprises sur des analogues de glaces cométaires et interstellaires :

³ La raideur d'un modèle exprime la gamme des échelles de temps caractéristiques des différents processus physico-chimiques mis en jeu. Par exemple, des réactions chimiques très rapides, qui doivent être traitées avec une haute résolution temporelle, «freinent» le modèle par rapport à des réactions plus lentes. Cette gamme d'échelles de temps est encore accrue quand on associe la chimie et le transport.

Chapitre 2

- l'une permettant une vision générale de l'ensemble des molécules synthétisées lors de ces simulations et donc susceptibles d'être présentes dans les comètes : Table 2-4
 - la deuxième indique les mélanges initiaux et les sources d'énergie ayant conduit à la synthèse de chacune des molécules : Table 2-5.
 - enfin l'Annexe 1 reprend synthétiquement chaque publication sur le sujet et leurs résultats.
- Au cours des prochaines sections, en fonction des différents apports d'énergie, nous mettrons en avant certaines molécules qui nous semblent de tout premier intérêt dans le contexte cométaire.

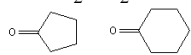
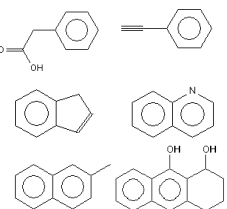
<p>Hydrocarbures : CH_4 C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 C_3H_8, C_4H_{10} C_5H_{10}, C_5H_{12} C_6H_{12}, C_6H_{14} C_7H_{16}</p> <p>Amides : NH_2CHO CH_3CONH_2 $HOCH_2CONH_2$ $NH_2(CO)_2NH_2$ $HOCH_2CH(OH)CONH_2$</p> <p>Amines : $HOCH_2CH_2NH_2$ $HCNH(NH_2)$</p> <p>Aldéhydes : H_2CO CH_3OCH_2CHO (t)</p> <p>Autres : CO, CO_2, C_3O_2, H_2O_2, H_2CO_3, N_2H_4 $HNCO$, NH_2CONH_2, $NH_2CONHCONH_2$ $(CH_2)_6N_4$: HMT, $(-CH_2-O-)_n$: POM</p>	<p>Cétones : CH_3COCH_3 $HOCH_2COCH_3$ $HOCH_2CH_2COCH_3$</p>  <p>Acides Carboxyliques : $HCOOH$ CH_3COOH (t) $HOCH_2COOH$ $HOCH_2CH(OH)COOH$ $HOCH_2CH_2COOH$ $NH_2COCOOH$</p> <p>Composés Aromatiques :</p> 	<p>Alcools : CH_3OH CH_3CH_2OH $HOCH_2CH_2OH$ $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$ $C_4H_8(OH)_2$ C_5H_9OH (t) $C_5H_{11}OH$</p> <p>Acides Aminés : NH_2CH_2COOH (Glycine) $NH_2CH(CH_3)COOH$ (Alanine) $CH_3CH_2CH(NH_2)COOH$ (α ABA) $CH_3CH(NH_2)CH_2COOH$ (β ABA) $(CH_2NH_2)(CH_3)CHCOOH$ (AIBA)</p> <p>Esters : $HCOOCH_3$ CH_3COOCH_3 $CH_3CH_2COOCH_3$</p> <p>Ethers : $CH_3OCH_2OCH_3$ (t) $C_3H_6O_3$ (Trioxane) (t)</p>
--	---	---

Table 2-4 : Ensemble des composés détectés après des simulations expérimentales. Les molécules figurant en italique ont été détectées dans les comètes. (t) indique une détection incertaine après les simulations.

Pages suivantes **Table 2-5 :** Composés formés par simulations expérimentales sur des analogues de glaces cométaires ou interstellaires. Le type d'irradiation subit par la glace est codée de la manière suivante : H_2O : CH_3OH (irradiation UV), H_2O : CH_3OH (Particules chargées), H_2O : CH_3OH (Processus thermiques).
 Exemple de lecture de cette table :

Acide Formique $HCOOH$	H_2O : CO : NH_3 : CO_2 (1)	H_2O : CH_3OH : CO_2 : C_2H_6 (18)	Acétone CH_3COCH_3	CH_3OH (16)	H_2O : CH_3OH (16)
----------------------------------	--	---	--------------------------------	---------------	---------------------------

L'acide formique est formé par irradiation UV d'un mélange H_2O : CO : NH_3 : CO_2 (se reporter à la référence 1 en fin du tableau), ou par irradiation avec des particules chargées d'un mélange H_2O : CH_3OH : CO_2 : C_2H_6 (référence 18). Quant à l'acétone il est formé au cours d'irradiations de glace de CH_3OH (réf. 16) H_2O : CH_3OH

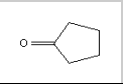
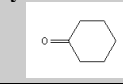

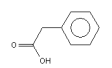


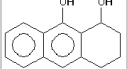
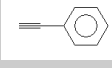


Table 2-5					
Peroxyde d'Hydrogène H ₂ O ₂	H ₂ O (19)	Hydrazine N ₂ H ₄	NH ₃ (19)		
Monoxyde de Carbone CO	H ₂ CO (19)	CH ₃ OH (19)	H ₂ O : CH ₃ OH (4)(8)		
	H ₂ O : CO ₂ (12)(15)	CH ₃ OH (16)	H ₂ O : CH ₃ OH (16)	H ₂ O : CH ₄ (17)	H ₂ O : C ₂ H ₂ (17)
	CO ₂ (12)				
Dioxyde de Carbone CO ₂	H ₂ O : CO (4)	H ₂ O : CH ₃ OH (4)(8)	H ₂ O : CH ₃ OH : NH ₃ : CO (4)(5)(6)(8)(9)	H ₂ O : CH ₃ OH : NH ₃ : CO : C ₃ H ₈ /C ₆ H ₁₄ (4)	H ₂ CO (19)
	CH ₃ OH (19)	CO (13)	H ₂ O : CO (15)	CH ₃ OH (16)	H ₂ O : CH ₃ OH (16)
	H ₂ O : C ₂ H ₂ (17)	H ₂ O : CH ₄ (17)	CO : N ₂ (13)		
Formaldéhyde H ₂ CO	H ₂ O : CO : NH ₃ : CO ₂ (1)	H ₂ O : CH ₃ OH : NH ₃ : CO (4)(5)(6)(8)(9)	H ₂ O : CO : N ₂ (9)	H ₂ O : CH ₃ OH : NH ₃ : CO : C ₃ H ₈ /C ₆ H ₁₄ (4)	H ₂ O : CH ₃ OH (4)(8)
	H ₂ O : CO (4)	CH ₃ OH (19)			
	H ₂ O : CO (15)	H ₂ O : CO ₂ (20)	CH ₃ OH (16)	H ₂ O : CH ₃ OH (16)	H ₂ O : CH ₄ (17)
Méthane CH ₄	H ₂ O : CH ₃ OH : NH ₃ : CO (4)(5)(6)(8)(9)	H ₂ O : CH ₃ OH (4)(8)	H ₂ O : CH ₃ OH : NH ₃ : CO : C ₃ H ₈ /C ₆ H ₁₄ (4)		
	H ₂ O : CO (15)	CH ₃ OH (16)	H ₂ O : CH ₃ OH (16)		
Ethane C ₂ H ₆	CH ₄ (19)	H ₂ O : CH ₄ (17)	H ₂ O : C ₂ H ₂ (17)	H ₂ O : CH ₄ : C ₂ H ₂ (17)	
Ethène C ₂ H ₄	CH ₄ (19)	H ₂ O : CH ₄ : C ₂ H ₂ (17)	Ethyne C ₂ H ₂	H ₂ O : CH ₃ OH : CO ₂ : C ₂ H ₆ (18)	C ₆ H ₆ (11)
Propane C ₃ H ₈	CH ₄ (19)	H ₂ O : CH ₄ (17)	H ₂ O : CH ₃ OH : CO ₂ : C ₂ H ₆ (18)	Allène H ₂ CCCH ₂	CH ₄ (19)
Méthanol CH ₃ OH	H ₂ O : CO (15)	H ₂ O : CH ₄ (17)	H ₂ O : C ₂ H ₂ (17)	H ₂ O : CH ₄ : C ₂ H ₂ (17)	
Ethanol CH ₃ CH ₂ OH	H ₂ O : CH ₃ OH : NH ₃ : CO (8)				
	H ₂ O : CO (15)	CH ₃ OH (16)	H ₂ O : CH ₃ OH (16)	H ₂ O : CH ₄ (17)	H ₂ O : C ₂ H ₂ (17)
	H ₂ O : CH ₄ : C ₂ H ₂ (17)				
Acide Formique HCOOH	H ₂ O : CO : NH ₃ : CO ₂ (1)	H ₂ O : CH ₃ OH : CO ₂ : C ₂ H ₆ (18)	Acétone CH ₃ COCH ₃	CH ₃ OH (16)	H ₂ O : CH ₃ OH (16)
Méthyl Formate HCOOCH ₃	H ₂ CO (19)	CH ₃ OH (19)	H ₂ O : CH ₃ OH : CO ₂ : C ₂ H ₆ (18)		
Cyclopentanone 	H ₂ O : CO : NH ₃ (10)	Cyclohexanone 	H ₂ O : CO : NH ₃ (10)		
Acide Carbonique H ₂ CO ₃	H ₂ O : CO ₂ (12)(15)	CO ₂ (12)	Acide Isocyanique HNCO	H ₂ O : CO : NH ₃ : CO ₂ (1)	
Carbone Suboxyde C ₃ O ₂	CO (19)	CO ₂ (19)	CO (13)	CO : N ₂ (13)	H ₂ O : CO ₂ (15)
Formamide NH ₂ CHO	H ₂ O : CO : NH ₃ : CO ₂ (1)	H ₂ O : CH ₃ OH : NH ₃ : CO (8)(9)	Acétamide CH ₃ CONH ₂	H ₂ O : CH ₃ OH : NH ₃ : CO (8)(9)	
Ethylène Glycol HOCH ₂ CH ₂ OH	CO : NH ₃ (2)	H ₂ O : CO : NH ₃ (2)(3)	H ₂ O : CH ₃ OH (16)	H ₂ O : CH ₃ OH : CO ₂ : C ₂ H ₆ (18)	
Acide Glycolique HOCH ₂ COOH	CO : NH ₃ (2)	H ₂ O : CO : NH ₃ (2)(3)	Hydroxyacétamide HOCH ₂ CONH ₂	CO : NH ₃ (2)	H ₂ O : CO : NH ₃ (2)(3)
Urée NH ₂ CONH ₂	CO : NH ₃ (2)	H ₂ O : CO : NH ₃ (2)(3)	Biurée NH ₂ CONHCONH ₂	CO : NH ₃ (2)	H ₂ O : CO : NH ₃ (2)(3)

Table 2-5					
Acide Oxamique <chem>NH2(CO)CO2H</chem>	CO : NH ₃ (2)	H ₂ O : CO : NH ₃ (2)(3)	Oxamide <chem>NH2(CO)2NH2</chem>	CO : NH ₃ (2)	H ₂ O : CO : NH ₃ (2)(3)
Glycérol <chem>HOCH2CH(OH)CH2OH</chem>	CO : NH ₃ (2)	H ₂ O : CO : NH ₃ (2)(3)	H ₂ O : CH ₃ OH : CO ₂ : C ₂ H ₆ (18)		
Acide Glycérique <chem>HOCH2CH(OH)CO2H</chem>	CO : NH ₃ (2)	H ₂ O : CO : NH ₃ (2)(3)	Glycéramide <chem>HOCH2CH(OH)CONH2</chem>	CO : NH ₃ (2)	H ₂ O : CO : NH ₃ (2)(3)
Acide 3-Hydroxypropionique <chem>HOCH2CH2CO2H</chem>	H ₂ O : CO : NH ₃ (3)		Formamidine <chem>HCNH(NH2)</chem>	H ₂ O : CO : NH ₃ (3)	
Glycine <chem>NH2CH2CO2H</chem>	H ₂ O : CO : NH ₃ (3)	H ₂ O : CH ₄ : NH ₃ (14)	H ₂ O : CO : NH ₃ (14)	H ₂ O : C ₃ H ₈ : NH ₃ (14)	
Ethanolamine <chem>HOCH2CH2NH2</chem>	H ₂ O : CO : NH ₃ (3)		Hexaméthylènetétramine 	H ₂ O : CO : NH ₃ (3)	H ₂ O : CH ₃ OH : NH ₃ : CO (8)(9)
Acide Benzèneacétique 	H ₂ O : CO : NH ₃ (10)	Quinoline 	H ₂ O : CO : NH ₃ (10)	Indène 	H ₂ O : CO : NH ₃ (10)
1,10-Diol-1,2,3,4-TétrahydroAnthracène 	H ₂ O : CO : NH ₃ (10)	Phénylacétylène 	H ₂ O : CO : NH ₃ (10)	2-Méthyl-Naphtalène 	H ₂ O : CO : NH ₃ (10)
Alanine <chem>NH2CH(CH3)CO2H</chem>	H ₂ O : CH ₄ : NH ₃ (14)	H ₂ O : CO : NH ₃ (14)	H ₂ O : C ₃ H ₈ : NH ₃ (14)		
Acide Aminobutyric <chem>CH3CH2CH(NH2)CO2H</chem>	H ₂ O : CH ₄ : NH ₃ (14)	H ₂ O : CO : NH ₃ (14)	H ₂ O : C ₃ H ₈ : NH ₃ (14)		
Acide Aminoisobutyric <chem>(CH2NH2)(CH3)CHCO2H</chem>	H ₂ O : CH ₄ : NH ₃ (14)	H ₂ O : CO : NH ₃ (14)	H ₂ O : C ₃ H ₈ : NH ₃ (14)		
Polyoxyméthylène - POM (-CH ₂ -O-) _n	H ₂ CO : NH ₃ (6)	H ₂ O : H ₂ CO : NH ₃ (6)	CH ₃ OH : H ₂ CO : NH ₃ (6)	H ₂ CO : CO : NH ₃ (6)	H ₂ CO : CO : NH ₃ (6)
	H ₂ O : CH ₃ OH : H ₂ CO : CO : NH ₃ : CH ₄ : CO ₂ : O ₂ (6)	H ₂ CO (19)	H ₂ O : CH ₃ OH : NH ₃ : CO (8)(9)		
HO-CH ₂ -NH ₂ / HO-CH ₂ -O-CH ₂ -NH ₂	H ₂ CO : NH ₃ (6)	H ₂ O : H ₂ CO : NH ₃ (6)	H ₂ CO : CO : NH ₃ (6)	H ₂ CO : CO : NH ₃ (6)	H ₂ O : CH ₃ OH : H ₂ CO : CO : NH ₃ : CH ₄ : CO ₂ : O ₂ (6)
HO-CH ₂ -OH / HO-CH ₂ -O-CH ₂ -OH	H ₂ O : H ₂ CO : NH ₃ (6)	CH ₃ OH : H ₂ CO : NH ₃ (6)	H ₂ CO : CO : NH ₃ (6)	H ₂ O : CH ₃ OH : H ₂ CO : CO : NH ₃ : CH ₄ : CO ₂ : O ₂ (6)	
H ₃ C-CH(OH)-O-CH ₃ / H ₃ C-O-CH ₂ -O-CH(OH)-O-CH ₃	CH ₃ OH : H ₂ CO : NH ₃ (6)	H ₂ CO : CO : NH ₃ (6)	H ₂ O : CH ₃ OH : H ₂ CO : CO : NH ₃ : CH ₄ : CO ₂ : O ₂ (6)		

Les molécules suivantes ont été détectées lors d'une même expérience: H₂O : CH₃OH : CO₂ : C₂H₆ : (McDonald et al., 1996)

Diméthoxyméthane (t) CH ₃ OCH ₂ OCH ₃	1,3,5-Trioxane  (t)	Cyclopentane/ Méthylcyclobutane C ₅ H ₁₀	Méthylpropane C ₄ H ₁₀	Méthyl Acétate CH ₃ COOCH ₃	H ₂ O : CH ₃ OH : CO ₂ : C ₂ H ₆ (18)
Hydroxypropanone HOCH ₂ COCH ₃	Butane C ₄ H ₁₀	Pentanol/Méthyl propanol C ₅ H ₁₁ OH	Méthylbutane C ₅ H ₁₄	Méthylpropano ate CH ₃ CH ₂ COOCH ₃	
Hydroxybutanone HOCH ₂ CH ₂ COCH ₃	Pentane C ₅ H ₁₂	Méthylbuténol (t) C ₅ H ₉ OH	Méthylpentane C ₆ H ₁₂	Méthoxy acétaldéhyde (t) CH ₃ OCH ₂ COH	
Diméthyléther CH ₃ OCH ₃	Hexane C ₆ H ₁₄	Butanediol C ₄ H ₈ (OH) ₂	Méthylhexane C ₇ H ₁₆	Acide Acétique (t) CH ₃ COOH	

1 (Hagen et al., 1979) ; 2 (Agarwal et al., 1985) ; 3 (Briggs et al., 1992) ; 4 (Allamandola et al., 1988) ; 5 (Schutte et al., 1991) ; 6 (Schutte et al., 1993a) ; 7 (Bernstein et al., 1994) ; 8 (Bernstein et al., 1995) ; 9 (Bernstein et al., 1997) ; 10 (Greenberg and Mendoza-Gomez, 1993) ; 11 (Strazzulla et al., 1991b) ; 12 (Brucato et al., 1997b) ; 13 (Brucato et al., 1997a) ; 14 (Kobayashi et al., 1995) ; 15 (Moore et al., 1991) ; 16 (Moore et al., 1996) ; 17 (Hudson and Moore, 1997) ; 18 (McDonald et al., 1996) ; 19 (Gerakines et al., 1996) ; 20 (Pirronello et al., 1982)

Table 2-5 : Composés formés par simulations expérimentales sur des analogues de glaces cométaires ou interstellaires. Le type d'irradiation subit par la glace est codée de la manière suivante : **H₂O : CH₃OH** (irradiation UV), H₂O : CH₃OH (Particules chargées), **H₂O : CH₃OH** (Processus thermiques).

2.3.2- Type d'énergie déposée

Trois types de dépôts d'énergie simulent différents processus ayant lieu durant la vie des particules de poussières ou des comètes, dans les nuages interstellaires puis notre système solaire.

Dans les nuages interstellaires, les particules de poussières sont soumises à des apports d'énergie provenant de :

- Particules chargées : rayons cosmiques, qui peuvent pénétrer très profondément dans les nuages.
- UV : directement des étoiles voisines dans les régions périphériques des nuages, ou bien induits par les rayons cosmiques dans les régions intérieures (un atome ou une molécule excité par une particule chargée, peut émettre des UV par fluorescence).
- Processus thermiques : cycles entre les nuages denses et froids et les nuages diffus, plus chauds.

Dans le système solaire, les comètes sont soumises aux mêmes types d'apport d'énergie :

- Particules chargées : rayons cosmiques, principalement dans la ceinture de Kuiper et dans le nuage d'Oort, vent solaire.
- UV : principalement dans les régions intérieures du système solaire lorsque la comète est proche du soleil.
- Processus thermiques : durant la formation du système solaire selon la zone d'accrétion de la comète, et dans les régions intérieures si la comète se rapproche du soleil. Décroissance de radionucléides dans le noyau.

Si l'on excepte la phase d'accrétion et les radionucléides, ces trois derniers apports d'énergie dans le système solaire n'affectent que les couches superficielles de la comète.

Des différences entre les produits de simulations selon les sources d'énergie pourraient nous donner d'importantes informations concernant l'histoire de la comète. Mais nous verrons qu'à

ce jour c'est encore principalement la méthode d'analyse⁴ qui conditionne les molécules détectées, plutôt que le type d'énergie déposée.

2.3.3- Irradiation UV

Les deux principales expériences d'irradiation d'analogues de glaces cométaires dans l'UV se trouvent à Leiden / Pays-Bas (équipe de Greenberg et Schutte) et à AMES / USA (équipe d'Allamandola et Sandford)⁵. Les deux dispositifs sont similaires et étaient d'abord dédiés à l'étude des glaces interstellaires. Ils sont représentés sur les Figures 2-2(a) et 2-2(b). L'irradiation UV est réalisée à l'aide d'une lampe à flux d'hydrogène dans laquelle une décharge est entretenue par une cavité micro-onde. Ce type de lampe délivre principalement des photons de 122 nm (Lyman α), ainsi qu'une large bande de photons autour de 160 nm (voir Allamandola et al. (1988) pour une description détaillée du système).

Il faut tout d'abord noter que les irradiations menées sur des mélanges de glaces apolaires (CO , CO_2 , O_2 , N_2) ne conduisent pas à la formation de molécules plus lourdes : la photolyse UV libère des atomes O qui conduisent à la formation de CO_2 , N_2O , O_3 et CO_3 . Si l'on ajoute un peu d' H_2O à ces glaces on forme le radical HCO° et, à partir d'une certaine quantité d'eau, H_2CO . Il n'y a pas de formation de résidu organique lors du réchauffement (Bernstein et al., 1997).

Pour ce qui concerne les glaces composées de molécules polaires comme CH_3OH et NH_3 , une grande diversité de molécules organiques a par contre été identifiée. Par exemple, à partir d'un mélange initial $\text{H}_2\text{O} : \text{CO} : \text{NH}_3$ (dans un rapport 5 : 5 : 1), la glycine (le plus simple des acides aminés), l'acétamide, la glycéramide, ont été détectées par CPG-SM (Briggs et al., 1992). L'analyse par SM-SM de ces résidus organiques (à partir d'une même composition de départ) a permis la détection de composés plus lourds : molécules cycliques et HAP (Greenberg and Mendoza-Gomez, 1993), qui sont à mettre en relation avec la détection du phénanthrène dans la comète de Halley (Moreels et al., 1994). Il semble donc que la nature des molécules détectées dépende de la méthode analytique utilisée. La nature de la composante la plus lourde des résidus n'est toujours pas connue, mais un rapport de composition élémentaire basé sur la structure générale des spectres de masse est donné par Greenberg and Li (1998) : $\text{C} : \text{O} : \text{N} : \text{H} = 1 : 0.06 : > 0.001 : 1.1$. On constate que l'oxygène et l'azote ne sont que très faiblement incorporés à cette fraction moléculaire plus lourde.

Parmi les molécules synthétisées lors de telles irradiations, l'hexaméthylènetétramine (HMT- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) semble être d'une importance tout à fait particulière. Cette molécule d'intérêt exobiologique, puisque son hydrolyse conduit à la formation d'acides aminés (Wolman et al., 1971), a en effet été identifiée en quantité abondante dans des résidus réfractaires par Bernstein et al. (1995). Sa détection a été obtenue par IR, CPG-SM et RMN ^{13}C . Typiquement, pour un mélange de composition initiale $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{CO} : \text{NH}_3$ (10 : 5 : 1 : 1), après irradiation UV, le résidu organique à 300 K contient environ 60% de HMT, ~20% d'éthers et de polymères de la famille du POM et ~20% de cétones et d'amides. Un cinquième du carbone et la moitié de l'azote contenu dans le mélange de glace initial sont retrouvés dans le résidu solide (Bernstein et al., 1995).

⁴ Principales abréviations concernant les techniques d'analyse employées au cours de ce manuscrit : IR : spectroscopie infrarouge, HPLC : chromatographie en phase liquide haute performance, CPG-SM : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, SM : spectrométrie de masse, SM-SM : spectrométrie de masse couplée à la spectrométrie de masse, RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

⁵ Un tel dispositif existe aussi à Orsay / France (équipe de Louis D'Hendecourt), mais l'objectif des études qui y sont menées n'est pas d'analyser la composition moléculaire des résidus, mais plutôt de comparer les spectres obtenus à des observations spatiales.

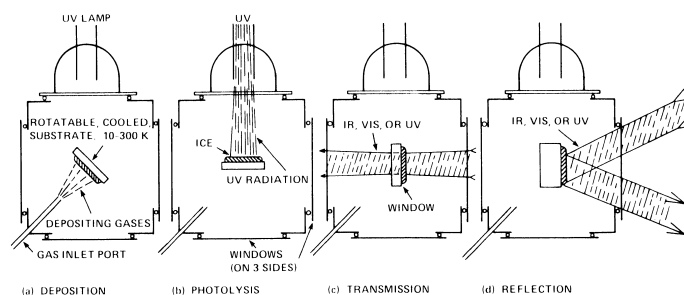


Fig 2-2(a). Représentation schématique d'un système d'irradiation UV d'un analogue de glace cométaire ou interstellaire. Plusieurs configurations expérimentales sont représentées. (Allamandola et al., 1988 - avec l'autorisation de L. Allamandola)

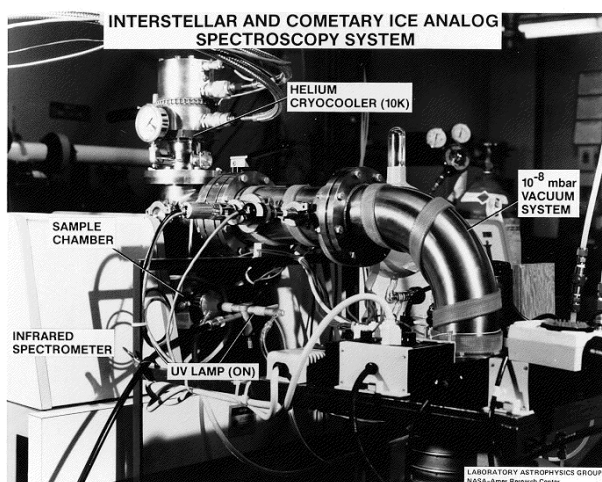


Fig. 2-2(b). Photo du montage expérimental à AMES. (Avec l'autorisation de M.P. Bernstein, disponible à <http://web99.arc.nasa.gov/~astrochm/10Ksystem.JPG>)

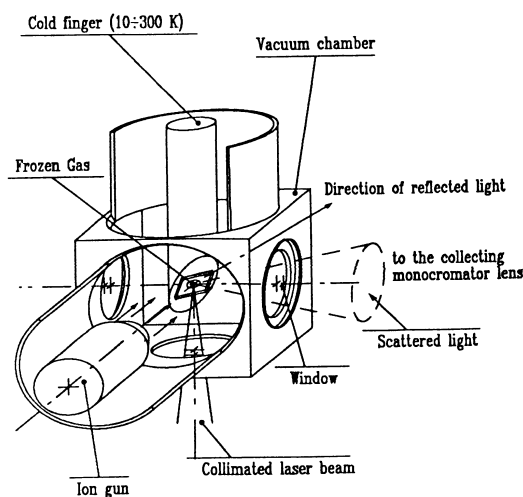
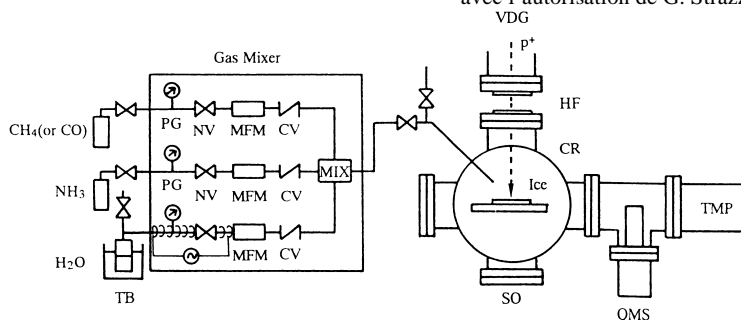


Fig. 2.2(c). Représentation schématique du système expérimental utilisé pour obtenir des spectres Raman de glaces irradiées avec des ions. (Strazzulla et al., 1991- avec l'autorisation de G. Strazzulla)



Apparatus for proton irradiation of simulated cometary ice mixtures. PG: pressure gauge; NV: needle valve; MFM: thermal mass-flow meter; CV: control valve; MIX: mixer; SO: sample outlet; CR: cryostat (10 K); TMP: turbo-molecular pump; VDG: Van de Graaff accelerator; QMS: quadrupole mass spectrometer; HF: Havar foils; TB: thermostatic bath.

Fig. 2-2(d). Dispositif expérimental qui a permis la détection d'acides aminés après irradiation de glaces avec des ions. (Kobayashi et al., 1995 - avec l'autorisation de K. Kobayashi)

Figure 2-2 : Quelques dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude d'analogues de glaces cométaires et interstellaires.

La production du HMT est donc très efficace : 60% du résidu est composé de HMT alors que la seule source d'azote, NH_3 , ne représente que 5 % du mélange initial. Selon Bernstein et al. (1995), une rapide conversion en HMT pourrait expliquer pourquoi la détection d'ammoniac dans les glaces interstellaires est très difficile comparée à sa détection en phase gazeuse (Mauersberger et al., 1992). La présence du HMT dans la comète de Halley a d'ailleurs été évoquée par Kargel (1992) pour expliquer la faible quantité de NH_3 observé dans la coma. Le mécanisme de production du HMT est présenté Figure 2-3. Du formaldéhyde est produit par oxydation UV du méthanol. Il réagit ensuite avec l'ammoniac pour produire de la méthylimine puis son trimère : l'hexahydro-1,3,5-triazine. Des réactions successives avec du formaldéhyde et de l'ammoniac conduisent à la formation du HMT (Bernstein et al., 1995). Selon ces mêmes auteurs, la formation de l'hexahydro-1,3,5-triazine peut aussi être en compétition avec la formation du polyaminométhylène ($-\text{CH}_2-\text{NH}-$)_n/PAM, cependant, la voie vers la formation du HMT semble beaucoup plus rapide. Le méthanol a donc un rôle majeur dans la synthèse, et il a été montré par réactions de composés marqués au ^{13}C , qu'il était la source du carbone dans le HMT. Au vu du mécanisme on peut penser qu'un mélange initial où l'on remplacerait le méthanol par du formaldéhyde donnerait le même résultat. Un tel mécanisme explique aussi pourquoi le HMT n'est qu'un produit minoritaire des expériences de Briggs et al. à partir de mélanges de $\text{H}_2\text{O} : \text{CO} : \text{NH}_3$. Il est alors certainement produit directement à partir de formaldéhyde qui peut être formé par irradiation de H_2O et CO (Allamandola et al., 1988), mais en quantité beaucoup plus faible que les 30% initiaux de méthanol dans les expériences de Bernstein et al.

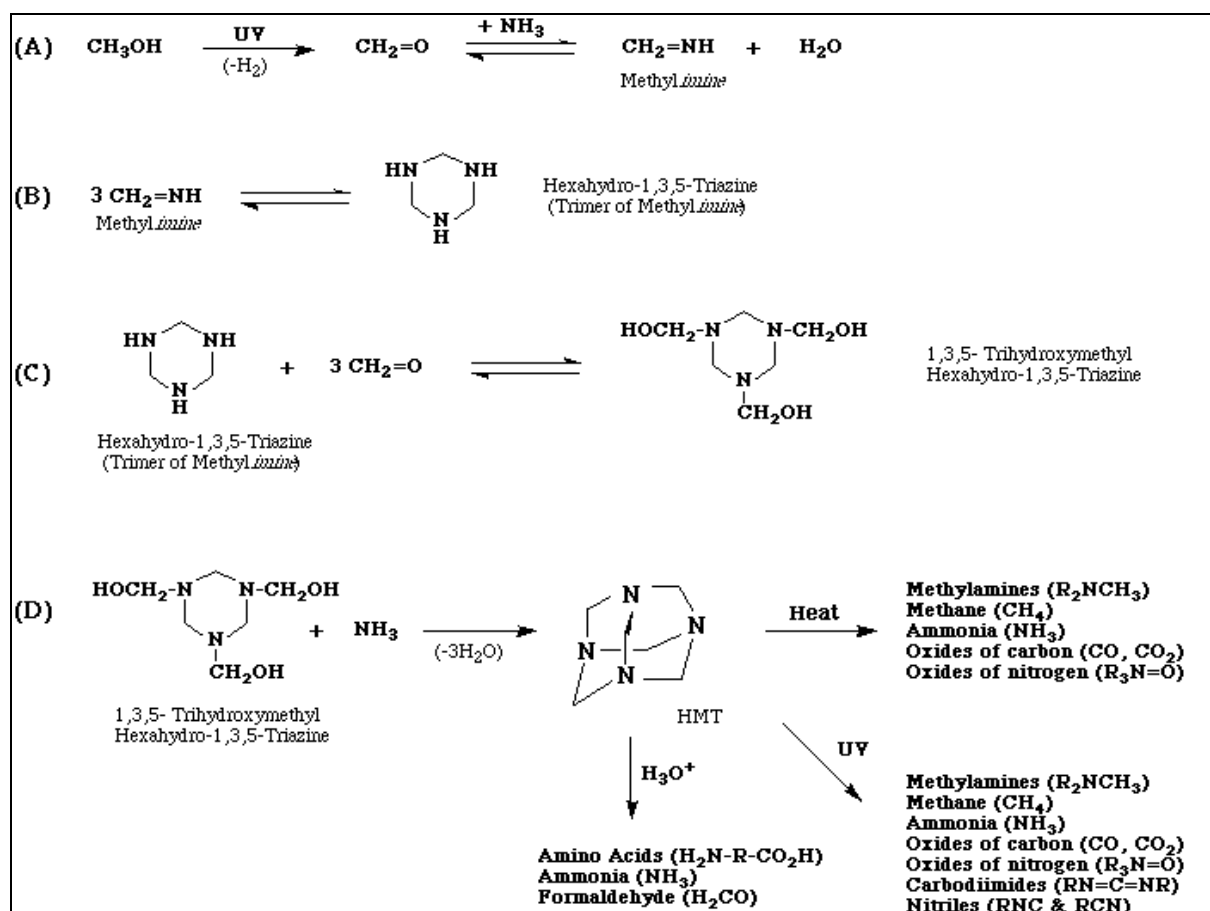


Figure 2-3 : Chimie du HMT. Mécanisme de formation à partir de glaces contenant du méthanol, et produits de dégradation par chauffage, UV et hydrolyse. (Bernstein et al., 1995).

La photolyse de HMT dans des matrices d'argon ou d'eau à 10 K produit des nitriles (RCN) et des isonitriles (RNC) (Bernstein et al., 1994). A ce sujet, il est intéressant de noter que le radical CN pourrait avoir une source étendue dans la comète de Halley (Klavetter and A'Hearn, 1994). Selon ces auteurs, des molécules lourdes présentes sur les grains pourraient être à l'origine de ces observations. De plus, la quantité de HCN ne permet pas d'expliquer l'abondance de CN observée dans la plupart des comètes (Crovisier and Schloerb, 1991). Les observations de la comète Hale-Bopp à de grandes distances héliocentriques (>2.9 UA) n'ont pas posé ce type de problème (Rauer et al., 1997), mais peut être qu'à cette distance les grains étaient encore trop froids et insuffisamment irradiés pour produire une source additionnelle (Crovisier, 1998). Pour des distances héliocentriques plus faibles, les distributions de HCN et CN ne semblent pas compatibles, ce qui implique une autre molécule mère pour CN (Woodney et al., 1998). Cependant, l'abondance des autres molécules mères potentielles détectées (HNC, CH₃CN, HC₃N) est insuffisante pour rendre compte des différences constatées. Toutefois, compte tenu des incertitudes restantes sur les observations, il est toujours possible que nous nous posions un faux problème à ce sujet (Crovisier, communication privée).

Ainsi, ayant été synthétisé dans les glaces interstellaires, le HMT pourrait agir comme une molécules « grand mère » pour la source étendue de CN : $\text{HMT} \rightarrow \text{RCN} \rightarrow \text{CN}$. A ce jour, le HMT n'a jamais été détecté dans les comètes. S'il est bien présent, sa détection pourrait être empêchée par les bandes de vibration Si-O et C-O qui se trouvent dans le même région spectrale que les bandes infrarouges les plus intenses du HMT (Bernstein et al., 1995).

D'autres expériences d'irradiation ont été réalisées par cette même équipe sur divers hydrocarbures aromatiques polycycliques contenus dans de la glace d'eau (Bernstein et al., 1999). Il a été montré que les rayonnements ultraviolets induisent dans les HAPs des transformations chimiques qui conduisent à une hydrogénation du composé aromatique et à la formation de fonctions cétone, alcool ou éther. Ces réactions peuvent alors aboutir à la formation de quinones qui sont des molécules essentielles au transfert d'énergie dans certains organismes vivant, et qui sont impliquées dans les processus de photosynthèse.

Enfin, nous rappelons qu'une série de simulations expérimentales ont été réalisées dans la chambre KOSI (Kometen SIMulation) en Allemagne (Grün et al., 1991; Huebner, 1991). Cependant les études effectuées ont été principalement axées sur des aspects physiques (émission des gaz et poussières, transport de chaleur). Nous donnons quelques références à ce sujet en Annexe I.

2.3.4- Processus thermiques

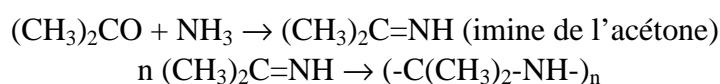
Le polyoxyméthylène, ainsi que des molécules et polymères de la même famille, ont été détectés dans des résidus réfractaires obtenus avec le même montage expérimental que celui présenté Figures 2-2 (a) et (b), alors que plusieurs mélanges de glaces contenant du formaldéhyde et de l'ammoniac étaient lentement ramenés à température ambiante, sans être irradiés comme précédemment. Il est montré que la présence de NH₃, même en très faible quantité (0.5%), est nécessaire à la formation du POM (Schutte et al., 1993a; Schutte et al., 1993b). La détection du POM est aussi reportée après irradiation, mais en plus faible quantité (Bernstein et al., 1995).

Il existe de nombreuses différences dans les produits synthétisés avec ou sans irradiation des glaces. Par exemple, sans irradiation UV, le HMT n'est pas détecté, ce qui est assez surprenant car en phase gazeuse, H₂O et NH₃ réagissent spontanément pour le former (Bernstein et al., 1995; Walker, 1964). De la même manière, la production de cétones, amides

et esters, est beaucoup moins importante que lors des expériences d'irradiations. Il semble donc que les photons UV fournissent assez d'énergie pour passer une barrière énergétique qui conduit alors à la formation de telles molécules. Sans UV, la production de POM est favorisée car elle requiert moins d'énergie.

2.3.5- Particules chargées

Bernstein et al. (1995) ont suggéré que l'irradiation d'un mélange de H₂O : CH₃OH : CO : NH₃ avec des particules chargées ne produirait pas du HMT avec la même efficacité que des UV. En effet, plutôt qu'une conversion de CH₃OH en H₂CO, qui est la première étape du mécanisme de formation du HMT, l'acétone serait synthétisée. Le composé principal du résidu serait alors le polyamino-diméthyl-méthylène PADMM: (-C(CH₃)₂-NH-)_n, polymère dérivé du PAM, selon le mécanisme suivant :



La formation de composés cycliques comme dans le mécanisme présenté Figure 2-3, n'est pas favorisée pour des raisons d'encombrement stérique.

Cette molécule dérivée du PAM n'a pas encore été identifiée après une simulation expérimentale, mais Moore et al. (1996) ont montré qu'en effet l'acétone est bien produit par irradiation avec des protons de 1 MeV d'un mélange H₂O : CH₃OH, et même CH₃OH pur. L'acétone n'est pas détectée si l'irradiation est effectuée avec des UV.

Des investigations détaillées concernant le bombardement d'analogues de glaces cométaires et interstellaires ont été menées par l'équipe de Strazzulla à Catane/Italie. Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure 2-2(c). Les ions utilisés peuvent être H⁺, He⁺, N⁺ ou encore Ar⁺. Le principal résultat de ces investigations est que l'irradiation d'une grande diversité de mélanges de glaces contenant des atomes de carbone conduit à la production d'un matériau amorphe appelé : *Ion Produced Hydrogenated Amorphous Carbon* (IPHAC) (Strazzulla, 1997; Strazzulla and Baratta, 1991; Strazzulla et al., 1991a). L'évolution des glaces est généralement la suivante : jusqu'à une dose d'environ 10 eV/C (atome de carbone) la glace est partiellement convertie en un matériau réfractaire. Entre 10 et 25 eV/C, une perte importante d'atomes d'hydrogène est observée et la cible évolue vers une composition de molécules organiques de différentes tailles. Pour des irradiations plus fortes, ≥ 25 eV/C, le matériau évolue en IPHAC, son stade ultime de dégradation (Strazzulla, 1997). Jenniskens et al. (1993) ont montré que l'irradiation des résidus organiques avec des UV énergétiques (10 eV / environ 124 nm) conduit aussi à la formation d'IPHAC, dont l'acronyme signifierait donc plus généralement *Irradiation Produced Hydrogenated Amorphous Carbon*. Ainsi, après un temps de résidence suffisamment long dans le milieu interstellaire, les UV et les particules chargées convertissent le manteau organique réfractaire des particules de poussière en carbone amorphe hydrogéné.

Il est intéressant de noter que dans ce type d'expériences, C₃O₂, qui est parfois évoqué comme origine de la source étendue de CO, a été détecté après irradiation de glaces contenant du CO et du CO₂ (Brucato et al., 1997a; Moore et al., 1991).

D'un point de vue exobiologique, les travaux de Kasamatsu et al. (1997) et Kobayashi et al., (1995) ont été les plus fructueux. Leur dispositif expérimental est présenté sur la Figure 2-2(d). Après irradiation avec des protons de 3 MeV, de mélanges de glaces contenant de l'eau, de l'ammoniac et une molécule carbonée (monoxyde de carbone, méthane ou propane), ils ont détecté par HPLC plusieurs acides aminés : la glycine, et pour la première fois après ce type

d'expérience, l'alanine, l'acide aminobutyrique et l'acide aminoisobutyrique. Ces derniers composés n'ont pas été détectés directement dans le résidu organique réfractaire, mais après une hydrolyse acide de ce dernier. Les résidus non hydrolysés ne présentent que quelques traces de glycine, dont la détection a déjà été reportée par Briggs et al. (1992) sans que la moindre trace d'eau ne soit introduite dans le protocole. On peut déduire de ces résultats, qu'excepté la glycine, on ne doit guère s'attendre à trouver des acides aminés dans les environnements secs⁶ des comètes et des poussières interstellaires, mais plutôt leurs précurseurs chimiques qui réagissent spontanément en phase aqueuse pour les former. Toutefois, la présence d'acides aminés serait un indicateur d'épisodes humides au cours de la vie des comètes (on pourrait imaginer que dans certaines microcavités du noyau poreux, lors de la sublimation des composés volatiles, on puisse atteindre les pressions suffisantes pour obtenir de l'eau en phase liquide).

Une grande diversité de composés organiques a été obtenue après les expériences présentées par McDonald et al. (1996). La composition initiale de la glace est $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{CO}_2 : \text{C}_2\text{H}_6$ (80 : 16 : 3.2 : 0.8) ; d'après les auteurs, ce mélange est sensé représenter la composition des glaces cométaires. Mais ce choix est clairement discutable si l'on se réfère à la Table 2-1. Les glaces ont été irradiées à 77 K dans un plasma d'Hélium. Les composés obtenus par CPG-SM sont principalement des alcanes, des cétones, et des esters. La température choisie est assez différente de celle des nuages interstellaires (~10 K), mais selon les auteurs ce paramètre ne devrait pas poser de problèmes car il a été montré qu'un mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH}$ déposé à 10 K puis réchauffé ne subit pas de modification notable jusqu'à environ 120 K (Blake et al., 1991). Les auteurs mettent en avant le fait que H_2CO n'a pas été détecté au cours de ces expériences, alors qu'il est produit très facilement après irradiation UV de glaces similaires. Ils concluent donc que la présence de formaldéhyde est une signature de l'action d'UV sur la glace. Nous pensons plutôt, après comparaison de l'ensemble des données de la littérature, que ces auteurs commettent l'erreur de placer CO et CO_2 sur le même plan. En effet, les expériences UV qu'ils évoquent ont toutes été effectuées avec du CO à 10 K, et produisent bien H_2CO (cf Table 2-5), par contre, à notre connaissance, aucune irradiation UV de glace contenant H_2O et CO_2 n'a été effectuée pour conclure quant à la formation de H_2CO . De la même façon, H_2CO a été détecté en quantité notable après irradiation avec des protons de glaces $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}$ (Moore et al., 1991), mais il n'a pas été détecté pour des mélanges $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$ (Brucato et al., 1997b; Moore et al., 1991), malgré une détection antérieure par Pirronello et al. (1982) dans le même type de glaces. La conclusion de McDonald et al. est donc beaucoup trop sujette à caution pour être considérée. Le dispositif expérimental utilisé ne peut pas prétendre simuler la chimie cométaire car le CO est trop volatil pour être piégé à 77 K. Comme il s'agit de l'un des principaux constituants de la coma, on ne peut envisager d'être représentatif de la chimie du noyau sans lui. Il est donc indispensable de posséder un dispositif permettant de travailler à 10 K. Nous retiendrons néanmoins l'ensemble des leurs molécules détectées lors de ces travaux car malgré ce manque notable, le mélange initial comporte des molécules présentes de façon certaine sur le noyau.

2.4- Pertinence des simulations expérimentales

Ce chapitre ne peut être conclu sans une discussion quant à la pertinence du principe des simulations expérimentales que nous avons décrites. Il est bien évident qu'une irradiation de quelques heures ne peut être comparée aux milliards d'années de lente évolution mettant en jeu une chimie hétérogène complexe dans un environnement interstellaire qui ne pourra

⁶ A prendre dans le sens où il est très peu probable que l'eau puisse y exister à l'état liquide.

jamais être reproduit en laboratoire. Néanmoins quelques résultats semblent indiquer que cette piste peut s'avérer fructueuse pour interpréter certaines observations, validant ainsi l'ensemble du protocole.

Dans la région de longueurs d'onde autour de $3.4 \mu\text{m}$ (2941 cm^{-1}), le spectre infrarouge d'un résidu obtenu après irradiation avec des particules d'un mélange de méthane et de butane, est en très bon accord avec des observations de poussières dans le milieu interstellaire diffus (c'est à dire un matériau qui a subi d'importantes transformations), ainsi qu'avec des spectres de la météorite de Murchinson (Pendleton et al., 1994). Les mêmes résultats ont été obtenus avec des résidus provenant de glaces de $\text{H}_2\text{O} : \text{CO} : \text{NH}_3 : \text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ ayant été exposés à une irradiation solaire directe à bord de la station spatiale EURECA (Greenberg and Li, 1997; Greenberg et al., 1995). Il s'agit là encore de matériau qui a subi d'importantes transformations du fait d'irradiations. Les effets de l'exposition au soleil sont les suivants : la couleur des résidus passe du jaune au marron, ce qui indique une carbonisation plus importante (perte de N, O et H). Le fait que la signature à $3.4 \mu\text{m}$ ne dépende pas vraiment de la composition initiale de la glace (CH_4 ou C_2H_2 ou CH_3OH) semble suggérer que la structure des composés organiques irradiés pendant de longues durées ne dépend que faiblement de leur composition initiale.

Ainsi, l'IPHAC évoqué par Strazzulla, semble se rapprocher du manteau organique réfractaire des grains de poussière dans les conditions difficiles du milieu interstellaire diffus. Il serait le stade ultime d'évolution de la matière organique quelles que soient les molécules initiales et le type d'irradiation. Le manteau organique plus « frais », c'est à dire moins intensément irradié, qui se forme dans les nuages moléculaires, est plus certainement composé de la grande diversité de composés organiques plus ou moins lourds, que nous avons évoqués tout au long de ce chapitre. L'abondance de certaines de ces molécules pourrait être caractéristique de la contribution des différentes sources d'énergie à l'histoire de ces grains et des comètes : $\text{UV} \rightarrow \text{HMT}$, chaleur \rightarrow polymères du type POM ; particules chargées \rightarrow PADMM, s'il est effectivement formé (Figure 2-4). Les observations directes de particules de poussières sont difficiles dans les nuages moléculaires car la lumière y est totalement absorbée. Néanmoins, des observations effectuées par ISO (Infrared Space Observatory) sur des glaces dans la nébuleuse protosolaire RAFGL 7009 S (c'est à dire autour d'une étoile en formation), semblent être compatibles avec les observations de comètes du point de vue de l'abondance de H_2CO et CO_2 (Ehrenfreund et al., 1997b). Par comparaison avec des spectres de glaces de laboratoire Ehrenfreund et al. (1998) concluent à la prédominance des processus thermiques sur les processus radiatifs. D'après ce que nous venons de voir, ceci serait favorable à la formation de POM.

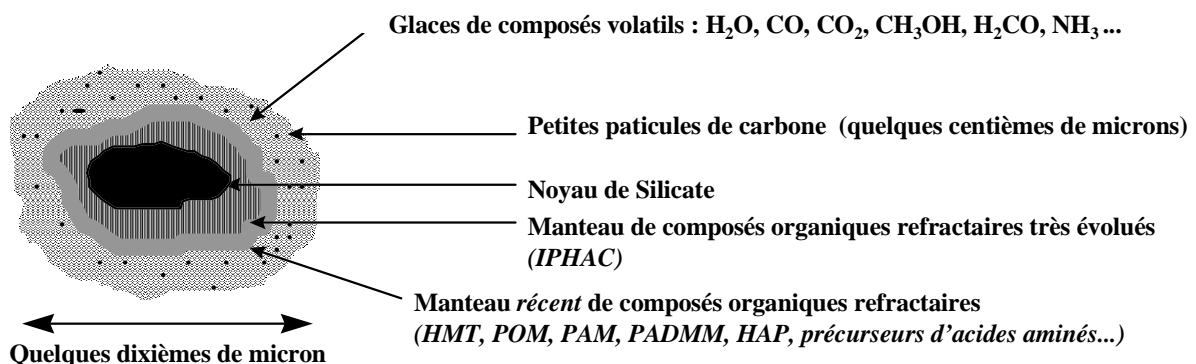


Figure 2-4 : Particule de poussière interstellaire telle qu'elle peut être incorporée dans une comète.

Les simulations expérimentales permettent donc d'approcher la composition des grains interstellaires et des comètes. Leur démarche « globale » ne permet néanmoins pas de tirer des données physico-chimiques quantitatives qui sont nécessaires à une modélisation satisfaisante des processus mis en jeux.

2.5- Besoins de données photochimiques quantitatives

Au cours des sections précédentes, nous avons mis en avant plusieurs aspects encore très mal connus de la chimie des comètes. Le tableau suivant met bien en évidence que les différentes approches convergent toutes vers une même problématique :

Approche	Remarques	Données manquantes
Observations	Sources étendues : molécule mère ?	Photochimie des molécules lourdes Contribution de la phase solide à la phase gazeuse
	Présence présumée de composés à haut poids moléculaire	Photochimie des molécules lourdes
Modélisation	Difficulté à simuler la chimie du noyau	Photo/Radiochimie en phase solide
	Divergence modèles/observations concernant les composés lourds	Photochimie des molécules lourdes
Simulations expérimentales	Formation d'un grand nombre de composés de poids moléculaires plus élevés que dans le mélange initial	Photo/Radiochimie en phase solide Contribution de la phase solide à la phase gazeuse

Il a été récemment démontré dans le cas des modèles photochimiques de l'atmosphère de Titan, que les données cinétiques concernant la chimie de molécules aussi simple que CH₄, C₂H₂, sont sujettes à de grandes incertitudes (Smith, 1999). Plus la molécule est complexe, moins il existe de données, or nous avons vu l'importance des composés « lourds » pour la chimie cométaire. De plus, avec le poids moléculaire, la tension de vapeur des molécules diminue, contribuant ainsi à rendre la chimie de la phase solide prédominante. Des simulations expérimentales sont donc nécessaires pour combler ce grand manque de données. Les interactions observations/modélisations/simulations sont représentées synthétiquement sur la Figure 2-5.

Ce schéma, adapté de celui présenté par Nick Smith dans sa thèse (1999), illustre qu'il existe trois grandes familles de simulations expérimentale :

- Les simulations globales, du type expériences de Miller, ou de celles que nous avons décrites précédemment dans le cas des comètes. A partir d'observations, elles testent la validités d'hypothèses concernant une évolution générale, et permettent de prédire la présence de composés nouveaux : « *L'atmosphère primitive terrestre était composée de tel et tel constituants, voyons l'évolution d'un tel mélange lors d'un apport d'énergie* », « *On observe certaines molécules dans le milieu interstellaire, que va-t-il se passer lorsqu'elles*

vont condenser sur les poussières ? ». Les informations qu'elles procurent restent qualitatives et les résultats ne peuvent que rarement être incorporés à des modèles.

- Les simulations spécifiques : elles tendent à déterminer un paramètre physico-chimique bien précis, qui doit être incorporé à un modèle. Par exemple, la vitesse de réaction de CH_4 avec le radical OH° . C'est seulement avec un grand nombre de ces données que l'on peut faire fonctionner un modèle numérique permettant de faire des prédictions ou d'interpréter des observations. Mais dans ces modèles ne se forment que les molécules que l'on a prévues, d'où la nécessité du premier type de simulations.
- Les simulations restreintes : elles tendent à tester et affiner une partie d'un modèle global, en ne mettant en jeu qu'un nombre restreint de composé. Par exemple le test de la dissociation du méthane catalysée par l'acétylène, actuellement en cours au LISA (Smith et al. (1999) et Gazeau et al. (In Press)).

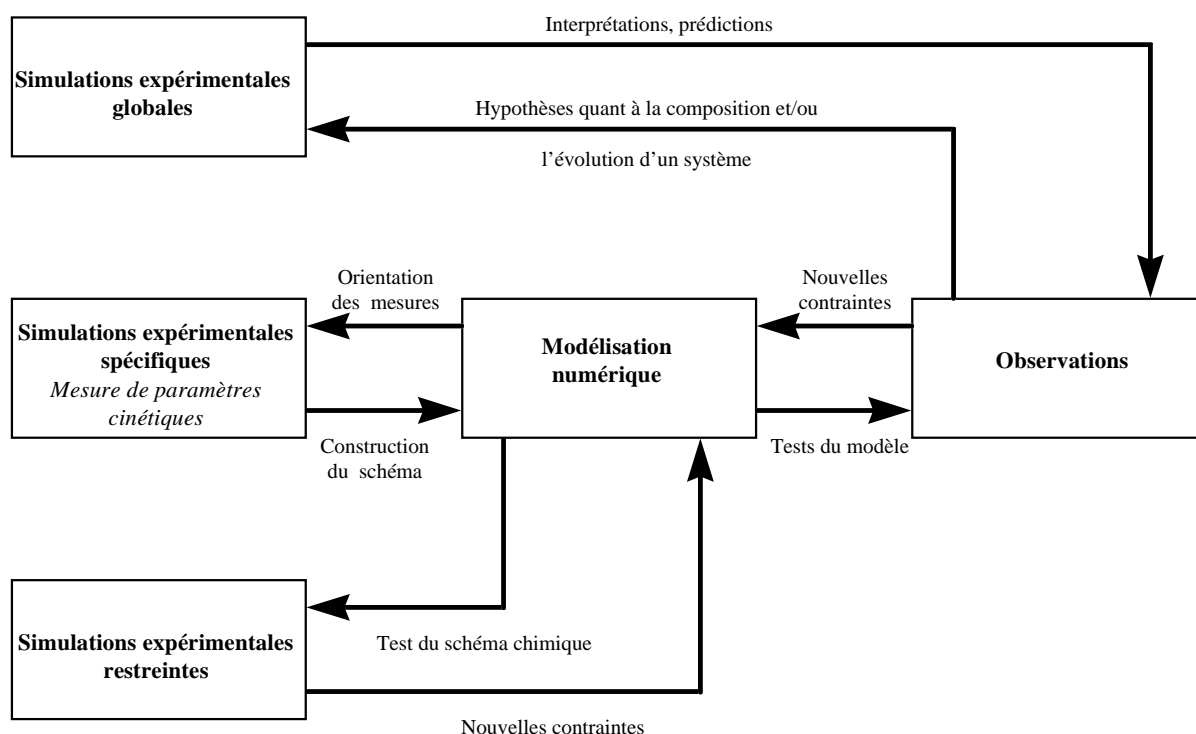


Figure 2-5 : Couplage entre les simulations expérimentales, les modèles numériques et les observations.

Une étroite interaction entre tous les aspects doit être entretenue, un modélisateur pouvant interpréter une divergence de ses résultats avec une simulation expérimentale globale comme étant due à des effets de parois, et un expérimentateur pouvant tout aussi bien penser que certaines réactions manquent aux modèles.

Compte tenu des problématiques évoquées tout au long de ce chapitre, j'ai voulu étudier quelle pourrait être la contribution à la phase gazeuse de molécules solides susceptibles d'être présentes dans les comètes. Ces molécules pourraient-elles être à l'origine des sources étendues observées jusqu'à présent ?

L'objectif de mon travail n'est pas de simuler une comète, mais d'effectuer des simulations spécifiques sur des molécules organiques solides, afin d'apporter les premiers paramètres physico-chimiques nécessaires à l'interprétation des observations : rendements quantiques de production de molécules gazeuses à partir de la phase solide par irradiation UV. Il s'agit de

l'expérience S.E.M.A.Ph.Or.E COMETAIRE, qui sera présentée dans le prochain chapitre. A long terme, cette simulation spécifique pourra évoluer vers une simulation restreinte, en étudiant par exemple les interactions entre la photodégradation directe des solides et les produits de photolyse de H₂O qui est le constituant majoritaire de la coma.

CHAPITRE 3

L'expérience S.E.M.A.Ph.Or.E Cométaire

Nous avons vu au cours du chapitre précédent que nous ne savions pratiquement rien de la chimie des molécules organiques à haut poids moléculaire dans l'environnement cométaire. Au regard d'observations encore inexplicables (sources étendues), et des résultats de simulations expérimentales en laboratoire, il est clair que ce manque nous prive certainement d'une part de la compréhension de la physico-chimie cométaire.

J'ai donc choisi d'utiliser une approche complémentaire des différentes simulations expérimentales qui ont été effectuées jusqu'à présent afin d'apporter des données nouvelles. En effet, il ne s'agit plus de partir d'un mélange simple de différentes glaces, qui conduit après un apport d'énergie à une grande diversité de molécules complexes, mais plutôt de choisir l'une de ces molécules réfractaires et d'étudier son évolution lorsqu'elle est soumise à une irradiation UV. J'ai choisi tout particulièrement d'étudier en phase gazeuse les molécules issues de la photodégradation de ce composé solide.

Cette expérience a pour acronyme « S.E.M.A.Ph.Or.E Cométaire » : Simulation Expérimentale et Modélisation Appliquées aux Phénomènes Organiques dans l'Environnement Cométaire. Ses principaux objectifs sont :

- Etudier quelle peut être la contribution de la phase réfractaire du noyau cométaire et des grains à la phase gazeuse. Comprendre les mécanismes chimiques mis en jeu lors de l'irradiation UV des produits solides.
- Etablir des corrélations entre la phase gazeuse observée et la phase solide dont la nature chimique reste encore hypothétique.
- Apporter des données physico-chimiques qui permettront de mieux modéliser l'environnement cométaire, et plus particulièrement les sources étendues.

Il est important de rappeler à ce stade que nous ne cherchons pas à simuler l'environnement complexe d'une comète, mais à mesurer certains paramètres indispensables aux modèles numériques et à l'interprétation des observations. Afin d'atteindre ces objectifs, nous avons dû développer un nouveau dispositif expérimental permettant l'irradiation sous vide de molécules en phase solide à différentes longueurs d'onde (λ). L'un des paramètres clés que nous recherchons est le rendement quantique de production des molécules gazeuses à partir de la molécule mère solide, ainsi que sa dépendance en fonction de λ . Nous devons donc développer des outils permettant une approche non seulement qualitative, mais aussi quantitative des résultats. Il nous a aussi été nécessaire de mettre en place différentes lampes UV spécifiques qui ne sont pas disponibles commercialement.

Au cours de ce chapitre, après avoir rappelé en quoi consiste la photodégradation de molécules solides, je présenterai le dispositif expérimental qui a été conçu au cours de ce travail, les outils d'analyse qui ont été utilisés, ainsi que les études préalables à l'analyse quantitative des résultats : actinométrie chimique afin de mesurer le flux des lampes et courbes d'étalonnage.

3.1- La photodégradation de molécules solides

Les molécules à l'état solide, et notamment les polymères, peuvent être dégradés sous l'action d'un rayonnement énergétique. On appelle radiolyse une dégradation causée par des particules

d'énergie supérieure à celle des liaisons chimiques des molécules irradiées: rayons gamma, particules chargées. Les UV lointains pourraient aussi être classés dans cette catégorie, mais leur énergie est insuffisante pour obtenir l'ionisation des molécules organiques. Ils sont donc classés avec les UV moins énergétiques et la lumière visible. Leur action est appelée *photodégradation* (Shalaby, 1979).

Le résultat d'une photodégradation dépend des conditions dans laquelle elle est menée :

- A l'abri de l'oxygène : photodégradation proprement dite, ou tout simplement photolyse.
- En présence d'oxygène : photodégradation oxydante. C'est cette dernière qui est la plus étudiée en science des polymères « classique », puisque que l'on y cherche avant tout à étudier la résistance des polymères exposés au Soleil dans l'atmosphère terrestre.

Beaucoup de paramètres peuvent influencer le processus de photodégradation :

- La nature des chromophores et la présence d'impuretés absorbantes. Le polymère peut en effet posséder en son sein des groupements qui absorbent les UV incidents, mais la dégradation peut tout aussi bien être amorcée par la photolyse d'une impureté qui vient ensuite réagir avec le polymère.
- La nature de l'atmosphère environnante et sa possibilité de diffuser dans le matériau.

La photodégradation est amorcée par les étapes suivantes :

- Absorption de la radiation UV.
- Homolyse⁷ avec production de radicaux, qui peut se produire sur différents sites de la molécule selon la longueur d'onde.
- Evolution des radicaux dans le milieu environnant. (Groupe français d'étude et d'application des polymères, 1980)

Ces radicaux peuvent réagir avec le polymère et augmenter son degré de réticulation en créant des ponts entre différentes chaînes, ou encore former des molécules volatiles qui seront appelées : produits de photodégradation. L'expérience S.E.M.A.Ph.Or.E Cométaire a été conçue de façon à étudier ces produits de photodégradation en phase gazeuse.

3.2- Montage expérimental

3.2.1- Agencement général

Le montage expérimental est représenté Figure 3-1.

Les différents éléments sont fixés sur un rack mobile qui permet de déplacer le montage pour connecter le réacteur aux différents outils d'analyse utilisés au laboratoire.

Le réacteur photochimique et la lampe UV seront décrits plus en détails dans les prochaines sections. Les autres éléments du montage sont décrits ci-dessous.

- Groupe de pompage : Il s'agit d'un groupe de pompage de type TSH 065 D (Pfeiffer) qui est composé d'une pompe à membrane MZ 2T (vide limite de quelques mbar), et d'une pompe turbomoléculaire TMH 065 (vide limite d'environ 10^{-7} mbar). L'ensemble est piloté par un boîtier électronique de référence TCP 015.
- Générateur micro-ondes et cavité : Le fonctionnement de la lampe UV est assuré par l'excitation du gaz qu'elle contient au moyen de deux électrodes réglables d'une cavité résonante micro-ondes placée autour d'elle. Cette cavité est alimentée par un générateur micro-ondes (Somelec) délivrant une puissance ajustable entre 20 et 200 W à une fréquence de 2450 MHz. Des fuites éventuelles hors de la cavité micro-ondes peuvent être mesurées à l'aide d'un détecteur de fuite IFP 10 C de la société Sairem. Les normes de

⁷ Homolyse : Rupture d'une liaison de façon à ce que chacun des fragments retienne l'un des électrons investi dans la liaison : $\overset{\curvearrowright}{\text{A}}-\overset{\curvearrowleft}{\text{B}} \longrightarrow \text{A}^\bullet + \text{B}^\bullet$

sécurité recommandent de ne pas s'exposer à des radiations d'une intensité supérieure à 5 mW/cm² (recommandations INRS - Institut National de Recherche et de Sécurité).

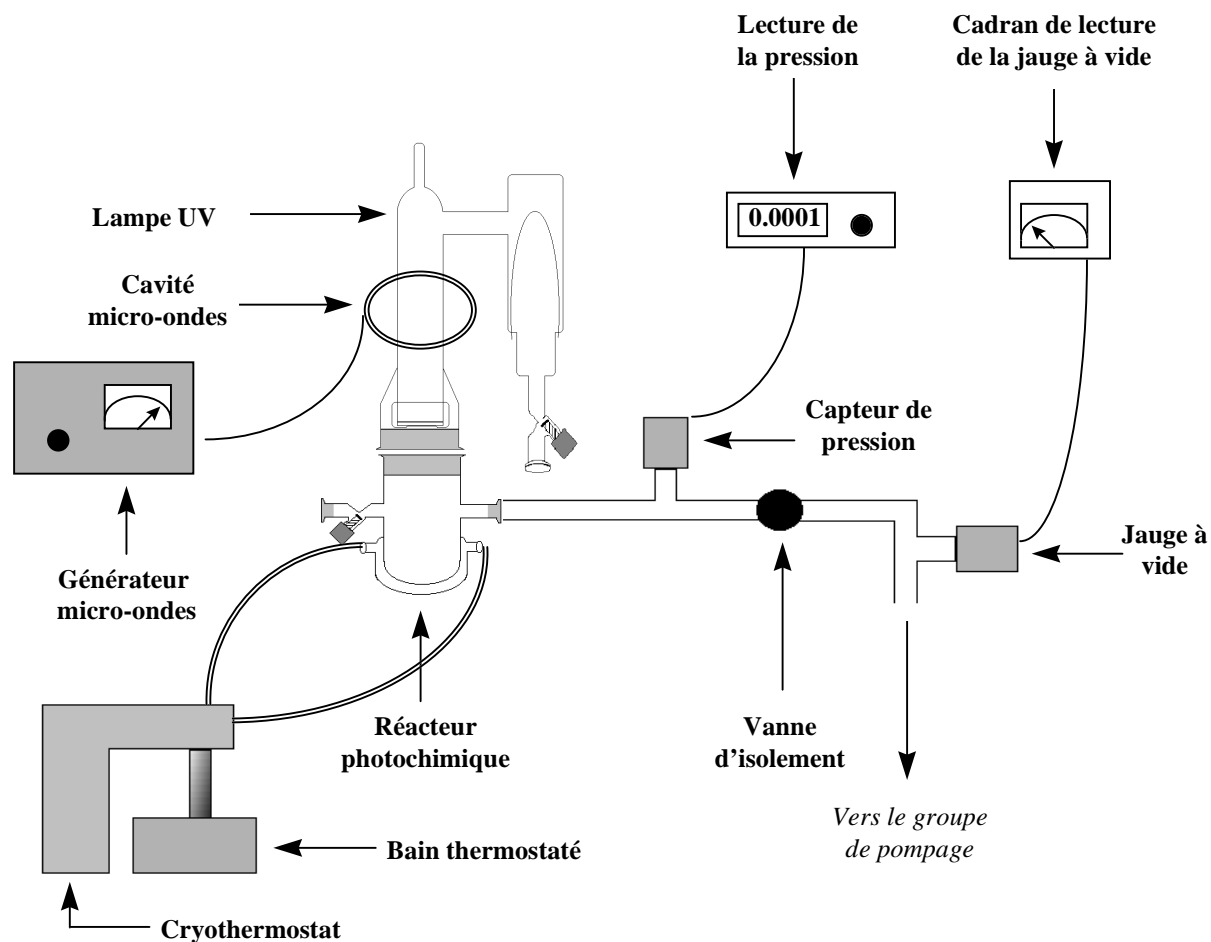


Figure 3-1 : Agencement général de l'expérience S.E.M.A.Ph.Or.E Cométaire.

- Cryothermostat : La température du réacteur photochimique peut être ajustée par circulation d'un fluide entre une double paroi. La température du liquide est réglée à l'aide d'un cryothermostat de la société Huber, modèle Variostat (Gamme de température : -30 / +150°C). Au cours de nos expériences, nous avons simplement utilisé l'eau comme liquide pour la régulation.
- Capteur de pression et boîtier de lecture : Un capteur de pression est placé juste à la sortie du réacteur. Il s'agit d'un capteur type « Baratron » MKS 627A-01TDC. Il permet une lecture absolue de la pression entre 10^{-4} et 1 mbar. Le boîtier de lecture de pression et l'électronique de commande sont du type PDR-C-2C (MKS).
- Jauge à vide : Une jauge à vide de type Penning est placée en amont de la pompe (Alcatel CF2P). La mesure du vide (entre 10^{-2} et 10^{-7} mbar) se fait par l'intermédiaire d'un cadran de lecture Alcatel FA 111.
- Vanne : La vanne d'isolement entre le réacteur et la pompe est un robinet de dosage Leybold (réf. 283 41).

3.2.2- Gaz et produits chimiques

Les différents produits chimiques utilisés au cours de ce travail sont reportés dans le tableau suivant :

Produit	Fournisseur	Pureté
Polyoxyméthylène	Prolabo	Très Pur (> 99.5 %)
Héxaméthylènetétramine	Fluka	> 99.5 %
HCOOH	Acros	99 %
CH ₃ OCHO	Acros	97 %
CH ₃ OH	Prolabo	Normapur
Trioxane	Acros	> 99.5 %
CO	Air Liquide	N 47 (> 99.99 %)
CO ₂	Linde	4.5 (> 99.99 %)
Xe	Linde	4.0 (99.99 %)
H ₂ (2%) / He	Linde	5.0 (> 99.99 %)
CH ₄ (1%) / He	Linde	5.0 (> 99.99 %)
N ₂ O	Air Liquide	99 %
C ₂ H ₄	AGA	3.5 (99.95 %)
He	Alpha Gaz	C (> 99.99)
N ₂ liquide	Cryodiff	

3.3- Les réacteurs d'irradiation

Deux réacteurs en pyrex ont été réalisés afin de permettre l'irradiation sous vide de molécules solides.

Le premier d'entre eux est représenté sur la Figure 3-2. Il a été utilisé pour les premières expériences de photodégradation du POM avant d'être remplacé par un réacteur thermostaté. Il est utilisé principalement pour les mesures actinométriques car il est plus long que le second réacteur et permet ainsi une absorption plus efficace des UV sur un parcours optique plus important. Tous les raccords du réacteur (à la lampe, au groupe de pompage, aux systèmes d'analyse), sont de type « Pneurop » inox DN 50 (lampe) ou DN 12, avec des joints en Viton. Ce réacteur a aussi été conçu pour permettre d'étudier la photochimie combinée d'une molécule solide et des produits issus de la photolyse de l'eau. On peut en effet y effectuer une irradiation tout en faisant circuler un flux de vapeur d'eau au travers de la molécule solide qui serait déposée sur une grille d'inox au milieu du réacteur. Ce projet fait partie des développements ultérieurs de cette thèse.

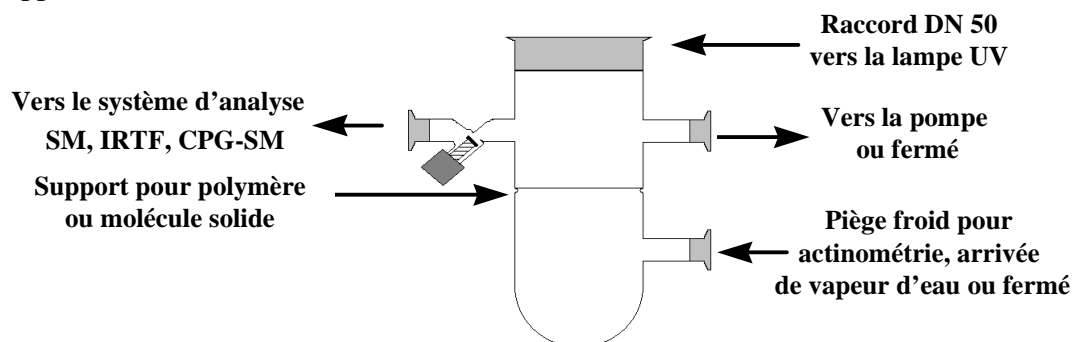


Figure 3-2 : Premier réacteur photochimique. Volume⁸ : 0.387 l. Longueur : 15 cm.

⁸ Il s'agit du volume, incluant le réacteur, lorsque celui-ci est connecté jusqu'à la vanne d'isolement (cf. Fig 3.1)

La Figure 3-3 représente le second réacteur qui a été conçu afin de réguler la température du produit irradié. Ce contrôle est obtenu par circulation, entre une double paroi, d'un fluide à une température fixée à l'aide d'un cryothermostat. Etant plus court que le précédent, ce réacteur permet aussi de diminuer le temps de séjour des molécules gazeuses sous le flux UV de la lampe. Ceci permet de réduire la formation de produits secondaires, issus de la photochimie des produits de photodégradation du composé solide.

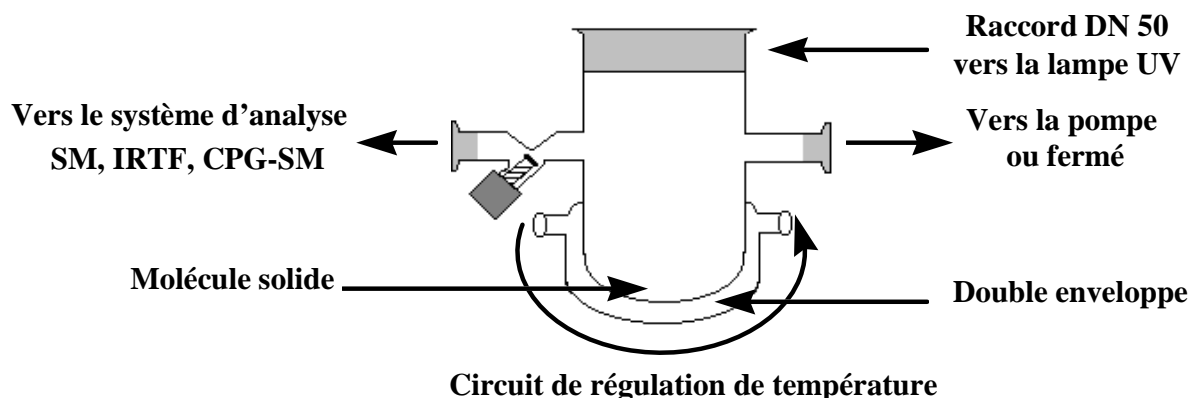


Figure 3-3 : Réacteur photochimique thermostaté. Volume : 0.3 l. Longueur : 9 cm.

3.4- Les lampes photochimiques

3.4.1- Description

Nous avons adapté aux besoins de notre étude une lampe qui avait déjà été utilisée au laboratoire lors de la thèse de Bossard (1979) (Figure 3-4). Cette source UV fonctionne par décharge micro-onde dans un gaz émettant à la longueur d'onde souhaitée. Elle a été initialement conçue pour être employée en tant que lampe à Xénon (émission à 147 nm), mais nous l'avons aussi utilisée avec d'autres gaz de remplissage afin de faire varier la longueur d'onde émise. C'est ce type de lampe qui permet d'obtenir le flux de photons le plus important.

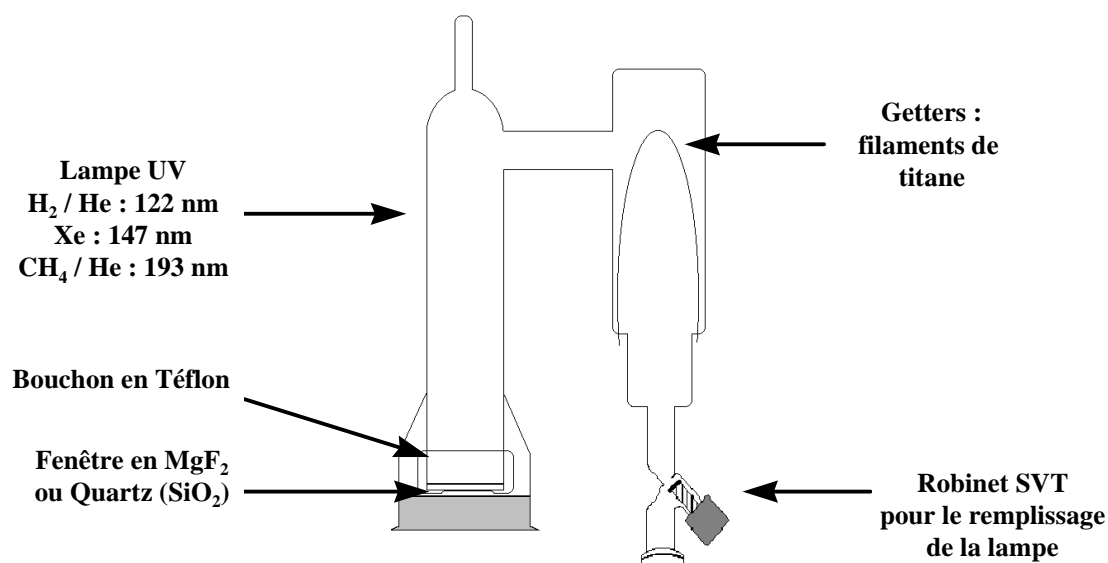


Figure 3-4 : Lampe UV fermée.

Elle est composée de deux parties principales :

- Une ampoule en pyrex fermée par un robinet SVT, contenant deux fils de titane (getters), dont le chauffage permet par vaporisation du métal, de piéger les impuretés du gaz sur les parois de la lampe (Bossard, 1979).

- Un tube cylindrique dans lequel le gaz émetteur est excité. A l'une de ses l'extrémités une fenêtre assurant la transmission du rayonnement est fixée à l'aide d'une bague en téflon vissée sur un filetage en verre (Quickfit SQ28). L'étanchéité entre la lampe et la fenêtre est assurée par un joint torique en viton. Ce système permet le nettoyage ou le changement de la fenêtre.

Deux type de fenêtres ont été utilisées :

- MgF_2 (ep : 2 mm - \varnothing : 25 mm) : Société Sorem (France). Ces fenêtres ont été utilisées pour les lampes à Xénon et à Hydrogène. La courbe de transmission est donnée Figure 3-5.

- SiO_2 (ep : 2 mm - \varnothing : 25 mm) : Société Sorem (France). Ces fenêtres ont été utilisées pour la lampe à Méthane. D'après le fournisseur, elles laissent passer tout le flux au dessus de 180 nm, et filtrent 80 % des UV à 165 nm.

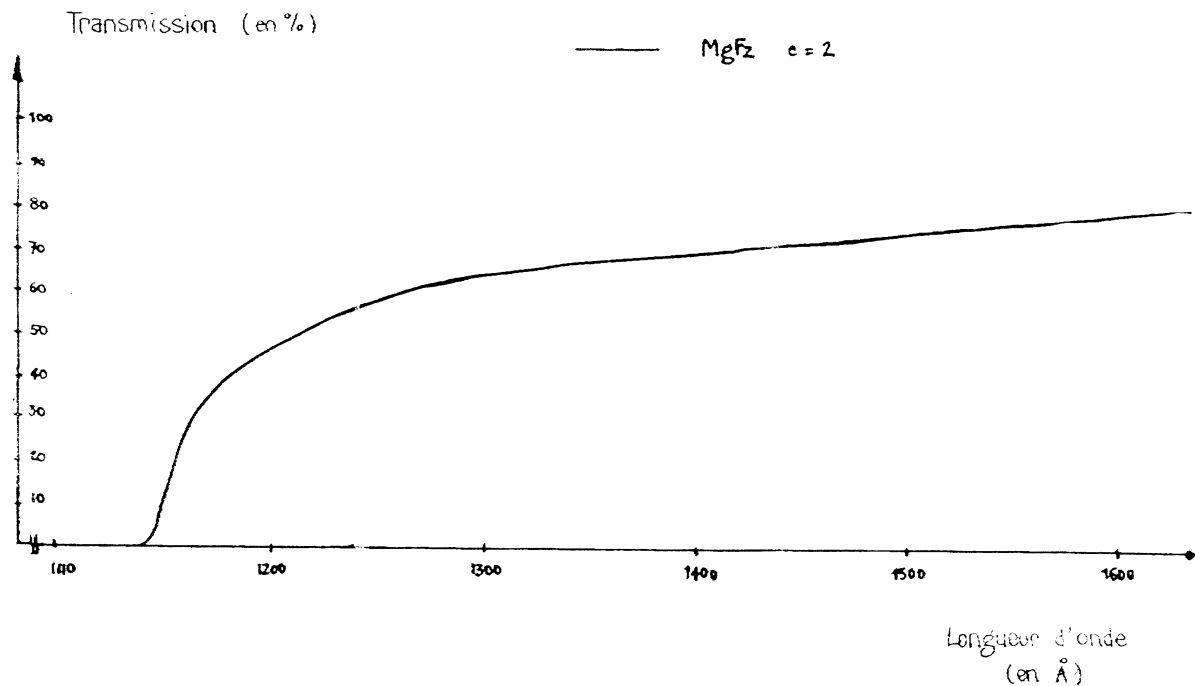


Figure 3-5 : Courbe de transmission d'une fenêtre en MgF_2 dans l'UV lointain. (Source SOREM)

Deux photos de la lampe en fonctionnement pendant une expérience d'actinométrie sont présentées Figure 3-6.

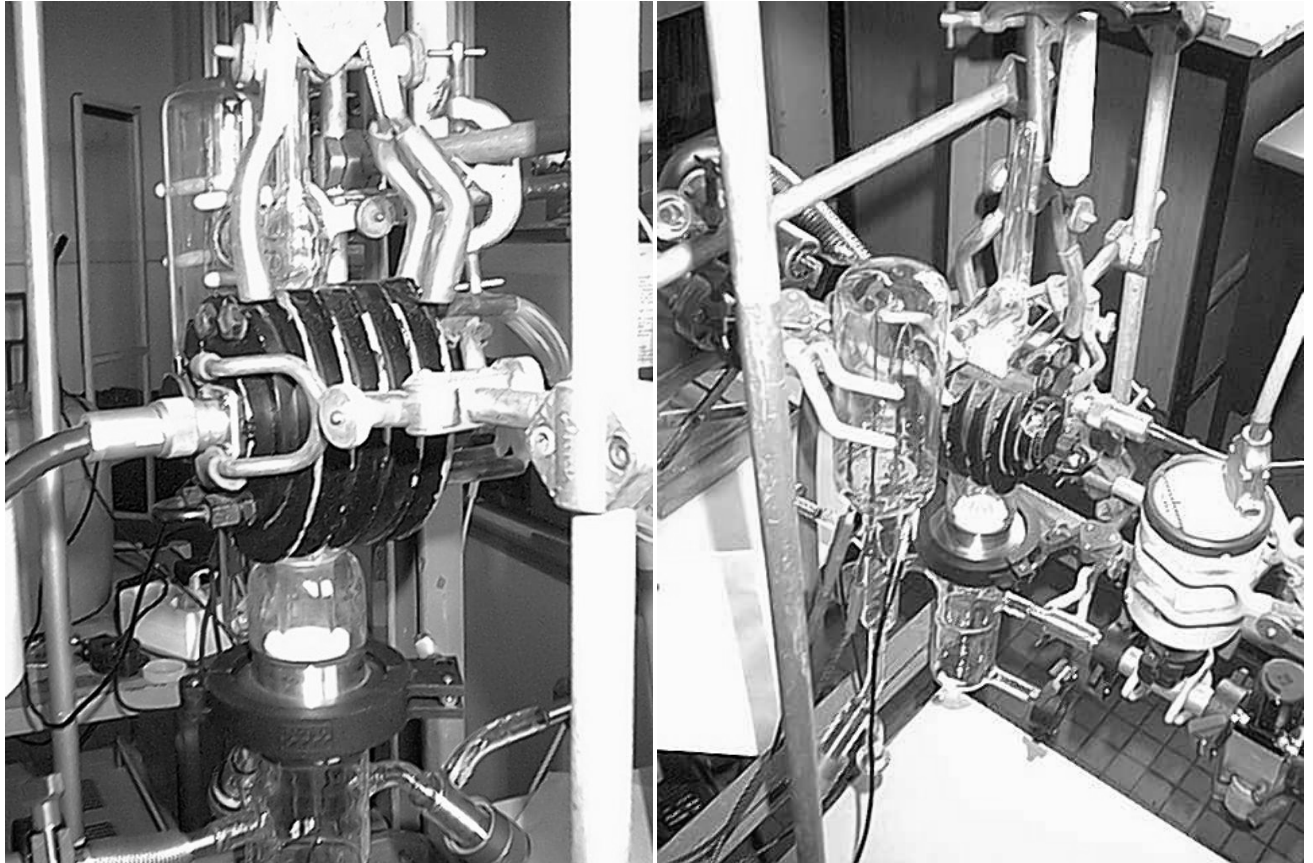


Figure 3-6 : Dispositif expérimental pendant une expérience d'actinométrie.

Nous avons aussi fait réaliser un second type de lampe, qui fonctionne aussi par décharge micro-ondes, mais cette fois-ci dans un flux de gaz (Figure 3-7). Elle a été conçue d'après un modèle qui nous a été prêté par Louis d'Hendecourt de l'Institut d'Astrophysique Spatiale (Orsay) Pour des raisons de temps nous n'avons pu que nous assurer de son fonctionnement, sans pouvoir encore l'utiliser en routine pour les expériences d'irradiation. Nous verrons cependant qu'il sera souhaitable de s'orienter vers ce type de lampe à flux à l'avenir. En effet, le renouvellement permanent du gaz dans la cavité micro-ondes assure une meilleure stabilité de la décharge et un flux de photons constant.

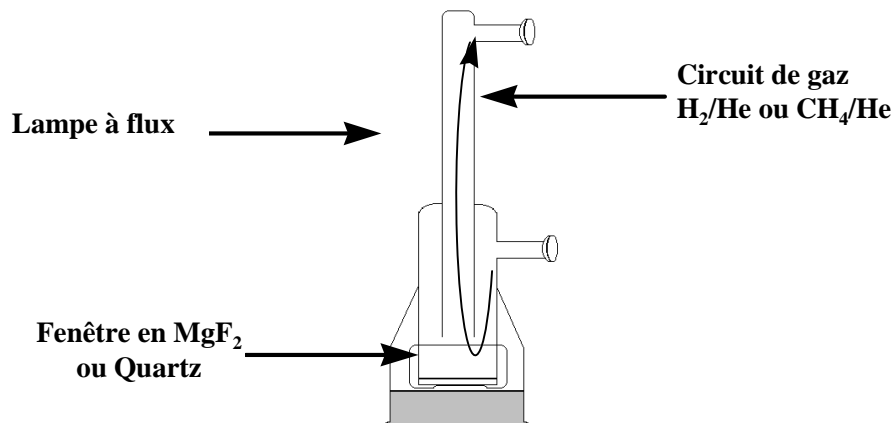


Figure 3-7 : Lampe à flux.

3.4.2- Nettoyage des lampes et ajustement de la cavité micro-ondes

Nous avons pu constater que la propreté de la lampe et la pureté du gaz introduit, jouent un rôle capital pour un bon fonctionnement.

La lampe est remplie sur une rampe à vide équipée d'un groupe de pompage turbomoléculaire similaire à celui décrit plus haut, d'une jauge à vide placée en amont de la pompe (Balzers IKG 010 / IKR 020 - lecture de pression entre 10^{-7} et 10^{-3} mbar), et de deux capteurs de pression type Baratron (MKS 122 BA et 122 AA) permettant une lecture de pression sur des gammes de 10^{-4} à 1 mbar, et de 1 à 1000 mbar.

Le protocole employé est toujours le suivant :

- Pompage sur la lampe jusqu'à une lecture d'environ $2 \cdot 10^{-6}$ mbar sur la jauge.
- Tout en continuant de pomper : chauffage des getters au rouge pour dégazage. Arrêt quand la pression revient au niveau de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar.
- Chauffage de la lampe avec un pistolet thermique ($\sim 600^\circ\text{C}$).
- Pompage pendant au moins une nuit.

Une pression $< 10^{-6}$ mbar indique un bon vide dans la lampe et une absence de fuite.

Le gaz est alors introduit dans la lampe à la pression souhaitée (cf. protocole spécifique à chaque lampe).

La lampe est ensuite fixée sur le réacteur et placée dans la cavité micro-ondes. L'amorçage de la lampe s'effectue avec une bobine tesla. La cavité micro-ondes est refroidie en continu avec de l'air comprimé.

Bossard (1979) a montré que le flux de photons émis était maximum lorsque le plasma à l'intérieur de la lampe pouvait être amené jusqu'à la fenêtre. En effet, dans le cas contraire, les photons émis sont réabsorbés par les molécules non excitées situées entre le plasma et la fenêtre. Trois paramètres jouent sur l'étendue et la stabilité de la décharge :

- La pression de gaz à l'intérieur de la lampe. Ce paramètre sera discuté dans les prochaines sections car il dépend du gaz utilisé pour la décharge.
- Le réglage d'une électrode mobile située sur la cavité. Un ajustement très fin permet d'obtenir un plasma le plus étendu possible.
- La position relative de la lampe par rapport à la cavité. Un mauvais positionnement entraîne une réduction de l'amplitude du plasma avec le temps d'irradiation.

3.4.3- Actinométrie chimique

Une partie importante de notre travail a consisté à mesurer le flux des lampes UV utilisées. La connaissance de ce paramètre est en effet indispensable pour obtenir les données quantitatives que nous recherchons. Pour cela, nous avons utilisé l'actinométrie chimique : nous avons irradié une molécule simple dont la photochimie est connue. L'évolution du système, qui peut être suivie par mesure de pression ou par spectroscopie infrarouge, nous permet de déduire le flux de la lampe.

Pour chaque longueur d'onde, nous avons dû choisir un ou plusieurs systèmes chimiques adaptés. Bachir and Mulette (1999) et Martins and Moindrot (1998) ont aussi contribué à cette étude au cours de deux stages de maîtrise que j'ai encadrés. Les résultats présentés dans cette section sont issus de ce travail collectif.

3.4.3.1- Lampe au Xénon (147 nm)

a) Remplissage et fonctionnement de la lampe

La lampe est remplie avec 0.3 mbar de Xénon. Pour un fonctionnement avec ce gaz, il a été montré par Martins and Moindrot (1998), que le flux ne variait pas significativement avec la pression de remplissage entre 0.3 et 1 mbar. Nous avons choisi de travailler avec la pression de remplissage la plus basse possible permettant d'obtenir une décharge stable, afin de limiter des effets d'élargissement de bande d'émission due à la pression (Okabe, 1978).

Le gaz introduit est purifié pendant quelques minutes par chauffage des getters au rouge. Lors de l'amorçage, on obtient un plasma de couleur bleu-mauve. Une irradiation prolongée, sans faire fonctionner les getters, provoque un blanchissement du plasma dû à des impuretés ; l'utilisation des getters permet de retrouver la couleur initiale. Bossard (1979) a montré que le spectre d'émission de la lampe est légèrement modifié par la présence de ces impuretés, et que la couleur bleu-mauve est un bon indicateur d'une émission limitée à 147 nm (voir Figure 3-8).

Après plusieurs heures de fonctionnement, même avec l'utilisation des getters, il devient impossible de conserver une couleur satisfaisante. Le gaz à l'intérieur de la lampe doit alors être renouvelé.

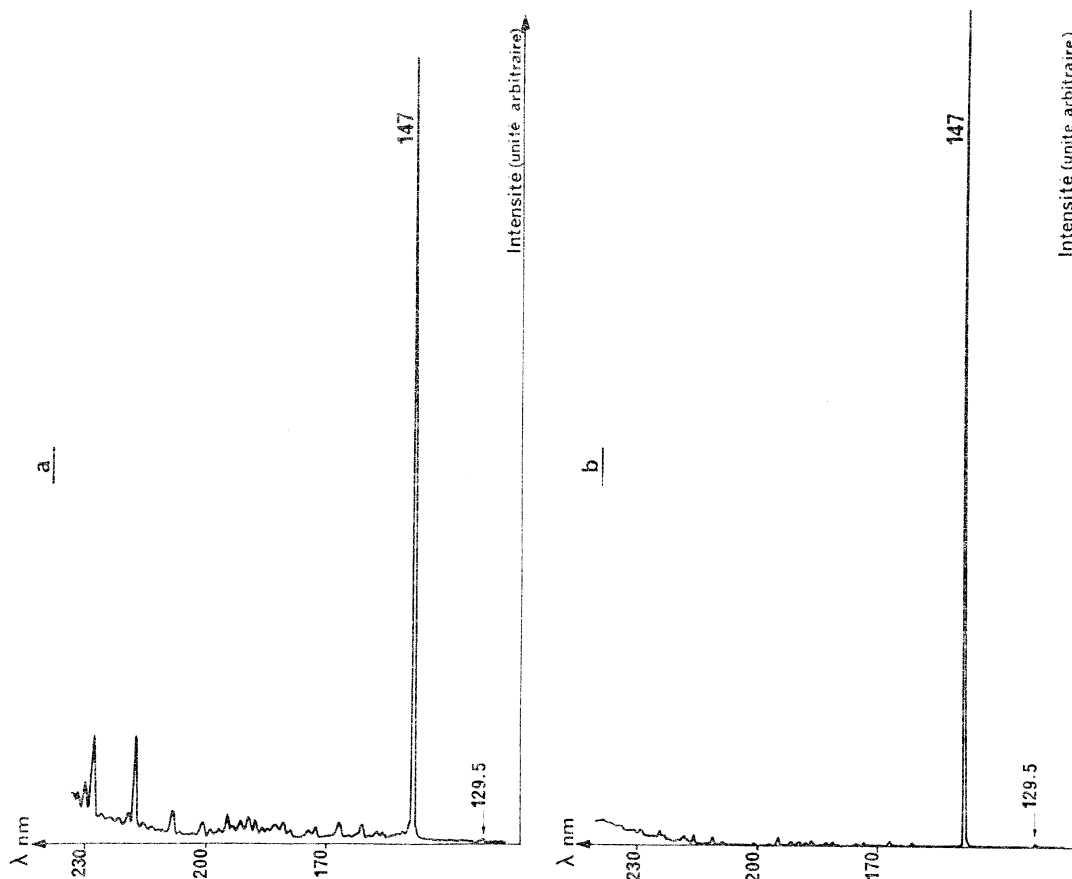


Figure 3-8 : Spectre d'émission de la lampe à Xénon. a- spectre obtenu avant piégeage des impuretés à l'aide des getters. b- spectre obtenu après piégeage des impuretés (Bossard, 1979).

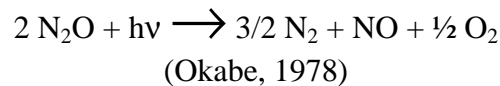
b) Principe

C'est avec cette lampe que nous avons commencé nos études sur le polyoxyméthylène. C'est donc celle que nous avons le plus étudiée et dont le flux est connu avec le plus de précision.

L'actinomètre utilisé est le protoxyde d'azote : N_2O .

D'après Greiner (1967), à 147 nm, le rendement net de production de molécules par photochimie du protoxyde d'azote est $\Phi_{\Delta n} = 1 \pm 0.05$. Cette valeur est aussi recommandée par un article de revue plus récent : Kuhn et al. (1989).

Un tel rendement correspond à l'équation bilan suivante pour la photochimie de N_2O :



Equation 1

Pour un photon absorbé par le gaz, on détruit deux molécules et il s'en forme trois. Par mesure de la vitesse d'augmentation de la pression, il est donc possible de déterminer le flux de la lampe.

La fraction d'UV absorbée dans le réacteur par le gaz actinomètre, A, est donnée à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$A = 1 - \frac{I}{I_0} = 1 - e^{-\epsilon l P}$$

avec :

$\epsilon_{N_2O/147 \text{ nm}} = 125 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Okabe, 1978)

$l = 15 \text{ cm}$ (longueur du réacteur)

P = la pression recherchée en atm

coefficient d'absorption

trajet optique du rayonnement

On trouve alors facilement que pour avoir 100 % des photons de la lampe absorbés par le gaz lors de l'actinométrie, il faut se placer à une pression de N_2O supérieure à 3.7 mbar, c'est à dire au dessus de la limite du capteur de pression utilisé.

Nous avons donc choisi de travailler avec une pression initiale de 0.7 mbar. Dans ce cas 74 % des photons sont absorbés, mais ceci est pris en compte dans le calcul du flux.

L'intensité de la lampe s'écrit :

$$f_{Xe} = \frac{\Delta N}{t \cdot \Phi_{\Delta n} \cdot A}$$

avec :

- t : le temps d'irradiation en secondes

- $\Phi_{\Delta n} = 1$: rendement net de production de molécules

- A = 0.74 : fraction du rayonnement UV qui est absorbée dans le réacteur

- ΔN : variation du nombre de molécules, déterminée à partir de la loi des gaz parfaits :

$$\Delta N = \frac{\Delta P \cdot V}{R \cdot T} * \mathcal{N}$$

avec :

- V = 0.384 l

- T = 298 K

- R = 0.082 atm.l.mol⁻¹.K⁻¹

- ΔP : variation de pression mesurée sur le temps t, exprimée en atm

- $\mathcal{N} = 6.02 \cdot 10^{23}$ Nombre d'Avogadro

c) Actinométrie

Les expériences sont réalisées en deux étapes :

- Mesure du blanc : Le réacteur est irradié à vide. La variation de pression mesurée alors est due à des microfuites ou à de la photodésorption.

- Irradiation de N_2O : La pression de protoxyde d'azote introduite dans le réacteur doit être un compromis entre une absorption satisfaisante des UV par le gaz, et la gamme de lecture de la pression ($1 \cdot 10^{-4}$ mbar).

La variation de pression lors du blanc est retranchée à chaque fois à celle de l'expérience en présence de l'actinomètre.

d) Résultats et discussion

Une courbe typique des résultats obtenus lors de ces expériences est présentée sur la Figure 3-9.

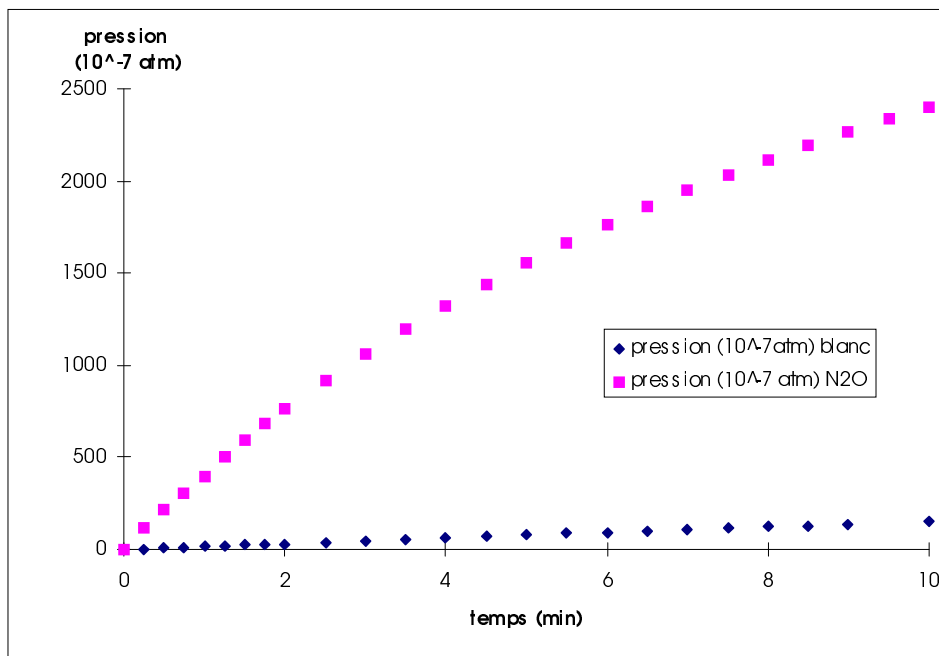


Figure 3-9 : Résultat d'une expérience d'actinométrie - Evolution de la pression dans le réacteur en fonction du temps d'irradiation. La pression initiale de la courbe avec N_2O est ramenée à 0 (au lieu de 7000) afin de pouvoir la superposer au blanc.

On peut observer que dans un premier temps la pression augmente rapidement, avant de ralentir. Ce phénomène peut être lié à deux raisons :

- Le « vieillissement » de l'actinomètre : on peut en effet facilement montrer, en utilisant la stoechiométrie de l'Equation 1, et les coefficients d'absorption donnés par (Okabe, 1978), que l'oxygène formé contribue rapidement de façon non négligeable à l'absorption des UV de la lampe (Figure 3-10). De plus, nous ne tenons pas compte dans ce modèle photochimique de la photodissociation de NO et O_2 qui rendent le système encore plus complexe. Nous n'avons donc considéré que la variation de pression dans la première minute d'irradiation, où l'on peut estimer que les UV sont absorbés majoritairement par

N₂O. La variation de la pente pour des temps plus longs n'est pas significative pour notre étude.

- La diminution du flux de la lampe : à la vue des résultats obtenus, il est tout aussi légitime de supposer que le flux de la lampe diminue au cours du temps. Bachir and Mulette (1999) ont montré que ce n'était pas le cas, en démarrant des expériences d'actinométrie après plusieurs minutes de fonctionnement de la lampe, et en trouvant des pentes à l'origine égales à celles des expériences où la lampe est allumée au début de l'actinométrie.

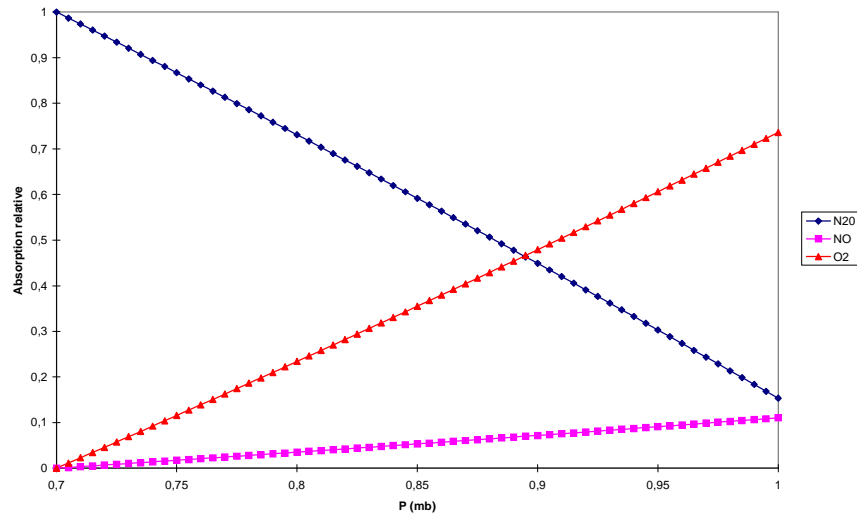


Figure 3-10 : Absorption relative des différents produits de l'actinométrie à 147 nm en fonction de l'avancement de la réaction exprimée ici par rapport à la pression totale dans le réacteur. Les coefficients d'absorption utilisés sont les suivants : N₂O : 125 atm⁻¹.cm⁻¹, O₂ : 400 atm⁻¹.cm⁻¹, NO : 30 atm⁻¹.cm⁻¹ et N₂ : 0 atm⁻¹.cm⁻¹. (Okabe, 1978)

Les résultats des différentes mesures retenues sont reportés dans le tableau suivant :

Mesure	Flux (e+15/s)
1	10,12
2	10,4
3	11
4	9,97
5	9,46
6	11,4
7	11,04
8	11,3
9	9,8
10	11,7
11	11,61
12	11,3
13	11,8
14	11,04
15	12,1

Moyenne	10,94
Ecart type	0,80

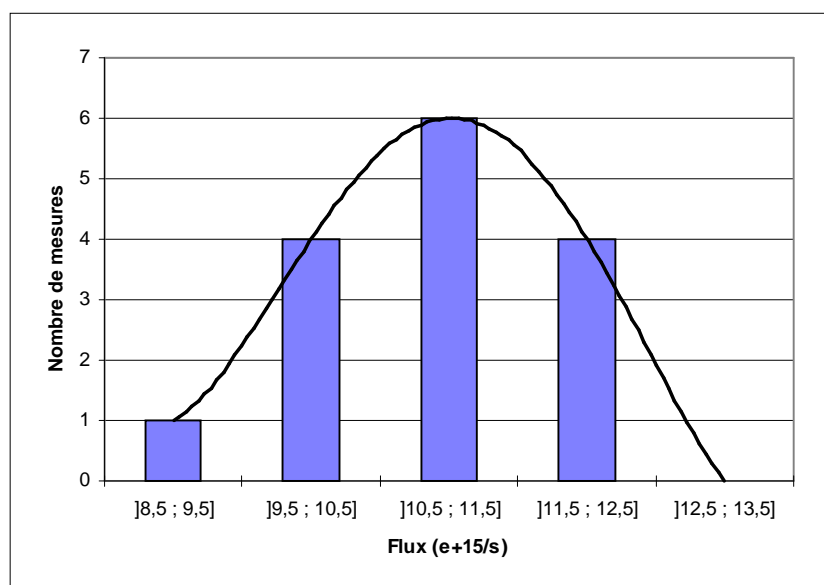


Figure 3-11 : Répartition des différentes mesures de flux de la lampe à Xénon.

D'après le théorème central limite en statistiques, nous pouvons faire l'hypothèse qu'une infinité de mesures du flux conduirait à une répartition des valeurs sous une gaussienne centrée autour de la moyenne (Figure 3-11).

Il est alors possible d'estimer l'incertitude i sur la valeur f_{Xe} du flux qui sera utilisée dans le reste de ce travail en corrigeant l'estimation de l'écart type de la valeur du t de Student comme décrit dans l'annexe II.

$$i = t_{n-1} \cdot \sigma$$

avec

- n : le nombre de mesures effectuées

- $t_{n-1} = t_{14}(\text{bil}, 5\%) = 2.14$

ce qui nous donne une estimation du flux : $f_{Xe} = 10.94 \cdot 10^{15} \pm 1.71 \cdot 10^{15} \text{ photon.s}^{-1}$

soit une incertitude relative de 16 %

L'amélioration de l'estimation du flux de cette lampe a constitué une part importante de ce travail et a nécessité un nombre élevé d'expériences afin de prendre en compte tous les paramètres déterminants pour obtenir des résultats reproductibles (stabilité du plasma, position de la lampe dans la cavité). Les premières estimations ayant une incertitude de l'ordre de 60 %, nous avons donc considérablement progressé pour obtenir des données enfin satisfaisantes.

3.4.3.2- Lampe H₂/He

La composante majoritaire du flux solaire dans l'UV lointain est la raie d'émission de l'hydrogène à 122 nm (Lyman α). Il nous a donc semblé nécessaire de connaître l'effet de ce rayonnement sur les molécules que nous souhaitons étudier.

Les lampes à hydrogène traditionnellement décrites dans la littérature (Allamandola et al., 1988; Warneck, 1962) sont des lampes à flux du type de celle que nous avons présentée sur la Figure 3-7. Leur flux est estimé comme étant de l'ordre de $10^{15} \text{ photon.s}^{-1}$. Dans un premier temps, nous avons choisi d'utiliser la lampe fermée afin de ne pas alourdir notre dispositif expérimental.

Une décharge dans de l'hydrogène pur provoque une émission à 122 nm ainsi qu'une bande d'environ 20 nm de large, centrée autour de 160 nm (Allamandola et al. (1988) et Warneck (1962)). Un mélange fortement dilué de H₂ dans He permet de s'affranchir de cette dernière composante pour ne conserver que la raie à Lyman α (Okabe, 1978). Suivant cette dernière référence, nous avons utilisé un mélange de 2% d'hydrogène dilué dans de l'hélium.

a) Remplissage et fonctionnement de la lampe

Des essais infructueux avec un mélange de moins bonne qualité que celui que nous avons finalement employé nous ont convaincu de l'importance primordiale de la pureté des gaz employés.

Nous n'avons pas réussi à obtenir une décharge stable dans la même gamme de faible pression que celle utilisée pour le Xénon. Cette instabilité avait déjà été notée par Warneck (1962). Nous avons dû travailler à une pression de remplissage de 5.5 mbar pour obtenir un plasma satisfaisant en terme d'étendue et de stabilité.

Nous n'avons pas utilisé les getters pour cette lampe car nous avons pu constater que leur fonctionnement provoque une baisse importante de la pression à l'intérieur de la lampe (sans

doute due au piégeage de l'hydrogène par les vapeurs de titane, et sa perte aux parois) et entraînait l'extinction de la décharge. Après plusieurs heures de fonctionnement, le plasma dont la couleur initiale est orange-rosé, devient blanchâtre. Les mesures que nous avons effectuées n'ont pas permis de montrer une corrélation significative entre la couleur et l'intensité du flux, mais nous avons jugé plus prudent de renouveler le gaz avant chacune de nos expériences d'irradiation du POM.

Nous avons utilisé deux méthodes actinométriques afin d'estimer le flux de cette lampe : l'actinométrie par irradiation de N_2O et celle par irradiation de CO_2 .

b) Actinométrie avec N_2O

b-1) Principe

Le principe est le même que celui décrit pour la lampe à Xénon, à la différence que les coefficients d'absorption des molécules varient : $\epsilon_{N_2O/122\text{ nm}} = 70 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. On en déduit que 0.7 mbar de N_2O dans le réacteur absorbent 52 % du rayonnement UV.

D'après Greiner (1967), à 122 nm $\Phi_{\Delta n} \approx 0.8$, mais il ne s'agit là que d'une estimation indirecte obtenue en croisant certains de leur résultats avec d'autres données de la littérature. Ces résultats seront donc à prendre avec précaution, simplement à titre de comparaison avec ceux obtenus par actinométrie avec CO_2 .

b-2) Résultats et discussion

Une courbe typique des résultats obtenus par irradiation de 0.7 mbar de N_2O à 122 nm est présentée Figure 3-12.

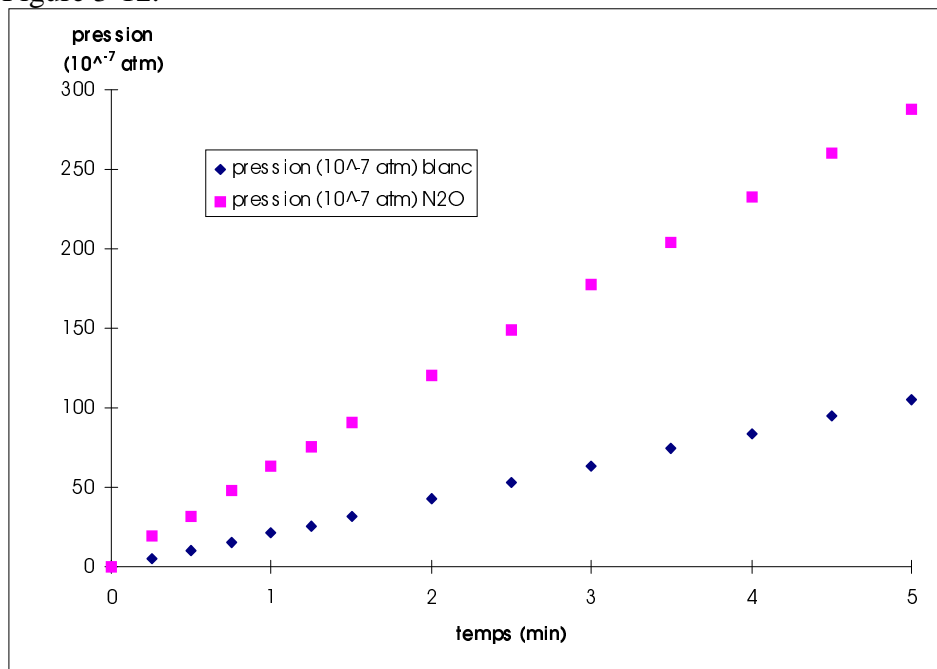


Figure 3-12 : Résultat d'une expérience d'actinométrie à 122 nm avec N_2O - Evolution de la pression dans le réacteur en fonction du temps d'irradiation. La pression initiale de la courbe avec N_2O est ramenée à 0 (au lieu de 7000) afin de pouvoir la superposer au blanc.

Cette fois-ci, on peut remarquer que l'évolution de la pression est linéaire pendant la durée de l'irradiation. Une étude similaire à celle que nous avons menée à 147 nm est présentée Figure

3-13. Elle permet de conclure que durant toute la durée de l'irradiation N₂O contribue majoritairement à l'absorption des UV, d'où la linéarité de la variation de pression.

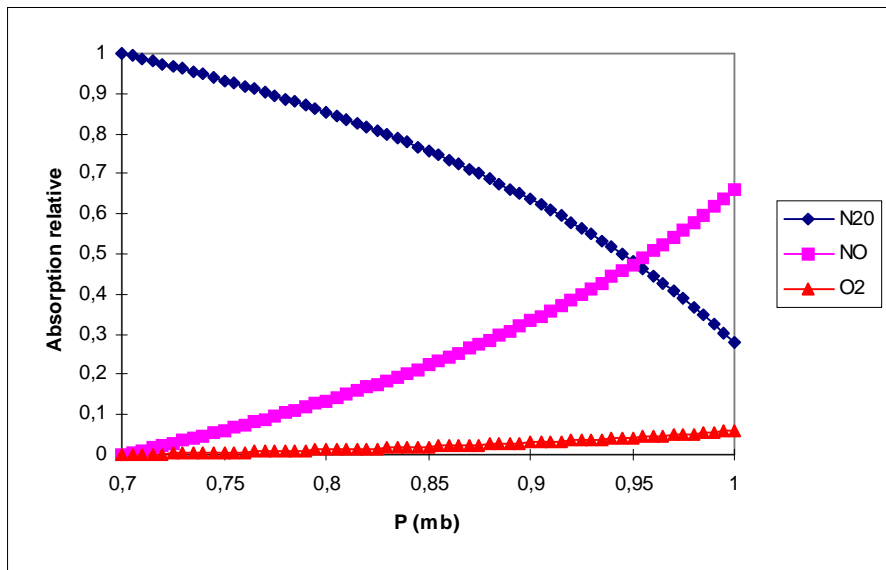


Figure 3-13 : Absorption relative des différents produits de l'actinométrie à 122 nm en fonction de l'avancement de la réaction exprimée ici par rapport à la pression totale dans le réacteur. Les coefficients d'absorption utilisés sont les suivants : N₂O : 0.07 mbar⁻¹.cm⁻¹, O₂ : 0.01 mbar⁻¹.cm⁻¹, NO : 0.055 mbar⁻¹.cm⁻¹ et N₂ : 0 mbar⁻¹.cm⁻¹. (Okabe, 1978)

Les différents résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant :

Mesure	Flux (e+15/s)
1	1,81
2	1,28
3	1,43
4	1,61
5	1,36
Moyenne	1,50
Ecart type	0,21

avec

$$- t_{n-1} = t_4(\text{bil}, 5\%) = 2.78$$

ce qui nous donne une estimation du flux : $f_{H2} = 1.50 \cdot 10^{15} \pm 0.58 \cdot 10^{15} \text{ photon.s}^{-1}$
soit une incertitude relative de 38.6 %

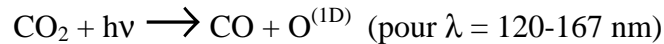
Ce résultat est assez médiocre mais il n'est à prendre qu'à titre indicatif du fait de l'incertitude concernant $\Phi_{\Delta n}$. De plus, le faible nombre de mesures que nous avons réalisées contribue à augmenter la marge d'erreur. En effet, pour de mêmes valeurs de moyenne et d'écart type, qui seraient obtenues à partir 15 mesures, nous aurions alors $t_{n-1} = t_{14}(\text{bil}, 5\%) = 2.14$, soit une estimation de l'erreur relative ramenée à 29 %.

Mais compte tenu de l'incertitude sur la valeur du rendement quantique signalée plus haut, nous avons préféré concentrer nos effort sur l'actinométrie avec CO₂.

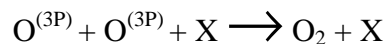
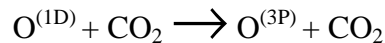
c) Actinométrie avec CO₂

c-1) Principe

Le CO₂ est souvent utilisé comme actinomètre dans la région spectrale entre 100 et 160 nm. Dans ce cas, il s'agit de suivre la production de CO selon la réaction :



suivie des réactions suivantes :



où X est un tiers-corps ou les parois du réacteur.

(Slanger and Black, 1978)

La valeur du rendement quantique de production de CO à 122 nm, Φ_{CO} , est assez variable dans la littérature. Ung and Schiff (1966) l'ont estimée à 0.27, Slanger et al. (1974) à 0.57, Inn (1972) à 0.75, Mahan (1960) à 1.1, et Warneck (1964) à 1.17.

Finalement Slanger and Black (1978) montrent que ce rendement quantique est égal à l'unité comme l'on doit s'y attendre pour une molécule comme CO₂. Leurs résultats semblent plus fiables que les précédents car CO est mesuré dans un système à flux continu où le temps de résidence des composés dans la cellule d'irradiation est très court (de l'ordre de 2 secondes). On réduit ainsi considérablement les effets de parois. En effet, pour ces auteurs, les rendements mesurés inférieurs à 1 sont dus à une activation des parois par adsorption de O^{3P}, qui favoriserait des processus hétérogènes impliquant le CO et conduisant à sa disparition.

Nous travaillerons donc avec $\Phi_{\text{CO}} = 1$.

D'après Okabe (1978), le coefficient d'absorption de CO₂ à 122 nm est de 3 atm⁻¹.cm⁻¹. Cette fois-ci, nous ne sommes pas limités par la gamme de lecture de pression du capteur de S.E.M.A.Ph.Or.E, nous travaillerons donc avec 30 mbar de CO₂. A cette pression, 73 % du flux UV de la lampe sont absorbés par le gaz. Nous n'avons pas travaillé à une pression plus élevée qui nous aurait permis d'obtenir 100 % d'absorption (c'est à dire 200 mbar de CO₂), pour éviter que la saturation des bandes infrarouges de CO₂ n'empêche la quantification du CO dont les bandes se situent dans un domaine de longueur d'onde très voisin.

Afin que nos résultats ne soient pas perturbés par des réactions impliquant CO, O^(1D) et les effets de parois, nous avons effectué des irradiations de durées différentes, et considéré les premières minutes d'irradiation où CO est formé linéairement en fonction du temps avant de tendre vers une concentration photostationnaire. Nous faisons alors l'hypothèse que nous mesurons dans la partie linéaire tout le CO formé.

Le flux de la lampe peut alors être calculé à partir de la pente de la droite :

$$f_{H_2} = \frac{V}{\Phi_{\text{CO}} \cdot R.T.A} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta t} \cdot \mathcal{N}$$

Equation 2

Chapitre 3

avec :

- $V = 0.384 \text{ l}$

- $\Phi_{\text{CO}} = 1$

- $R = 0.082 \text{ atm.l.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

- $T = 298 \text{ K}$

- $A = 0.73$

- $\frac{\Delta P}{\Delta t}$ = pente de la droite exprimée en atm.s^{-1}

- $\mathcal{N} = 6.02 \cdot 10^{23}$

c-2) Actinométrie

Le réacteur est connecté à l'aide d'un T et de deux raccords « tombac » au spectromètre infrarouge et à une rampe à vide munie d'un capteur de pression dont la gamme s'étend entre 1 et 1000 mbar (MKS 627A - 13TAC). 30 mbar de CO_2 sont introduits dans le réacteur d'actinométrie au travers de la rampe. Ce dernier est isolé pendant la durée de l'irradiation. Après la collecte préalable d'un spectre de référence de la cellule infrarouge vide, le contenu du réacteur est détendu dans cette dernière. Le reste du système (rampe + raccords) est vidé puis on y introduit environ 950 mbar d'azote. Par détente rapide dans la cellule afin d'éviter toute rétrodiffusion du mélange CO_2/CO , on ajuste la pression totale dans la cellule aux environs de 800 mbar avant de prendre le spectre, afin de se placer dans les conditions utilisées pour réaliser la courbe d'étalonnage (cf. Annexe III).

c-3) Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont donnés sur les Figure 3-14 et Figure 3-15.

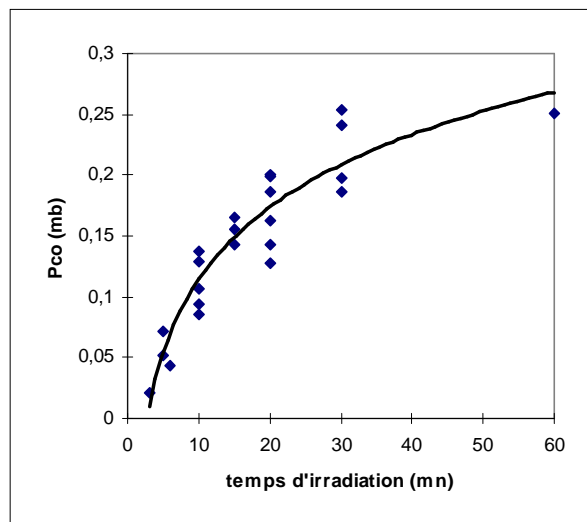


Figure 3-14 : Evolution de la quantité de CO formé par irradiation de CO_2 en fonction du temps.

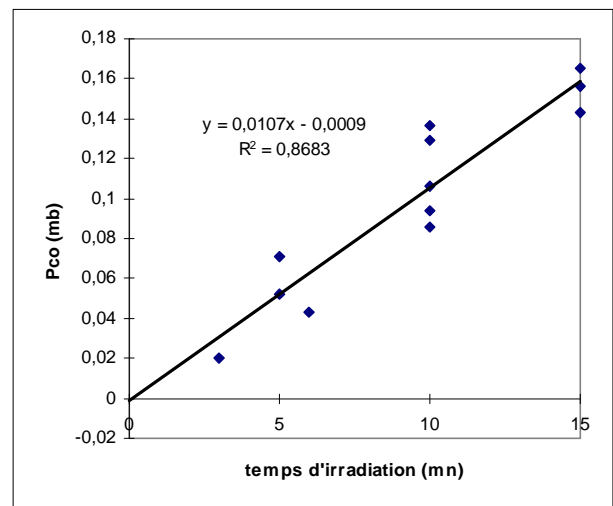


Figure 3-15 : Formation de CO au cours des premières minutes d'irradiation et régression linéaire à partir de ces points.

Les résultats sont assez dispersés pour un même temps d'irradiation. Nous pouvons avancer deux hypothèses pour interpréter cette observation :

- Irreproductibilité intrinsèque à l'expérience, due aux phénomènes hétérogènes décrits plus haut. La paroi ne serait pas activée de la même façon par les atomes O^{3P} à chaque manipulation, ce paramètre devant être très sensible à la propreté du réacteur.
- Difficulté à mesurer précisément l'aire sous les bandes IR du CO. En effet, l'intégration se faisant sur une grande gamme de longueurs d'onde, une petite variation sur l'estimation du zéro de la ligne de base dans le bruit de fond, entraîne une différence importante pour l'aire totale intégrée. Ce problème avait déjà été rencontré pour la réalisation de la courbe d'étalonnage, mais il est ici amplifié du fait que nous mesurons de faibles quantités de CO (voir Figure 3-16).

On peut remarquer que pour des temps assez longs d'irradiation la quantité de CO formé semble tendre vers un état photostationnaire, où il y aurait équilibre entre production et destruction.

Nous avons fait l'hypothèse que la production de CO était linéaire en fonction du temps au cours des 15 premières minutes (Figure 3-15). C'est la pente de cette droite qui nous permet d'estimer le flux de la lampe grâce à l'Equation 2.

La valeur de la pente est de $0.0107 \text{ mbar.mn}^{-1}$, c'est à dire : $1.7759 \cdot 10^{-7} \text{ atm.s}^{-1}$.

Nous obtenons alors un flux de $2.30 \cdot 10^{15} \text{ photons.s}^{-1}$

L'écart type Sb1 sur la valeur de la pente est de 0.00131.

L'erreur sur la pente est égale à $t_{n-2}(\text{bil},5\%).Sb1 = 2.92 \cdot 10^{-3}$
avec $t_{10}(\text{bil},5\%) = 2.23$.

Si l'on néglige les autres sources d'erreur (sur V, T, A et Φ_{CO}) qui sont très faibles comparées à l'incertitude sur la pente, l'estimation du flux de la lampe est donc :

$$f_{H2} = 2.30 \cdot 10^{15} \pm 0.64 \cdot 10^{15} \text{ photons.s}^{-1}$$

Soit une erreur relative de 28 %

Cette incertitude est assez importante, mais nous pensons que nous pourrions la réduire en changeant de méthode d'analyse de CO. La chromatographie en phase gazeuse, avec une colonne adaptée, nous permettrait en effet d'atteindre une meilleure précision car nous n'obtiendrions qu'un seul pic de CO à intégrer. Nous n'aurions donc pas les problèmes de mesure de surface que nous avons rencontrés en spectrométrie infrarouge.

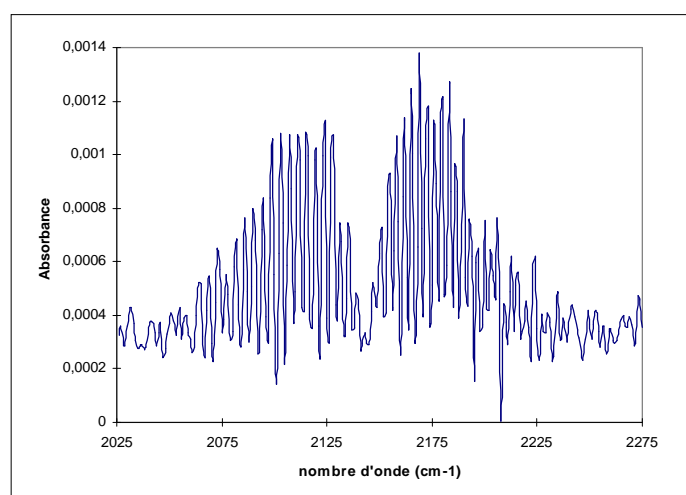


Figure 3-16 : Spectre infrarouge de $6 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ de CO dans 800 mbar d'azote. Le choix de l'ajustement de la ligne de base dans le bruit de fond a une grande influence sur l'aire mesurée du fait de la largeur de la signature spectrale.

d) Discussion générale : limitations et perspectives

Deux méthodes différentes d'estimation du flux de la lampe à hydrogène nous ont conduit à des valeurs différentes, mais ayant toutefois le même ordre de grandeur.

$$f_{H_2/N_2O} = 1.50 \cdot 10^{15} \pm 0.58 \cdot 10^{15} \text{ photon.s}^{-1}$$

$$f_{H_2/CO_2} = 2.30 \cdot 10^{15} \pm 0.64 \cdot 10^{15} \text{ photons.s}^{-1}$$

Au cours de la discussion, nous avons vu quelles étaient les principales limitations des deux méthodes. Nous retenons avant tout que la valeur du rendement quantique de production nette de molécule à partir de N_2O n'est qu'une estimation indirecte. En prenant comme référence $f_{H_2} = 2.30 \cdot 10^{15} \pm 0.64 \cdot 10^{15}$, pour que nos deux mesures se recoupent il faudrait que les calculs de flux soient effectués avec $\Phi_{\Delta n}$ compris entre 0.42 et 0.75. La valeur de 0.8 proposée par Greiner (1967) semble donc surestimée.

Nous travaillerons donc dans la suite de ce travail avec la valeur obtenue par l'actinométrie au CO_2 .

Nous pensons qu'il est aussi possible d'améliorer l'incertitude sur l'estimation du flux de cette lampe. En effet, le vieillissement du gaz à l'intérieur de la lampe peut aussi jouer un rôle non négligeable que nous n'avons pas pu mettre en évidence compte tenu de la sensibilité de nos mesures au choix de la ligne de base sur le spectre infrarouge. Nous préconisons donc de travailler à l'avenir avec la lampe à flux continu qui permet de régénérer en continu le gaz qui constitue le plasma, d'analyser CO sur une colonne qui le sépare bien de CO_2 , afin de pouvoir utiliser une pression de CO_2 dans le réacteur qui permette l'absorption totale des UV.

Il nous paraît aussi important de réaliser le spectre UV de cette lampe afin de nous assurer que son spectre d'émission correspond bien à ce à quoi nous nous attendons. Il nous faut pour cela disposer d'un spectromètre UV sous vide, et nous nous attacherons prochainement à développer les collaborations nécessaires à cette réalisation.

3.4.3.3- Lampe CH_4/He

Afin d'étudier la variation en fonction de la longueur d'onde des paramètres physico-chimiques que nous recherchons, et en vue d'appliquer ces résultats au spectre solaire, il nous a semblé indispensable de disposer d'une troisième lampe UV émettant vers 200 nm.

D'après Okabe (1978), une décharge micro-ondes dans un mélange CH_4 (1%) / He, émet les bandes suivantes :

Bande émise (nm)	Intensité relative
193	1
165	0.52
156	0.58

En remplaçant la fenêtre de MgF_2 , par une fenêtre de quartz qui filtre les UV en dessous de 170 nm, nous obtenons une lampe monochromatique émettant à 193 nm.

a) Remplissage et fonctionnement de la lampe

Comme pour la lampe à hydrogène, nous avons cherché à nous placer à la pression la plus basse, permettant une décharge stable. Dans ce cas, une pression de remplissage de la lampe de 0.5 mbar permet d'obtenir la stabilité recherchée.

La couleur de la décharge est orangée, puis devient blanchâtre après plusieurs heures d'utilisation. Comme précédemment, nos mesures n'ont pas permis de mettre en évidence une corrélation entre le flux mesuré et la couleur du plasma.

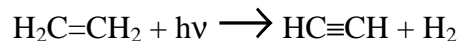
L'utilisation des getters diminue considérablement le flux, sans doute car ils provoquent la pyrolyse du méthane et/ou son piégeage aux parois. Ils n'ont donc pas été utilisés.

b) Principe

193 nm est en dehors de la gamme de fonctionnement des actinomètres précédents :

- N_2O absorbe trop peu pour permettre de travailler en dessous de 1 mbar ($\epsilon_{N_2O/193nm} = 2 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).
- Il en est de même pour CO_2 ($\epsilon_{CO_2/193nm} \sim 10^{-3} \text{ atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). De plus sa photochimie est différente.

Nous avons donc utilisé un troisième actinomètre : l'éthylène (C_2H_4) qui est photolysé de la façon suivante :



Là encore, il existe dans la littérature des divergences concernant le rendement quantique de cette réaction. Après une revue exhaustive des publications à ce sujet, une valeur de $\Phi_{H_2} = 0.5$ est recommandée par (Smith (1999) et Smith and Raulin (1999)).

Le coefficient d'absorption de l'éthylène à 193 nm est égal à $0.4 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Zelikoff and Watanabe, 1953). Il faut donc remplir le réacteur de 200 mbar d'éthylène pour que 70 % du flux soit absorbé.

H_2 est le seul produit de ce système chimique qui ne condense pas à la température de l'azote liquide (70 K). En connectant un doigt de piégeage au réacteur d'actinométrie, il est donc possible de mesurer la quantité d'hydrogène formée et déduire ainsi le flux de la lampe :

$$f_{CH_4} = \frac{V \cdot \Delta p}{t \cdot \Phi_{H_2} \cdot R \cdot T \cdot A} \cdot \mathcal{N}$$

avec :

- $V = 0.424 \text{ l}$ (il est plus important que précédemment, car il faut tenir compte du volume du doigt de piégeage)
- Δp : pression d'hydrogène mesurée après piégeage
- t : temps d'irradiation
- $\Phi_{H_2} = 0.5$
- $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $T = 298 \text{ K}$
- $A = 0.7$
- $\mathcal{N} = 6.02 \cdot 10^{23}$

Chapitre 3

c) Actinométrie

Un doigt de piégeage est connecté à la sortie inférieure du réacteur d'irradiation (cf. Figure 3-2).

Le réacteur est connecté, à l'aide d'un raccord type tombac, à une rampe à vide équipée d'un capteur de pression de gamme 1 à 1000 mbar (MKS 627A - 13TAC). 200 mbar d'éthylène sont introduits dans le réacteur à travers cette rampe, puis le réacteur est isolé.

Avant l'irradiation, l'éthylène est piégé pour évaluer l'efficacité du piège, ainsi que le niveau d'impuretés contenues dans le gaz. En effet, nous avons pu noter qu'une quantité résiduelle de gaz, de l'ordre de 0.05 % des 200 mbar introduits, est toujours mesurée à la température de l'azote liquide. Cette valeur est supérieure à la tension de vapeur de C_2H_4 à cette température, estimée à partir du Handbook of Chemistry and Physics (1996-1997), qui conduirait à une pression de l'ordre de 0.02 mbar, soit 0.01 % de la quantité d'éthylène introduite initialement. Une analyse par chromatographie en phase gazeuse a révélé dans l'éthylène la présence d'une faible fraction de méthane. Le coefficient d'absorption de ce dernier étant négligeable à 193 nm, nous considérons que sa présence n'affecte pas nos résultats dans la mesure où nous retranchons cette pression résiduelle mesurée avant irradiation, à celle mesurée après.

Après retour à température ambiante, le gaz est irradié pendant 30 minutes ou 1 heure, puis piégé à nouveau.

On a donc $\Delta p = \text{Pression mesurée après irradiation} - \text{Pression mesurée avant irradiation}$

d) Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant :

Mesure	temps d'irradiation (min)	Flux ($e+15/s$)
1	60	1,21
2	60	1,32
3	60	1,31
4	60	1,41
5	60	1,41
6	60	1,38
7	30	1,20
	Moyenne	1,32
	Ecart type	0,09

avec

$$-t_{n-1} = t_6(\text{bil}, 5\%) = 2.45$$

ce qui nous donne une estimation du flux : $f_{CH_4} = 1.32 \cdot 10^{15} \pm 0.22 \cdot 10^{15} \text{ photon.s}^{-1}$
soit une incertitude relative de 16 %

Comme pour la lampe à hydrogène, l'impossibilité de purifier le gaz de la lampe avec les getters, limite la durée d'utilisation de cette dernière. Nous préconisons donc de développer une lampe à flux continu afin de régénérer continuellement le mélange CH_4/He .

Il sera aussi nécessaire de réaliser le spectre UV de cette lampe.

3.4.4- Conclusion générale sur les lampes photochimiques

Nous avons mis au point trois lampes photochimiques et estimé leurs flux :

$$f_{Xe} = 10.94 \cdot 10^{15} \pm 1.71 \cdot 10^{15} \text{ photon.s}^{-1}$$

Erreur relative : 16 %

$$f_{H2} = 2.30 \cdot 10^{15} \pm 0.64 \cdot 10^{15} \text{ photons.s}^{-1}$$

Erreur relative : 28 %

$$f_{CH4} = 1.32 \cdot 10^{15} \pm 0.22 \cdot 10^{15} \text{ photon.s}^{-1}$$

Erreur relative : 16 %

La lampe à Xénon disposant d'un dispositif de purification efficace nous considérons que son fonctionnement en lampe fermée n'est pas un handicap. Par contre, comme nous l'avons vu au cours des discussions concernant les deux autres lampes, l'utilisation d'un flux continu nous apparaît être un développement nécessaire pour affiner encore nos mesures à 122 et 193 nm.

Les résultats que nous avons à ce jour sont toutefois assez satisfaisants pour permettre la suite de ce travail.

3.5- Les outils d'analyse

Au cours de cette section, nous présenterons les différents outils d'analyse qui nous ont permis d'analyser les produits gazeux de photodégradation des molécules solides irradiées.

3.5.1- La spectrométrie de masse

Les caractéristiques et les conditions d'utilisation du spectromètre de masse utilisé sont reportées dans le tableau ci-dessous :

Marque	Leybold Infocon
Type	Transpector - Gas analysis system
Séparation	Filtre de masse quadripolaire
Détecteur	FC/EM
Gamme	1-200 uma
Résolution maximale	1 uma
Logiciel d'acquisitions	TranspectorWare
Conditions d'utilisation	1-200 UMA Résolution : 1 uma Dwell (temps de collecte données) : 8 ms Multiplicateur d'électrons : Off Pression : $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ mbar

uma : unité de masse atomique

Pour ce type de séparation par filtre de masse quadripolaire, les ions de masses différentes obtenus par fragmentation à l'aide d'une source ionique de la molécule analysée, sont séparés par l'action conjuguée d'un champ électrique alternatif (radiofréquence) et d'un champ électrique continu, produits entre deux paires de barres conductrices isolées, connectées deux par deux, en carré, à des générateurs de tension. Il se crée alors un champ électrostatique qui fait osciller les ions. Suivant l'amplitude des tensions appliquées, la fréquence, la distance entre les barres et leur forme, seuls les ions d'un rapport m/z bien déterminé suivent une trajectoire qui leur permet de franchir le quadripôle pour atteindre le détecteur. Les autres fragments sont déchargés sur les barres conductrices.

L'installation du spectromètre de masse sur le montage expérimental est représenté sur la Figure 3-17.

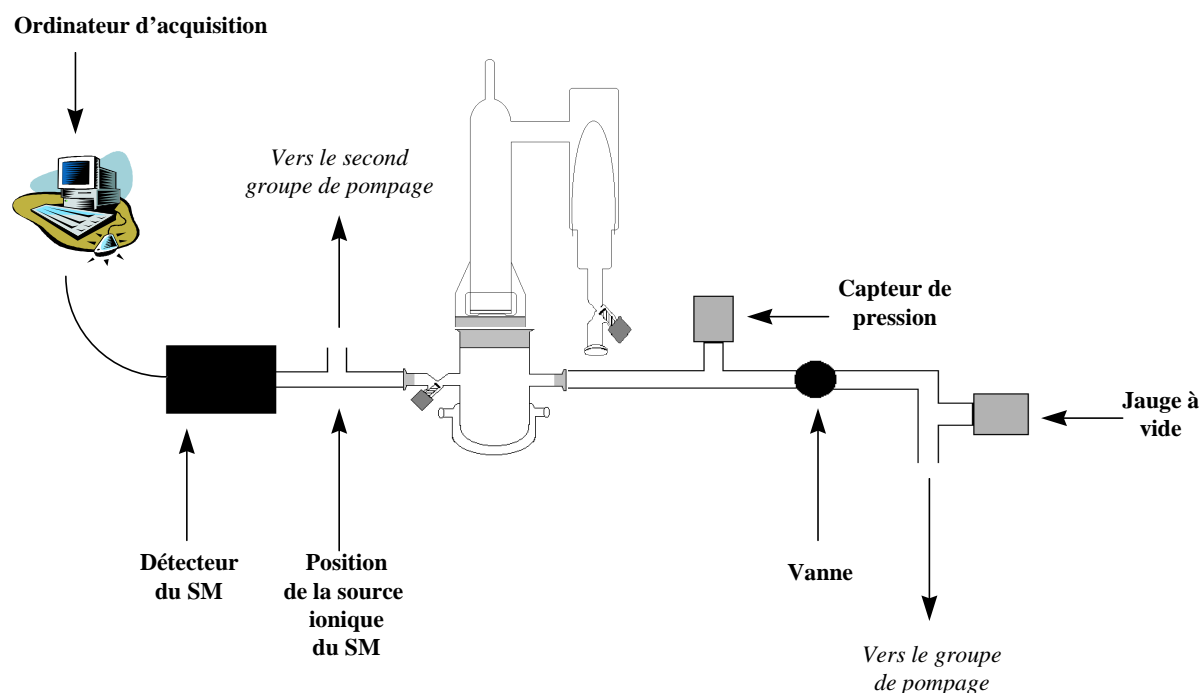


Figure 3-17 : Connexion du spectromètre de masse avec le réacteur photochimique.

Un second groupe de pompage turbomoléculaire, identique à celui présenté en section 3.2.1 est connecté au niveau de la source d'ionisation du spectromètre de masse. Le fonctionnement simultané des deux pompes est nécessaire afin d'éviter la saturation du détecteur qui ne supporte pas de pression supérieure à 10^{-4} mb.

Cet outil d'analyse est extrêmement sensible car il est directement connecté au réacteur. Le flux de la pompe entraîne très rapidement les produits gazeux vers le détecteur et l'on diminue ainsi fortement le risque de former des produits secondaires par photolyse des molécules issues de la photodégradation du solide.

La contrepartie de cette sensibilité est qu'il n'y a aucune séparation des produits à analyser. Il est donc rarement possible de conclure fermement sur la nature des produits détectés qui ont bien souvent des spectres assez voisins, avec plusieurs pics en commun.

La spectrométrie de masse ne nous apporte donc ici qu'une information qualitative et parfois sujette à diverses interprétations. Cette méthode doit donc être couplée à une autre technique analytique complémentaire, comme la spectroscopie infrarouge.

3.5.2- La chambre de simulation atmosphérique

Nous avons connecté l'expérience Semaphore Cométaire à la grande chambre de simulation atmosphérique disponible au LISA. Cet outil, qui a été conçu pour des études photochimiques dans les conditions de la troposphère terrestre, nous sert de cellule infrarouge permettant d'analyser en continu et de façon quantitative, les produits gazeux issus de la photodégradation des composés solides étudiés (Figure 3-18).

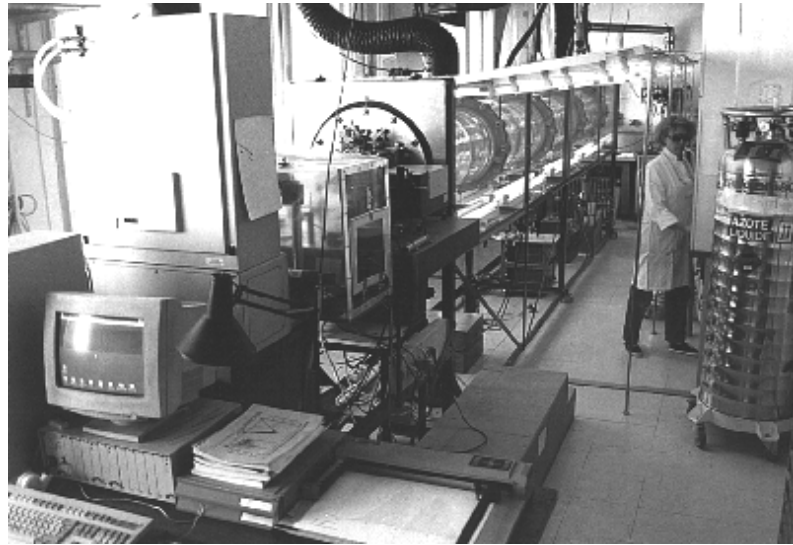


Figure 3-18 : La chambre de simulation atmosphérique.

Pour une description plus détaillée, se reporter à Doussin (1998) et Doussin et al. (1997).

Un schéma général de l'outil est présenté Figure 3-19.

La Chambre de Simulation Atmosphérique du LISA (C.S.A.) est composée de quatre tubes en pyrex de 45 cm de diamètre, joints par des brides de fonte. La longueur totale de l'enceinte est de 6 mètres, pour un volume intérieur de 977 litres.

Chaque extrémité est close par un flasque en alliage d'aluminium sur lequel sont fixés les dispositifs optiques. L'ensemble repose sur un châssis d'acier muni d'un dispositif anti-vibrations.

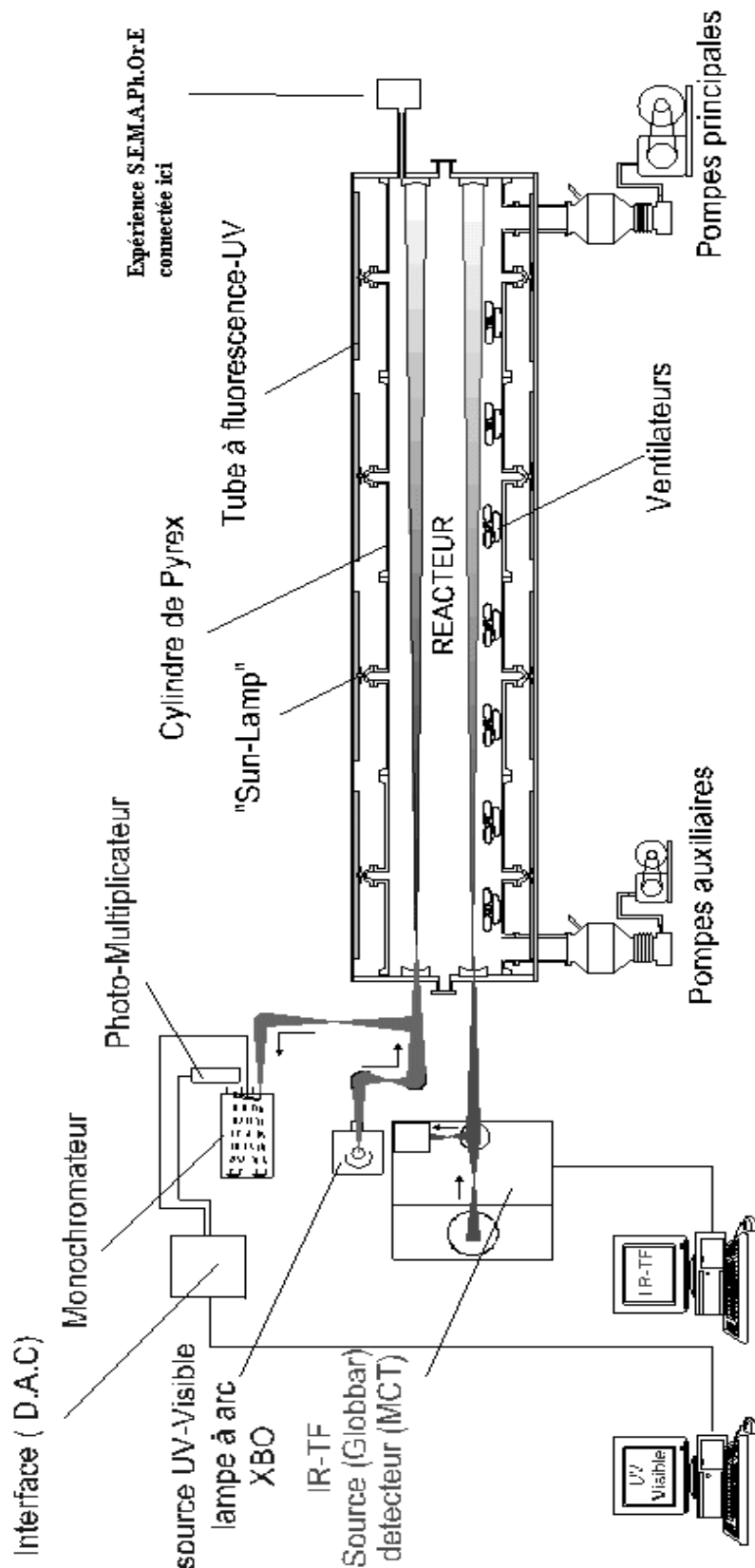


Figure 3-19 : La grande chambre de simulation atmosphérique du LISA. L'expérience S.E.M.A.Ph.Or.E Cométaire est connectée à l'une des extrémités de la cellule d'analyse en pyrex.

Elle est équipée des dispositifs suivants :

- Un groupe de pompage constitué de deux pompes à palettes et de deux pompes à diffusion d'huile, qui permettent d'atteindre un vide de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ mbar en moins de 2 heures.
- Un système de mesure de pression composé de deux capteurs de pression type baratron MKS 127 AA-00001A et 122 AA-01000AB (gamme 10^{-4} à 1 mb et 1 à 1000 mb) et d'un boîtier d'électronique de lecture MKS PDR-C-2-C. Afin d'éviter les interférences dues au fonctionnement de la cavité micro-ondes, les capteurs ont dû être protégés par une cage de Faraday.
- Des lampes émettant dans l'UV ou le visible afin d'étudier la photochimie troposphérique. En ce qui nous concerne, ces lampes ont été utilisées pendant les pompages sur la chambre afin de favoriser la photodésorption de composés piégés sur les parois.
- Un système d'agitation, que nous n'avons pas utilisé car nous avons suivi l'apparition des produits par diffusion moléculaire. La création de turbulences aurait compliqué notre interprétation des résultats.

Le système analytique est constitué des éléments suivants :

- Un spectromètre UV-Visible composé d'une source au Xénon (Lampe XBO sans ozone - Osram), d'un système optique composé d'un monochromateur Joblin-Yvon de type Czerny-Turner et équipé d'un réseau à 1200 traits/mm. Le détecteur est un photomultiplicateur Hamamatsu R446. Ce montage permet de travailler entre 250 et 750 nm avec une résolution maximale de 0.05 nm.

La voie d'analyse comprend une cellule de White, qui permet au faisceau d'analyse de traverser plusieurs fois le réacteur afin d'accroître le chemin optique, donc la sensibilité de l'analyse. L'optimum d'utilisation de cette cellule est atteinte pour 12 traversées, soit 72 m. Ce spectromètre UV n'a été utilisée que lors de notre toute première expérience. Elle n'est en effet pas assez sensible pour permettre la détection des produits majoritaire de la photodégradation du POM (principalement H_2CO). Nous avons donc pour l'instant abandonné l'idée de l'utiliser. Elle constitue toutefois un potentiel important pour les développements futurs de S.E.M.A.Ph.Or.E Cométaire.

- Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), construit autour d'un interféromètre de Michelson, et commercialisé par la firme Bomem (modèle DA8-ME). La source infrarouge est de type global, c'est à dire qu'il s'agit d'un élément de céramique chauffé à la température appropriée pour constituer une source efficace dans l'infrarouge moyen. Le détecteur est un thermocouple d' 1 mm^2 de Mercure-Cadmium-Tellure de type MCT-KRS 5. Cet ensemble optique permet d'acquérir des spectres entre 500 et 4000 cm^{-1} , avec une résolution entre 64 et 0.013 cm^{-1} . Il permet une analyse en continu et ainsi un suivi de l'évolution de la composition gazeuse à l'intérieur de la CSA.

La voie d'analyse IRTF comprend elle aussi une cellule multi-réflexion qui permet d'ajuster le parcours optique entre 12 et 672 m (Doussin et al., 1999). Cette particularité en fait un puissant outil d'analyse capable d'analyser des composés présents à l'état de trace dans l'enceinte de la chambre de simulation. Cependant, les multiples réflexions entraînent une perte d'énergie du faisceau IR qui conduit à l'augmentation du bruit de fond des spectres mesurés. Il faut donc travailler à des parcours optiques qui soient un bon compromis entre sensibilité et limite de détection. Au cours de ce travail, nous avons utilisé des trajets de 96 et 288 m.

Les contraintes mécaniques exercées par la pression de remplissage de la C.S.A. jouent sur l'alignement des miroirs de réflexion de la voie d'analyse IRTF. Nos expériences

nécessitent donc un réglage spécifique aux conditions de basse pression dans lesquelles nous travaillons.

L'interface entre le spectromètre infrarouge et la chambre de simulation est isolé de l'atmosphère du laboratoire par une enveloppe de polyéthylène à l'intérieur de laquelle est maintenu un balayage d'azote provenant de la respiration d'un container d'azote liquide sous pression (Figure 3-20).

L'acquisition et le traitement des spectres se fait au moyen du logiciel BOMEM /GRAMS-386.

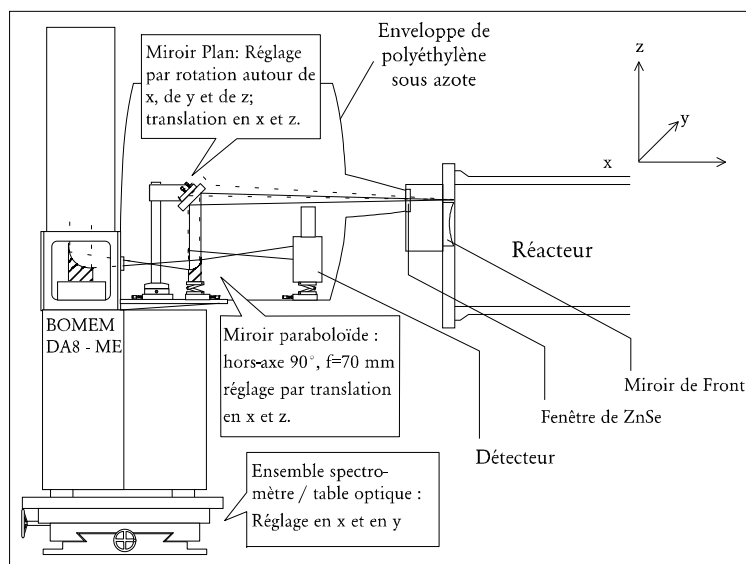


Figure 3-20 : Couplage du spectromètre infrarouge avec la Chambre de Simulation Atmosphérique

Le réacteur dans le lequel sont irradiées les molécules solides est connecté à la CSA au moyen d'un raccord de type « tombac ». Les molécules gazeuses émises lors de l'irradiation diffusent par gradient de concentration jusqu'à la CSA.

Nous montrons dans l'annexe IV que la mesure de flux d'une molécule entrant dans la CSA correspond bien au flux de ce même produit émis dans le réacteur. Bien sûr, une destruction photochimique dans le réacteur avant que les molécules n'atteignent le tombac peut intervenir. Nous discuterons de ce paramètre dans le chapitre des résultats.

3.5.3- L'analyse des produits minoritaires (Doigt de piégeage / IRTF / CPG-SM)

Nous avons donc vu que nous disposons de deux outils d'analyse complémentaires :

- Un spectromètre de masse, très sensible, mais qui ne permet pas une identification certaine car les produits ne sont pas séparés.
- La chambre de simulation atmosphérique, qui permet par IRTF une identification certaine et quantitative des produits. Cependant, la sensibilité de l'appareil n'autorise pas la détection de produits minoritaires dont la présence est pourtant suspectée par l'analyse SM.

Pour une meilleure compréhension des mécanismes chimiques impliqués, il m'a paru intéressant de développer un protocole expérimental permettant de concentrer les produits de photodégradation pour permettre l'analyse des composés traces. J'ai donc fait réaliser un doigt de piégeage en pyrex, équipé d'une vanne SVT et d'un raccord Pneuop DN 12 pouvant être connecté directement à la sortie du réacteur de l'expérience S.E.M.A.Ph.Or.E Cométaire.

Plongé dans un dewear d'azote liquide comme illustré sur la Figure 3-21, il permet de piéger la plus grande partie des produits de photodégradation (à l'exception notable du CO).

Après quelques heures d'irradiation, le piège est isolé puis ramené à température ambiante. Il est alors possible d'analyser les produits qu'il contient par CPG-SM ou IRTF.

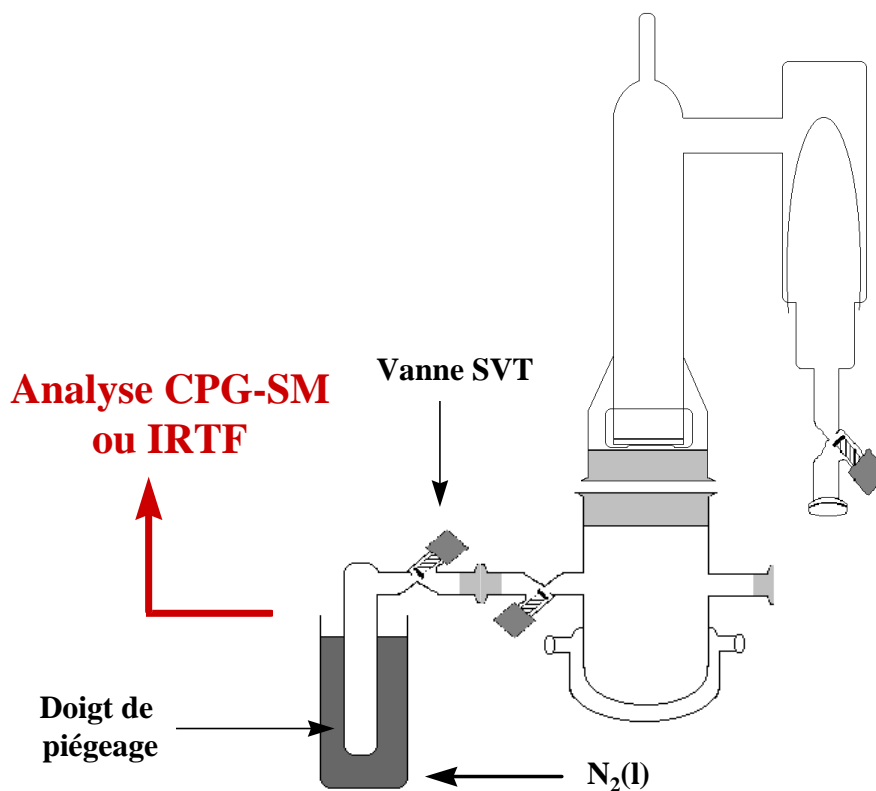


Figure 3-21 : Connexion d'un doigt de piégeage sur le réacteur.

3.5.3.1- Le chromatographe en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse

Il s'agit d'un chromatographe Varian 3400. Il a été modifié de façon à pouvoir injecter un échantillon directement dans la colonne chromatographique par l'intermédiaire d'une vanne à gaz. Cette dernière est reliée à une rampe à vide équipée d'un capteur de pression TransInstrument et connectée à une pompe à palette.

La nature de la colonne chromatographique sélectionnée dépend du type de produits que l'on souhaite détecter.

La détection est effectuée grâce à un spectromètre de masse Finningan-Varian à piège à ions (ITD). Sa gamme s'étend de 1 à 650 UMA, avec une résolution de 1 UMA. Il permet d'ioniser et de fragmenter électroniquement les molécules piégées dans une trappe ionique. Les ions de masse croissante sont ensuite éjectés par une modulation de fréquence et détectés par un multiplicateur d'électrons. Une précalibration permet de relier les masses aux fréquences modulées.

L'acquisition des données est effectuée grâce au logiciel Saturn.

3.5.3.2- Le spectromètre infrarouge

Il s'agit d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, Perkin Elmer type 1710. Il est composé des éléments suivants :

- Le module optique (interféromètre de Michelson) qui est entièrement hermétique et déshydraté grâce à deux boîtes de déshydratant moléculaire.
- Le compartiment échantillon. La cellule utilisée mesure 10 cm de longueur. Elle est connectée au moyen d'un tombac sur une rampe à vide qui permet l'introduction des gaz et leur pompage. Les fenêtres sont en CsI, et permettent une analyse entre 4300 et 220 cm^{-1} . Le compartiment est isolé de l'atmosphère du laboratoire et purgé avec de l'azote lors de l'acquisition des spectres.

Le groupe de pompage est identique à celui connecté sur S.E.M.A.Ph.Or.E Cométaire et déjà présenté à la section 3.2.1. La lecture de pression au niveau de la rampe se fait à l'aide d'un capteur MKS type baratron modèle 627A- 13 TAC, permettant une mesure entre 1 et 1000 mb. Il est relié à une électronique de commande du type PDR-C-2C (MKS).

L'acquisition des spectres est effectuée grâce au logiciel Spectrum for Windows de la société Perkin Elmer.

3.6- Etalonnage des composés

Dans cette section, nous allons présenter les courbes d'étalonnage des principaux composés que nous avons étudiés de façon quantitative grâce à l'IRTF de la chambre de simulation atmosphérique. Il existe déjà des spectres de référence calibrés pour ces produits, disponibles dans la littérature et des bases de données sur le web, mais ils sont toujours réalisés à pression atmosphérique. Pour une même quantité de produit dont on prend le spectre, la pression totale a une influence notable sur l'intensité. Puisque nous avons travaillé à basse pression, il est nécessaire de réaliser des courbes d'étalonnages dans les mêmes conditions que l'analyse.

Les molécules analysées quantitativement par spectroscopie IRTF sont H_2CO , HCOOH et CO .

3.6.1- Influence de la pression totale

S'il n'y a pas de phénomène de saturation, l'augmentation de la pression totale à laquelle est prise le spectre d'un composé dont la pression partielle reste constante, élargit ses bandes infrarouge, tout en conservant leurs surfaces.

Une bande dans l'IR moyen correspond à un mode de vibration d'une molécule, elle est composée de raies très fines qui correspondent aux différents modes de rotation. A notre résolution de travail (0.5 cm^{-1}), la surface de bande telle qu'elle apparaît sur le spectre est l'intégrale de la surface des raies hyper-fines de rotation. Même si une bande observée sur le spectre ne sature pas, il est possible que certaines raies qui la constituent saturent. A faible pression, on favorise justement la saturation puisque les raies ont tendance à être très fines et intenses. Une partie de la surface de ces pics très fins n'est donc pas « vue » par le spectromètre, et l'intégration à la résolution de l'appareil sous-estime la surface réelle de la bande. En augmentant la pression totale, pour une même pression partielle d'un produit, l'élargissement des raies de rotation entraîne une diminution de leur intensité, donc moins de saturation, donc une surface et une intensité de bandes plus importantes.

Ce phénomène est illustré sur la Figure 3-22. Son importance varie selon les composés étudiés, et nous avons pu noter un facteur 10 en intensité pour les spectres du CO_2 et du CO entre 2 et 800 mb de pression totale.

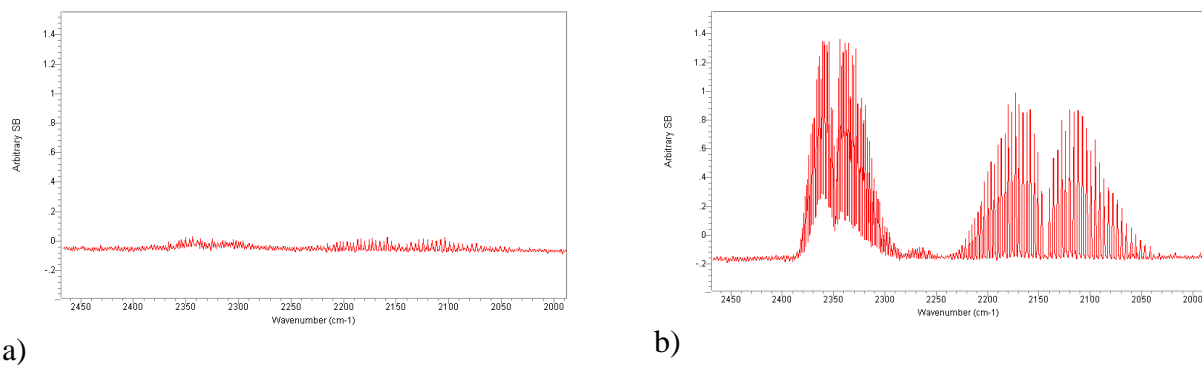


Figure 3-22 : Variation des spectres infrarouges du CO₂ et du CO pour des pressions partielles similaires, dans 2 mb (a) et 800 mb (b) d'azote. Spectres CSA, Résolution : 0.5 cm⁻¹, parcours optique : 96 m, Apodisation : Hamming.

Un tel comportement est caractéristique d'une saturation. Les courbes d'étalonnage s'écartent donc rapidement de la loi linéaire de Beer-Lambert, et l'on doit s'attendre à trouver des lois en puissance 1/2 (Chamberlain and hunt, 1987).

3.6.2- Protocole opératoire

La chambre de simulation a été conçue pour des expériences effectuées à pression atmosphérique. Afin d'éviter des microfuites ou des phénomènes de désorption des parois, nous avons toujours travaillé dans une atmosphère de 2 mb d'hélium ultra pur lors des expériences d'irradiation. Nous avons donc aussi réalisé les courbes d'étalonnage dans une pression totale de 2 mb d'hélium.

Les spectres ont été réalisés dans les conditions suivantes :

Résolution : 0.5 cm⁻¹

Apodisation : Hamming

Parcours optique : 96 ou 288 m

3.6.2.1- H₂CO

Le formaldéhyde est produit par chauffage du polyoxyméthylène. Il s'agit en effet du seul produit de dégradation thermique du polymère.

Au travers d'une rampe à vide, nous avons rempli des ballons de 1 ou 2 litres avec une pression connue de formaldéhyde (< 2 mb pour éviter une repolymérisation de la molécule), complétée à 1 bar d'hélium.

Le contenu des ballons peut alors être détendu dans la chambre de simulation atmosphérique. Connaissant le facteur de détente d'environ 1/1000 ou 2/1000, nous connaissons la concentration de formaldéhyde à l'intérieur de la CSA. La pression totale est toujours ajustée à 2 mb avec de l'hélium. Après chaque mesure, il est possible de diluer le produit par pompage jusqu'à une pression connue, puis en complétant à 2 mb avec de l'hélium.

Nous avons réalisé plusieurs séries indépendantes de mesures comprenant une détente à partir d'un ballon, puis environ 5 dilutions successives du mélange.

Le parcours optique dans la CSA lors de l'étalonnage est de 288 m.

3.6.2.2- HCOOH

Une partie des points de la courbe d'étalonnage de l'acide formique a été réalisée suivant le même protocole que précédemment. La source de HCOOH est la tension de vapeur d'acide formique liquide pur à 99 %.

Nous avons aussi réalisé des mesures en injectant à la seringue, à travers un septum, une masse connue de produit. La masse injectée est déterminée par pesée précise de la seringue avant et après l'injection

Le parcours optique : 288 m.

3.6.2.3- CO

Le protocole utilisé pour obtenir la courbe d'étalonnage de CO est similaire à celui employé pour H₂CO.

Le parcours optique : 96 m.

3.6.3- Résultats

3.6.3.1- H₂CO

Les résultats obtenus sont donnés sur la Figure 3-23.

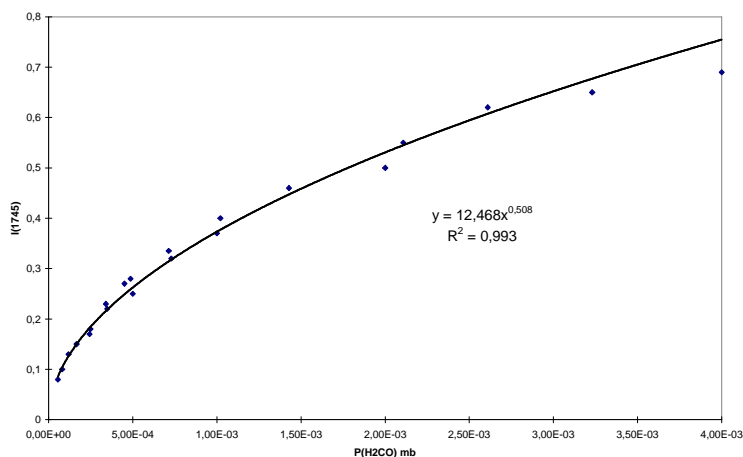


Figure 3-23 : Intensité de la bande à 1745 cm⁻¹ de H₂CO en fonction de sa pression partielle dans 2 mb d'He

On observe bien le phénomène de saturation attendu. L'équation de la courbe est :

$$I = 12.468 \times P_{H_2CO}^{0.508}$$

Il s'agit bien d'une courbe en puissance 1/2 comme prévu.

Cette courbe devant être utilisée pour des expériences ayant été réalisées avec différents parcours optiques elle doit être normée en fonction de la longueur du trajet.

Une fois linéarisée en prenant le logarithme népérien de la pression et de l'intensité nous obtenons la courbe représentée Figure 3-24.

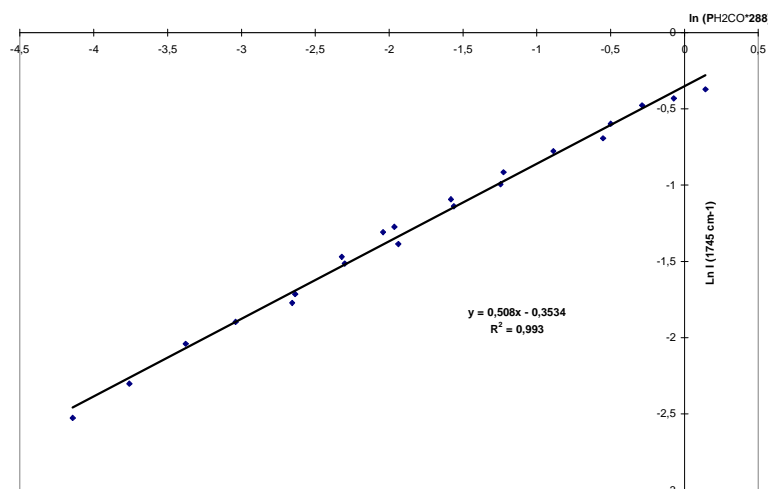


Figure 3-24 : Courbe d'étalonnage de H₂CO linéarisée et normée en fonction du parcours optique.

A partir d'une valeur d'intensité mesurée, l'incertitude sur la prévision de la pression de H₂CO peut être estimée de façon rigoureuse comme décrit en Annexe II.

L'encadrement de la valeur calculée à partir de la régression est représenté sur la Figure 3-25. L'augmentation de l'incertitude absolue est due à l'allure logarithmique de la courbe d'étalonnage.

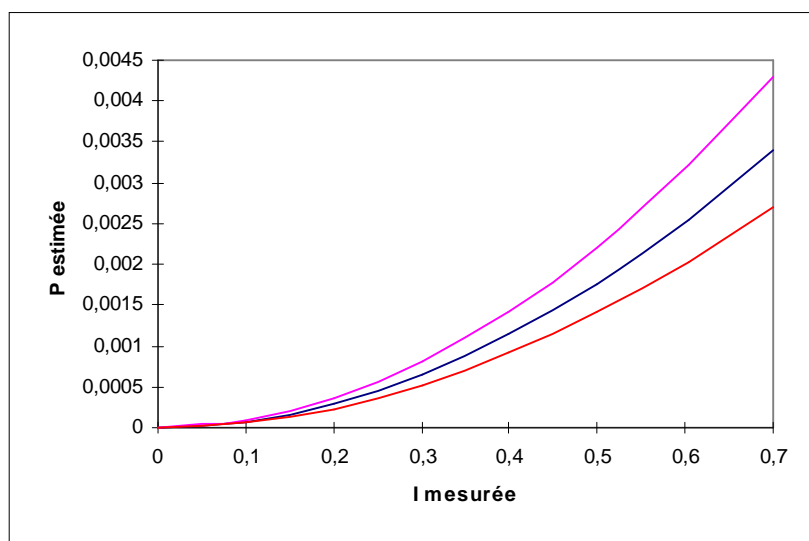


Figure 3-25 : Encadrement de la pression partielle estimée par mesure de l'intensité de la bande à 1745 cm⁻¹ à partir de la régression linéaire.

L'incertitude relative est de l'ordre de 20 % sur tout le domaine expérimental.

3.6.3.2- HCOOH

Les résultats obtenus pour l'étalonnage de l'acide formiques sont représentés sur la Figure 3-26. La bande étudiée est située à 1105 cm⁻¹.

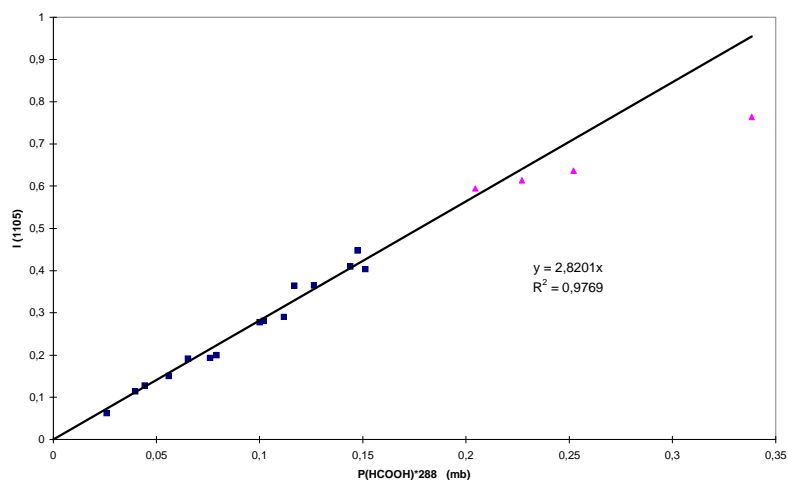


Figure 3-26 : Courbe d'étalonnage de HCOOH (intensité de la bande à 1105 cm^{-1} en fonction de la pression partielle) normée en fonction du parcours optique dans 2 mb d'He. La régression n'a été effectuée que sur les points figurés par des carrés. Les triangles sont dans une zone où débute la saturation.

Même si l'on peut remarquer un comportement similaire au formaldéhyde pour les pressions partielles les plus élevées, avec apparition d'une saturation de l'intensité des pics, nous avons choisi d'adopter une régression linéaire en négligeant les derniers points, concernés par ce phénomène. En effet, les intensités que nous avons mesurées au cours de nos expériences se situent dans le domaine linéaire.

L'incertitude relative sur les mesures effectuées à partir de cet étalonnage, calculée comme décrit dans l'Annexe II, est de l'ordre de 40 %.

En effet, les quantités mesurées étant extrêmement faibles, nos mesures sont faites dans la limite inférieure du domaine expérimental couvert par la courbe d'étalonnage. Ceci a pour effet d'amplifier considérablement l'incertitude relative, même si l'étalonnage est d'assez bonne qualité.

3.6.3.3- CO

Les résultats obtenus pour CO sont présentés sur Figure 3-27.

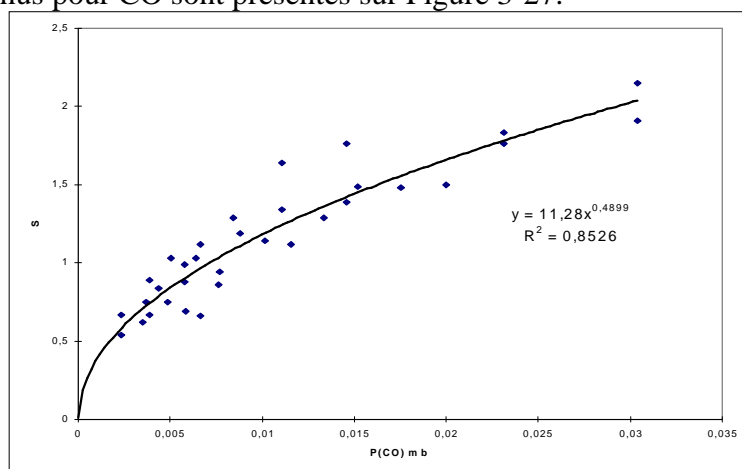


Figure 3-27 : Surface des bandes de CO entre 2200 et 2000 cm^{-1} , en fonction de sa pression partielle et pour une pression totale de 2 mb d'He.

La saturation de la courbe d'étalonnage est ici très marquée, la courbe de régression est comme pour le formaldéhyde en puissance $\frac{1}{2}$. La dispersion des points provient encore de la difficulté à ajuster la ligne de base dans le bruit de fond pour l'intégration de la surface (cf. section 3.4.3.2-c). Le travail à basse pression amplifie encore ce problème car les bandes sont étroites et peu intenses.

Une fois linéarisée et normée au parcours optique on obtient la courbe représentée sur la Figure 3-28.

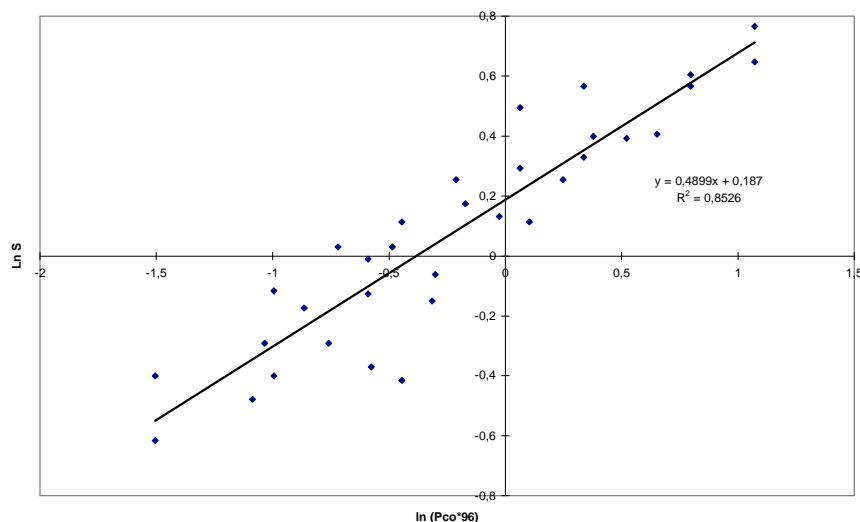


Figure 3-28 : Courbe d'étalonnage du CO linéarisée et normée au parcours optique.

L'incertitude d'une estimation de la pression partielle de CO à partir d'une mesure de surface sur le domaine expérimental couvert par la courbe d'étalonnage est de l'ordre de 60 %.

3.7- Conclusion

Nous avons donc mis en place un dispositif expérimental qui permet non seulement d'analyser de façon quantitative les produits majoritaire de la photodégradation de molécules solides, mais aussi d'identifier les molécules formées à l'état de trace.

Le réacteur photochimique, les outils d'analyses choisis et les études préliminaires effectuées (actinométrie, étalonnage), permettent bien de remplir les objectifs que nous nous étions fixés au début de ce chapitre.

Au cours du prochain chapitre, je présenterai les résultats obtenus sur le Polyoxyméthylène grâce à l'expérience S.E.M.A.Ph.Or.E. Cométaire.

CHAPITRE 4

La photodégradation du Polyoxyméthylène

Les principaux résultats expérimentaux de ce travail sont présentés au cours de ce chapitre. Il s'agit de l'étude de la photodégradation du polyoxyméthylène dans l'UV lointain (122 à 193 nm).

Je rappellerai tout d'abord quels sont les arguments qui justifient le choix de ce polymère comme molécule d'intérêt cométaire, et les enjeux qui y sont rattachés en terme de sources étendues. Les résultats expérimentaux seront ensuite présentés : spectrométrie de masse, IRTF et analyse des produits traces. Enfin, des mécanismes réactionnels expliquant la formation des composés détectés seront proposés.

4.1- Pourquoi étudier le polyoxyméthylène

4.1.1- L'histoire du polyoxyméthylène dans les comètes

La présence de polyoxyméthylène dans le milieu interstellaire est évoquée dès le milieu des années 70 par Bessel and Wickramasinghe (1975) puis par Cooke and Wickramasinghe (1977). Cette hypothèse est émise en raison de la détection de H_2CO en phase gazeuse (première détection en 1969 (Snyder et al., 1969)) et d'un assez bon ajustement des propriétés optiques du POM avec les observations (spectres et polarisation). Pour ce qui concerne les comètes, Vanysek and Wickramasinghe (1975) vont jusqu'à supposer que les signatures spectrales dans l'infrarouge jusqu'alors attribuées aux silicates pourraient justement avoir comme origine le polymère du formaldéhyde. Mais Goldanskii (1977) tempère cet optimisme en montrant, sans pour autant en rejeter la possibilité, que les conditions de formation du POM dans le milieu interstellaire ne sont pas extrêmement favorables. Nos connaissances concernant cet environnement ayant considérablement évoluées depuis cet article, il serait intéressant de reconsidérer la discussion de Goldanskii à la lumière de ce que nous avons appris de nouveau sur les nuages interstellaires. L'auteur fixe en effet la température à 4 K pour ses extrapolations alors qu'elle peut être plus élevée, et cherche à former des polymères de 1000 unités de monomère alors que le polyoxyméthylène peut être constitué de chaînes de 4 à 5 monomères seulement.

Il faut ensuite attendre une dizaine d'années pour que le POM soit à nouveau évoqué dans le contexte cométaire. En effet, en 1987, Huebner interprète le spectre de masse obtenu par l'instrument PICCA à bord de Giotto entre 8200 et 12600 km du noyau, comme étant caractéristique du polyoxyméthylène (Figure 4-1) : l'alternance des motifs de rapport $m/z=14$ et 16 s'accorde bien à la succession de $-CH_2-$ ($m = 14$) et $-O-$ ($m = 16$) dont est composé le polymère (Huebner, 1987; Huebner et al., 1987).

L'hypothèse formulée par Huebner semble dans un premier temps être confirmée par les travaux de Möller and Jackson (1990) et Moore and Tanabe (1990) qui réalisent des spectres de masse du POM en accord avec les observations (Figure 4-2). Mais ces conclusions sont rapidement remises en cause par Mitchell et al. (1992) qui montrent que le spectre de masse obtenu n'est pas uniquement caractéristique du POM : la régularité des motifs observés est simplement une signature de la présence d'un mélange de molécules composées de C, H, O,

N. Ainsi, même si la présence du polymère n'est pas exclue, le spectre de masse observé n'en est pas une preuve suffisante comme l'avait tout d'abord affirmé Huebner. La conclusion de Mitchell et al. va cependant dans le sens de la présence de composés de haut poids moléculaire dans les comètes comme il a été discuté au cours du chapitre 2.

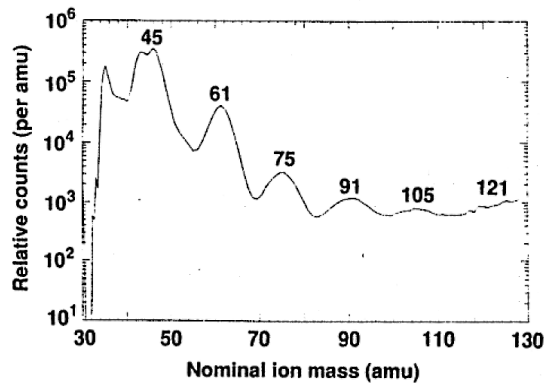


Figure 4-1 : Spectre de masse obtenu par l'instrument PICCA, le 14 Mars 1986 (Spectre moyen entre 8200 et 12600 km du noyau (Huebner, 1987)). Les pics vers $m/z = 45$ sont saturés, tandis que les masses au delà de 120 sont dominées par le bruit de fond de l'appareil.

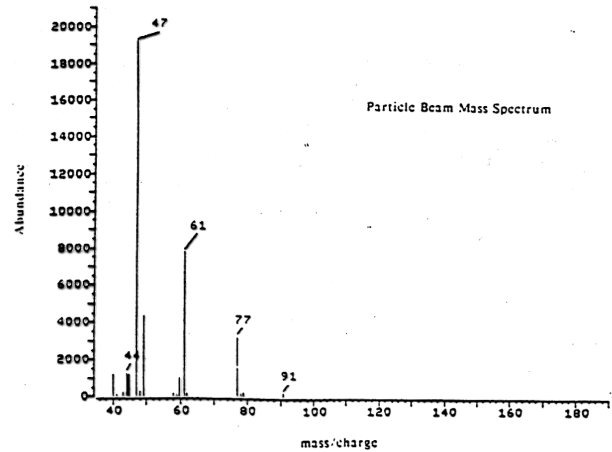


Figure 4-2 : Spectre de masse du POM (Möller and Jackson, 1990). L'alternance des pics à des pas de $m/z = 14$ et 16 est similaire au spectre précédent

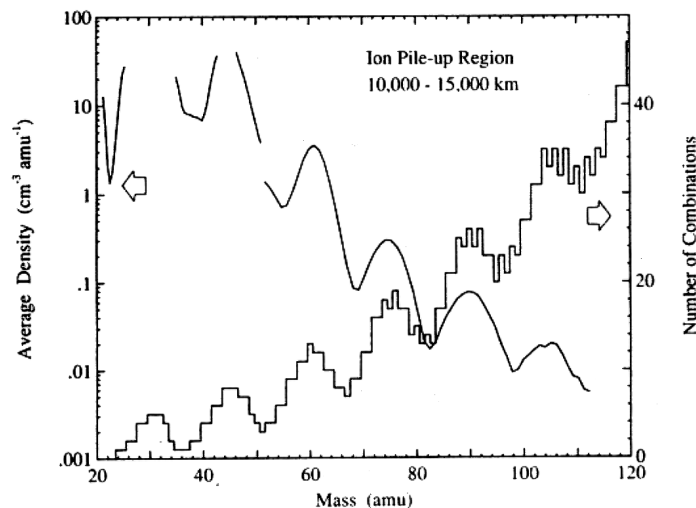


Figure 4-3 : Spectre de masse mesuré par l'instrument PICCA comparé au nombre total de combinaisons entre atomes de C, H, O, N, conduisant à un ion moléculaire pouvant être observé. (Mitchell et al., 1992).

Comme nous pouvons le voir, en dehors de certains résultats de simulations expérimentales rapportées au chapitre 2, les discussions concernant la présence ou non de POM sur les comètes restent assez contradictoires. Il existe cependant une autre raison qui nous a poussé à choisir le polyoxyméthylène comme premier objet d'étude avec S.E.M.A.Ph.Or.E Cométaire. Il s'agit de l'observation d'une source étendue de formaldéhyde dans les comètes.

4.1.2- La source étendue de H₂CO

La première détection de H₂CO dans une comète remonte à 1986 dans Halley grâce à l'instrument infrarouge IKS à bord de la sonde Vega 1. Ces données ont alors permis d'estimer sa production par rapport à l'eau à environ 4% (Combes et al., 1988) tandis que d'autres observations dans le domaine radio conduisaient à une estimation de 1.5% (Snyder et al., 1989).

Meier et al. (1993) ont étudié précisément les mesures qui ont été effectuées entre 1740 et 4400 km du noyau par le spectromètre de masse NMS à bord de Giotto. Ces auteurs mettent en évidence que la densité du formaldéhyde ne décroît pas en $1/r^2$, comme l'on devrait s'y attendre si tout le formaldéhyde était émis à partir du noyau, mais plutôt que la vitesse de production de cette molécule augmente avec la distance (Figure 4-4). Or ces mesures ont été effectuées en une heure de temps environ, ce qui signifierait, si tout le formaldéhyde était émis directement du noyau, que la vitesse de production de H₂CO soit multipliée par trois pendant ce laps de temps, alors que les vitesses de production de H₂S et CH₃OH, par exemple, sont constantes à $\pm 20\%$. D'autre part, il ne devrait pas non plus s'agir d'inhomogénéités d'émissions provenant de la surface, car ce qui arrive à 1000 km a le temps d'être bien mélangé.

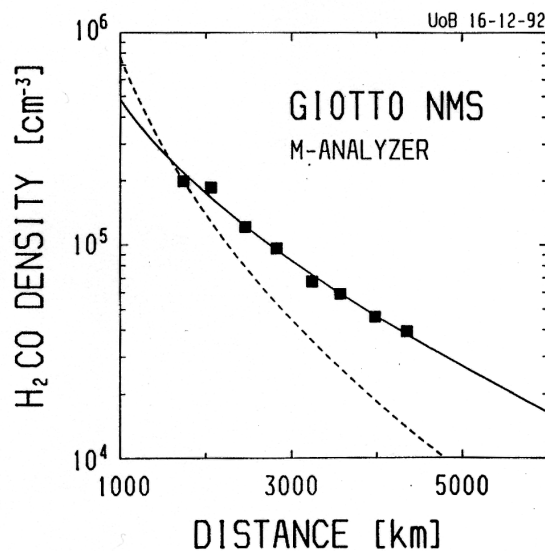


Figure 4-4 : Profil de densité de H₂CO en fonction de la distance au noyau. Les points sont les densités calculées à partir de mesures du NMS de Giotto pour $m/z = 31$ (H₃CO⁺), la ligne solide correspond à une régression sur ces points, et les pointillés correspondent à un profil de densité sans source étendue, ajusté sur le point à 1740 km (Meier et al., 1993).

Il existe donc une *source étendue* de formaldéhyde dans la comète de Halley. Il ne semble pas qu'il s'agisse d'une émission directe de H₂CO à partir des grains de poussière car les glaces autour de ces derniers subliment dans les tous premiers kilomètres. De plus, dans cette

hypothèse, le phénomène serait aussi observé pour les autres molécules détectées, alors que ce n'est le cas que pour un nombre très restreint de composés (voir Table 4-1). Il est donc très probable que la composante organique réfractaire des grains soit à l'origine de ce phénomène. Il faut noter qu'une source étendue de formaldéhyde a aussi été observée pour les comètes Hyakutake (Lis et al., 1997 ; Biver et al., 1999) et Hale-Bopp (Bockelée-Morvan et al., 1998). Il s'agit donc d'une caractéristique commune à toutes les comètes qui ont pu être observées jusqu'à présent avec une précision suffisante pour détecter ce phénomène. Il n'existe à ce jour aucun mécanisme permettant d'expliquer cette observation.

Molécule présentant une source étendue	Comète	Référence
H ₂ CO	Halley Hyakutake Hale-Bopp	(Meier et al., 1993) (Lis et al., 1997 ; Biver et al., 1999) (Bockelée-Morvan et al., 1998)
CO	Halley Hyakutake Hale-Bopp	(Eberhardt et al., 1987) (DiSanti et al., 1997) (DiSanti et al., 1999)
OCS	Hale-Bopp	(DelloRusso et al., 1998)
SO	Hale-Bopp	(Bockelée-Morvan et al., 1998)
HNC	Hale-Bopp	(Irvine et al., 1998; Rodgers and Charnley, 1998)

Table 4-1 : Molécules présentant des sources étendues dans les comètes. (Les ions et radicaux ont été exclus de cette liste)

Une fraction de la source étendue du monoxyde de carbone peut être liée à celle du formaldéhyde. En effet, la photochimie de H₂CO conduit à la formation de CO. Mais la différence entre l'abondance des deux molécules (de l'ordre du pourcent pour H₂CO et de la dizaine de pourcents pour CO) exclu que la source étendue du CO (50 % du CO observé à 1 UA dans Hale-Bopp (DiSanti et al., 1999)) provienne uniquement de la chimie du formaldéhyde.

Au vu de ce que nous avons rapporté au début de ce chapitre, c'est bien souvent le polyoxyméthylène qui est évoqué pour expliquer la source étendue du formaldéhyde (voir par exemple Biver (1997); Greenberg and Li (1998); Meier et al. (1993) et Boice et al. (1990)). Comme nous le verrons dans la prochaine section, cette idée est assez cohérente avec ce que l'on connaît de la physico-chimie du POM, mais un manque cruel de données quantitatives empêche toute étude plus poussée qui permettrait de conclure sur la pertinence de cette hypothèse.

4.1.3- Photodégradation et radiolyse du polyoxyméthylène : travaux antérieurs

Le polyoxyméthylène est traditionnellement utilisé comme une source de H₂CO lorsque l'on désire disposer du produit pur. En effet, les solutions commerciales de formaldéhyde contiennent du méthanol pour empêcher la polymérisation du produit. On obtient donc H₂CO pur par simple chauffage du polyoxyméthylène. Nous devons donc prendre en compte la dégradation spontanée du POM sous l'action de la chaleur.

Il existe assez peu de données concernant la dégradation du polyoxyméthylène dans des conditions pouvant être appliquées aux comètes. En effet, les études réalisées à ce jour concernent bien souvent la photodégradation oxydante du polymère, c'est dire en présence

d'oxygène. Les mécanismes mis en jeu, les produits et les rendements de réaction n'ont donc plus rien en commun avec ce que nous cherchons.

Rabek (1995) n'évoque pour la photodégradation du POM en l'absence d'oxygène que la formation de formaldéhyde, avec du CO, ce dernier étant produit uniquement par photochimie en phase gazeuse. Par contre, la photodégradation oxydante du POM conduit à CO, CO₂, HCOOH, CH₄ et C₂H₆. Il faut aussi noter qu'une expérience voisine de la notre a été effectuée grâce à la chambre de simulation KOSI en Allemagne. Roessler et al. (1992) ont en effet irradié du POM à des longueurs d'onde inférieures à 200 nm. Leurs analyses par spectrométrie de masse ont permis d'identifier la formation de CO et H₂CO. Les spectres infrarouges du résidu irradié solide indiquent aussi la présence de fonctions ester. L'étude des produits reste cependant à un stade qualitatif et ces travaux n'ont malheureusement pas été poursuivis à notre connaissance.

Il existe par contre plus d'informations concernant la radiolyse du POM. Les principaux résultats à ce sujet ont été obtenus par Fischer and Langbein (1967) qui ont irradié le polymère sous vide ($P \sim 10^{-4}$ mb) à 14°C avec des électrons de 1 MeV produits à l'aide d'un accélérateur de Van-de-Graaf¹. Plusieurs composés gazeux ont pu être détectés : H₂, CH₄, CO, H₂CO, CH₃CHO, CH₃OCHO, CH₃OCH₂OCH₃, CH₃OCH₂OCHO et H₂O. Le rendement de production de formaldéhyde à partir du POM est $G_{H_2CO} = 4 \pm 1$. Les irradiations avec des particules énergétiques étant en général plus efficaces que les photons (elles pénètrent en effet plus profondément le matériau et peuvent briser plusieurs liaisons), nous devons nous attendre à obtenir un rendement inférieur au cours de nos expériences.

Le polyoxyméthylène nous semble donc être un bon candidat pour les études que nous voulons entreprendre :

- Il est produit au cours de certaines expériences de simulations expérimentales
- Sa détection dans la comète de Halley est sujette à des controverses mais n'est pas exclue
- Il se dégrade sous l'action de la chaleur, des UV et des particules chargées pour donner principalement H₂CO
- Cette dernière molécule possède justement une source étendue dans les comètes.

Le choix de ce polymère est donc approprié pour comprendre quelle peut être la contribution de la phase solide à la composition gazeuse de la coma.

4.2- Etude par Spectrométrie de Masse directe

L'objectif de cette expérience est d'étudier très sensiblement l'action de l'irradiation UV sur le POM. Les différents produits de photodégradation n'étant pas séparés avant l'analyse il est difficile d'espérer une identification certaine. Cette technique permet toutefois d'émettre des hypothèses quant à leur nature et faciliter ainsi leur détection par IRTF ou CPG-SM.

4.2.1- Déroulement de l'expérience

Le polyoxyméthylène, qui se présente sous l'aspect d'une poudre blanche, est déposé au fond du réacteur. Le vide est alors réalisé dans l'enceinte à l'aide des deux pompes turbomoléculaires pendant plusieurs jours afin de chasser toute trace d'air entre les grains de polymère ou adsorbée sur les parois du réacteur, et éviter ainsi une photodégradation oxydante.

¹ Cet article étant écrit en allemand on peut aussi se référer à des revues écrites par Dole (1973) et Shalaby (1979)

L'irradiation est effectuée à 147 nm afin d'obtenir un maximum de produits (la lampe à Xénon est celle qui possède le flux le plus important) et à température ambiante.

4.2.2- Résultats

Les résultats que nous avons obtenus sont reportés Figure 4-5. Par soucis de clarté, nous n'avons fait figurer que les rapports m/z qui nous ont permis une attribution à un produit possible de photodégradation. La masse 54 caractérise le bruit de fond de l'appareil afin de montrer que la variation du signal pour les autres masses n'est pas un artefact généralisé de l'appareil du fait de l'augmentation de la pression au niveau du quadripôle du spectromètre lors de l'allumage de la lampe, ou de l'action des micro-ondes.

Les spectres de masse de référence que nous avons utilisés pour les attributions sont présentés Figure 4-6.

A partir de ces résultats et des travaux préalablement publiés, nous suspectons la formation des composés suivants lors de l'irradiation :

- $m/z = 45$: CH_3OCH_3 (diméthyl éther) et/ou HCOOH (acide formique)
- $m/z = 60$: CH_3OCHO (méthyl formate)
- $m/z = 75$: $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ (diméthoxyméthane)
- $m/z = 89$: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (Trioxane : trimère cyclique du formaldéhyde)

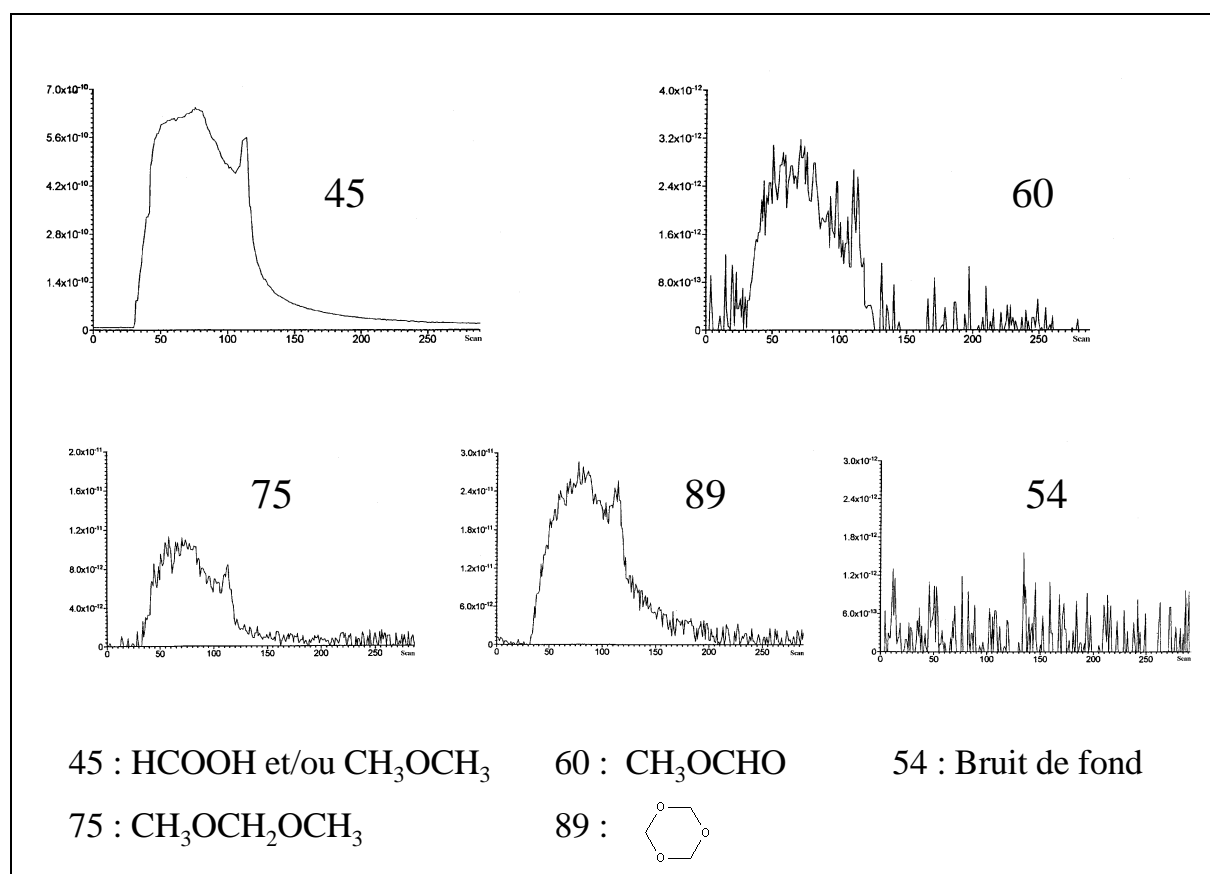


Figure 4-5 : Variation de l'intensité de certains rapports m/z caractéristiques en fonction du temps. Nos attributions pour ces masses sont indiquées sur la figure. La lampe est allumée au scan n°30 et éteinte au scan n°125. Les variations d'intensité marquées autour du scan n°100 sont dues à une fluctuation volontaire du flux de la lampe par ajustement de l'électrode réglable de la cavité micro-ondes. 1 scan ~ 5 s.

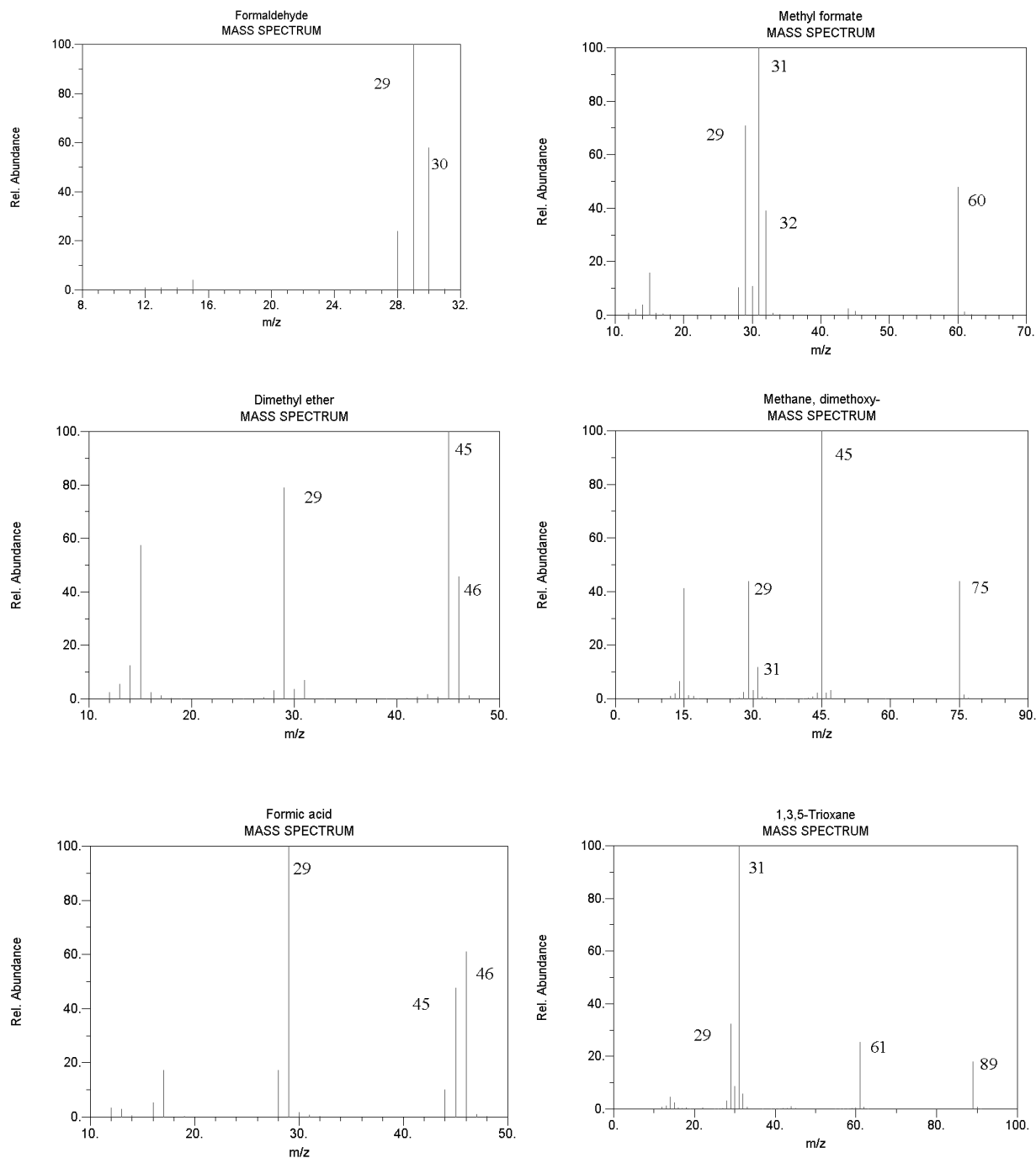


Figure 4-6 : Spectres de masse de référence utilisés pour les attributions aux produits de photodégradation du POM. (Source NIST WebBook - <http://webbook.nist.gov/>).

Pour ce qui concerne H_2CO , les masses 29 et 30 sont détectées avant l'irradiation du fait de la dégradation spontanée du POM en formaldéhyde. Comme on peut le voir sur la Figure 4-6, ces masses sont aussi des fragments des autres produits, il est donc difficile de les utiliser pour identifier un composé en particulier.

La masse 45 est la plus abondante après les pics du formaldéhyde. Combinée avec la masse 75 elle permet de suspecter fortement la présence de diméthoxyméthane. Cependant, son intensité étant plus de dix fois supérieure à celle de la masse 75, il est probable que d'autres

molécules participent à sa formation. Nous avons donc tout d'abord pensé à la présence de diméthyl éther (CH_3OCH_3). Les résultats d'IRTF nous ont ensuite amenés à réviser cette interprétation après la détection de l'acide formique dont le spectre de masse est très voisin. La formation du diméthyl éther en faible quantité n'est pas à rejeter pour autant.

La masse 60 a été attribuée au méthyl formate qui a déjà été détecté lors de l'expérience d'irradiation de Fischer and Langbein (1967).

La masse 89 peut être attribuée au Trioxane.

La Figure 4-5 illustre aussi la sensibilité de la production des composés gazeux au flux de photons. Nous avons en effet volontairement fait varier l'étendue du plasma à l'intérieur de la lampe à Xénon au moyen de l'électrode ajustable. La réponse du spectromètre de masse en terme d'intensité des pics est immédiate. Pour mesurer les vitesses de productions par IRTF nous devons travailler avec un flux constant tout au long de l'expérience.

Nous détectons donc plus de composés que ceux annoncés par Rabek (1995) par photodégradation en l'absence d'oxygène et nos résultats se rapprochent plus de ceux obtenus par radiolyse. Toutefois, à ce stade de l'étude, ces détections restent encore très spéculatives. Elles orientent cependant la poursuite de notre travail, notamment pour le choix d'une colonne de chromatographie en phase gazeuse comme nous le verrons à la section 4.4.

4.3- Etude quantitative dans la chambre de simulation atmosphérique

4.3.1- Déroulement de l'expérience

Le polymère est déposé au fond du réacteur et le vide est réalisé dans ce dernier pendant plusieurs jours. S.E.M.A.Ph.Or.E est connecté à la chambre de simulation dans laquelle 2 mb d'hélium ont été introduits. Un spectre de référence est réalisé avant le démarrage de la série d'acquisitions qui collecte des spectres successifs de l'intérieur de la CSA d'une durée d'environ quinze minutes chacune. La connexion entre la CSA et le réacteur est ouverte à la fin du premier de ces spectres en même temps que la lampe est allumée.

Les conditions dans lesquelles sont réalisés les spectres sont reportées dans le tableau suivant :

Résolution :	0.5 cm^{-1}
Apodisation :	Hamming
Parcours optique :	98 ou 288
Nombre de scans :	Référence : 700 Acquisitions : 300
Température du polymère	15°C^2

Comme précédemment, du fait de son flux plus important, je développerai principalement les résultats obtenus avec la lampe à Xénon à 147 nm.

² Les deux premières irradiations à 147 nm ont été réalisées à température ambiante dans le premier réacteur non thermostaté. La climatisation de la pièce contenant la CSA maintenait cependant une température voisine de 15°C .

4.3.2- La photodégradation du POM à 147 nm

4.3.2.1- Produits de photodégradation

Le spectre infrarouge obtenu après quatre heures d'irradiation du POM à 147 nm est présenté sur les Figure 4-7 et Figure 4-8. Les produits suivants sont identifiés sans ambiguïté :

- H_2CO : bandes autour de 2800 et 1745 cm^{-1}
- CO : bandes entre 2200 et 2000 cm^{-1}
- CO_2 : bandes entre 2400 et 2200 cm^{-1}
- HCOOH : bandes avec branches PQR autour de 1105 cm^{-1}
- CH_3OH : bandes avec branches PQR autour de 1033 cm^{-1}

La formation de dioxyde de carbone et d'acide formique peut dans un premier temps nous faire suspecter des fuites dans notre montage puisqu'ils sont annoncés comme étant des produits de la photodégradation oxydante du POM (donc en présence d' O_2). Nous sommes cependant assez confiants quant à l'étanchéité de notre système et ces résultats sont compatibles avec ceux de spectroscopie de masse dont le montage a été contrôlé avec de l'hélium³. Je présenterai à la fin de ce chapitre un mécanisme réactionnel rendant compte de leur formation en l'absence d'oxygène.

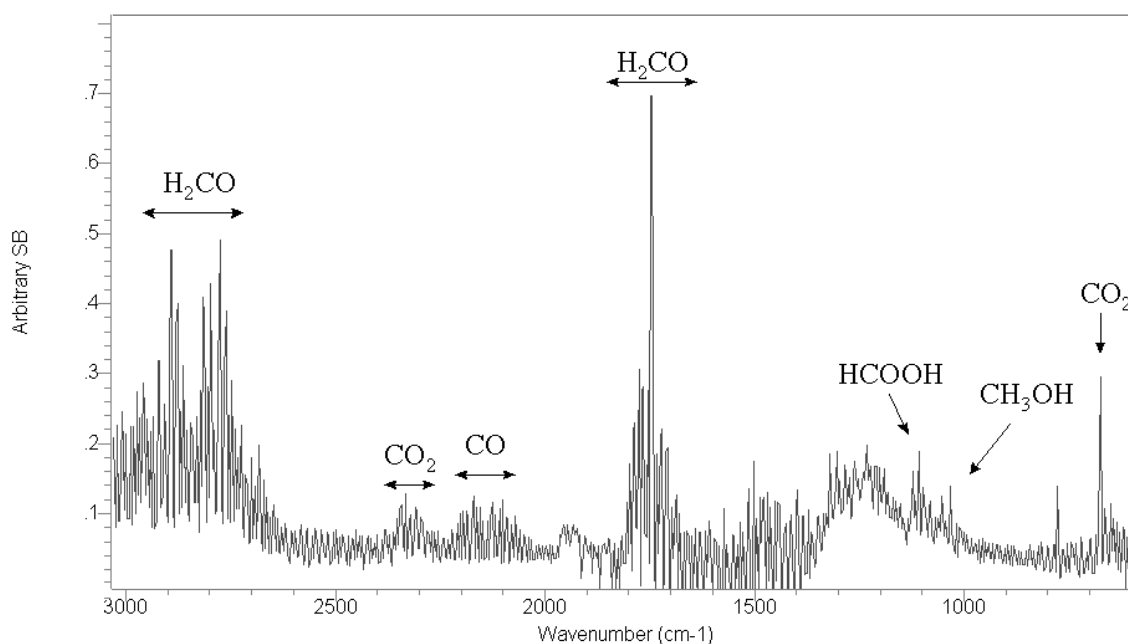


Figure 4-7 : Spectre infrarouge obtenu après 4 heures d'irradiation du polyoxyméthylène à 147 nm (Parcours optique : 288 m, Résolution : 0.5 cm^{-1} , Température du polymère : 15°C). L'eau apparaît en négatif autour de 1600 cm^{-1} du fait de l'amélioration de la purge dans le compartiment reliant le spectromètre infrarouge à la CSA entre le moment du spectre de référence et la prise de ce spectre.

³ Les raccords sont balayés par un flux d'hélium tandis que le SM est réglé sur la masse 4. Toute augmentation du signal indique une fuite dans la zone contrôlée.

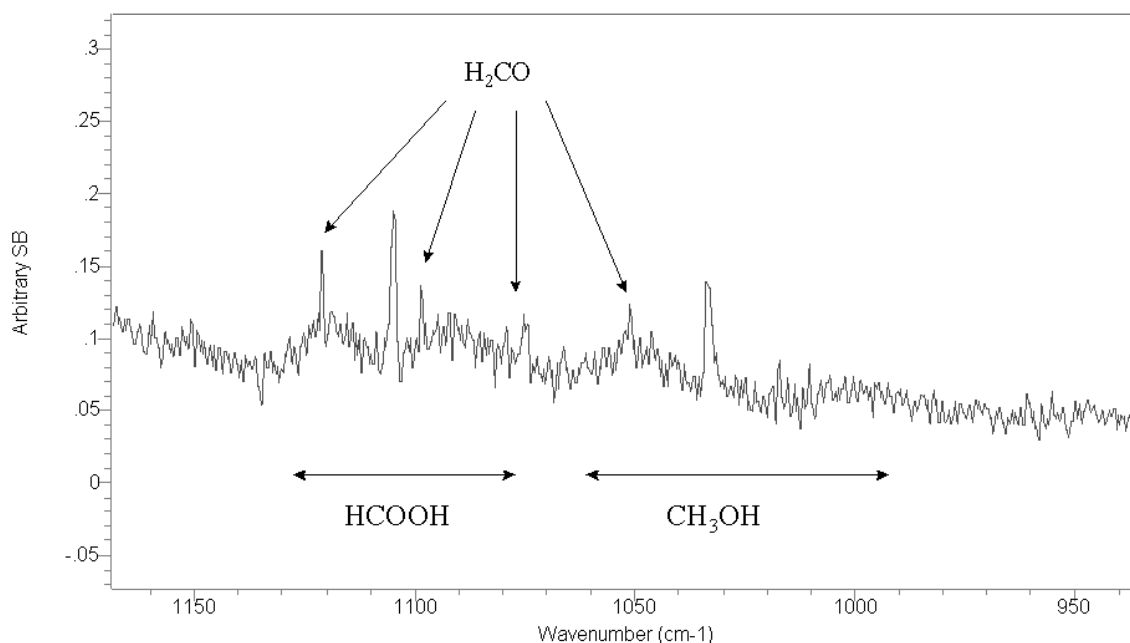


Figure 4-8 : Même spectre agrandi entre 1150 et 950 cm^{-1} . Signatures de l'acide formique et du méthanol.

La soustraction du spectre de H_2CO au spectre présenté sur la Figure 4-7 permet de mettre en évidence une nouvelle molécule masquée par le formaldéhyde : le méthyl formate dont nous détectons alors les bandes à 1755 et 1209 cm^{-1} . Sa détection par spectrométrie de masse reportée dans la section précédente est donc bien confirmée par infrarouge (Figure 4-9).

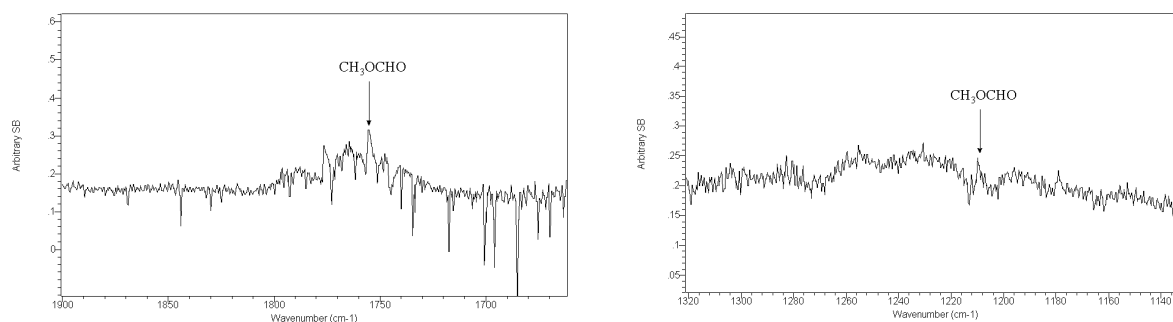


Figure 4-9 : Spectres obtenus après soustraction du spectre de H_2CO . Le méthyl formate est alors identifié à partir de ses bandes à 1755 et 1209 cm^{-1} .

Nous ne sommes toujours pas parvenus à identifier certains motifs, comme les bandes placées entre 2000 et 1800 cm^{-1} , le pic à 774 cm^{-1} , et la déviation de la ligne de base vers 1400 cm^{-1} qui laisse supposer la présence de composés plus lourds. Ces signatures ne correspondent toutefois pas aux spectres de référence de produits auxquels nous pouvons nous attendre d'après la littérature et les résultats de spectrométrie de masse, c'est à dire : CH_3OCHO , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$, CH_3OCH_3 .

Les courbes d'étalonnage que nous avons présentées au Chapitre 3 nous permettent de quantifier les produits formés afin d'évaluer leurs vitesses de production à partir du polymère. Nous allons maintenant présenter les résultats pour les produits analysés de façon quantitative : H_2CO , HCOOH et CO .

4.3.2.2- Vitesse de production

a) H_2CO

a-1) Interprétation des données

Les spectres réalisés tout au long de l'irradiation permettent de suivre l'apparition du formaldéhyde dans la chambre de simulation (Figure 4-10). A partir de ces résultats nous pouvons directement calculer le nombre total de molécules présentes dans l'enceinte de cette dernière (Figure 4-11).

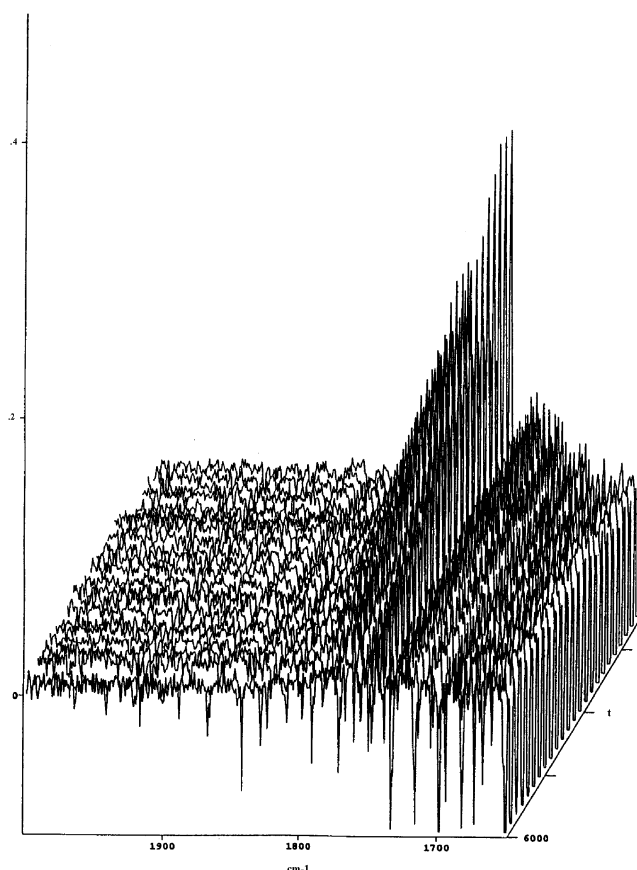


Figure 4-10 : Apparition du formaldéhyde dans la chambre de simulation atmosphérique au cours de l'irradiation du POM à 147 nm. Le graphe représente l'évolution de l'intensité (axe y) de la bande à 1745 cm^{-1} (axe x) en fonction du temps (axe z en profondeur).

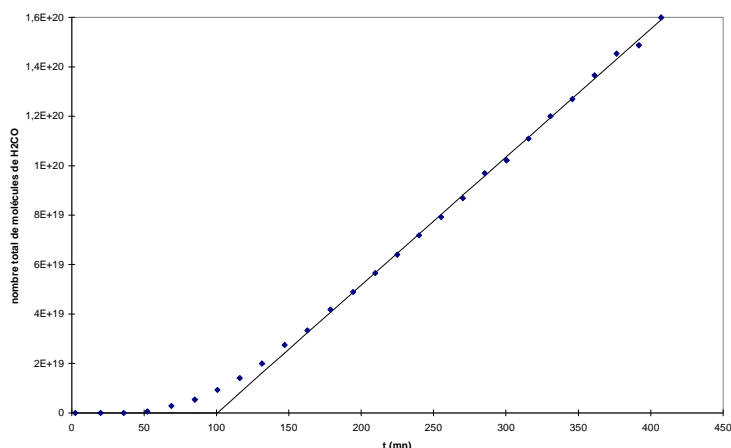


Figure 4-11 : Nombre de molécules de H₂CO détectées dans la chambre de simulation atmosphérique en fonction du temps d'irradiation.

Les premières traces de formaldéhyde sont détectées au bout de 50 minutes d'irradiation environ. Avant que l'apparition des molécules n'atteigne une vitesse constante, elle est tout d'abord limitée par la diffusion, et aussi certainement par l'adsorption du produit sur les parois du raccord. La linéarité des résultats à partir de 150 minutes environ témoigne du fait que nous avons atteint un régime de diffusion stationnaire entre le réacteur et la chambre de simulation. Nous avons montré dans l'annexe IV que le flux d'entrée de molécules dans la CSA est égal au flux qui est produit par le polymère (nous négligeons pour l'instant la photochimie des molécules dans le réacteur). Nous mesurons donc directement le nombre de molécules produites par le polymère.

a-2) Contribution thermique

La vitesse de dégradation thermique du POM est très difficile à étudier quantitativement. En effet, il s'agit de la cinétique mise en jeu pour atteindre l'équilibre $\text{POM} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}$, et nous avons pu constater qu'elle dépend bien sûr de l'avancement de la réaction, mais aussi de l'atmosphère dans laquelle est effectué son suivi (sous vide ou dans une atmosphère d'Hélium). S'ajoutent aussi à la dégradation thermique des phénomènes de désorption de molécules adsorbées sur le polymère qui rendent nos résultats irreproductibles. Etant limités dans notre gamme de mesure précise de la pression, nous n'avons pas pu faire l'étude dans les mêmes conditions que pendant les irradiations, c'est à dire dans 2 mb d'hélium.

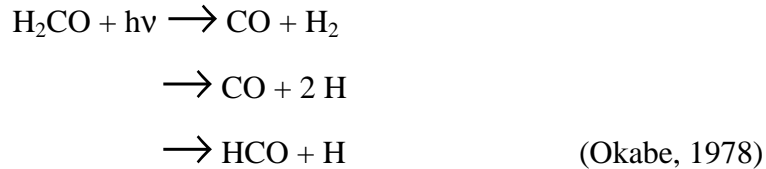
Il est toutefois absolument nécessaire de tenir compte de cet aspect de la question. Nous avons donc considéré pour chacune de nos expériences une valeur limite supérieure de dégradation thermique qui correspond à la plus faible vitesse de production de formaldéhyde que nous avons mesurée à 193 nm. Cette dernière représente 2 % de celle mesurée à 147 nm. Nous avons donc pu négliger cette contribution pour la suite de nos calculs concernant la lampe à Xénon.

Nous avons pu vérifier par infrarouge et par CPG-SM que le formaldéhyde est le seul produit de dégradation thermique du POM (Annexe V). Ce problème ne se pose donc pas pour les autres produits que nous avons analysés.

Chapitre 4

a-3) Contribution de la photochimie

Entre le moment où une molécule de formaldéhyde est émise par le polymère, et celui où elle entre dans le raccord, cette dernière est elle aussi soumise au flux UV de la lampe. A 147 nm, elle peut alors être photolysée suivant les réactions :



La vitesse de la photolyse s'écrit alors :

$$\frac{d|\text{H}_2\text{CO}|}{dt} = -J|\text{H}_2\text{CO}|$$

avec

$$J = \int_{\lambda} \sigma \cdot I \cdot \Phi \cdot d\lambda$$

J : constante de photolyse en s^{-1}

σ : section efficace de la molécule en cm^2

I : intensité du rayonnement en $\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$

Φ : rendement quantique de dissociation de la molécule

Ces trois derniers paramètres dépendent de λ . Nous considérons ici un rayonnement monochromatique à 147 nm.

$$\sigma = 6.74 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \quad (\text{Okabe, 1978})$$

$$I = 3.16 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \quad \text{Flux de la lampe divisé par la surface de la fenêtre}^4$$

$$\Phi = 1 \quad \text{Nous faisons l'hypothèse qu'à cette longueur d'onde, tout photon absorbé conduit à une dissociation.}$$

d'où

$$J = 0.021 \text{ s}^{-1}$$

Pour calculer la quantité de H_2CO détruit il faut connaître son temps de résidence (τ) dans le réacteur sous le flux de photons.

$$\tau = l/v$$

l : longueur du réacteur

v : vitesse moyenne du composé

⁴ Le diamètre réel de la fenêtre est de 25 mm. Mais nous ne devons tenir compte que de la surface qui n'est pas recouverte par la bague qui maintient la fenêtre sur la lampe, soit un diamètre de 21 mm.

La photodégradation du Polyoxyméthylène

Par diffusion moléculaire :

$$v = F/C \quad \begin{array}{l} F : \text{flux du composé} \\ C : \text{concentration} \end{array}$$

Le flux est mesuré à l'entrée de la CSA, il est constant sur le parcours de la molécule aux variations de section près. D'autre part, nous connaissons la concentration dans la CSA. Pour calculer la vitesse, nous devons donc remonter à la concentration moyenne dans le réacteur grâce à la première loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{F}{D}$$

D est le coefficient de diffusion du formaldéhyde dans l'hélium. Il peut être calculé d'après la relation suivante :

$$D_{A/B} = \frac{5.457 \cdot 10^{17}}{n(s_A + s_B)^2} \times \sqrt{\frac{T \cdot (M_A + M_B)}{M_A \cdot M_B}}$$

(Dobrijevic, 1996)

A et B sont les deux molécules considérées

n : densité totale en cm^{-3}

M : masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

s : section efficace de collision (nm)

$s_{\text{He}} = 0.255 \text{ nm}$

(Reid et al., 1987)

$s_{\text{H}_2\text{CO}} = 0.37 \text{ nm}$

estimé d'après Reid et al. (1987)

Nous obtenons alors :

$$D = 348.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Connaissant la géométrie de notre montage, il est alors facile de calculer le temps moyen de résidence des molécules de H_2CO dans le réacteur :

$$\tau \sim 10 \text{ s}$$

Le pourcentage de molécules détruites est alors égal à $J \times \tau$.

Soit dans notre cas à $\sim 20 \%$.

Notre production doit donc être réévaluée de cette quantité (facteur multiplicatif 1.25).

En considérant maintenant les points de la partie linéaire de la courbe d'apparition du formaldéhyde, nous pouvons en déduire la vitesse de production de ce produit à partir du POM. Nous obtenons alors la courbe présentée sur la Figure 4-12.

Pour une même expérience, cette vitesse est constante, et de l'ordre de 10^{16} molécules produites par seconde.

Nous pouvons maintenant estimer le rendement quantique de production du formaldéhyde à partir du POM.

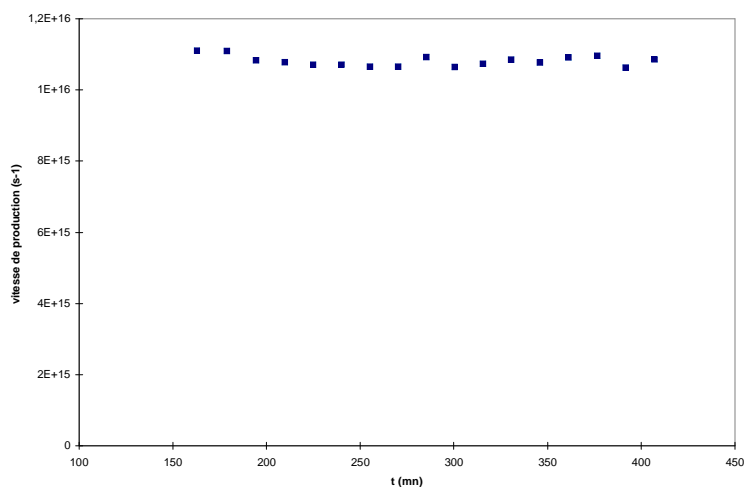


Figure 4-12 : Vitesse de production du formaldéhyde à partir du polyoxyméthylène.

a-4) Estimation du rendement quantique

Nous avons réalisé trois expériences indépendantes d'irradiation du POM à 147 nm. Elles ont été effectuées à plusieurs mois d'intervalle, et le polymère dans le réacteur a été renouvelé entre chacune d'entre elles. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-13.

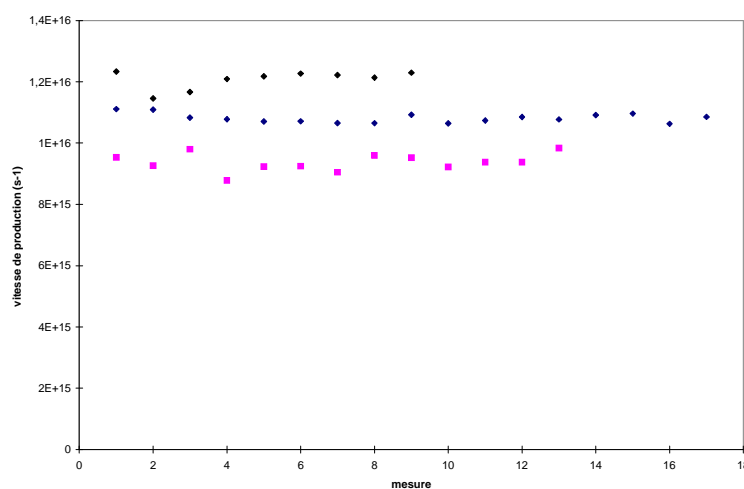


Figure 4-13 : Vitesse de production pour trois expériences indépendantes.

Les résultats sont assez reproductibles et conduisent à une vitesse de formation moyenne : $V_{\text{H}_2\text{CO} / 147} = 1.06 \cdot 10^{16} \pm 2.08 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$, soit une incertitude relative de 20 %.

On peut penser que les différences entre les expériences indépendantes sont dues à des fluctuations du flux de la lampe estimée lors du chapitre 3 à +/- 16 % autour d'une valeur nominale de $1.09 \cdot 10^{16} \text{ photon} \cdot \text{s}^{-1}$. L'incertitude calculée sur la vitesse de production comprend donc l'erreur rattachée au flux de la lampe en plus de l'erreur associée à l'utilisation de la droite d'étalonnage qui est elle aussi de 20 %.

Le rendement quantique de production du formaldéhyde à partir du POM à 147 nm est égal au rapport entre la vitesse de production et le flux de la lampe :

$$Q_{H_2CO/147} = \frac{v_{H_2CO/147}}{f_{Xe}}$$

Comme nous avons fait l'hypothèse que l'incertitude sur f_{Xe} est comprise dans le calcul de la vitesse de production nous pouvons estimer que l'erreur relative sur Q_{H_2CO} est égale à celle sur la vitesse de production.

d'où :

$$Q_{H_2CO/147} = 0.96 \pm 0.19$$

La production de formaldéhyde à partir du polyoxyméthylène à 147 nm est donc un processus relativement efficace. Comme nous nous y attendions, ce rendement est inférieur à celui de la radiolyse avec des électrons de 1 MeV pour laquelle Fischer and Langbein (1967) avaient trouvé :

$$G_{H_2CO} = 4 \pm 1.$$

b) HCOOH

Les résultats obtenus pour une expérience sont présentés sur la Figure 4-14

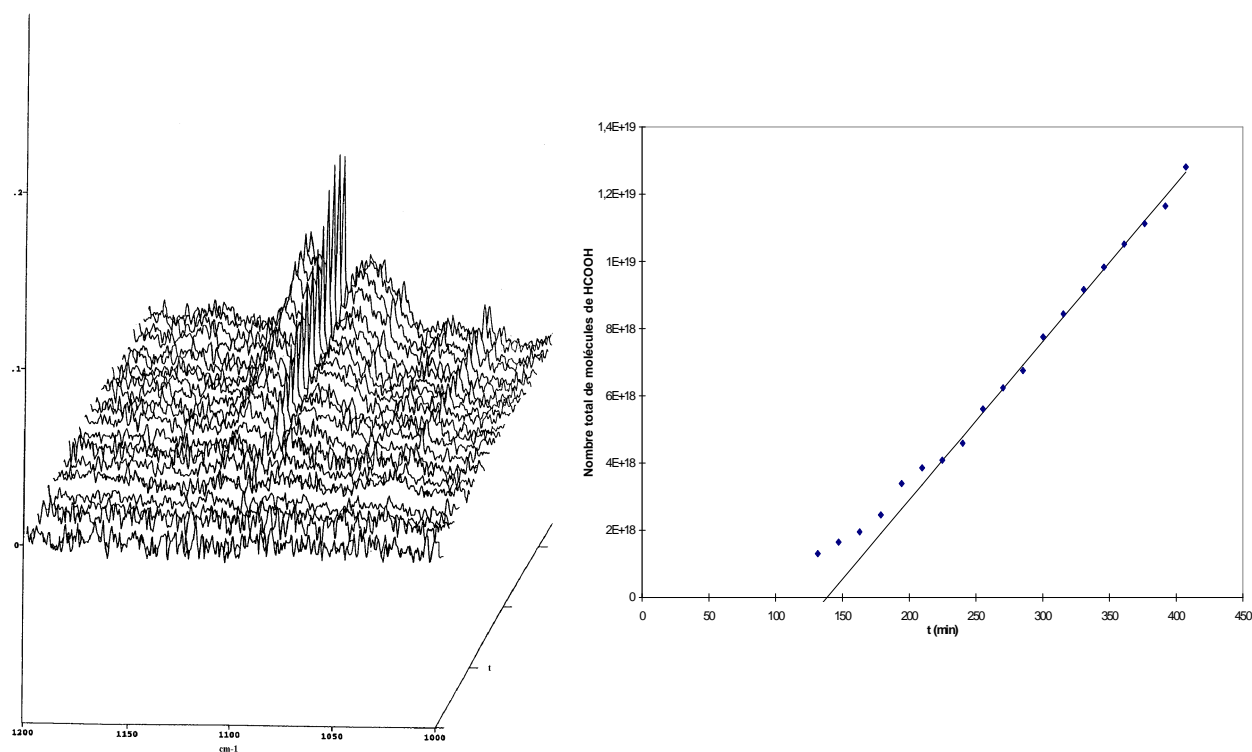
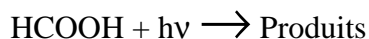


Figure 4-14 : Apparition de l'acide formique dans la chambre de simulation : évolution des bandes PQR autour de 1105 cm⁻¹ et nombre de molécules dans la CSA en fonction du temps.

Chapitre 4

Nous devons à nouveau tenir compte de la photochimie de la molécule pendant son séjour dans le réacteur :



Produits : H_2 , CO et CO_2 (Okabe, 1978)

avec :

$$\sigma = 2.1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$$

(Suto et al., 1988)

$$I = 3.16 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Flux de la lampe divisé par la surface de la fenêtre

$$\Phi = 1$$

et

$$s_{\text{HCOOH}} = 0.4 \text{ nm}$$

estimé d'après Reid et al. (1987)

d'où

$$J = 0.066 \text{ s}^{-1} \text{ et } D = 313.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

On peut en déduire que le temps de résidence dans le réacteur est là encore de l'ordre de 10 s. La vitesse de photolyse est ici plus importante que pour le formaldéhyde, et nous pouvons estimer qu'environ 66% de l'acide formique est détruit dans le réacteur. Nos mesures dans la CSA doivent donc être réévaluées d'un facteur trois.

Les résultats sont présentés sur la Figure 4-15.

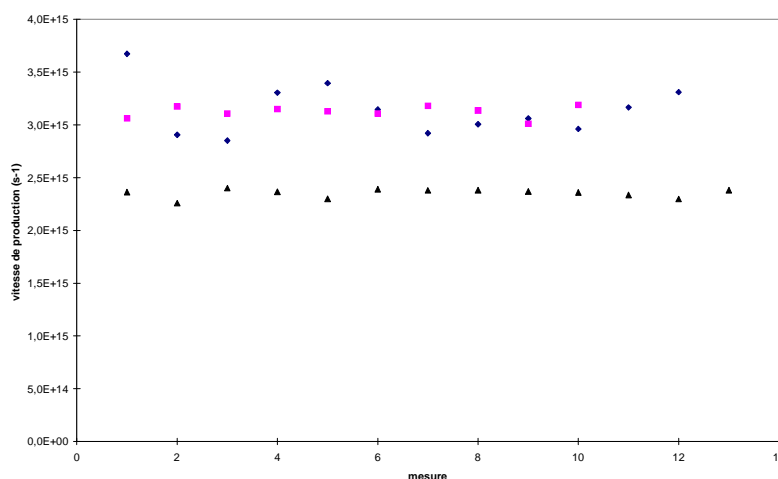


Figure 4-15 : Vitesse de production de l'acide formique à partir du polyoxyméthylène pour trois expériences indépendantes à 147 nm.

Ces résultats conduisent à une vitesse de production moyenne :

$$V_{\text{HCOOH}/147} = 2.84 \cdot 10^{15} \pm 8.35 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Soit une incertitude relative de 30 %.

La dispersion des résultats est plus importante que pour le formaldéhyde. Ceci est certainement dû à notre modélisation du transport couplé à la photochimie dans le réacteur qui

reste assez simple. L'importance de la photochimie dans ce cas particulier de l'acide formique à 147 nm se répercute alors dans la précision de notre estimation de la vitesse de production. Notre objectif principal étant d'estimer le rendement quantique de production pour H_2CO , pour lequel l'importance de ce facteur est moindre, nous n'avons pas encore cherché à développer cet aspect de la question. Ceci pourra néanmoins faire l'objet d'un développement ultérieur du projet.

Nous obtenons alors :

$$Q_{HCOOH/147} = 0.26 \pm 0.10$$

Pour l'acide formique, nous avons majoré l'incertitude à celle estimée pour la droite d'étalonnage : 40 %.

c) CO

Les résultats obtenus pour CO sont extrêmement dispersés du fait de la grande sensibilité de la quantification au positionnement de la ligne de base dans le bruit de fond lors de l'intégration des bandes. Nous avons déjà évoqué cette difficulté au cours du chapitre 3 (sections 3.4.3.2 et 3.6.3.3). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4-16.

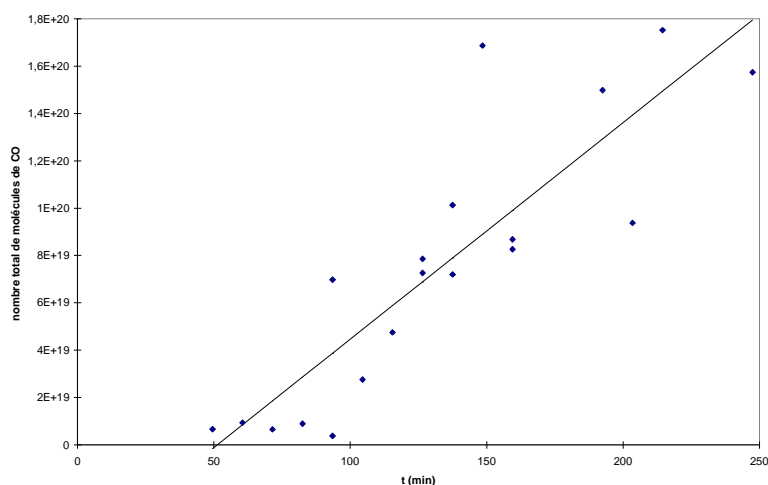
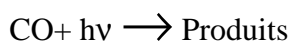


Figure 4-16 : Apparition du CO dans la chambre de simulation au cours de l'irradiation du POM à 147 nm.

Malgré la dispersion importante des points, nous avons appliqué le même raisonnement que précédemment pour traiter ces données. Il est en effet intéressant de connaître un ordre de grandeur du rendement quantique de production du CO à partir du POM du fait de l'existence d'une source étendue de ce composé dans les comètes.



Produits : CO_2 , C_3O_2 (Okabe, 1978)

Chapitre 4

avec :

$$\sigma = 2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$$

(Okabe, 1978)

$$I = 3.16 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Flux de la lampe divisé par la surface de la fenêtre

$$\Phi = 1$$

et

$$s_{\text{CO}} = 0.37 \text{ nm}$$

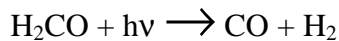
(Reid et al., 1987)

d'où

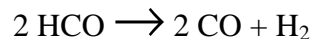
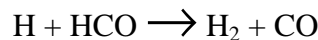
$$J = 0.006 \text{ s}^{-1} \text{ et } D = 350.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Le temps de résidence des molécules est toujours de l'ordre de dix secondes, soit une disparition photochimique dans le réacteur d'environ 6 %. Compte tenu de l'incertitude existant déjà sur nos résultats, ce paramètre est négligé.

Par contre, il nous faut tenir compte de la photochimie du formaldéhyde qui conduit à la formation de CO :



photolyse suivie de :



(Okabe, 1978)

En considérant ce système, on peut faire l'hypothèse que le rendement quantique de production de CO par photolyse de H₂CO est de 1.

Pour obtenir la production à partir du POM, il faut donc retrancher à la vitesse d'apparition de CO mesurée 20 % de la vitesse de H₂CO.

Les résultats obtenus alors sont présentés Figure 4-17.

Ces résultats conduisent à une vitesse de production moyenne :

$$V_{\text{CO}/147} = 1.42 \cdot 10^{16} \pm 1.05 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$$

Soit une incertitude relative de 74 %

et finalement :

$$Q_{\text{CO}/147} = 1.3 \pm 0.9$$

Le rendement quantique de production du CO semble donc être du même ordre de grandeur que celui du formaldéhyde. Malgré l'importante marge d'erreur ce résultat est important car si le POM est présent sur les comètes, il pourrait donc contribuer de deux façons à la source étendue de CO :

- par photochimie du formaldéhyde produit à partir du POM de façon étendue
- par production directe à partir du polymère.

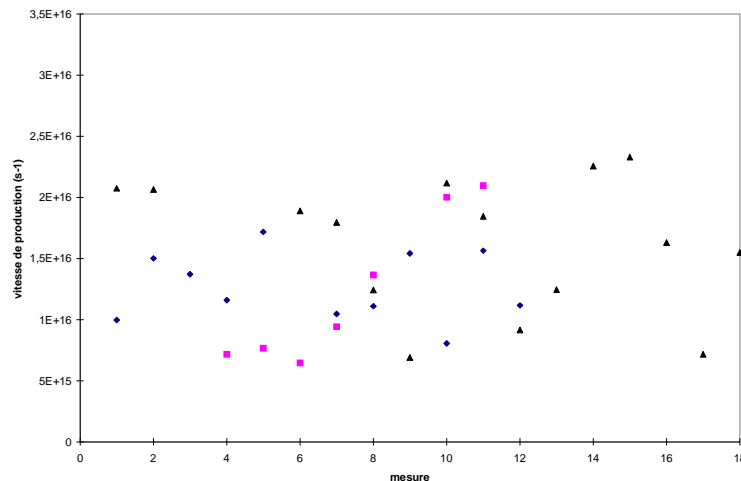


Figure 4-17 : Vitesse de production du monoxyde de carbone à partir du POM pour trois expériences indépendantes à 147 nm.

d) Autres produits : CO₂, CH₃OH, CH₃OCHO

Nous n'avons pas cherché à quantifier rigoureusement les produits suivants qui ont pourtant été détectés :

- CO₂ : C'est un composé qu'il nous est très difficile de quantifier. En effet, il est présent dans l'air de la pièce. Sa contribution « atmosphérique » est normalement soustraite lors de la réalisation de la référence, mais pour pouvoir la négliger il faudrait que sa concentration soit constante dans le compartiment reliant le spectromètre à la CSA sous purge d'azote pendant toute l'expérience. Ceci est très difficile à réaliser pour des durées de plusieurs heures comme les nôtres. Nous avons donc été perturbés par ce phénomène. Une amélioration importante des capacités de la CSA pour l'analyse du CO₂ et de H₂O (qui possède aussi une signature importante dans l'infrarouge) consisterait à réaliser une connexion sous vide entre le spectromètre et la chambre de simulation.

Nous avons quand même pu effectuer une estimation grossière de la vitesse de production du CO₂ pour une seule expérience au cours de laquelle nous avons suivi l'évolution de la purge avant le début l'irradiation. Nous avons alors pu tenir compte de la vitesse de disparition du CO₂ dans le compartiment pour corriger la vitesse de production à partir du POM. La quantité de CO₂ a été mesurée grâce à la surface de sa bande à 667 cm⁻¹ à partir d'un spectre de référence à pression atmosphérique. Nous avons pu mesurer qu'il existe un facteur 7 entre la surface de cette bande à 2 mb et celle à pression atmosphérique, pour des quantité de CO₂ de l'ordre de celle présente dans la CSA en fin d'irradiation.

Cette méthode nous permet d'estimer :

$$Q_{CO_2/147} \approx 0.3$$

- CH₃OH : L'abondance du méthanol est en général trop faible pour espérer la mesurer précisément. Toutefois, ayant vérifié que sa bande à 1033 cm⁻¹ ne présente pas de phénomène de saturation, nous avons pu quantifier ce produit à partir d'un spectre de référence pris à pression atmosphérique. La dispersion des résultats obtenus ne nous permet d'obtenir qu'un ordre de grandeur du rendement quantique de production :

$$Q_{CH_3OH/147} \approx 0.05$$

- CH_3OCHO : Le méthyl formate n'est détecté qu'à l'état de trace après avoir soustrait le spectre du formaldéhyde. Une quantification n'est pas possible dans ce cas.

Je proposerai à la fin de ce chapitre des mécanismes pour expliquer la formation de chacune de ces molécules.

4.3.3- Influence de la longueur d'onde

Après cette étude détaillée à 147 nm, il est intéressant d'étudier l'influence de la longueur d'onde sur la photodégradation du polyoxyméthylène. Nous avons donc réalisé des expériences suivant le même protocole expérimental, mais en changeant la lampe d'irradiation afin d'obtenir des rayonnements à 122 et 193 nm. A ce stade de notre étude, nous disposions du petit réacteur thermostaté. Comme il est plus court, et comme nous avons optimisé la géométrie de la connexion entre ce dernier et la CSA (raccord tombac plus large), nous avons pu réduire d'un facteur 3 le temps de séjour des molécules sous le flux de la lampe et diminuer ainsi la destruction photochimique des produits de photodégradation.

Le flux des deux nouvelles lampes étant inférieur à celui de la lampe à Xénon, nous avons toujours travaillé avec le grand parcours optique de 288 m dans la chambre de simulation afin d'améliorer les limites de détection.

Au cours de ces nouvelles expériences, nous avons cherché à mesurer la formation du formaldéhyde et celle de l'acide formique. Les bandes du CO sont trop faibles pour que nous puissions le quantifier.

4.3.3.1- Irradiation à 122 nm

Nous avons effectué deux expériences à 122 nm. Tous les composés détectés à 147 nm le sont à nouveau : H_2CO , CO, HCOOH, CO_2 , CH_3OH et CH_3OCHO . L'un des spectres obtenu est présenté Figure 4-18.

Nous pouvons remarquer que les bandes de l'acide formique sont plus intenses relativement à celles du formaldéhyde que sur le spectre présenté Figure 4-7. En effet, nous allons voir que la destruction photochimique de l'acide formique dans le réacteur est cette fois négligeable alors que ses mesures dans la CSA à 147 nm étaient sous estimées d'un facteur 3. Il en va aussi sans doute de même pour le méthyl formate qui est cette fois détecté directement sur le spectre sans avoir à soustraire le formaldéhyde.

Nous avons appliqué le même raisonnement que précédemment pour calculer le rendement quantique.

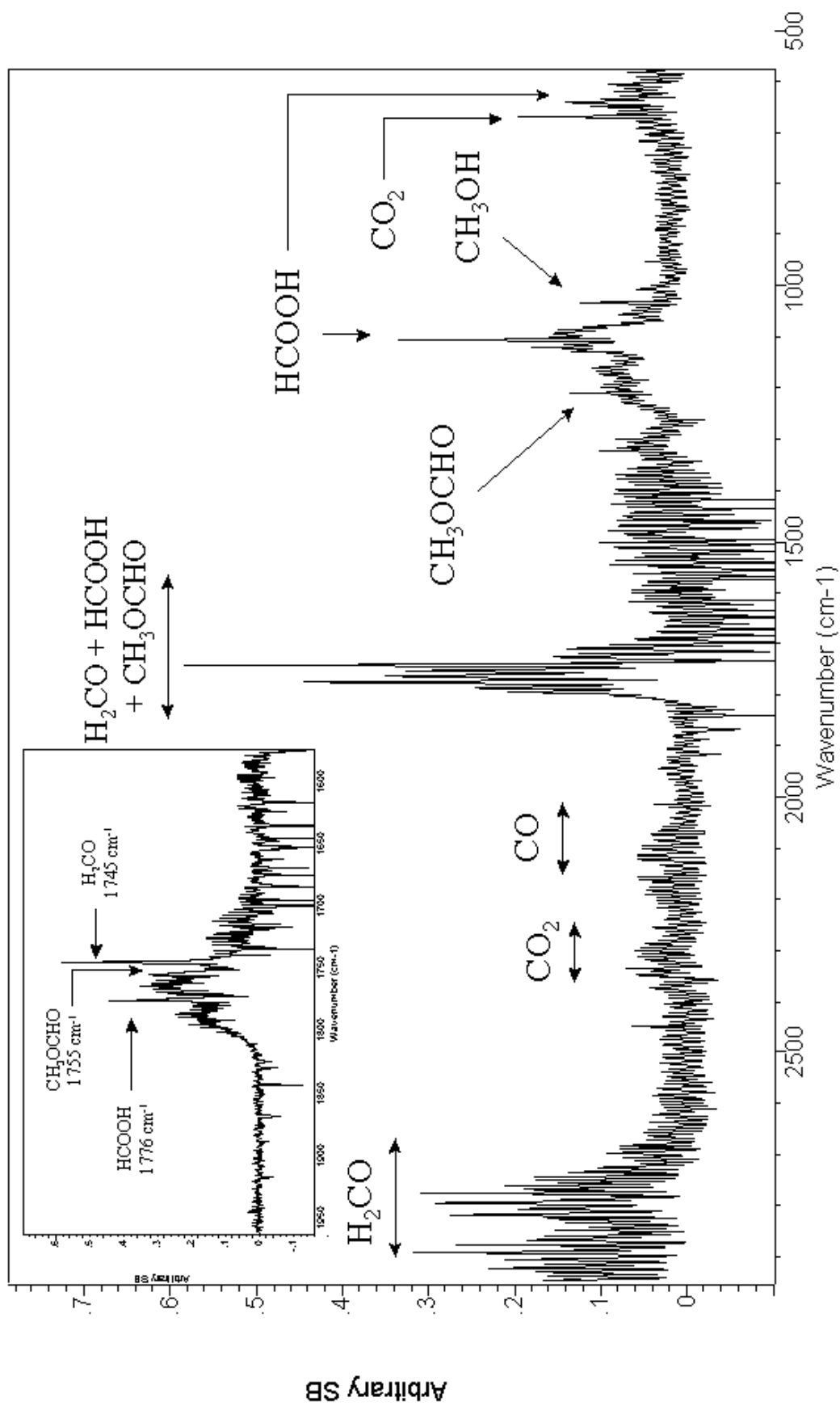


Figure 4-18 : Spectre infrarouge obtenu après 7 heures d'irradiation du polyoxyméthylène à 122 nm (Parcours optique : 288 m, Résolution : 0.5 cm⁻¹, Température du polymère : 15°C).

a) H₂CO

Nous avons :

$$\sigma = 1.42 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \quad (\text{Okabe, 1978})$$

$$I = 6.64 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \quad \text{Flux de la lampe divisé par la surface de la fenêtre}$$

$$\Phi = 1$$

Nous obtenons :

$$J = 9.43 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Nous pouvons aussi calculer :

$$\tau \sim 4 \text{ s}$$

Le pourcentage de formaldéhyde détruit dans le réacteur est inférieur à 4 pourcents. Compte tenu de l'incertitude sur le flux de la lampe nous pouvons négliger ce facteur.

Par contre, la production thermique n'est cette fois pas négligeable et la limite supérieure de sa contribution est de 10%. En effet, le flux de la lampe à hydrogène étant plus faible que celui de la lampe à Xénon, la production photochimique est moins rapide et donc l'importance relative de la production thermique, qui est constante car le réacteur est thermostaté, est plus importante. Pour obtenir la contribution purement photochimique, nous devons donc retrancher 10 % aux vitesses d'apparition dans la CSA.

Les résultats obtenus alors sont présentés sur la Figure 4-19.

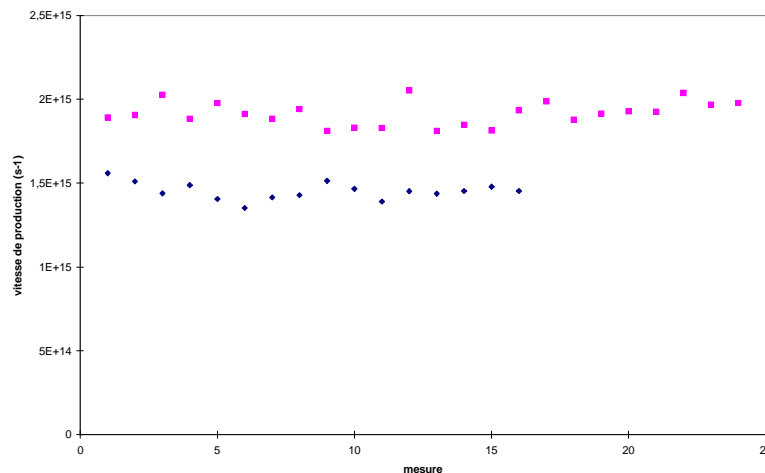


Figure 4-19 : Vitesse de production du formaldéhyde à partir du POM pour deux expériences indépendantes à 122 nm.

Nous obtenons donc une vitesse de production moyenne :

$$V_{\text{H}_2\text{CO}/122} = 1.73 \cdot 10^{15} \pm 4.82 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Soit une incertitude relative de 28 %.

L'écart entre les deux résultats est compatible avec l'incertitude sur le flux de la lampe qui est elle aussi de 28 %. Nous conserverons cette marge d'erreur pour estimer le rendement quantique :

$$Q_{\text{H}_2\text{CO}/122} = 0.75 \pm 0.21$$

Ce résultat est compatible dans les limites des barres d'erreur avec la valeur obtenue à 147 nm (0.96 ± 0.19).

b) HCOOH

Nous avons :

$$\sigma = 1.2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$$

(Suto et al., 1988)

$$I = 6.64 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Flux de la lampe divisé par la surface de la fenêtre

$$\Phi = 1$$

Nous obtenons :

$$J = 7.97 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Nous avons là encore :

$$\tau \sim 4 \text{ s}$$

Soit un pourcentage d'acide formique détruit de l'ordre de 3 %. Nous pouvons donc aussi négliger ce facteur pour ce composé.

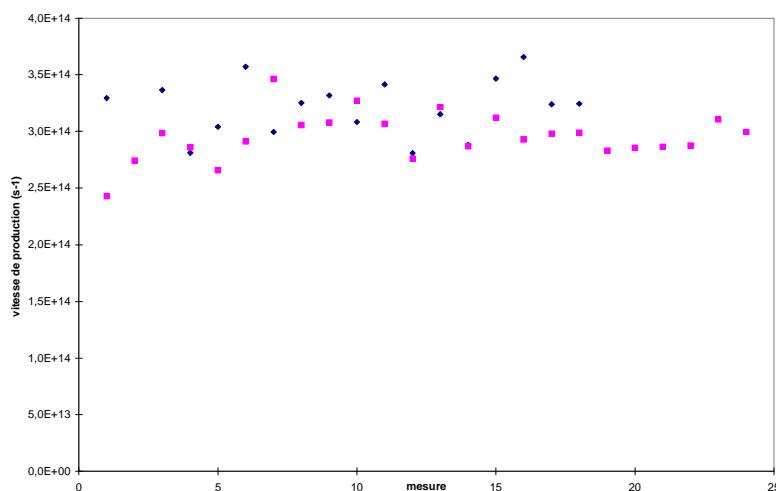


Figure 4-20 : Vitesse de production de l'acide formique à partir du POM pour deux expériences indépendantes à 122 nm.

Nous obtenons donc une vitesse de production moyenne :

$$V_{\text{HCOOH}/122} = 3.06 \cdot 10^{14} \pm 5.23 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Soit une incertitude relative de 17 %.

Comme à 147 nm, nous avons estimé le rendement quantique avec la marge d'erreur existant sur l'étalonnage (40 %) :

$$Q_{\text{HCOOH}/122} = 0.13 \pm 0.05$$

A nouveau, ce résultat est compatible avec la valeur obtenue à 147 nm dans la limite des barres d'erreur (0.26 ± 0.10). La destruction photochimique étant négligeable dans ce cas, et considérable à 147 nm, nous accordons plus de confiance à notre mesure à 122 nm.

c) CH_3OH

En employant la même méthode que celle utilisée pour ce composé à 147 nm, nous obtenons à nouveau :

$$Q_{\text{CH}_3\text{OH}/122} \approx 0.05$$

4.3.3.2- Irradiation à 193 nm

Nous avons effectué une expérience d'irradiation du polyoxyméthylène à 193 nm. Cette fois-ci, seul le formaldéhyde a été détecté, avec quelques traces d'acide formique et de monoxyde de carbone non quantifiables.

La section efficace de H_2CO est négligeable à cette longueur d'onde (Okabe, 1978), nous n'avons donc pas à considérer la photochimie de la molécule dans le réacteur.

D'après Rabek (1995), compte tenu des énergies de dissociation des liaisons C-O dans le POM (de l'ordre de $500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), on ne doit pas s'attendre à ce que ce dernier se dissocie au delà de 190-220 nm sans impliquer des impuretés ou des mécanismes de photodégradation oxydante.

Au vu de la très faible quantité de formaldéhyde formée au cours de cette expérience et de l'absence d'autres produits en quantité mesurable, nous avons émis l'hypothèse que la contribution thermique de la dégradation du POM était très largement majoritaire à 193 nm. C'est d'ailleurs la vitesse de production au cours de cette dernière expérience qui nous a servi de référence pour estimer la part relative de la production thermique de H_2CO aux autres longueurs d'onde⁵.

Comme le formaldéhyde est le seul produit de dégradation thermique du POM, les traces de CO et HCOOH détectées indiquent qu'il se produit encore toutefois un peu de photodégradation. La vitesse mesurée constitue donc une limite supérieure pour la vitesse de dégradation thermique du POM à 15°C.

Nous obtenons pour cette expérience une vitesse de production :

$$V_{\text{H}_2\text{CO}/193} = 2.08 \cdot 10^{14} \pm 1.84 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur nous permet simplement d'estimer une limite supérieure du rendement quantique de production du formaldéhyde à 193 nm (en faisant cette fois l'hypothèse que tout H_2CO est produit par photodégradation).

$$Q_{\text{H}_2\text{CO}/193} < 0.16$$

⁵ Cette hypothèse reste à vérifier dans l'avenir en réalisant des suivis de dégradation thermique du POM dans la chambre de simulation atmosphérique.

4.3.3.3- Rendement quantique de production de H₂CO et HCOOH en fonction de la longueur d'onde

Les résultats obtenus aux différentes longueurs d'onde sont regroupés dans le tableau suivant :

Molécule / λ (nm)	122	147	193
H ₂ CO	0.75 ± 0.21	0.96 ± 0.19	< 0.16
HCOOH	0.13 ± 0.05	0.26 ± 0.10	ϵ
CO		~ 1	ϵ
CO ₂		~ 0.3	
CH ₃ OH	~0.05	~0.05	

Nous avons déterminé jusqu'à présent trois types d'erreurs aléatoires sur nos résultats quantitatifs : sur les droites d'étalonnage, le flux des lampes et sur la vitesse de production. L'incertitude estimée à chaque fois sur les rendements quantiques mesure elle aussi une marge d'erreur aléatoire. Nous pourrions encore diminuer ces incertitudes en réalisant de nouvelles expériences à 147 nm avec un temps de séjour dans le réacteur plus faible (nous estimons pouvoir le réduire encore d'un facteur 3 en optimisant le raccord avec la CSA comme nous l'avons fait à 122 et 193 nm). A 122 nm une lampe à flux d'hydrogène nous permettrait un meilleur contrôle du nombre de photons émis.

Nous devons aussi garder à l'esprit que ces valeurs peuvent être sujettes à des biais systématiques provenant principalement :

- Des sections efficaces des molécules actinométriques et des rendement quantiques de leurs réactions. Ces paramètres contribuent à l'estimation du flux des lampes et donc aux rendements quantiques.
- Des sections efficaces de H₂CO, HCOOH et CO qui nous ont permis d'estimer la contribution de leur photochimie dans le réacteur avant qu'elles ne diffusent vers la chambre de simulation atmosphérique. Nous avons vu que ce paramètre est particulièrement critique à 147 nm pour l'acide formique.

Pour la suite de l'étude concernant le polyoxyméthylène, je propose d'adopter pour H₂CO et HCOOH les profils de rendement quantique de production présenté Figure 4-21.

Il serait très intéressant d'affiner ce profil avec un point aux environs de 170 nm. Ceci pourrait être possible grâce à une lampe N₂/He fonctionnant sur le même principe que celles que nous avons utilisées. En effet, l'azote émet à 174,3 et 174,5 nm (Okabe, 1978). Les raies émises vers 150 nm seraient filtrées par la fenêtre en quartz.

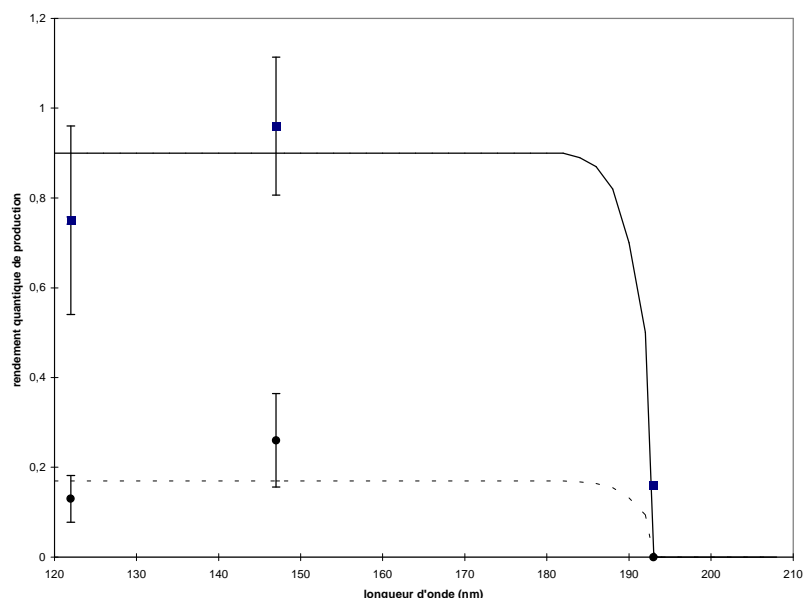


Figure 4-21 : Modélisation du rendement de production en fonction de la longueur d'onde à partir des résultats expérimentaux. ■/— : H₂CO, ●/--- : HCOOH.

4.4- Analyse des produits traces

4.4.1- Déroulement de l'expérience

Nous avons accumulé les produits de photodégradation du polyoxyméthylène dans un doigt de piégeage plongé dans de l'azote liquide pendant 2 heures d'irradiation à 147 nm. Le mélange obtenu est ensuite ramené à température ambiante puis injecté dans un chromatographe en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse.

La colonne sélectionnée pour effectuer la séparation est de type capillaire WCOT⁶ : MXT-1 (Restek/USA). Ses caractéristiques sont reportées sur la Table 4-2. Elle a été étudiée dans le cadre du programme de sélection des colonnes chromatographiques pour les missions Rosetta et Champollion (Demigne, 1999). Elle permet l'élution d'un grand nombre de composés et notamment les aldéhydes, les cétones et les esters. J'ai dû optimiser les conditions de température pour obtenir une meilleure séparation des produits (les études effectuées préalablement étant restreintes à cause des contraintes des missions spatiales).

Phase Stationnaire	100 % diméthyl polysiloxane apolaire
Diamètre interne (mm)	0.15
Longueur (m)	30
Épaisseur du film (µm)	0.6
Pression en tête de colonne	15 Psi
Programmation de température	0-5 min : 0°C 5-11 min : 0 → 60°C 11-20 min : 60°C

Table 4-2 : Caractéristiques de la colonne MXT-1 (Restek) et conditions d'analyse.

⁶ Wall Coated Open Tubular : paroi couverte directement par la phase stationnaire

4.4.2- Résultats

Un exemple de chromatogramme obtenu est présenté sur la Figure 4-22. Les produits désignés ont été identifiés de façon certaine d'une part à partir de leurs spectres de masse, et d'autre part grâce à leur temps de rétention déterminé après l'injection des composés purs.

Nous avons détecté H_2CO , CH_3OCHO , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ et le trioxane et ainsi confirmé la présence de tous les produits suspectés après l'analyse par SM directe. Le pic du trioxane est quasiment dans le bruit de fond du spectre total, mais sa détection est indiscutable lorsque l'on suit spécifiquement les masses 61 et 89 qui le caractérisent (cf. Figure 4-6 et Figure 4-23) et qui sortent au temps de rétention mesuré pour le trioxane (14.4 min).

Pour ce qui est des composés détectés en infrarouge et non détectés par GC-MS :

- CO n'a pas été piégé à la température de l'azote liquide
- CO_2 est confondu avec le pic correspondant à l'action d'une vanne à gaz permettant l'injection du mélange et qui est actionnée avec du CO_2 comprimé.
- HCOOH et CH_3OH ne sont pas élués sur cette colonne.

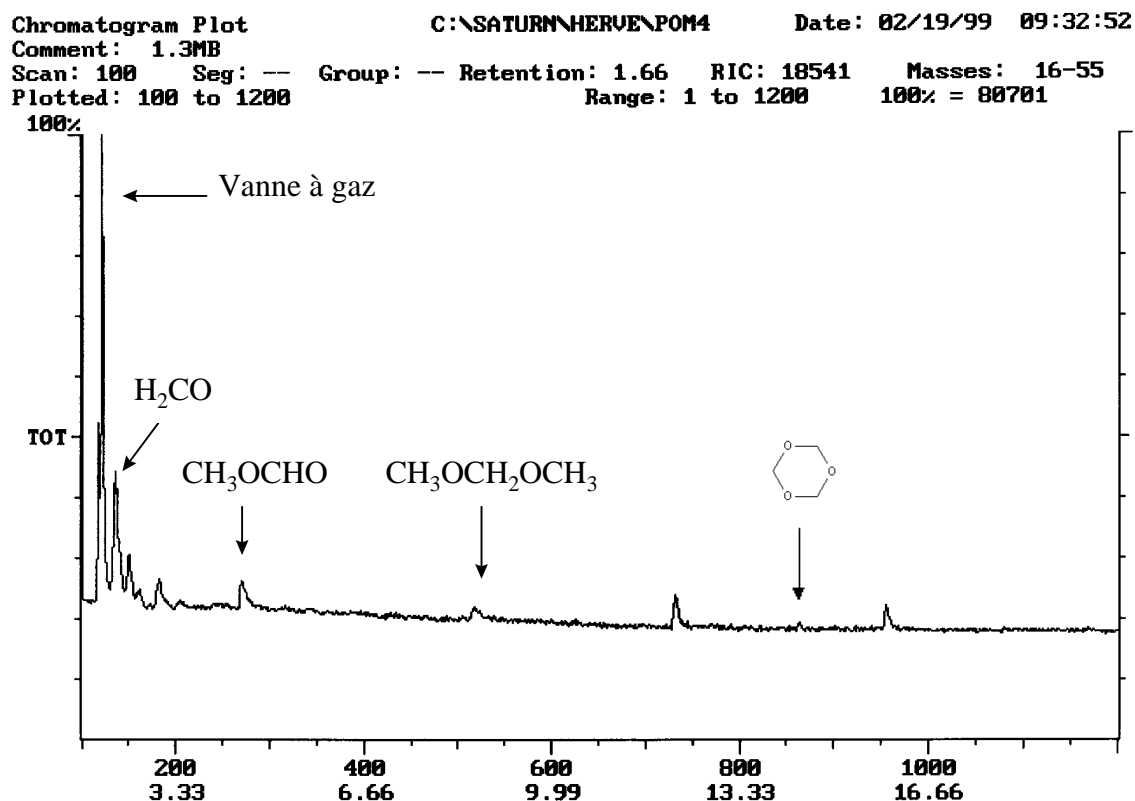


Figure 4-22 : Chromatogramme des produits de photodégradation du POM obtenu sur la colonne MXT 1 (Restek).

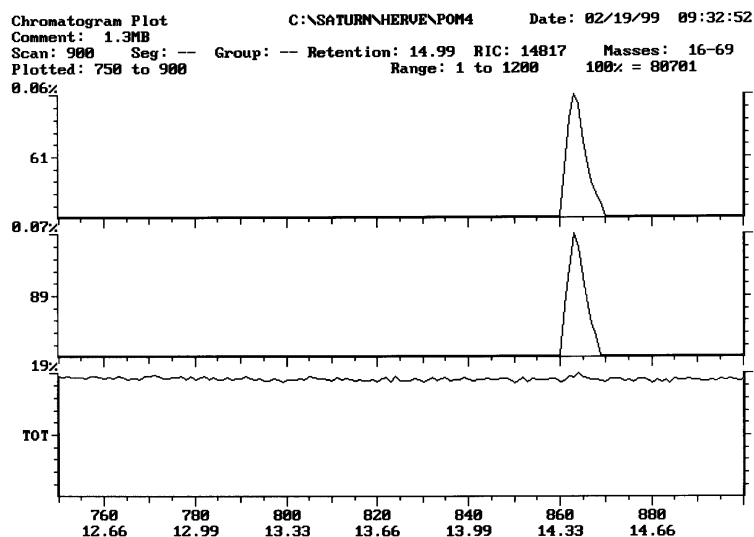


Figure 4-23 : Chromatogrammes spécifiques aux masses 61 et 89 ayant permis la détection du trioxane. Le troisième graphe représente le chromatogramme total.

Certains pics n'ont pas pu être identifiés car nous ne disposons pas au laboratoire, pour mesurer leur temps de rétention, des composés dont nous pouvons suspecter la présence : CH_3OCH_3 , CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CHO}$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}$. D'autre part, le spectromètre de masse du GC-MS fonctionnant avec une trappe ionique, les spectres obtenus peuvent être différents des standards disponibles, obtenus avec des spectromètres à secteur magnétique ou quadripolaires, car les fragments peuvent avoir le temps de se recombinaison dans la trappe avant leur détection. L'attribution des pics à partir de leur seul spectre de masse est donc risquée.

Nous avons pu noter que les spectres de masse associés à certains pics n'ayant pas encore été attribués contiennent la masse 69 qui pourrait correspondre au fragment CF_3 . Nous pensons en effet que la bague en téflon $(-\text{CF}_2-)_n$ pourrait elle aussi se dégrader sous l'action des UV et/ou des produits de photodégradation du POM. L'usinage d'une bague en inox pourrait donc constituer une évolution future de S.E.M.A.Ph.Or.E.

La formation d'un dépôt blanc sur la paroi du doigt de piégeage au cours de cette expérience témoigne du fait que le formaldéhyde repolymérise (Figure 4-24). Il est possible qu'une partie des produits de photodégradation du POM soient eux aussi intégrés à ce nouveau polymère. La structure de ce dernier serait donc sans doute plus proche que le poloxyméthylène pur du type de matériau susceptible d'être présent dans les comètes, ce dernier étant lui aussi formé à basse température et en présence d'autres produits que H_2CO .

Il serait donc intéressant de pouvoir récupérer ce polymère (white tholins) et d'effectuer la même étude que celle entreprise sur le POM.

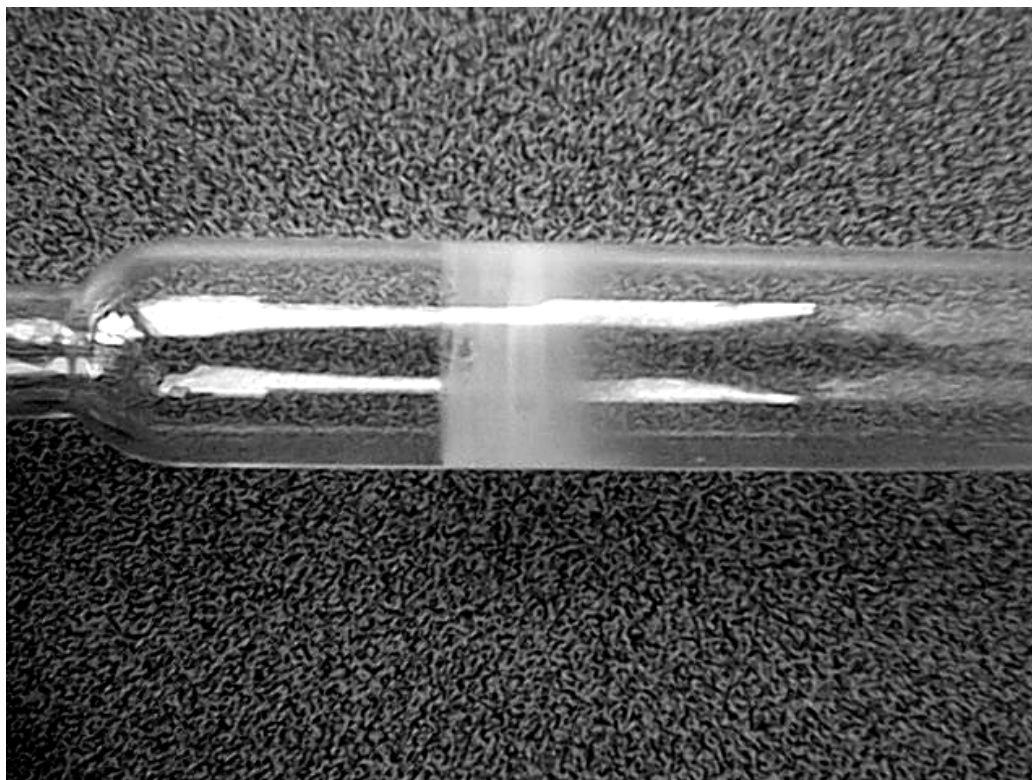


Figure 4-24 : Dépôt blanc sur la paroi du doigt de piégeage formé au cours de l'irradiation du polyoxyméthylène à 147 nm. Il est situé au niveau correspondant à l'endroit où le doigt plongeait dans l'azote liquide.

4.5- Mécanismes réactionnels

Contrairement à ce qui est annoncé dans Rabek (1995), le formaldéhyde n'est donc pas le seul produit de photodégradation du polyoxyméthylène. Nous proposons donc un mécanisme pour expliquer la formation de tous les composés que nous avons détectés jusqu'à présent.

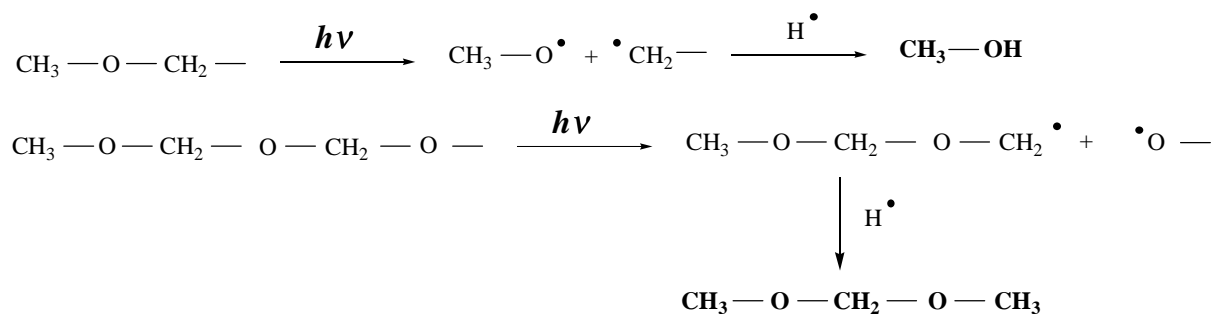
Les phases d'initiation, de terminaison et de copolymérisation, ainsi que les mécanismes de production de H_2CO sont proposés dans Rabek (1995) et Fischer and Langbein (1967).

Les productions de CO et CO_2 sont inspirées de Roessler et al. (1992). Nous avons cependant rectifié les mécanismes et le formalisme réactionnel afin qu'ils soient plus en accord avec les usages de la chimie des polymères (notamment, l'appellation Norrish II est abusivement employée dans l'article, puisqu'il s'agit d'un mécanisme non radicalaire intramoléculaire faisant intervenir un intermédiaire cyclique).

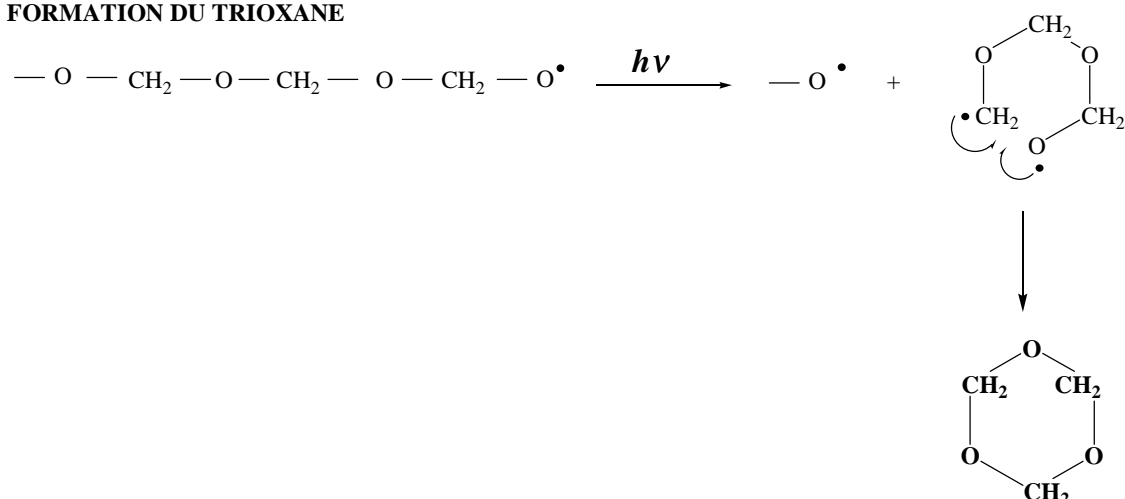
Pour les autres produits, nous proposons des mécanismes originaux inspirés de la chimie classique impliquée lors de la photodégradation des polymères et présentée dans Rabek (1995) et Rabek (1996).

La photodégradation du Polyoxyméthylène

DEGRADATION EN BOUT DE CHAÎNE



FORMATION DU TRIOXANE



Le rendement quantique de production des produits correspond donc à une compétition entre les différentes réactions d'initiation, de terminaison et de production, et non au rendement d'une seule réaction.

L'application de ce formalisme réactionnel peut avoir une valeur prédictive puisque c'est son application qui a permis d'identifier les bandes du méthanol en infrarouge.

En plus des composés déjà détectés, je propose un mécanisme conduisant à la formation d'acétaldéhyde. Cette molécule, produite lors des expériences de radiolyse de Fischer and Langbein (1967), ne peut se former que par l'intermédiaire d'un mécanisme de type Norrish II. L'intermédiaire par lequel le mécanisme est initié est une fraction de polymère comportant un enchaînement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ qui ne peut être formé que lors d'une réaction de terminaison. Nous ne devons donc pas nous attendre à une forte production d'acétaldéhyde. Sa détection serait toutefois une preuve de la validité de ces mécanismes.

La photodégradation du Polyoxyméthylène

Les mesures quantitatives que nous avons effectuées manquaient et permettent enfin d'entreprendre un travail de modélisation photochimique afin d'évaluer l'importance que l'on doit accorder à la photodégradation du POM et conclure quant à sa présence éventuelle. C'est cet aspect qui sera développé au cours du prochain chapitre.

Enfin, l'étude de polymères du type du POM que nous avons baptisé White Tholins, synthétisés dans des conditions plus proches de celles du milieu interstellaire (basse température, présence d'autres molécules que H_2CO), est une perspective intéressante pour la suite de ce travail.

CHAPITRE 5

Le polyoxyméthylène et la source étendue de H_2CO

Nous disposons donc maintenant des données quantitatives qui faisaient jusqu'à présent défaut pour modéliser la contribution d'une molécule comme le polyoxyméthylène à la phase gazeuse d'une comète par deux processus envisageables : la photodégradation et la thermodégradation (la décomposition thermique du produit sous vide est traitée dans l'annexe VI). L'objectif de ce chapitre est de chercher à estimer, à la lumière de ces résultats, dans quelle mesure l'évocation du POM pour interpréter les sources étendues de formaldéhyde est réaliste. Il est probable, comme nous l'avons déjà discuté, que le polymère pur que nous avons étudié ne représente qu'un « cas d'école ». Mais plutôt que d'essayer de conclure définitivement quant à la présence du POM sur les comètes, il s'agit surtout de montrer s'il existe un mécanisme physico-chimique impliquant la dégradation d'une molécule de haut poids moléculaire permettant de rendre compte des observations.

Au cours de chapitre, je présenterai tout d'abord les hypothèses simplificatrices utilisées pour obtenir un modèle ayant une solution analytique, qui sont celles de Haser (Haser, 1957). Ce modèle sera ensuite adapté à une production de formaldéhyde à partir de grains de POM dans la coma par photo- et thermodégradation. Les résultats seront comparés au profil de formaldéhyde mesuré par Giotto dans la comète de Halley.

5.1- Le modèle de Haser

La complexité de la dynamique de la coma nous contraint à poser certaines hypothèses pour exprimer simplement le profil de densité d'une particule (molécule gazeuse ou grain solide) autour du noyau. Le modèle le plus souvent utilisé est celui proposé par Haser (1957). Il suppose les points suivant :

- Symétrie sphérique autour du noyau : le noyau émet uniformément sur toute sa surface ou bien les particules émises sont mélangées dans les premiers kilomètres.
- Etat stationnaire : la production du noyau est constante (sur la durée des processus modélisés).
- L'expansion se fait radialement et à vitesse constante.
- Les molécules ou radicaux ne peuvent être détruits que par photochimie (il n'y a pas de réaction chimique entre deux composés).

Je vais tout d'abord rappeler les raisonnements qui permettent d'obtenir les équations les plus courantes obtenues avec ce modèle, c'est à dire concernant les profils de densité des molécules mères et filles gazeuses. Ensuite, je présenterai les extensions de ce modèle au cas de particules de POM à l'état solide, produisant du formaldéhyde.

L'hypothèse d'une vitesse v constante permet de s'affranchir de l'équation de dynamique, qui s'exprime dans un repère centré sur le noyau sous la forme :

$$\frac{\partial v}{\partial t} + (v \cdot \text{grad})v = \sum_n F_n$$

et qui est extrêmement complexe dans le cas de la coma, notamment si l'on cherche à estimer les forces F_n exercées sur les particules.

Nous pouvons donc considérer uniquement l'équation de conservation de la matière dont la forme eulérienne est :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(nv) = \sum_n S_n$$

avec n la densité numérique de la particule considérée, et S_n les termes de source et de puits de cette dernière.

Dans le cas simple où ces particules sont éjectées du noyau et ne sont pas détruites, on peut écrire :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(nv) = 0$$

or $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$ du fait du régime stationnaire.

Dans un repère en coordonnées cylindriques (r, Θ, Φ), et pour un écoulement isotrope nous pouvons alors écrire :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr}(nr^2v) = 0$$

r : distance au noyau

v étant constant nous pouvons écrire :

$$\frac{v}{r^2} \frac{d}{dr}(nr^2) = 0$$

ce qui revient à dire que nr² est constant, soit :

$$n(r) = \frac{c}{r^2}$$

où c est une constante.

Nous pouvons alors déterminer cette constante par un raisonnement géométrique :

Si Q est la vitesse de production de ces particules à partir du noyau (s⁻¹), et V le volume qu'elles occupent à une distance r du noyau, on peut alors écrire :

$$n(r) = \frac{Qdt}{V} = \frac{Qdt}{4\pi r^2 v dt} = \frac{Q}{4\pi r^2 v}$$

et donc :

$$c = \frac{Q}{4\pi v}$$

5.1.1- Molécule mère

La première étape de complexification de ce raisonnement consiste à considérer une molécule M émise par le noyau à une vitesse Q_M, et qui est dissociée par le rayonnement UV solaire. Le terme de puits de cette molécule s'exprime de la manière suivante en fonction de la densité n_M :

$$\frac{dn_M}{dt} = -Jn_M$$

où J est la vitesse de photolyse exprimée en s⁻¹ que nous avons déjà utilisée lors du précédent chapitre :

$$J = \int_{\lambda} \sigma \cdot I \cdot \Phi \cdot d\lambda$$

σ : section efficace de la molécule en cm^2 , I : intensité du rayonnement en $\text{photons.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}.\lambda^{-1}$,
 Φ : rendement quantique

La durée de vie τ_M de cette molécule est le temps nécessaire à ce que sa concentration soit réduite d'un facteur e. Puisqu'en intégrant, nous obtenons :

$$n_M = n_{M_0} e^{-Jt}$$

n_{M_0} étant la densité à $t=0$. Nous avons donc $\tau_M=1/J$.

Nous avons donc :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(n_M v) = -Jn_M$$

Puisque que nous supposons la vitesse constante et la symétrie sphérique, nous pouvons écrire :

$$v \frac{d}{dr}(n_M r^2) = -Jn_M r^2$$

d'où

$$\frac{dn_M r^2}{n_M r^2} = -\frac{J}{v} dr$$

Si l'on appelle $l_M = v/J = \tau.v$, la longueur d'échelle de la molécule M, et en intégrant l'équation précédente, nous obtenons :

$$n_M r^2 = A e^{-r/l_M}$$

A étant une constante d'intégration.

Pour $r \ll l_M$, nous avons :

$$n_M = \frac{Q_M}{4\pi r^2 v}$$

il vient donc :

$$n_M(r) = \frac{Q_M}{4\pi r^2 v} e^{-r/l_M}$$

5.1.2- Molécule fille

Nous pouvons maintenant calculer quel serait le profil de densité $n_F(r)$ d'une molécule fille ayant une vitesse de photolyse J_F , produite à partir d'une molécule mère ayant une vitesse de photolyse J_M et émise à une vitesse Q_M du noyau. Molécules mères et filles sont supposées avoir une même vitesse v^7 et conserver la symétrie sphérique.

Nous avons alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_F}{\partial t} + \text{div}(n_F v) &= J_M n_M - J_F n_F \\ \Rightarrow \frac{dn_F r^2}{dr} &= \frac{r^2 J_M n_M}{v} - \frac{r^2 J_F n_F}{v} \\ \Leftrightarrow \frac{dn_F r^2}{dr} + \frac{J_F}{v} n_F r^2 &= \frac{J_M}{v} n_M r^2 \end{aligned}$$

Il s'agit d'une équation différentielle avec un second membre non constant, mais connu.

⁷ Cette hypothèse est là encore une approximation. En effet, les produits de dissociation reçoivent un excès d'énergie cinétique par rapport à leur molécule mère (Crifo, 1994).

Le polyoxyméthylène et la source étendue de H₂CO

En effet, comme nous l'avons vu précédemment :

$$n_M(r) = \frac{Q_M}{4\pi r^2 v} e^{-r/l_M}$$

En rappelant que $l = v/J$, nous pouvons écrire :

$$\frac{dn_F r^2}{dr} + \frac{n_F r^2}{l_F} = \frac{n_M r^2}{l_M} = f(r) \quad (1)$$

avec :

$$f(r) = \frac{Q_M}{4\pi v l_M} e^{-r/l_M}$$

l'équation homogène sans second membre associée à l'équation (1) s'écrit :

$$\frac{dn_F r^2}{dr} + \frac{n_F r^2}{l_F} = 0$$

et a pour solution :

$$n_F r^2 = A e^{-r/l_F}$$

Nous pouvons écrire une solution particulière de l'équation (1) sous la forme :

$$x_1 = n_F r^2 = A(r) e^{-r/l_F}$$

Si nous posons $x_2 = \exp(-r/l_F)$, x_i' ($i=1,2$) et A' étant les dérivées premières en fonction de r , nous pouvons déterminer $A(r)$ de la façon suivante :

$$\begin{aligned} x_1' + \frac{x_1}{l_F} &= f(r) \\ \Rightarrow A' x_2 + x_2' A + \frac{A x_2}{l_F} &= f(r) \\ \Leftrightarrow A' x_2 + A \left(x_2' + \frac{x_2}{l_F} \right) &= f(r) \end{aligned}$$

avec

$$x_2' + \frac{x_2}{l_F} = 0$$

d'où

$$A' x_2 = f(r)$$

et

$$A = \int_r \frac{f}{x_2} dr = \int_r f e^{r/l_F} dr$$

soit dans notre cas :

$$\begin{aligned} A &= \frac{Q_M}{4\pi v l_M} \int_r e^{-r/l_M} e^{r/l_F} dr = \frac{Q_M}{4\pi v l_M} \int_r e^{-r \left(\frac{l_M - l_F}{l_M l_F} \right)} dr \\ A &= \frac{Q_M}{4\pi v} \frac{l_F}{l_M - l_F} e^{-r/l_M} e^{r/l_F} \end{aligned}$$

l'équation (1) a comme solution générale :

$$n_F r^2 = x_1 + \text{solution générale de l'équation sans second membre}$$

$$n_F r^2 = \frac{Q_M}{4\pi v} \frac{l_F}{l_M - l_F} e^{-r/l_M} + K e^{-r/l_F}$$

K est une constante déterminée par les conditions limite de l'équation :

Pour $r \ll l_M$ et $r \ll l_F$, les termes en exponentiel tendent vers 1.

Nous avons alors deux possibilités :

- La molécule fille ne possède aucune source directe à partir du noyau. Nous avons alors aux conditions limites : $n_F = 0$ et nous obtenons :

$$n_F(r) = \frac{Q_M}{4\pi r^2 v} \frac{l_F}{l_M - l_F} (e^{-r/l_M} - e^{-r/l_F})$$

- La molécule possède une source directe Q_F à partir du noyau, ce qui pourrait être le cas par exemple pour le formaldéhyde.

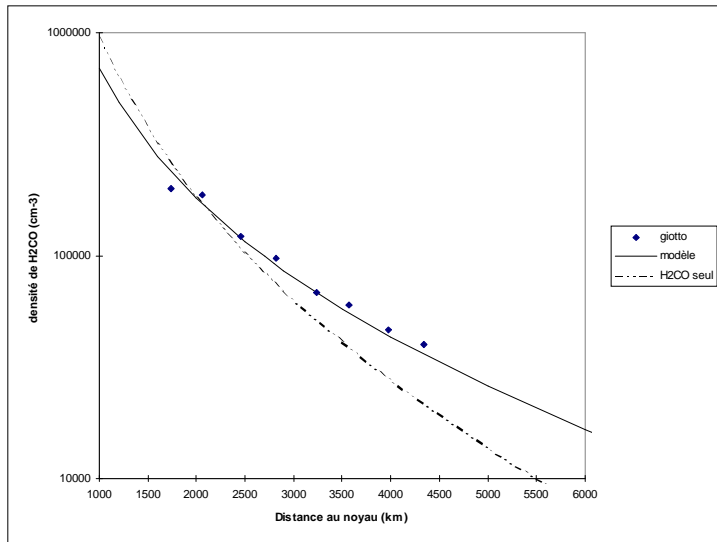
Nous avons alors aux conditions limites $n_F = \frac{Q_F}{4\pi r^2 v}$ et nous obtenons :

$$n_F(r) = \frac{1}{r^2} \left(\frac{Q_M}{4\pi v} \frac{l_F}{l_M - l_F} (e^{-r/l_M} - e^{-r/l_F}) + \frac{Q_F}{4\pi v} e^{-r/l_F} \right)$$

La Figure 5-1 représente une série d'ajustements de ce modèle aux mesures réalisées dans la coma de Halley par Giotto présentées par Meier et al. (1993). La vitesse d'expansion de la coma a été fixée à 0.78 km.s^{-1} , qui correspond à la vitesse moyenne dans la zone des mesures de Giotto d'après les mêmes auteurs. Dans le premier cas (A), la vitesse de photolyse choisie correspond à celle proposée par Biver (1997) à partir d'estimations de la longueur d'échelle du parent de H_2CO pour les comètes Hyakutake, Austin, Levy et Swift-Tuttle : $J_M = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est juste à la limite inférieure de la fourchette proposée par Meier et al. (1993) : $1.33 \cdot 10^{-4} < J_M < 2.50 \cdot 10^{-4}$. La solution présentée correspond à une production de formaldéhyde à partir du noyau de 2% par rapport à l'eau ($Q_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{29} \text{ s}^{-1}$ (Arpigny, 1994)) et de 5% pour la molécule mère. Concernant $J_{\text{H}_2\text{CO}}$ nous utilisons la valeur donnée dans Crovisier (1994).

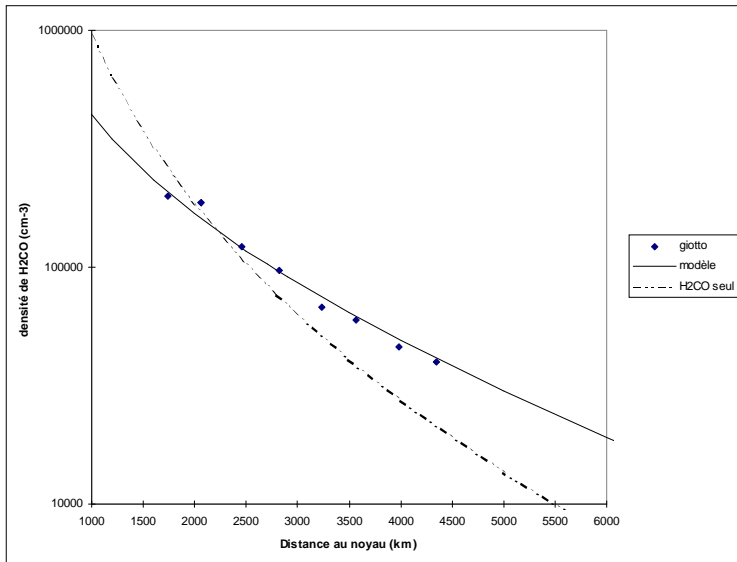
Plusieurs autres solutions permettent d'obtenir un ajustement comparable en jouant sur les paramètres libres du modèle : $Q_{\text{H}_2\text{CO}}$, Q_M , J_M . Un second ajustement (B) est présenté pour $J_M = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, qui est l'estimation nominale proposée par Meier et al. (1993). Dans ce cas, une forte production de la molécule mère (de l'ordre de 7%) permet de s'affranchir de toute production directe de formaldéhyde à partir du noyau.

Néanmoins, aucun ajustement ne correspond à la vitesse de photolyse d'une molécule mère susceptible de se photodissocier en formaldéhyde et présente en quantité mesurée dans la coma. Si l'on fait l'hypothèse que H_2CO est le produit de photodissociation dominant du méthanol (Huebner et al., 1992), et avec une vitesse de photolyse $J_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3 \cdot 10^{-5}$, recommandée par Crovisier (1994), il faudrait que la production de ce dernier à partir du noyau soit environ 33 % de celle de l'eau (avec 2 % de formaldéhyde) pour obtenir un profil comparable aux mesures de Giotto (C). Mais le méthanol n'est mesuré qu'au niveau de quelques pourcents dans les comae. Si l'on considère en plus, comme le montrent Bockelée-Morvan et al. (1994) en faisant la revue des mesures réalisées à ce sujet, que contrairement aux hypothèses de Huebner et al. (1992), le formaldéhyde n'est pas le produit de photodissociation dominant du méthanol, mais qu'il s'agit plutôt du radical méthoxy $\text{CH}_3\text{O}^\circ$, les 33% que nous obtenons ne représentent qu'une limite inférieure de la valeur requise.



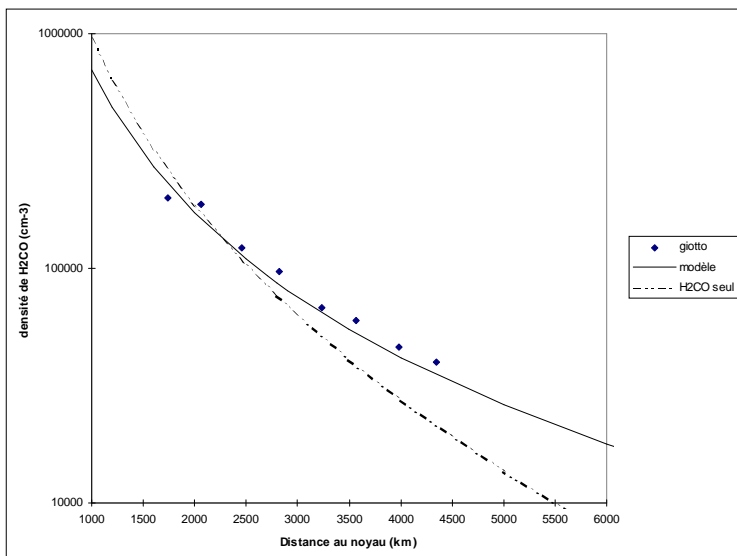
A) J_{Biver}

$Q_{\text{H}_2\text{CO}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	6,00E+27
$Q_{\text{M}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	1,60E+28
$v \text{ (km/s)}$	7,80E-01
$L(\text{H}_2\text{CO}) \text{ (km)}$	3,90E+03
$J(\text{H}_2\text{CO}) \text{ (s}^{-1}\text{)}$	2,00E-04
$L_{\text{M}} \text{ (km)}$	6,00E+03
$J_{\text{M}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	1,30E-04



B) J_{Meier}

$Q_{\text{H}_2\text{CO}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0,00E+00
$Q_{\text{M}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	2,00E+28
$v \text{ (km/s)}$	7,80E-01
$L(\text{H}_2\text{CO}) \text{ (km)}$	3,90E+03
$J(\text{H}_2\text{CO}) \text{ (s}^{-1}\text{)}$	2,00E-04
$L_{\text{M}} \text{ (km)}$	3,55E+03
$J_{\text{M}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	2,20E-04



C) $J_{\text{CH}_3\text{OH}}$

$Q_{\text{H}_2\text{CO}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	7,00E+27
$Q_{\text{M}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	1,00E+29
$v \text{ (km/s)}$	7,80E-01
$L(\text{H}_2\text{CO}) \text{ (km)}$	3,90E+03
$J(\text{H}_2\text{CO}) \text{ (s}^{-1}\text{)}$	2,00E-04
$L_{\text{M}} \text{ (km)}$	6,00E+04
$J_{\text{M}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	1,30E-05

Figure 5-1 : Profils de densités de formaldéhyde dans la coma de Halley : mesuré par Giotto, calculés avec et sans source étendue. Plusieurs ajustements sont présentés. Le modèle sans source étendue correspond à chaque fois à $Q_{\text{H}_2\text{CO}}=1.2 \cdot 10^{28} \text{ s}^{-1}$ (4 % H_2O).

L'hypothèse d'une production du formaldéhyde à partir d'une molécule mère en phase gazeuse dans la coma ne permet donc pas de rendre compte des observations dans des conditions cométaires réalistes.

5.2- Modèle du « grain de POM »

Nous allons maintenant chercher à modéliser la contribution d'une particule solide de POM à la phase gazeuse de la coma en utilisant les données collectées au cours de la partie expérimentale de ce travail. Boice et al. (1990) ont déjà tenté d'estimer la production de formaldéhyde à partir du POM, mais en faisant l'hypothèse que de courtes chaînes de POM sont émises des grains et que ces dernières sont photodissociées en phase gazeuse. Par manque de données expérimentales, les vitesses de photolyse n'ont pu être estimées qu'à partir des énergies de liaison du formaldéhyde et d'autres molécules similaires sans aucune mesure directe sur le POM. Meier et al. (1993) ont ensuite montré que ces données ne s'ajustaient pas aux observations de Giotto. D'autre part, comme le soulignent ces auteurs, et comme nous l'avons à nouveau vérifié au cours de notre travail, le polyoxyméthylène se décompose quasiment intégralement en formaldéhyde sous l'action de la chaleur. La présence de petites chaînes de polymère gazeux resterait donc marginale.

La vitesse de production de H_2CO à partir de grain dépend de plusieurs paramètres inconnus : la matrice dans laquelle il se trouve, la taille et la géométrie du grain, la structure chimique du polymère et bien évidemment sa température. Nous ne pouvons donc ici prétendre simuler que le comportement de grains de POM similaires à ceux que nous avons étudiés en laboratoire comme modèle de molécule de haut poids moléculaire se dégradant sous l'action de UV et de la chaleur.

Pour ce travail, je vais appliquer les hypothèses du modèle Haser à un cas simple de particules sphériques de POM pur, émises uniformément à partir du noyau. Ces hypothèses sont très certainement peu représentatives de la réalité, mais nous ne devons pas perdre de vue que nous cherchons avant tout à montrer s'il existe ou non un mécanisme capable de rendre compte de la source étendue de formaldéhyde pour des abondances réalistes du composé parent. La prise en compte de la répartition du POM sur des grains hétérogènes, des asymétries d'émission de poussière, constituera une évolution ultérieure du travail qu'il n'a pas été possible de réaliser dans la durée de cette thèse.

5.2.1- Photodégradation

Dans un premier temps, nous allons évaluer la part que peut prendre la production de formaldéhyde par photodégradation des grains de POM.

5.2.1.1- Durée de vie d'un grain

Considérons un grain sphérique de POM de rayon R soumis au rayonnement UV solaire. Ce grain va produire les différents composés mis en évidence au cours du chapitre précédent. De plus, si nous supposons que ce grain est en rotation sur lui-même, sa perte de masse va se répartir de façon uniforme sur toute sa surface.

Le grain étant sphérique, sa section efficace exposée au flux de photons solaires est $\sigma = \pi R^2$ (si les rayons solaires sont parallèles, les photons atteignant la demi sphère éclairée du grain sont contenus dans un cylindre de section $\sigma = \pi R^2$, et se répartissent sur toute la demi sphère du grain exposé Figure 5-2).

La vitesse de production d'une molécule M par photodégradation du grain s'écrit alors :

$$\frac{dM}{dt} = \sigma \int_{\lambda} f_{\lambda} \Phi_{\lambda} d\lambda$$

où f_{λ} est le flux solaire en photons.cm⁻².s⁻¹ à la longueur d'onde λ , et Φ_{λ} le rendement quantique de production de M à partir de la surface à la longueur d'onde considérée.

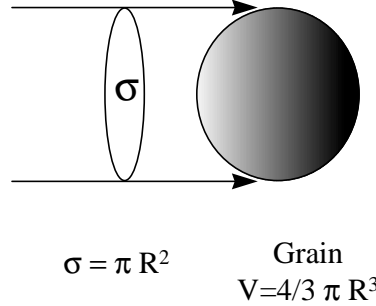


Figure 5-2 : Grain de rayon R éclairé par un flux de photons parallèles. Les photons atteignant la surface sont contenus dans un cylindre de section σ .

Pour écrire ceci, nous devons aussi considérer que le grain est suffisamment épais pour qu'aucun photon ne soit transmis au travers. Si cette condition n'est pas remplie, nous obtiendrons une limite supérieure de production.

Soit μ , la masse volumique du POM ($\mu = 1.46$ g.cm⁻³), r la distance du grain au noyau parcourue à une vitesse v , et m sa masse.

Nous pouvons alors écrire :

$$\frac{dV}{dr} = \frac{4}{3} \pi \frac{dR^3}{dr} = 4\pi R^2 \frac{dR}{dr}$$

puis :

$$\frac{dm}{dr} = 4\pi\mu R^2 \frac{dR}{dr} \quad (a)$$

d'autre part nous avons :

$$\frac{dm}{dt} = -\sigma \underbrace{\left((m_{H_2CO} + m_{CO}) \int_{\lambda} f_{\lambda} \Phi_{\lambda}^{H_2CO} d\lambda + (m_{HCOOH}) \int_{\lambda} f_{\lambda} \Phi_{\lambda}^{HCOOH} d\lambda + (m_{CO_2}) \int_{\lambda} f_{\lambda} \Phi_{\lambda}^{CO_2} d\lambda \right)}_C$$

$$\frac{dm}{dt} = -\sigma C$$

avec m_x les masses respectives des différentes molécules.

Faute de données exhaustives concernant CO, nous avons fait l'hypothèse que le profil de son rendement quantique de production à partir du POM en fonction de λ était similaire à celui de H₂CO. D'autre part, nous avons négligé la contribution de la perte de méthanol.

v étant constante, nous avons $v dt = dr$. D'autre part, nous pouvons supposer que la totalité du rayonnement UV solaire pénètre jusqu'à 5 à 50 km au dessus du noyau selon les comètes (Crifo, communication privée), ce qui est très petit devant la taille de la coma. Nous pouvons donc estimer que le grain commence à être décomposé dès qu'il est émis, d'où :

$$\frac{dm}{dr} = -\frac{\sigma C}{v} \quad (b)$$

en posant (a)=(b), il vient :

$$4\pi \mu R^2 \frac{dR}{dr} = -\frac{\sigma C}{v}$$

avec $\sigma = \pi R^2$:

$$dR = -\frac{C}{4\mu v} dr$$

en intégrant et ayant $R=R_0$ pour $r=0$, nous obtenons finalement :

$$R = R_0 - \frac{C}{4\mu v} r$$

pour $r \geq \frac{4\mu v}{C} R_0$

Les mesures effectuées au chapitre 4, et le spectre solaire⁸ publié par Mount and Rottman (1981) nous permettent d'estimer C :

$$C = 6.76 \text{ g.km}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

L'ordre de grandeur de taille de la majorité des grains cométaires est situé entre 0.1 à 10 μm d'après (Lisse et al., 1998). Ces valeurs sont compatibles avec les mesures infrarouges de la comète Hyakutake effectuées par (Sarmecanic et al., 1997) qui obtiennent un bon ajustement de leur données avec une coma composée de grain d'olivine de 1 μm et de grains organiques de 7 μm . Nous obtenons donc des durées de vie (prises cette fois dans leur sens littéraire quand $R=0$) pour les grains en fonction de leur taille en μm :

Ro (μm)	10	1	0,1
Durée de vie du grain (j)	100	10	1
Distance au noyau (km)	6,74E+06	6,74E+05	6,74E+04

La vitesse de dégradation de ces grains est donc assez lente, de l'ordre de plusieurs jours, et leur influence peut donc se faire sentir à de grandes distances du noyau⁹.

5.2.1.2- Densité de H₂CO dans une coma en présence de POM par photodégradation

La densité n_p des grains en fonction de la distance r au noyau, si l'on suppose une émission uniforme Q_p et une expansion radiale à vitesse v constante, correspond à celle d'une particule non détruite dans la coma que nous avons déjà calculée dans la section 5.1.

$$n_p = \frac{Q_p}{4\pi r^2 v}$$

⁸ Il s'agit de mesures réalisées près du maximum d'activité solaire, afin de modéliser la photodégradation au moment où elle est la plus efficace. Nous verrons que le choix d'une activité solaire importante ou faible n'est pas un paramètre déterminant pour les conclusions que nous tirerons de cette modélisation.

⁹ Rappelons que nous avons supposé ici que la vitesse des grains est constante ($vdt=dr$) et donc indépendante de leur taille. En réalité, plus les grains sont petits et plus ils sont rapides.

Nous allons considérer tout au long de ce chapitre que les grains et les molécules gazeuses ont une même vitesse d'expansion dans la coma. D'après les modèles les plus évolués (Crifo, 1995; Crifo et al., 1999), ce n'est pas le cas et les grains vont moins vite que nous ne le supposons, leur vitesse dépendant surtout de leur taille. La prise en compte de ce facteur constituera la prochaine étape dans l'élaboration de notre modèle.

Le rayon R de ces particules varie avec r par photodégradation selon la loi calculée à la section précédente.

La vitesse de production de formaldéhyde à partir de ces grains de POM en un point situé à r du noyau s'écrit :

$$\left. \frac{dH_2CO}{dt} \right)_p = n_p \sigma(r) \underbrace{\int f_\lambda \Phi_\lambda d\lambda}_C$$

$$\left. \frac{dH_2CO}{dt} \right)_p = \frac{Q_p}{4r^2 v} C' \left(Ro - \frac{C}{4\mu v} r \right)^2$$

L'équation de conservation de la matière s'écrit dans ce cas :

$$\frac{\partial n_{H_2CO}}{\partial t} + \text{div}(n_{H_2CO} v) = \left. \frac{dH_2CO}{dt} \right)_p - J_{H_2CO} n_{H_2CO}$$

Avec les hypothèses du modèle Haser, nous obtenons l'équivalent de l'équation (1) sous la forme :

$$\left. \frac{dn_{H_2CO} r^2}{dr} + \frac{n_{H_2CO} r^2}{l_{H_2CO}} = \frac{r^2}{v} \frac{dH_2CO}{dt} \right)_p = f(r)$$

avec

$$f(r) = \frac{Q_p}{4v^2} C' \left(Ro - \frac{C}{4\mu v} r \right)^2$$

nous avons alors :

$$A = \frac{Q_p}{4v^2} C' \int_r (Ro - Dr)^2 e^{r/l_{H_2CO}} dr$$

$$A = \frac{Q_p}{4v^2} C' \int_r (Ro^2 - 2RoDr + D^2 r^2) e^{r/l_{H_2CO}} dr$$

En réalisant une intégration par partie : $\int u dv = uv - \int v du$

avec $u = Ro^2 - 2RoDr + D^2 r^2$ et $v = l_{H_2CO} \exp(r/l_{H_2CO})$

et en rappelant que : $\int x e^{ax} dx = (ax - 1) \frac{e^{ax}}{a^2}$

il vient :

$$A = \frac{Q_p}{4v^2} C' l_{H_2CO} e^{r/l_{H_2CO}} \left(Ro^2 - 2RoDr + 2RoDl_{H_2CO} + D^2 r^2 - 2D^2 r l_{H_2CO} + 2D^2 l_{H_2CO}^2 \right)$$

nous pouvons donc alors écrire :

$$n_{H_2CO} r^2 = \frac{Q_P}{4v^2} C' l_{H_2CO}^2 \left(\frac{Ro^2}{l_{H_2CO}} - 2RoD \frac{r}{l_{H_2CO}} + 2RoD + D^2 \frac{r^2}{l_{H_2CO}} - 2D^2 l_{H_2CO} \left(\frac{r}{l_{H_2CO}} - 1 \right) \right) + K e^{-r/l_{H_2CO}}$$

pour $r \ll l_{H_2CO}$, nous trouvons :

$$K = \frac{Q_{H_2CO}}{4\pi v} - \frac{Q_P}{4v^2} C' l_{H_2CO} (Ro^2 + 2RoD l_{H_2CO} + 2D^2 l_{H_2CO}^2)$$

il vient alors enfin :

$$n_{H_2CO}(r) = \frac{1}{r^2} \left[\frac{Q_P}{4v^2} C' l_{H_2CO} \left((Ro^2 + 2RoD l_{H_2CO} + 2D^2 l_{H_2CO}^2) (1 - e^{-r/l_{H_2CO}}) + (D^2 r^2 - 2RoDr - 2D^2 r l_{H_2CO}) \right) + \frac{Q_{H_2CO}}{4\pi v} e^{-r/l_{H_2CO}} \right]$$

avec

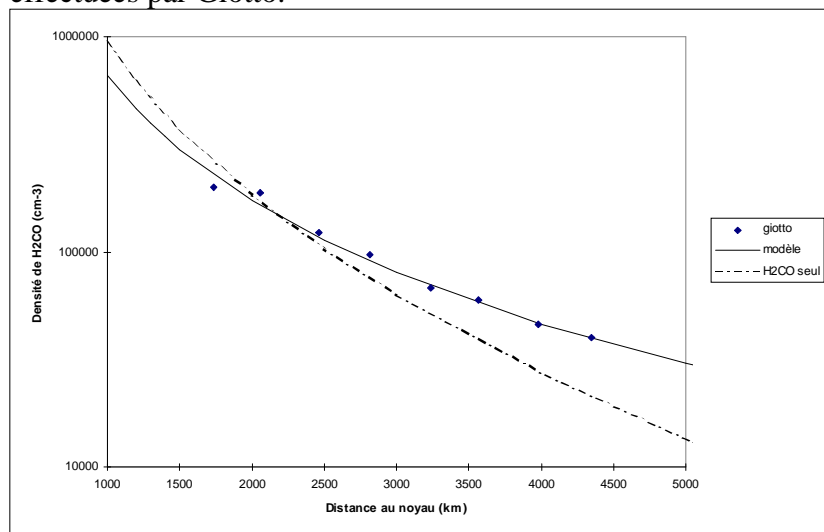
$$C = \left((m_{H_2CO} + m_{CO}) \int_{\lambda} f_{\lambda} \Phi_{\lambda}^{H_2CO} d\lambda + (m_{HCOOH}) \int_{\lambda} f_{\lambda} \Phi_{\lambda}^{HCOOH} d\lambda + (m_{CO_2}) \int_{\lambda} f_{\lambda} \Phi_{\lambda}^{CO_2} d\lambda \right)$$

$$C' = \int_{\lambda} f_{\lambda} \Phi_{\lambda}^{H_2CO} d\lambda$$

$$D = \frac{C}{4\mu v}$$

5.2.1.3- Ajustement aux données de Giotto

La Figure 5-3 représente un ajustement du modèle calculé précédemment aux mesures effectuées par Giotto.



Q_{H_2CO} (s^{-1})	6,00E+27
Q_p (s^{-1})	1,00E+19
v (km/s)	7,80E-01
$L(H_2CO)$ (km)	3,90E+03
$J(H_2CO)$ (s^{-1})	2,00E-04
μ (g/km^3)	1,46E+15
Ro (km)	1,00E-09
C' ($km^{-2} \cdot s^{-1}$)	5,07E+22
C ($g \cdot km^{-2} \cdot s^{-1}$)	6,76
D	1,48E-15
masse émise g/s	6,11E+04

Figure 5-3 : Profils de densité de formaldéhyde dans la coma de Halley : mesuré par Giotto, calculés avec et sans source étendue par photodégradation de grains de POM. Le modèle sans source étendue correspond à $Q_{H_2CO} = 1.2 \cdot 10^{28} s^{-1}$ (4 % H_2O).

L'ajustement pour des grains de 1 µm semble excellent à première vue, mais la quantité requise de poussières émise par le noyau représente environ 600 % de la production estimée pour la comète de Halley (~ 10⁴ g.s⁻¹ (Arpigny, 1994)). Il faudrait donc pour interpréter les observations considérer un noyau composé uniquement de POM et produisant six fois plus de poussières que la quantité observée.

La variation des différents paramètres libres du système ne permet pas d'obtenir de résultats plus réalistes.

La photodégradation seule des grains de POM ne peut donc pas rendre compte de la source étendue de formaldéhyde telle qu'elle est observée. Pour une émission de grains de POM de l'ordre de 6 % en masse de la quantité émise par Halley, qui est cette fois-ci plus réaliste, et pour une émission de formaldéhyde comme molécule mère à un niveau de 4 % de l'eau, un tel mécanisme produirait des effets notables à partir de 10 000 km comme l'indique la Figure 5-4. Un autre mécanisme doit donc être pris en compte pour expliquer les observations.

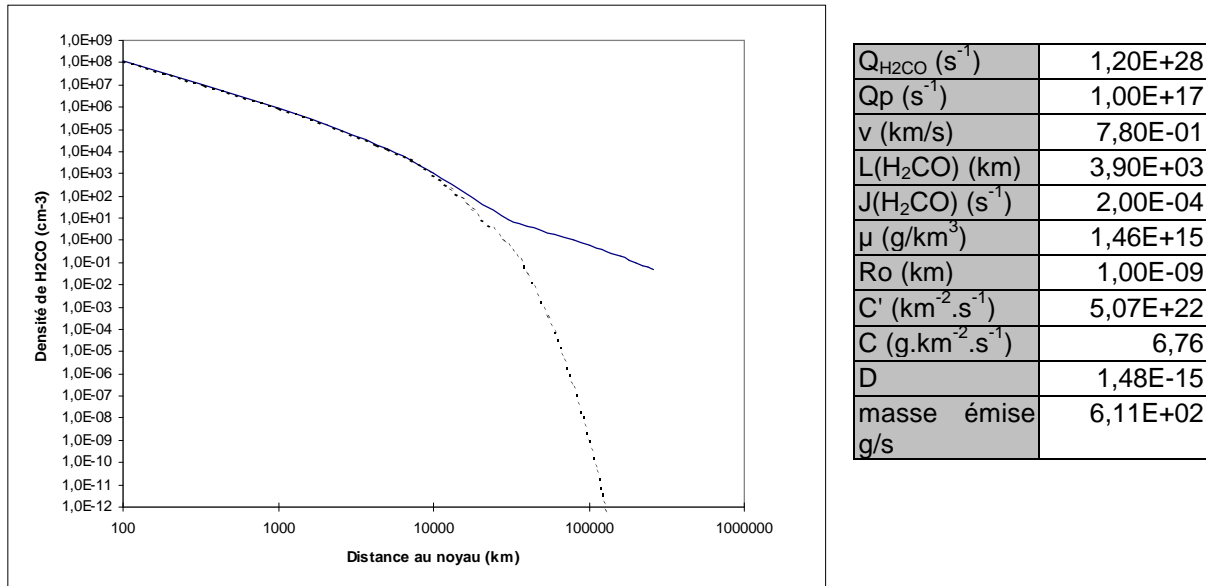


Figure 5-4 : Profils de formaldéhyde avec (trait plein) et sans (pointillés) POM .

5.2.2- Dégradation thermique

Puisque le POM se dégrade sous l'action de la chaleur pour produire du formaldéhyde, je vais maintenant évaluer la contribution de ce paramètre à la composition de la coma. Compte tenu du peu d'efficacité du mécanisme de photodégradation du POM pour une source étendue de la force de celle du formaldéhyde, je vais négliger ce facteur pour les calculs.

5.2.2.1- Durée de vie d'un grain

Soit un grain de POM de rayon R et masse m, porté à une température T dans la coma. Nous pouvons écrire comme dans la section 5.2.1.1 :

$$\frac{dm}{dr} = 4\pi\mu R^2 \frac{dR}{dr} \quad (a)$$

Chapitre 5

D'autre part, la vitesse de production de H_2CO (en moles) à partir du grain peut s'écrire :

$$\frac{dH_2CO}{dt} = k m$$

avec

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Nous avons mesuré $E_a = 74.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A = 8.71 \cdot 10^5 \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (cf. Annexe VI). Nous pouvons faire l'hypothèse dans le cas de la coma en expansion et compte tenu des densités de formaldéhyde dans cette dernière ($\ll 10^{-4} \text{ mb}$) que nous pouvons utiliser ces valeurs déterminées pour une vitesse de décomposition initiale du POM dans notre réacteur.

Nous avons donc :

$$\frac{dm}{dt} = M_{H_2CO} k m$$

$$\text{avec } M_{H_2CO} = 30 \text{ g.mol}^{-1}$$

La vitesse d'expansion de la coma étant constante, nous avons :

$$\frac{dm}{dr} = \frac{M_{H_2CO}}{v} k m \quad (b)$$

En écrivant (a)=(b), il vient :

$$\frac{dR}{dr} = -\frac{R}{3} \frac{M_{H_2CO}}{v} k$$

$$\frac{dR}{R} = -\frac{M_{H_2CO}}{3v} k dr$$

soit en intégrant et en prenant comme condition limite $R=R_0$ à $r=0$:

$$R = R_0 e^{-\frac{M_{H_2CO} k}{3v} r}$$

La durée de vie du grain ne dépend donc pas cette fois-ci de son rayon initial. R_0 est divisé d'un facteur e à une distance $(3v/M_{H_2CO}k)$ du noyau.

T (K)	100	200	300	350	400
Durée de vie du grain (s)	6,12E+31	2,65E+12	9,30E+05	1,33E+04	5,51E+02
Durée de vie du grain (j)	7,08E+26	3,07E+07	1,08E+01	1,54E-01	6,38E-03
Distance au noyau (km)	4,77E+31	2,07E+12	7,26E+05	1,04E+04	4,30E+02

Pour des températures supérieures à 300 K nous pouvons constater que la dégradation thermique des grains de POM est un processus très rapide, avec une durée de vie des grains de l'ordre de quelques minutes, voire quelques secondes.

5.2.2.2- Densité de H₂CO dans une coma en présence de POM par dégradation thermique

L'équation de conservation de la matière a la même forme que précédemment :

$$\left. \frac{dn_{H_2CO} r^2}{dr} + \frac{n_{H_2CO} r^2}{l_{H_2CO}} = \frac{r^2}{v} \frac{dH_2CO}{dt} \right)_P = f(r)$$

avec une production en nombre de molécules de H₂CO par cm³ à partir des grains à une distance r du noyau s'écrivant :

$$\left. \frac{dH_2CO}{dt} \right)_P = N k m$$

N étant le nombre d'Avogadro (N=6.02 10²³), et m la masse de POM par cm³ dans la coma à une distance r du noyau.

$$m = \frac{4}{3} \pi R^3 \mu n_p = \frac{4}{3} \pi R^3 \mu \frac{Q_p}{4\pi r^2 v} = \frac{R^3}{3} \frac{\mu Q_p}{r^2 v}$$

il vient alors :

$$f(r) = N \frac{Q_p}{3v^2} \mu k R^3 = N \frac{Q_p}{3v^2} \mu k R o^3 e^{-\frac{M_{H_2CO} k r}{v}}$$

Nous avons donc :

$$A = \int_r f(r) e^{r/l_{H_2CO}} dr = N \frac{Q_p}{3v^2} \mu k R o^3 \int_r e^{\frac{r}{v l_{H_2CO}} - (v - M_{H_2CO} k l_{H_2CO})} dr$$

$$A = \underbrace{N \frac{Q_p}{3v^2} \mu k R o^3}_{D} \left(\frac{v l_{H_2CO}}{v - M_{H_2CO} k l_{H_2CO}} \right) e^{r/l_{H_2CO}} e^{-\frac{M_{H_2CO} k r}{v}}$$

D'où :

$$n_{H_2CO} r^2 = D e^{-\frac{M_{H_2CO} k r}{v}} + K e^{-r/l_{H_2CO}}$$

pour $r \ll l_{H_2CO}$ et $M_{H_2CO} k r \ll v$:

$$n_{H_2CO} r^2 = \frac{Q_{H_2CO}}{4\pi v} = D + K$$

nous avons alors :

$$n_{H_2CO}(r) = \frac{1}{r^2} \left(D \left(e^{-\frac{M_{H_2CO} k}{v} r} - e^{-r/l_{H_2CO}} \right) + \frac{Q_{H_2CO}}{4\pi v} e^{-r/l_{H_2CO}} \right)$$

avec

$$D = N \frac{Q_p}{3v^2} \mu k R_o^3 \left(\frac{vl_{H_2CO}}{v - M_{H_2CO} k l_{H_2CO}} \right)$$

5.2.2.3- Ajustement aux données de Giotto

Compte tenu de l'importante énergie d'activation associée à la vitesse de production de H₂CO à partir du POM, la température est un paramètre extrêmement sensible du modèle. Le meilleur ajustement pour des grains de 1 µm de POM est présenté sur la Figure 5-5.

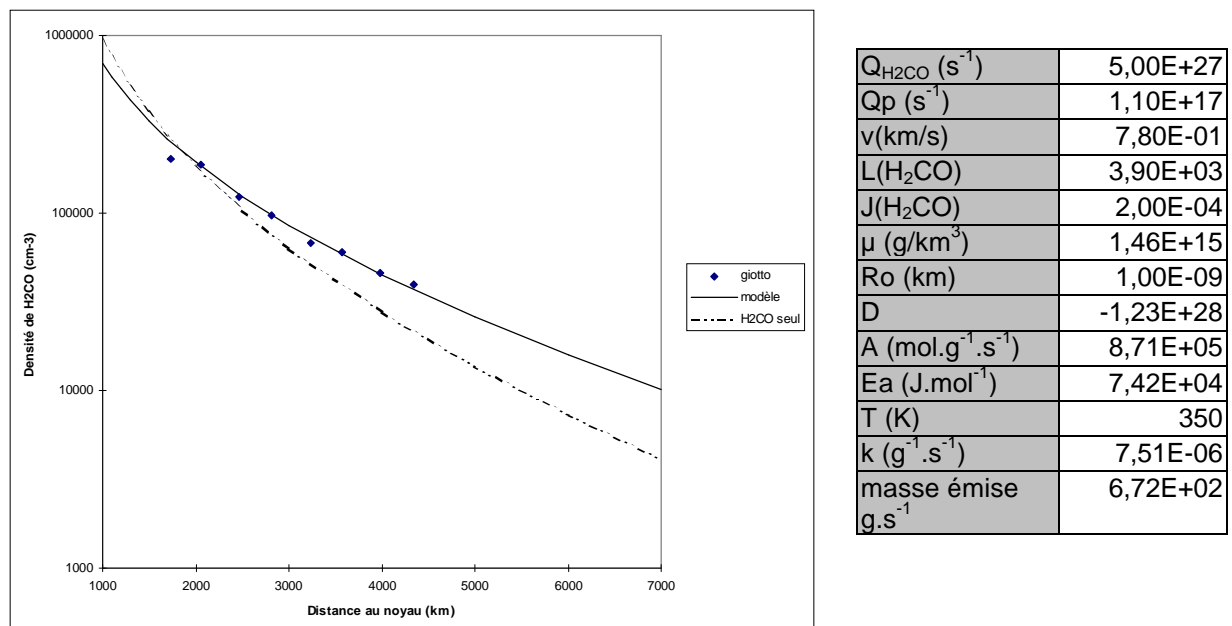


Figure 5-5 : Profils de densité de formaldéhyde dans la coma de Halley : mesuré par Giotto, calculés avec et sans source étendue par dégradation thermique de grains de POM. Le modèle sans source étendue correspond à $Q_{H_2CO}=1.2 \cdot 10^{28} s^{-1}$ (4 % H₂O).

Cette fois-ci, la quantité émise de POM correspond à ~ 7 % de la masse totale de poussière éjectée par la comète de Halley, et le meilleur ajustement est réalisé pour cette valeur relative quelque soit la taille de grain choisie. La production de formaldéhyde à partir du noyau, qui est de 1.7% par rapport à l'eau, dans le cas présenté ici, peut varier entre 3.3 % et 0.3% si la température varie entre 340 K et 360 K. Au-delà de ces fourchettes de valeurs, l'ajustement n'est plus satisfaisant. La température des grains semble donc assez contrainte autour de 350 K, qui est une température que peuvent atteindre les grains dans la coma. Il est par contre difficile de conclure quant à l'intensité de l'émission directe de H₂CO du noyau : une production plus ou moins forte étant compensée par une température de grains plus ou moins faible.

Cette abondance de grain de POM produite par le noyau est beaucoup plus réaliste que ce que nous avons trouvé précédemment par photodégradation pure. Compte tenu de la quantité de

POM nécessaire à produire une source étendue significative de H₂CO par les deux mécanismes que nous avons étudiés, nous pouvons dire que le mécanisme à l'origine de la source étendue de formaldéhyde dans la comète de Halley est très probablement la dégradation thermique d'un polymère comme le POM.

Comme nous l'avons déjà indiqué lors du premier chapitre, Greenberg (1998) estime que le noyau est composé en masse à 26 % de silicates, 23 % de molécules organiques réfractaires, 9 % de particules de HAP, le reste étant un mélange de molécules volatiles dominé par l'eau. Les molécules organiques réfractaires constitueraient donc 40 % en masse de la composante non volatile des comètes. Par irradiation UV d'un mélange H₂O : CH₃OH : CO : NH₃ (10 : 5 : 1 : 1) Bernstein et al. (1995) obtiennent un résidu organique à 300 K comportant 20 % d'éthers et de polymères de la famille du POM (soit 8 % de la composante réfractaire du noyau si l'on prend cet analogue comme modèle). Nous avons aussi vu que la production de POM est encore plus efficace dans des glaces contenant du formaldéhyde et de l'ammoniac, lorsqu'elles soumises à un simple réchauffement (Schutte et al., 1993). La fraction massique de POM de 7 % que nous obtenons est donc compatible avec les observations et les simulations expérimentales. Cet ordre de grandeur est sans doute similaire à ce que nous obtiendrions à partir de grains hétérogènes composés d'environ 7 % de POM, d'autant plus que le POM se trouverait alors vers la surface (manteau réfractaire « récent » cf. chap. 2) ce qui minimiserait les problèmes de transport de formaldéhyde gazeux dans le grain dont nous n'avons pas tenu compte dans nos calculs (nous avons en effet supposé dans le modèle que le grain de POM produisait sur tout son volume).

La dégradation thermique du POM permet donc de rendre compte avec des hypothèses réalistes de la source étendue de formaldéhyde telle quelle a été mesurée par la sonde Giotto dans la comète de Halley.

5.3- Conclusions

La photodégradation du polyoxyméthylène n'est donc pas un mécanisme qui permet d'expliquer une source étendue aussi intense que celle observée pour le formaldéhyde, et donc à fortiori pour CO qui est encore plus abondant.

La dégradation thermique du POM est par contre extrêmement efficace et nous avons montré qu'elle permet de rendre compte complètement de la source étendue de formaldéhyde dans le cas des mesures NMS dans la comète de Halley. Nous proposons donc pour la première fois un mécanisme basé sur des mesures cinétiques en laboratoire qui permet d'interpréter les observations. Sans pour autant apporter de preuve de l'existence de POM dans les comètes, la présence de polymères du type du POM avec des abondances compatibles avec les observations et les simulations expérimentales est une très bonne interprétation d'observations restées longtemps problématiques. Une preuve quasiment définitive de sa présence pourrait consister à détecter une source étendue d'acide formique qui serait produite par photodégradation du POM, si les techniques de détection sont assez sensibles pour cela. Un développement futur de ce travail consistera d'ailleurs à modéliser une telle source, en tenant compte à la fois des deux types de dégradation du polymère.

Nous avons indiqué au cours du chapitre 2 que la formation du POM était plutôt favorisée lors du réchauffement des glaces comparativement aux irradiations UV. L'abondance que nous préconisons est toutefois assez faible pour avoir été causée par l'un et/ou l'autre des processus, selon surtout la composition originelle de la glace. Nous ne pouvons donc pas conclure que la présence de POM à ce niveau est une trace de la domination de processus thermiques dans l'histoire des glaces composant la comète.

Enfin, nous devons considérer que l'une des limitations importantes de nos modèles est d'estimer que les grains et les molécules gazeuses ont la même vitesse d'expansion dans la coma. Toutefois, les premières études que nous avons effectuées tenant compte de ce paramètre supplémentaire ne modifient pas fondamentalement les résultats présentés au cours de ce chapitre en terme d'abondance de POM requise, mais tendent plutôt à rééquilibrer les contributions relatives des productions de H₂CO par photo et thermodégradation du POM. La part de la photodégradation ne serait alors plus complètement négligeable par rapport à la production thermique de formaldéhyde.

CHAPITRE 6

La photodégradation de l'hexaméthylènetétramine

L'étude menée sur le polyoxyméthylène nous a permis de montrer que la dégradation de ce polymère pouvait contribuer de façon significative à la composition des atmosphères cométaires. Il est donc naturel d'étendre l'approche que nous avons développée à d'autres molécules susceptibles d'être elles aussi présentes sur les comètes.

Ce chapitre décrit les études que nous avons entreprises sur l'hexaméthylènetétramine (HMT - $C_6H_{12}N_4$). Contrairement aux chapitres précédents, les résultats reportés ici ne constituent que des données préliminaires, mais qui sont nécessaires pour l'établissement d'une stratégie de recherche adaptée à cette nouvelle molécule.

Après avoir brièvement rappelé l'intérêt du HMT dans le contexte cométaire, je présenterai les premiers résultats de photodégradation obtenus par spectrométries de masse et infrarouge. Nous verrons alors que leur confrontation aux données de la littérature ouvre un nouveau champ d'investigation concernant l'interaction entre le composé solide et les produits de photolyse de l'eau qui constituent la majeure partie de la phase gazeuse de la coma.

6.1- Pourquoi étudier le HMT

Nous avons déjà longuement évoqué le HMT au cours du chapitre 2 (section 2.3.3). Nous rappellerons donc simplement que Bernstein et al. (1995) ont montré que cette molécule composait 60% du résidu réfractaire obtenu après irradiation UV d'un mélange $H_2O : CH_3OH : CO : NH_3$ (10 : 5 : 1 : 1). De plus, comme l'irradiation du HMT dans des matrices d'eau ou d'argon à 10 K conduit à la formation d'amines et de nitriles (entre autres), détectés en phase solide dans les glaces ou bien dans le résidu réfractaire après retour à température ambiante (Bernstein et al., 1994), cette molécule pourrait elle aussi produire des composés en phase gazeuse et être une bonne candidate pour expliquer les sources étendues du radical CN.

6.2- Etude par spectrométrie de masse directe

6.2.1- Déroulement des expériences

Le HMT se présente sous la forme de petits cristaux blancs. Il est déposé au fond du réacteur à double paroi. Comme nous n'avons pas mis en évidence de dégradation thermique comparable à celle du polyoxyméthylène, les expériences ont été effectuées à température ambiante. Le vide est réalisé dans l'enceinte à l'aide des deux pompes turbomoléculaires pendant 24 heures jusqu'à atteindre une pression inférieure à 10^{-4} mb. Au début de l'acquisition le réacteur est isolé du spectromètre de masse. Le robinet est ensuite ouvert vers le SM quelques minutes avant l'allumage de la lampe.

Des irradiations ont été effectuées à 147 et 122 nm.

6.2.1- Résultats et discussion

Un spectre de masse de référence du HMT est présenté sur la Figure 6-1. A partir de ce dernier, nous pouvons considérer la présence simultanée des rapports $m/z = 42$ ($\text{CH}_2\text{-N-CH}_2^+$ ou $\text{N-CH}_2\text{-N}^+$) et 140 (ion parent) comme la signature du HMT.

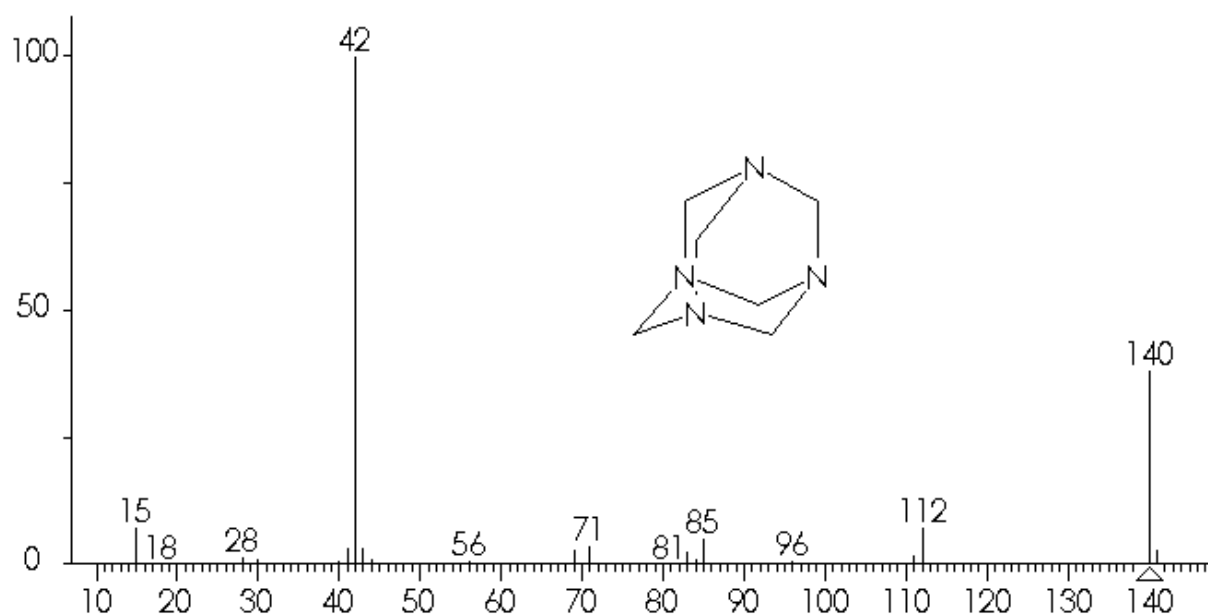


Figure 6-1 : Spectre de masse de référence du HMT (Source NIST Mass Spectral Database)

Les résultats obtenus sont similaires pour les irradiations effectuées à 122 et 147 nm. Nous présentons sur la Figure 6-2 la variation d'intensité du signal du détecteur pour les rapports $m/z = 26, 42$ et 140, au cours d'une expérience d'irradiation à 147 nm. Les masses 42 et 140 indiquent la détection de HMT par le SM, tandis qu'au travers de la masse 26 nous cherchons à mettre en évidence la production du radical CN.

L'action des UV ne semble pas avoir d'influence sur les intensités des pics des masses suivies. L'augmentation brutale de l'intensité du rapport $m/z = 140$ au scan 85 n'est corrélée avec aucun point du protocole, bien qu'elle soit reproductible sur les différentes expériences réalisées. Ce phénomène reste donc encore inexpliqué.

Nous n'avons pu mettre en évidence aucune production de fragments par action spécifique des rayonnements ultraviolets. Ces résultats sont contradictoires avec ceux présentés par Bernstein et al. (1994) qui obtiennent des produits de photodégradation du HMT dans des matrices d'eau ou d'argon à 122 nm. Nous reviendrons sur ce point dans la section 6.3.2.

Nous avons donc cherché à concentrer des produits potentiels de photodégradation HMT que nous n'aurions pas détectés par spectrométrie de masse afin de les analyser par spectroscopie infrarouge.

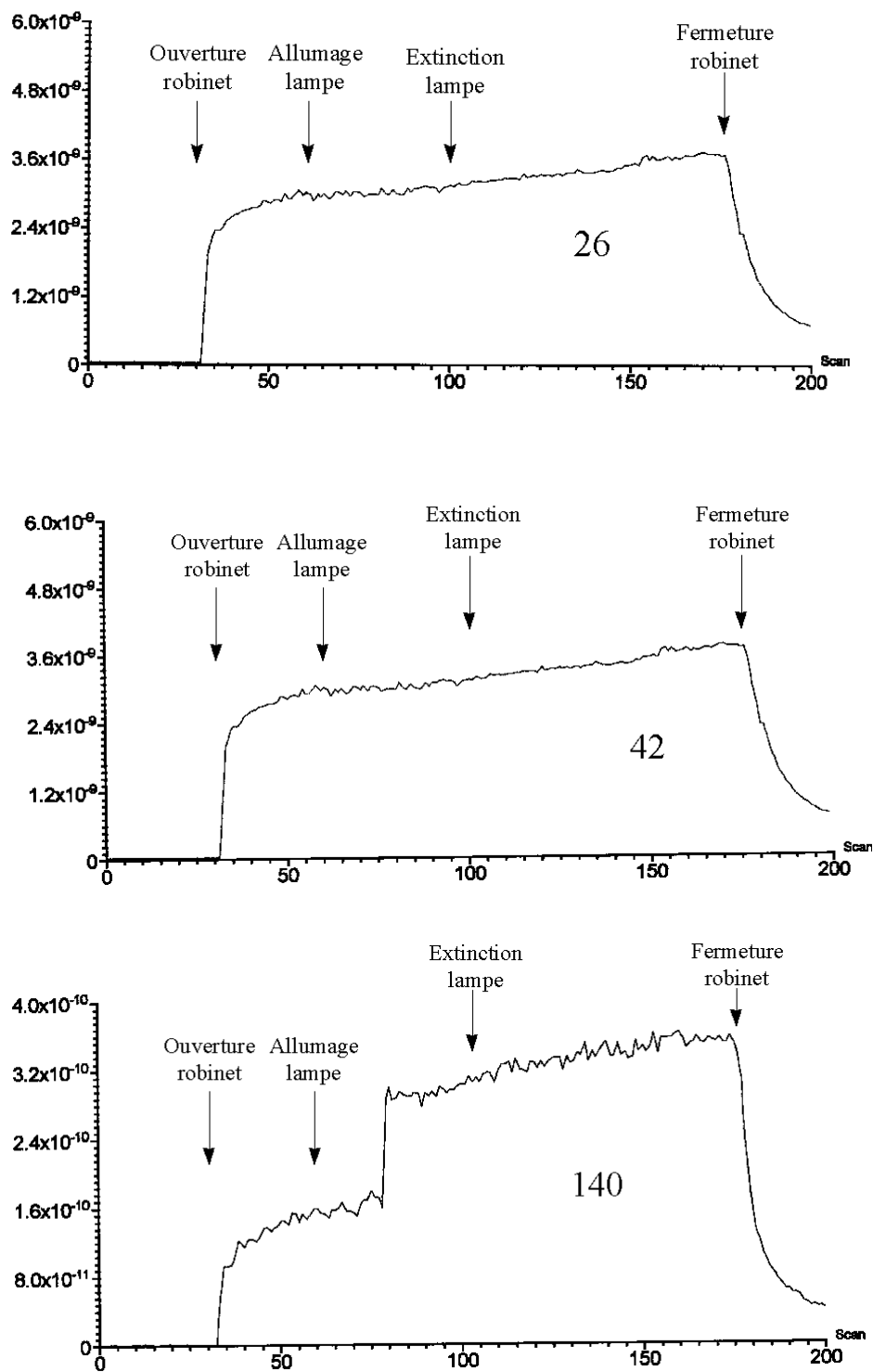


Figure 6-2 : Variation de l'intensité des rapports $m/z = 26$ (CN), 42 et 140 (HMT). Le robinet reliant le réacteur au SM est ouvert au scan 30, la lampe à xénon est allumée au scan 60 puis éteinte au scan 100. Le réacteur est ensuite isolé au scan 175. (1 scan \sim 5 secondes).

6.3- Etude par spectroscopie infrarouge

6.3.1- Déroulement de l'expérience

Nous avons accumulé pendant deux heures les produits de photodégradation à 147 nm du HMT dans un doigt de piégeage plongé dans de l'azote liquide. Nous avons choisi cette longueur d'onde afin que la vitesse de formation des produits de photodégradation soit la plus importante possible. En effet, le flux de la lampe à xénon est supérieur celui des autres lampes dont nous disposons. Le mélange gazeux, ramené à température ambiante a ensuite été analysé par spectroscopie infrarouge (spectromètre décrit section 3.5.3.2) dans les conditions suivantes :

Pression totale : ~800 mb (par addition d'azote moléculaire)

Résolution : 2 cm^{-1}

Nombre de scans : 50

Apodisation : Normale

6.3.2- Résultats

Nous observons la formation d'un dépôt blanc au niveau où le doigt de piégeage plonge dans l'azote liquide. Nous pouvons aussi constater que des cristaux de HMT se sont formés le long de la connexion entre le réacteur et le doigt de piégeage. Il semble donc que les UV éjectent des molécules de HMT sous forme gazeuse, et que ces dernières recondensent par la suite.

Pour ce qui concerne la phase gazeuse, nous avons pu mettre en évidence la présence de HCN. Il s'agit de la seule molécule gazeuse formée par photodégradation du HMT que nous ayons pu détecter. Son rendement de production est toutefois très faible car nous n'avons pas noté de trace de sa formation lors de l'analyse en spectrométrie de masse directe. Nous détectons aussi une grande quantité de CO_2 qui provient probablement de la bouteille d'azote utilisée pour la purge du compartiment du spectromètre ainsi que pour compléter à une pression totale de 800 mb le mélange analysé¹⁰.

La Figure 6-3 présente le spectre qui a permis la détection de HCN grâce à sa bande à 713 cm^{-1} . Les branches PQR centrées autour de 668 cm^{-1} ainsi que la bande à 620 cm^{-1} correspondent à CO_2 . Le spectre ne montre pas de trace des signatures infrarouges du HMT en phase gazeuse : sa tension de vapeur est sans doute trop faible pour qu'il soit détecté sur les 10 cm de parcours optique du spectromètre utilisé.

Les mécanismes de photodégradation du HMT ne sont donc pas très efficaces. Contrairement au POM pour lequel nous avons vu que l'absorption d'un seul photon pouvait conduire à une réaction en chaîne produisant plusieurs molécules, la structure en cage du HMT ne favorise pas de tels mécanismes. La production d'un radical CN requiert en effet de couper trois liaisons sur une même molécule. D'autre part, nous ne détectons pas les molécules annoncées par Bernstein et al. (1994) : amines, nitriles, méthane. Cette contradiction apparente avec nos résultats peut provenir du fait que les produits de photolyse de l'eau jouent un rôle important dans la dégradation du HMT au cours des expériences de Bernstein et al. qui ont lieu dans des matrices de glaces. La dégradation du HMT ne serait alors pas directement due aux UV, mais plutôt à des réactions avec les radicaux OH et H.

¹⁰ La bouteille était en effet quasiment vide lors de la prise du spectre, et les fonds de bouteilles contiennent en général une quantité importante d'impuretés. Ces expériences étaient les toutes premières entreprises sur le HMT, et nous n'avons pas encore eu le temps de les renouveler dans de meilleures conditions.

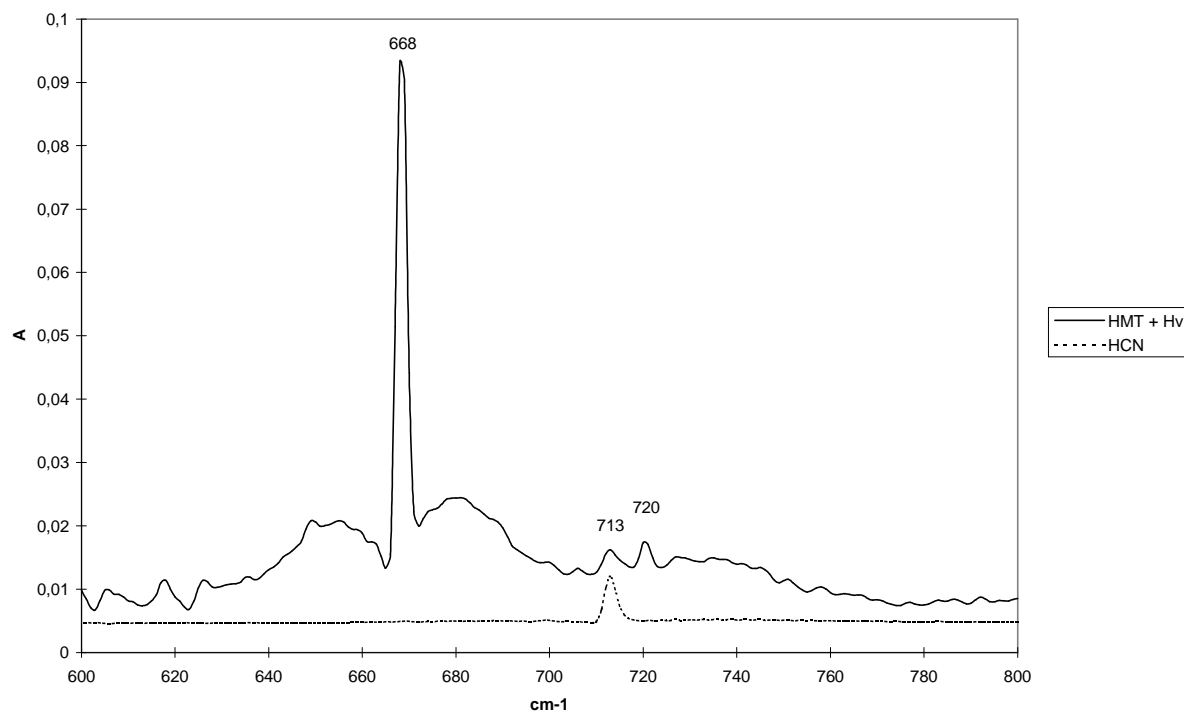


Figure 6-3 : *Trait plein* : spectre infrarouge de phase gazeuse obtenue par photodégradation du HMT concentrée pendant 2 heures d'irradiation à 147 nm, entre 600 et 800 cm⁻¹. *Pointillés* : spectre infrarouge de HCN.

La dégradation du HMT dans une matrice d'argon reportée par les mêmes auteurs ne pourrait donc s'expliquer que par la présence de traces d'eau (en effet l'énergie de première ionisation de l'atome d'argon est d'environ 15 eV, ce qui correspond à des photons ayant une longueur d'onde de 82 nm). Cette hypothèse est réaliste car il est très difficile de réaliser une matrice complètement exempte d'eau (Bernstein, communication privée).

6.4- Perspectives

Nous voyons donc que pour une molécule du type du HMT, un mécanisme de photodégradation pure ne permet pas de rendre compte d'expériences d'irradiation déjà réalisées. Dans le contexte cométaire, il est alors utile de considérer en plus des UV les interactions qui peuvent s'établir avec l'environnement de la coma, composée principalement d'eau et de ses produits de photolyse.

Une telle étude pourrait être entreprise en réalisant des expériences similaires à celles que nous avons menées sur le POM, mais sous un flux de vapeur d'eau (Figure 6-4). Nous travaillerions ainsi dans des conditions plus proches de celles de la coma et prendrions en considération ce nouveau paramètre.

Ces perspectives pourraient constituer pour l'avenir une évolution importante de l'expérience S.E.M.A.Ph.Or.E.

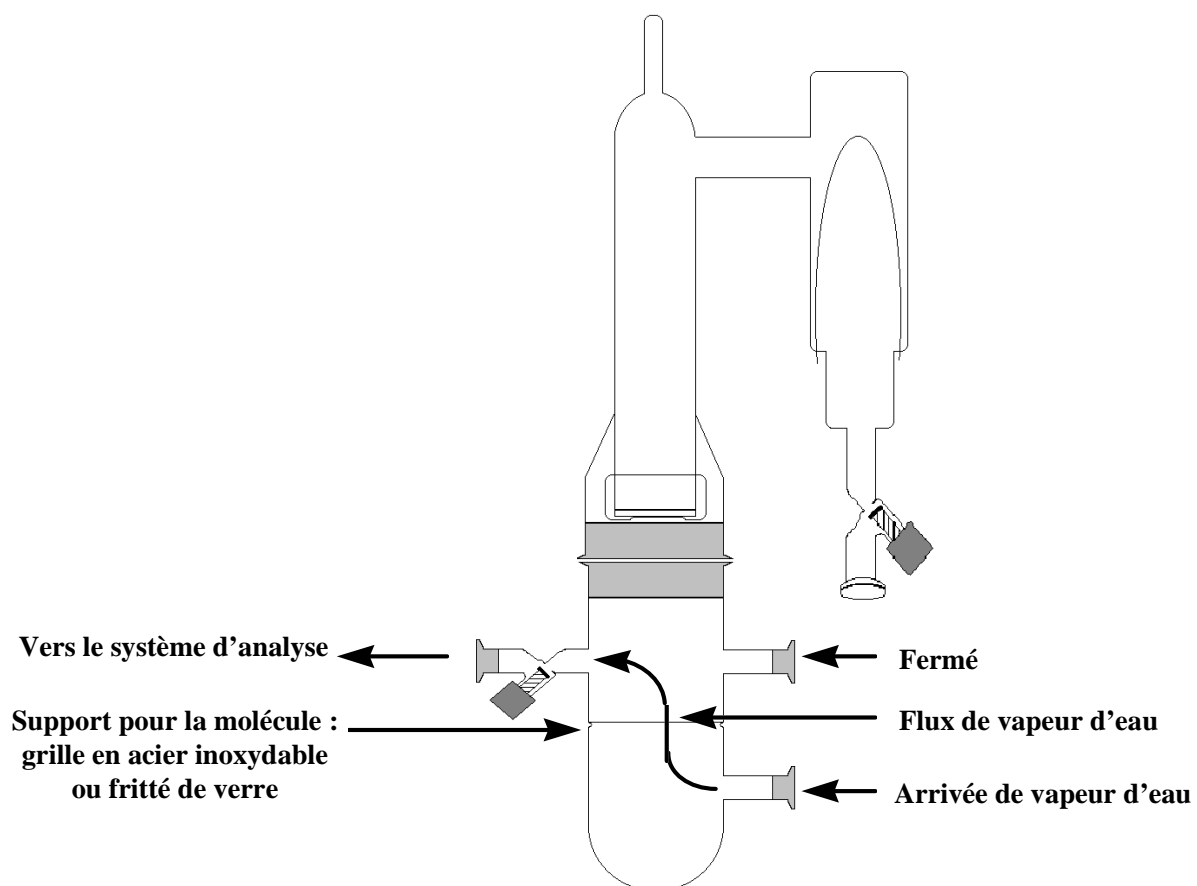


Figure 6-4 : Adaptation du dispositif expérimental pour l'étude de l'action des produits de photolyse de l'eau sur la dégradation d'une molécule solide.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

« On raconte qu'autrefois un roi voulu départager trois de ses prisonniers pour déterminer auquel d'entre eux il rendrait la liberté. Il les fit amener devant lui et leur confia à chacun une pièce d'argent :

- Celui d'entre vous qui achètera de quoi remplir la salle du trône sera libéré.

Chacun des prisonniers se rendit en ville sous la surveillance de soldats. Le premier acheta de la paille, mais ne parvint même pas à recouvrir la surface du sol de la pièce. Le deuxième aboutit au même résultat en achetant des plumes.

Quant au troisième prisonnier, il n'acheta qu'un seul objet...

Une bougie qu'à la nuit tombée il alluma pour remplir la salle du trône de lumière. »

Conte éthiopien

Au cours de ce travail de thèse, j'ai contribué au développement d'un nouveau thème de recherche au LISA : les comètes. J'ai présenté dans ce mémoire les différentes raisons qui expliquent l'intérêt majeur qu'elles suscitent, et plus particulièrement du point de vue de la chimie organique qui pourrait y avoir atteint l'un des stades de complexité les plus avancés du système solaire après la Terre.

A partir des observations et de simulations expérimentales, j'ai établi une compilation des molécules présentes dans les comètes ou susceptibles de l'être. Cette revue a été le point de départ du travail de sélection des colonnes chromatographiques qui seront embarquées à bord de la mission Rosetta dans le cadre de l'expérience COSAC à laquelle le groupe de physico-chimie organique spatiale du LISA participe. Le choix des composés que l'on cherche à détecter est en effet crucial en chromatographie car il détermine complètement les colonnes à embarquer. De manière plus générale, cette revue sera aussi utile pour d'autres techniques d'analyse du noyau et de la coma, car il est toujours important de savoir à quel type de produits l'on doit s'attendre afin de constituer des bases de données en laboratoire (spectres de masse, infrarouges ou ultraviolets des composés standards).

Ce travail bibliographique a aussi permis de rappeler qu'une fraction non négligeable de la composante organique des comètes se trouve sous la forme de molécules de poids moléculaire élevé qui ne subliment pas dans la coma, mais recouvrent les grains de poussière. Nous avons alors émis l'hypothèse que ces composés réfractaires pouvaient être dégradés dans l'environnement de la coma et produire des molécules volatiles sous l'action de la température, des UV solaires ou encore de particules énergétiques chargées. Nous avons donc conçu et mis en place un dispositif expérimental permettant d'étudier quantitativement deux de ces mécanismes : la photo et la thermodégradation.

L'expérience S.E.M.A.Ph.Or.E Cométaire permet en effet d'irradier des composés solides à différentes longueurs d'onde dans l'UV lointain, tout en contrôlant leur température. Dans l'environnement analytique du LISA, et notamment grâce à la grande chambre de simulation atmosphérique, ce dispositif permet d'accéder à des données nouvelles essentielles à la compréhension (mécanismes réactionnels) et à la modélisation (constantes cinétiques,

rendements quantiques) de la chimie multiphasique à l'interface solide/gaz dans les comètes. Grâce à cet outil, j'ai pu étudier pour la première fois de façon approfondie et quantitative la photodégradation du polyoxyméthylène. J'ai montré que ce polymère se dégradait sous l'action des UV de longueur d'onde inférieure à environ 190 nm, principalement en H_2CO et CO , deux molécules présentant des sources étendues dans les comètes. J'ai aussi identifié d'autres produits de photodégradation : CO_2 , HCOOH , CH_3OH , CH_3OCHO , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ et $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, qui mis à part le diméthoxyméthane et le trioxane, ont déjà été détectés dans les comètes. J'ai obtenu pour une partie de ces molécules des estimations de leur rendement quantique de production et j'ai proposé des mécanismes réactionnels permettant de rendre compte de leur formation à partir du polyoxyméthylène. Toutes ces molécules devraient donc présenter elles aussi des sources étendues si le polyoxyméthylène est effectivement présent sur les comètes. L'une des perspectives de ce travail serait d'ailleurs de modéliser dans quelle mesure ces sources étendues pourraient être elles aussi détectées.

D'autre part, à l'aide du même dispositif expérimental, nous avons pu mesurer la vitesse de dégradation thermique du POM en formaldéhyde et les paramètres cinétiques permettant de calculer cette vitesse en fonction de la température (énergie d'activation et facteur de fréquence).

La non connaissance de ces différents paramètres physico-chimiques (rendements quantiques et cinétique de dégradation thermique) avaient jusqu'à présent empêché toute modélisation permettant de conclure si le polyoxyméthylène est un candidat réaliste en tant que molécule mère de la source étendue de formaldéhyde dans les comètes. J'ai donc apporté des données nouvelles qui m'ont permis modéliser, sur la base des hypothèses du modèle de Haser, le profil de densité du formaldéhyde dans la coma de Halley, par dégradation photochimique et thermique de grains de POM. Si le premier processus requiert une production de poussière irréaliste, la dégradation thermique du polymère permet un très bon ajustement du modèle aux observations pour des grains composés d'environ 7 % de POM et portés à une température de 350 K dans la coma. Cette abondance est compatible avec des productions de polyoxyméthylène observées au cours de simulations expérimentales réalisées sur des analogues de glaces cométaires par irradiation UV, mais elle ne permet pas pour autant de conclure quant à la prédominance de processus thermiques ou photochimique dans l'histoire de la comète.

Nos résultats sont bien évidemment à prendre dans la limite des hypothèses que nous avons posées pour construire le modèle : principalement une même vitesse d'expansion pour les grains et les gaz, une température constante des grains, et une taille unique de ces derniers. La prise en compte de ces différents paramètres jusqu'à présent négligés, de leurs interactions (de la taille des grains dépendront leurs vitesses et températures), devrait permettre de mieux contraindre les paramètres du modèles avant d'obtenir un bon ajustement aux observations. Sans toutefois modifier fondamentalement nos résultats, les évolutions futures de notre modèle devraient surtout permettre de rééquilibrer les parts relatives entre les deux mécanismes de dégradation modélisés.

Sans pour autant conclure que les grains cométaires doivent être composés de 7% de POM pur, nous avons plutôt montré qu'il suffirait d'une telle quantité en masse de ce polymère autour des grains pour interpréter les observations jusqu'à présent inexplicées, et que cette abondance n'est pas irréaliste compte tenu des travaux de simulations expérimentales déjà

menées. Nous proposons avant tout pour la première fois un mécanisme rendant compte de la source étendue de formaldéhyde dans des conditions réalistes de l'environnement cométaire.

En ce qui concerne la structure chimique exacte du polymère à l'origine de la source étendue de formaldéhyde, plus que du POM pur, nous devons plutôt nous attendre à être en présence d'un composé proche du dépôt que nous avons baptisé « white tholin », formé à partir des produits de photodégradation du POM recondensés à basse température (cf. chapitre 4 - section 4.4.2). Nous pourrions aussi chercher à synthétiser ces tholins blancs en utilisant le dispositif expérimental mis au point dans notre laboratoire par Patrice Coll (1997) afin de produire des tholins représentatifs de l'atmosphère de Titan à partir d'un mélange gazeux $\text{CH}_4 : \text{N}_2$ dans un plasma à basse température. Le plasma froid simulera les conditions de synthèse dans le milieu interstellaire, et nous travaillerons avec un mélange gazeux composé de $\text{H}_2\text{O} : \text{CO} : \text{H}_2\text{CO} : \text{CH}_3\text{OH}$. Il sera donc très intéressant de mener sur ces nouveaux matériaux le même type d'étude que celle entreprise sur le polyoxyméthylène pur.

J'ai initié un travail similaire sur une molécule azotée susceptible elle aussi d'être présente sur les comètes et d'être à l'origine d'une source étendue de radicaux CN : l'hexaméthylènetétramine. Il apparaît toutefois que la photodégradation de cette molécule n'est pas très efficace, et la confrontation de nos résultats à des travaux antérieurs tend à montrer qu'il est important de considérer l'interaction entre la molécule et les produits de photolyse de l'eau. De tels processus, qui ont effectivement lieu dans la coma, conduiraient alors à la formation d'amines et de nitriles. L'irradiation du HMT seul ne nous a permis de mettre en évidence qu'une faible production de HCN. L'adaptation du dispositif expérimental et des techniques d'analyses à ces nouvelles conditions constituera une part importante du travail à effectuer pour les prochains mois.

Concernant toujours la fraction azotée de la composante organique réfractaire des comètes, il serait très intéressant d'étudier la dégradation de polymères de HCN, qui constitueraient d'excellents candidats pour interpréter les sources étendues de CN. L'acide cyanhydrique, qui a été la première molécule détectée dans une comète, est en effet un composé qui à l'instar du formaldéhyde se polymérise très facilement.

Après avoir étudié les mécanismes et vitesses de dégradation de ces différents composés, auxquels nous pourrions ajouter quelques produits d'intérêt exobiologique comme des sucres, acides aminés, bases puriques et pyrimidiques, un nouveau stade de complexité pourra être franchi en analysant les produits gazeux issus de la photodégradation de résidus réfractaires obtenus au cours d'expériences de simulations du type de celles décrites au chapitre 2. Ayant alors établi à partir des composés purs les mécanismes régissant leur dégradation, nous pourrions émettre des hypothèses quant à la composition du manteau réfractaire. Nous disposerons alors surtout d'un matériau beaucoup plus proche de celui entourant les grains cométaires, qui nous permettra peut être de comprendre l'origine de la source étendue de CO dont nous ne pouvons rendre compte simplement à partir d'un polymère comme le POM.

Enfin, tout un champ d'études reste encore à explorer. Il s'agit de la dégradation des produits solides par impact de particules énergétiques chargées. Cet aspect pourrait aussi être étudié à l'avenir dans le cadre de l'expérience S.E.M.A.Ph.Or.E en adaptant un canon à protons ou électrons à la place de la lampe photochimique.

En résumé, ce travail a permis de montrer que la composante organique réfractaire des comètes pouvait avoir une contribution significative sur la phase gazeuse au travers de

Conclusions générales et perspectives

mécanismes de dégradation thermique et photochimique. Cet apport se traduit par l'apparition de sources étendues. De tels processus pourraient aussi avoir lieu dans le milieu interstellaire et être à l'origine de la production de molécules légères. Il sera important à l'avenir d'étudier aussi cet aspect de la question afin d'estimer son importance par rapport à la chimie en phase gazeuse.

Le travail présenté dans ce mémoire aboutit donc à de nombreuses perspectives de travaux futurs, tant du point de vue expérimental que théorique.

BIBLIOGRAPHIE

- Agarwal V. K., Schutte W., Greenberg J. M., Ferris J. P., Briggs R., Connor S., Bult C. P. E. M. V. d., and Baas F. (1985) Photochemical reactions in interstellar grains photolysis of CO, NH₃ and H₂O. *Origins of Life* **16**, 21-40.
- A'Hearn M. F., Feldman P. D., and Schleicher D. G. (1983) The discovery of S₂ in comet Iras-Araki-Alcock 1983d. *The Astrophysical Journal* **274**, L99-L103.
- A'Hearn M. F., Millis R. L., Schleicher D. G., Osip D. J., and Birch P. V. (1995) The ensemble properties of comets: Results from narrowband photometry of 85 comets, 1976-1992. *Icarus* **118**, 223-270.
- Allamandola L. J., Sandford S. A., and Valero G. J. (1988) Photochemical and thermal evolution of interstellar/precometary ice analogs. *Icarus* **76**, 225-252.
- Allen M., Delitsky M., Huntress W., Yung Y., Ip W. H., Schwenn R., Rosenbauer H., Shelley E., Balsiger H., and Geiss J. (1987) Evidence for methane and ammonia in the coma of P/Halley. *Astronomy and Astrophysics* **187**, 502-512.
- Arpigny C. (1994) Physical chemistry of comets : models, uncertainties, data needs. *AIP conference proceedings* **312**(1), 205-238.
- Bachir S. and Mulette R. (1999) Caractérisation de paramètres photochimiques et cinétiques appliqués à la photodégradation du polyoxyméthylène. Stage de Maîtrise, Université Paris XII.
- Balsiger H., Altwegg K., and Geiss J. (1995) D/H and (18)O/(16)O ratio in the hydronium ion and in neutral water from in situ ion measurements in comet Halley. *Geophysical Research Letters* **100**, 5827-5834.
- Bernstein M. P., Allamandola L. J., and Sandford S. A. (1997) Complex organics in laboratory simulations of interstellar/cometary ices. *Advances in space research* **19**(7), 991-998.
- Bernstein M. P., Sandford S. A., Allamandola L. J., and Chang S. (1994) Infrared spectrum of matrix isolated Hexamethylenetetramine in Ar and H₂O at cryogenic temperatures. *Journal of Physical Chemistry* **98**, 12206-12210.
- Bernstein M. P., Sandford S. A., Allamandola L. J., Chang S., and Scharberg M. A. (1995) Organic Compounds Produced By Photolysis of Realistic Interstellar and Cometary Ice Analogs Containing Methanol. *The Astrophysical Journal* **454**, 327-344.
- Bernstein M. P., Sandford S. A., Allamandola L. J., Gillette J. S., Clemett S. J., and Zare R. N. (1999) UV Irradiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ices: Production of Alcohols, Quinones, and Ethers. *Science* **283**(19 February), 1135-1138.
- Bessel M. S. and Wickramasinghe N. C. (1975) Polyoxymethylene polymers as interstellar grains. *Royal Astronomical Society Monthly Notices* **170**, 11P-16P.
- Bird M. H., Huchtmeier W. K., Gensheimer P., Wilson T. L., Janardhan P., and Lemme C. (1997) Radio detection of ammonia in comet Hale-Bopp. *Astronomy and Astrophysics* **325**, L5-L8.
- Biver N. (1997) Molécules Mères Cométaires : Observations et Modélisations. Doctorat, Paris VII.
- Biver N. et al. (1997) IAUC 6458. .
- Biver N., Bockelée-Morvan D., Colom P., Crovisier J., Davies J. K., Dent W. R. F., Despois D., Gérard E., Lellouch E., Rauer H., Moreno R., and Paubert G. (1997) Evolution of the Outgassing of Comet Hale-Bopp (C/1995 O1) from Radio Observations. *Science* **275**(28 March), 1915-1918.
- Biver N., Bockelée-Morvan D., Crovisier J., Davies J. K., Matthews H. E., Wink J. E., Rauer H., Colom P., Dent W. R. F., Despois D., Moreno R., Paubert G., Jewitt D., and Senay M. (1999) Spectroscopic Monitoring of Comet C/1996 B2 (Hyakutake) with the JCMT and IRAM Radio Telescopes. *The Astronomical Journal* **118**(4), 1850-1872.
- Blake D., Allamandola L., Sandford S., Hudgins D., and Freund F. (1991) Clathrate hydrate formation in amorphous cometary ice analogs in vacuo. *Science* **254**, 548-551.
- Blake G. A., Qi C., Hogerheijde M. R., Gurwell M. A., and Muhleman D. O. (1999) Sublimation from icy jets as a probe of the interstellar volatile content of comets. *Nature* **398**(18 March), 213-216.
- Bockelée-Morvan D. (1997) Cometary Volatiles : The Status after Comet C/1996 B2 Hyakutake. *IAU Symposium 178 "Molecules in Astrophysics : Probes and Processes"*.
- Bockelée-Morvan D., Brooke T. Y., and Crovisier J. (1995) On the origin of the 3.2-3.6 μm emission features in comets. *Icarus* **116**, 18-39.
- Bockelée-Morvan D., Colom P., Crovisier J., Despois D., and Paubert G. (1991) Microwave detection of hydrogen sulphide and methanol in comet Austin (1989c1). *Nature* **350**, 318-320.

Bibliographie

- Bockelée-Morvan D., Crovisier J., Colom P., and Despois D. (1994a) The rotational lines of methanol in comets Austin 1990 V and Levy 1990 XX. *Astronomy and Astrophysics* **287**(2), 647-665.
- Bockelée-Morvan D., Crovisier J., Colom P., Despois D., and Paubert G. (1990) Observations of parent molecules in comets at millimetre wavelengths : HCN, H₂S, H₂CO and CH₃OH. *ESA-SP315*, 143-148.
- Bockelée-Morvan D., Gautier D., Lis D. C., Young K., Keene J., Phillips T. G., Owen T., Crovisier J., Goldsmith P. F., Bergin E. A., Despois D., and Wootten A. (1998a) Deuterated Water in Comet C/1996 B2 (Hyakutake) and its Implications for the Origin of Comets. *Icarus* **133**(1), 147-162.
- Bockelée-Morvan D., Padman R., Davies D. K., and Crovisier J. (1994b) Observations of submillimetre lines of CH₃OH, HCN and H₂CO in comet P/Swift-Tuttle with the James Clerk Maxwell Telescope. *Planetary and Space Science* **42**(8), 655-662.
- Bockelée-Morvan D., Wink J., Despois D., Biver N., Colom P., Crovisier J., Gerard E., Germain B., Lellouch E., Moreno R., Paubert G., Davies J. K., Dent W. R., and Rauer H. (1997) Molecular Observations of C/1995O1 (Hale-Bopp) with the IRAM Telescopes near Perihelion: Interferometric Maps and New Parent Molecules. American Astronomical Society.
- Bockelée-Morvan D., Wink J., Despois D., Biver N., Colom P., Crovisier J., Gerard E., Lellouch E., and Jorda L. (1998b) Interferometric imaging of molecular lines in comet Hale-Bopp. *Bulletin of the American Astronomical Society* **30**(3), #31.02.
- Boice D. C., Huebner W. F., Sablik M. J., and Konno I. (1990) Distributed Coma Sources and the CH₄/CO Ratio in Comet Halley. *Geophysical Research Letters* **17**(11), 1813-1816.
- Bossard A. (1979) Rôle du Rayonnement Ultraviolet dans les Synthèses Prébiologiques. Thèse de Doctorat, Université Paris VI.
- Briggs R., Ertem G., Ferris J. P., Greenberg J. M., McCain P. J., Mendoza-Gomez C. X., and Schutte W. (1992) Comet Halley as an aggregate of interstellar dust and further evidence for the photochemical formation of organics in the interstellar medium. *Origins of life and evolution of the biosphere* **22**, 287-307.
- Brooke T. Y., Tokunaga A. T., Weaver H. A., Crovisier J., Bockelée-Morvan D., and Crisp D. (1996) Detection of acetylene in the infrared spectrum of comet Hyakutake. *Nature* **383**(17 October), 606-608.
- Brooke T. Y., Tokunaga A. T., Weaver H. A., Chin G., and Geballe T. R. (1991) A sensitive upper limit on the methane abundance in comet Levy (1990c). *The Astrophysical Journal* **372**, L113-L116.
- Brooke T. Y., Weaver H. A., Chin G., and Kim S. M. (1997) High Resolution Infrared Spectroscopy of Comet Hale-Bopp. *Bull. American Astron. Soc.* **29**, #34.03
- Brucato J. R., Castorina A. C., Palumbo M. E., Satorre M. A., and Strazzulla G. (1997a) Ion Irradiation and Extended CO Emission in Cometary Comae. *Planetary and Space Science* **45**(7), 835-840.
- Brucato J. R., Palumbo M. E., and Strazzulla G. (1997b) Carbonic Acid by Ion Implantation in Water/Carbon Dioxide Ice Mixtures. *Icarus* **125**, 135-144.
- Budzien S. A. and Feldman P. D. (1992) Upper limits to the S₂ abundance in several comets observed with the international Ultraviolet Explorer. *Icarus* **99**, 143-152.
- Cameron A. G. W. and Benz W. (1991) The origin of the moon and the single impact hypothesis. IV. *Icarus* **92**, 204-216.
- Chamberlain J. W. and Hunt D. M. (1987) *Theory of planetary atmospheres : an introduction to their physics and chemistry (second edition)*. Academic press INC.
- Chamberlin T. C. and Chamberlin R. T. (1908) *Science* **28**, 897.
- Chyba C. F., Thomas P. J., Brookshaw L., and Sagan C. (1990) Cometary delivery of organic molecules to the early earth. *Science* **249**(July), 249-373.
- Coll P. (1997) Modélisation expérimentale de l'atmosphère de Titan : production et caractérisations physico-chimiques d'analogues des aérosols et de la phase gazeuse enfin représentatifs. Thèse de doctorat, Paris XII.
- Colom P. et al. (1997) IAUC 6645. .
- Colom P., Crovisier J., and Bockelée-Morvan D. (1992) Formaldehyde in comets. I: Microwave observations of P/Brosen-Metcalf (1989 X), Austin (1990 V) and Levy (1990 XX). *Astron. Astrophys.* **264**, 270-281.
- Combes M., Moroz V. I., Crovisier J., Encrenaz T., Bibring J. P., Grigoriev A. V., Sanko N. F., Coron N., Crifo J. F., Gispert R., Bockelée-Morvan D., Nikolsky Y. V., Krasnopolsky V. A., Owen T., Emerich C., Lamarre J. M., and Rocard F. (1988) The 2.5-12 μm spectrum of Comet Halley from the IKS-VEGA experiment. *Icarus* **76**, 404-436.
- Combi M. R. (1996) Time-Dependent Gas Kinetics in Tenuous Planetary Atmospheres: The Cometary Coma. *Icarus* **123**, 207-226.
- Cooke A. and Wickramasinghe N. C. (1977) Polyoxymethylene co-polymers on grains. *Astrophysics and Space Science* **50**(1), 43-53.
- Crifo J. F. (1994) Elements of cometary aeronomy. *Current Science* **66**(7 & 8), 583-602.
- Crifo J. F. (1995) A general physicochemical model of the inner coma of active comets. I. Implications of spatially distributed gas and dust production. *The Astrophysical Journal* **445**, 470-488.

Bibliographie

- Crifo J. F., Itkin A. L., and Rodionov A. V. (1995) The near-nucleus coma formed by interacting dusty gas jets effusing from a cometary nucleus. *Icarus* **116**, 77-112.
- Crifo J. F. and Rodionov A. V. (1997a) The Dependence of the Circumnuclear Coma Structure on the Properties of the Nucleus. I. Comparison between a homogeneous and an Inhomogeneous Spherical Nucleus, with Application to P/Wirtanen. *Icarus* **127**(2), 319.
- Crifo J. F. and Rodionov A. V. (1997b) The Dependence of the Circumnuclear Coma Structure on the Properties of the Nucleus. II. First Investigation of the Coma Surrounding a Homogeneous, Aspherical Nucleus. *Icarus* **129**, 72.
- Crifo J. F., Rodionov A. V., and Bockelée-Morvan D. (1999) The Dependence of the Circumnuclear Coma Structure on the Properties of the Nucleus III. First Modeling of a CO-Dominated Coma, with Application to Comets 46 P/Wirtanen and 29 P/Schwassmann-Wachmann I. *Icarus* **138**, 85-106.
- Crovisier J. (1994a) Molecular abundances in comets. *Asteroids, Comets, Meteors 1993*, 1-13.
- Crovisier J. (1994b) Photodestruction rates for cometary parent molecules. *J.G.R.* **99**(E2), 3777-3781.
- Crovisier J. (1997) Solids and volatiles in comets. *Formation and evolution of solids in space*.
- Crovisier J. (1998) Physics and chemistry of comets: recent results from comets Hyakutake and Hale-Bopp. *Faraday Discuss* **109**, 437-457.
- Crovisier J., Bockelée-Morvan D., Colom P., Despois D., and Paubert G. (1993) A search for parent molecules at millimetre wavelengths in comets Austin 1990 V and Levy 1990 XX: upper limits for undetected species. *Astron. Astrophys.* **269**, 527-540.
- Crovisier J., Bockelée-Morvan D., Encrenaz T., Lellouch E., Altieri B., Leech K., Salama A., Griffin M., Graauw T. D., Dishoec E. V., Knacke R., and Brooke T. Y. (1998) ISO Spectroscopic Observations of comets 22P/Kopff and 103P/Hartley 2. *Bulletin of the American Astronomical Society* **30**, #27.P08.
- Crovisier J., Bockelée-Morvan D., Colom P., Biver N., Despois D., Lis D., Benford D. J., and Mehringer D. (1999) The Composition of Ices in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp): Upper Limits on Undetected Species from Radio Spectroscopy. *Bulletin of the American Astronomical Society* **31**(4), 32-02.
- Crovisier J., Despois D., Bockelée-Morvan D., Colom P., and Paubert G. (1991) Microwave observations of hydrogen sulfide and searches for other sulfur compounds in Comets Austin (1989c1) and Levy (1990c). *Icarus* **93**, 246-258.
- Crovisier J., Leech K., Bockelée-Morvan D., Brooke T. Y., Martha S. Hanner, Altieri B., Keller H. U., and Lellouch E. (1997) The Spectrum of Comet Hale-Bopp (C/1995 O1) Observed with the Infrared Space Observatory at 2.9 Astronomical Units from the Sun. *Science* **275**(28 March), 1904-1907.
- Crovisier J. and Schloerb F. P. (1991) The study of comets at radio wavelengths. In *Comets in the Post-Halley Era* (ed. R. L. N. Jr. and e. al.), pp. 149-173. Kluwer.
- Davies J. K., Roush T. L., Cruikshank D. P., Bartholomew M. J., Geballe T. R., Owen T., and Bergh C. d. (1997) The Detection of Water Ice in Comet Hale-Bopp. *Icarus* **127**, 238-245.
- DelloRusso N., DiSanti M. A., Mumma M. J., Magee-Sauer K., and Rettig T. W. (1998a) Carbonyl Sulfide in Comets C/1996 B2 (Hyakutake) and C/1995 O1 (Hale-Bopp) : Evidence for an Extended Source in Hale-Bopp. *Icarus* **135**, 377-388.
- DelloRusso N., Mumma M. J., DiSanti M. A., Magee-Sauer K., Novak R., and Rettig T. W. (1998b) Direct Detection of Water in Comets C/1996 B2 Hyakutake and C/1995 O1 Hale-Bopp. *Bulletin of the American Astronomical Society* **30**, #29.P09.
- Deloule E., Doukhan J.-C., and Robert F. (1998) Interstellar hydroxyl in meteoritic chondrule : implications for the origin of water in the inner solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**(19/20), 3367-3378.
- Delsemme A. H. (1999) The deuterium enrichment observed in recent comets is consistent with the cometary origin of seawater. *Planetary and Space Science* **47**, 125-131.
- Demigne A. (1999) Etude de colonnes capillaires et de pièces pour l'analyse in situ par chromatographie en phase gazeuse (CPG) du noyau cométaire : application à la mission DS4/Champollion. Rapport de stage de DEA, Université Paris XII.
- Despois D., Biver N., Bockelée-Morvan D., Colom P., Crovisier J., and Paubert G. (1996) Radio Line Observations of comet 109P/Swift-Tuttle at Iram. *Planetary and Space Science* **44**(6), 529-539.
- DiSanti M. A., Mumma M. J., DelloRusso N., Magee-Sauer K., Novak R., and Rettig T. W. (1999) Identification of two sources of carbon monoxide in comet Hale-Bopp. *Nature* **399**(17 June), 662-665.
- DiSanti M. A., Mumma M. J., and Lacy J. H. (1992a) A sensitive upper limit to OCS in Comet Austin (1989c1) from a search for 'Nu' (3) emission at 4.85 μm . *Icarus* **97**, 155-158.
- DiSanti M. A., Mumma M. J., Lacy J. H., and Parvinder P. (1992b) A possible detection of infrared emission from carbon monoxide in Comet Austin (1989c1). *Icarus* **96**, 151-160.
- DiSanti M. A., Mumma M. J., Russo N. R. D., Magee-Sauer K., Novak R., Rettig T. W., and Fomenkova M. N. (1997) CO Emission in Comets C/1995 O1 (Hale-Bopp) and C/1996 B2 (Hyakutake): Evidence for a Distributed Source. *Bulletin of the American Astronomical Society* **29**, 34.02.

Bibliographie

- Dobrijevic M. (1996) Etude de la physico-chimie de l'atmosphère de Neptune. Thèse de doctorat, Bordeaux I.
- Dole M. (1973) Polyoxymethylene. In *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Vol. II (ed. M. Dole), pp. 187-194. Academic Press.
- Doussin J. F. (1998) Etudes cinétiques et mécanistiques des processus d'oxydation de composés organiques volatils d'importance troposphérique induits par le radical nitrate en atmosphère simulée. Thèse de Doctorat, Paris VII.
- Doussin J. F., Ritz D., and Carlier P. (1999) Multiple-pass cell for very-long-path infrared spectrometry. *Applied Optics* **38**(19), 4145-4150.
- Doussin J. F., Ritz D., Jolibois R. D., Monod A., and Carlier P. (1997) Design of an environmental Chamber for the Study of atmospheric Chemistry. *Analisis*, **25**, 236-242.
- Drapatz S., Larson H. P., and Davis D. S. (1987) Search for methane in comet P/Halley. *Astronomy and Astrophysics* **187**, 497-501.
- Dutrey A., Despois D., Bockelée-Morvan D., et al. (1996) IAU Circ 6364
- Eberhardt P., Krankowsky D., Schulte W., Dolder U., Lammerzahl P., Berthelier J. J., Woweries J., Stubbeman U., Hodges R. R., Hoffman J. H., and Illiano J. M. (1987) The CO and N₂ abundance in comet P/Halley. *Astronomy and Astrophysics* **187**, 481-484.
- Eberhardt P., Meier R., Krankowsky D., and Hodges R. R. (1991) Methanol abundance in comet P/Halley from in situ measurements. *Bulletin of the American Astronomical Society* **23**, 1161.
- Eberhardt P., Meier R., Krankowsky D., and Hodges R. R. (1994) Methanol and hydrogen sulfide in comet P/Halley. *Astronomy and Astrophysics* **288**(1), 315-329.
- Eberhardt P., Reber M., Krankowsky D., and Hodges R. R. (1995) The D/H and ¹⁸O/¹⁶O ratios in the water from comet P/Halley. *Astronomy and Astrophysics* **302**, 301-318.
- Ehrenfreund P., Boogert A. C. A., Gerakines P. A., Tielens A. G. G. M., and Dishoeck E. F. V. (1997a) Infrared spectroscopy of interstellar apolar ice analogs. *Astronomy and Astrophysics* **328**, 649-669.
- Ehrenfreund P., Dartois E., Demyk K., and D'Hendecourt L. (1998) Ice segregation toward massive protostars. *Astronomy and Astrophysics* **339**, L17-L20.
- Ehrenfreund P., d'Hendecourt L., Dartois E., Muizon M. J. d., Breittellner M., Puget J. L., and Habing H. J. (1997b) ISO Observations of Interstellar Ices and Implications for Comets. *Icarus* **130**(1), 1-15.
- Enzian A. (1997) Modélisation multidimensionnelle du comportement thermodynamique des noyaux de comètes. Doctorat, Joseph Fourier - Grenoble I.
- Enzian A., Cabot H., and Klinger J. (1997) A 2 1/2 D Thermodynamic Model of Cometary Nuclei, I. Application to the activity of comet 29P/Schassmann-Wachmann 1. *Astronomy and Astrophysics* **319**, 995-1006.
- Enzian A., Cabot H., and Klinger J. (1998) Simulation of the water and the carbon monoxide production rates of comet Hale-Bopp using a quasi 3-D nucleus model. *Planetary and Space Science* **46**(8), 851-858.
- Farinella P. and Davis D. R. (1996) Short-Period comets : Primordial bodies or collisional fragments ? *Science* **273**(16 August), 938-941.
- Feldman P. D. (1991) Ultraviolet spectroscopy of cometary comae. In *Comets in the Post-Halley Era* (ed. R. L. N. Jr. et al.), pp. 139-148. Kluwer.
- Feldman P. D. and Brune W. H. (1976b) Carbon production in comet West (1975n). *The Astrophysical Journal* **209**, L45-L48.
- Feldman P. D., Davidsen A. F., Blair W. P., Bowers C. W., Durrance S. T., Ferguson H. C., Henry R. C., Kimble R. A., Kriss G. A., Kruk J. W., Long K. S., Moos H. W., Vancura O., and Gull T. R. (1991) Observations of comet Levy (1990c) with the Hopkins ultraviolet telescope. *The Astrophysical Journal* **1991**, L37-L40.
- Feldman P. D., Festou M. C., Tozzi G. P., and Weaver H. A. (1997) The CO₂/CO Abundance Ratio in 1P/Halley and Several Other Comets Observed by IUE and HST. *The Astrophysical Journal* **475**, 829-834.
- Feldman P. D., Fournier K. B., Grinin V. P., and Zvereva A. M. (1993) The abundance of ammonia in comet P/Halley derived from ultraviolet spectrophotometry of NH by ASTRON and IUE. *The Astrophysical Journal* **404**, 348-355.
- Fischer V. H. and Langbein W. (1967) Strahlungsinduzierte Reaktionen in Polyoxymethylen. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **216-217**, 329-336.
- Gazeau M. C., Cottin H., Vuitton V., Smith N., and Raulin F. (in press) Experimental and theoretical photochemistry : application to the cometary environment and Titan's atmosphere. *Planetary and Space Science*.
- Geiss J., Altwegg K., Anders E., Balsiger H., Ip W. H., Meier A., Neygebauer M., and Shelley E. G. (1991) Interpretation of the ion mass spectra in the mass per charge range 25-35 amu/e obtained in the inner coma of Halley's comet by the HIS-sensor of the Giotto IMS experiment. *Astronomy and Astrophysics* **247**, 226-234.
- Gerakines P. A., Schutte W. A., and Ehrenfreund P. (1996) Ultraviolet processing of interstellar ice analogs. I. Pure ices. *Astronomy and Astrophysics* **312**, 289-305.

Bibliographie

- Goldanskii V. I. (1977) Mechanism for formaldehyde polymer formation in interstellar space. *Nature* **268**(Aug 18), 612-613.
- Greenberg J. M. (1982) What are comets made of ? A model based on interstellar dust. In *Comets* (ed. L. L. Wilkening), pp. 131-163. University of Arizona Press.
- Greenberg J. M. (1998) Making a Comet Nucleus. *Astronomy and Astrophysics* **330**, 375-380.
- Greenberg J. M. and Li A. (1996) What are the true astronomical silicates ? *Astronomy and Astrophysics* **309**, 258-266.
- Greenberg J. M. and Li A. (1997) Silicate core-organic refractory mantle particles as interstellar dust and as aggregated in comets and stellar disks. *Advances in Space Research* **19**(7), 981-990.
- Greenberg J. M. and Li A. (1998) From interstellar dust to comets : the extended CO source in comet Halley. *Astronomy and Astrophysics* **332**, 374-384.
- Greenberg J. M., Li A., C. X. Mendoza-Gómez, Schutte W. A., Gerakines P. A., and Groot M. d. (1995) Approaching the Interstellar Grain Organic Refractory Component. *The Astrophysical Journal* **455**, L177-L180.
- Greenberg J. M. and Mendoza-Gomez C. X. (1993) Interstellar dust evolution : a reservoir of prebiotic molecules. In *The chemistry of life's origins* (ed. Greenberg), pp. 1-32. Kluwer Academic.
- Greiner N. R. (1967) Photochemistry of N₂O Essential to a Simplified Vacuum-Ultraviolet Actinometer. *Journal of Chemical Physics* **47**(11), 4373-4377.
- Groupe-français-d'étude-et-d'application-des-polymères. (1980) *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*. GFP.
- Grün E., Kochan H., and Seidensticker K. J. (1991) Laboratory simulation, a tool for comet research. *Geophysical Research Letters* **18**(2), 245-248.
- Hagen W., Allamandola L. J., and Greenberg J. M. (1979) Interstellar molecule formation in grain mantles : the laboratory analog experiments, result and implication. *Astrophysics and Space Science* **65**, 215-240.
- Hanner M. S. (1997) The Dust Properties in Comet C/1995 O1 Hale-Bopp. *Bulletin of the American Astronomical Society* **29**, #34.12.
- Hanner M. S., Hackwell J. A., Russel R. W., and Lynch D. K. (1994a) Silicate emission feature in the spectrum of comet Mueller 1993a. *Icarus* **112**(2), 490-495.
- Hanner M. S., Lynch D. K., and Russel R. W. (1994b) The 8-13 micron spectra of comets and the composition of silicate grains. *Astrophysical Journal* **425**(1), 274-285.
- Haser L. (1957) Distribution d'intensité dans la tête d'une comète. *Bulletin de l'académie royale de Belgique* **43**, 740-750.
- Hayward T. L. and Hanner M. S. (1997) Ground-Based Thermal Infrared Observations of Comet Hale-Bopp (C/1995 O1) During 1996. *Science* **275**(28 March), 1907-1909.
- Hoban S., Mumma M., Reuter D. C., DiSanti M., Joyce R. R., and Storrs A. (1991) A tentative identification of methanol as the progenitor of the 3.52 μ m emission feature in several comets. *Icarus* **93**, 122-134.
- Hoban S., Reuter D. C., DiSanti M. A., Mumma M. J., and Elston R. (1993) Infrared observations of methanol in Comet P Swift-Tuttle. *Icarus* **105**(2), 548-556.
- Hudson R. L. and Moore M. H. (1997) Hydrocarbon Radiation Chemistry in Ices of Cometary Relevance. *Icarus* **126**(1), 233-235.
- Huebner W. F. (1987) First polymer in space identified in comet Halley. *Science* **237**(August), 628-630.
- Huebner W. F. (1991) The KOSI experiments. *Geophysical Research Letters* **18**(2), 243.
- Huebner W. F., Boice D. C., and Korth A. (1989) Halley's polymeric organic molecules. *Advances in Space Research* **9**(2), 29-34.
- Huebner W. F., Boice D. C., Schmidt H. U., and Wegmann R. (1991) Structure of the coma : chemistry and solar wind interaction. In *Comets in the post-Halley era*, Vol. 2 (ed. R. L. N. J. et al.), pp. 907-936. Kluwer Academic Publishers.
- Huebner W. F., Boice D. C., and Sharp C. M. (1987) Polyoxymethylene in Comet Halley. *Astrophysical Journal - Letters to the Editor* **320**, 149-152.
- Huebner W. F., Buhl D., and Snyder L. E. (1974) HCN radio emission from Comet Kohoutek /1973f/. *Icarus* **23**, 580-584.
- Huebner W. F., Keady J. J., and Lyon S. P. (1992) Solar photo rates for planetary atmospheres and atmospheric pollutants. *Astrophysics and Space Science* **195**, 1-294.
- Huntress W. T. J., Allen M., and Delitsky M. (1991) Carbon suboxide in Comet Halley? *Nature* **352**(25 July), 316-318.
- Ida S., Canup R. M., and Stewart G. R. (1997) Lunar accretion from an impact-generated disk. *Nature* **389**(25 September), 353.
- Inn E. C. Y. (1972) CO Quantum Yield in the Photolysis of CO₂ at lambda 1470 and 1500-1670. *Journal of Geophysical Research* **77**(10), 1991-1993.

Bibliographie

- Ip W. H., Balsiger H., Geiss J., and al. e. (1990) Giotto IMS measurements of the production rate of hydrogen cyanide in the coma of comet Halley. *Annales Geophysicae* **8**, 319-326.
- Irvine W. M., Bergin E. A., Dickens J. E., Jewitt D., Lovell A. J., Matthews H. E., Schloerb F. P., and Senay M. (1998a) Chemical processing in the coma as the source of cometary HNC. *Nature* **393**(11 June), 547-550.
- Irvine W. M., Bockelée-Morvan D., Matthews H. E., Biver N., Crovisier J., Davies J. K., Dent W. R. F., Gautier D., Godfrey P. D., Keene J., Lovell A. J., Owen T. C., Phillips T. G., Rauer H., Schoerb F. P., Senay M., and Young K. (1996) Spectroscopic evidence for interstellar ices in comet Hyakutake. *Nature* **383**(3 October), 418-420.
- Irvine W. M., Dickens J. E., Lovell A. J., Schloerb F. P., Senay M., Bergin E. A., Jewitt D., and Matthews H. E. (1998b) Chemistry in cometary comae. *Faraday Discussion* **109**, 475-492.
- Jenniskens P., Baratta G. A., Kouchi A., Groot M. S. D., Greenberg J. M., and Strazzulla G. (1993) Carbon dust formation on interstellar grains. *Astronomy and Astrophysics* **273**, 583-600.
- Jewitt D. (in press) Kuiper Belt Objects. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*.
- Jewitt D. and Matthews H. E. (1997) Submillimeter Continuum Observations of Comet Hyakutake (1996 B2). *The Astronomical Journal* **113**, 1145-1151.
- Jewitt D. and Matthews H. E. (1999) Particulate Mass Loss from Comet Hale-Bopp. *The Astronomical Journal* **117**, 1056-1062.
- Jewitt D. C., Matthews H. E., Owen T., and Meier R. (1997) Measurements of $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$, and $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ Ratios in Comet Hale-Bopp (C/1995 O1). *Science* **278**(3 October), 90-93.
- Kargel J. S. (1992) Ammonia-water volcanism on icy satellites - Phase relations at 1 atmosphere. *Icarus* **100**(2), 556-574.
- Kasamatsu T., Kaneko T., Saito T., and Kobayashi K. (1997) Formation of organic compounds in simulated interstellar media with high energy particles. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **70**, 1021-1026.
- Kawara K., Gregory B., Yamamoto T., and Shibai H. (1988) Infrared spectroscopic observation of methane in comet P/Halley. *Astron. Astrophys.* **207**, 174-181.
- Kim S. J. and A'Hearn M. F. (1991) Upper limits of SO and SO₂ in comets. *Icarus* **90**, 79-95.
- Kissel J. and Krueger F. R. (1987) The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1. *Nature* **326**(April), 755-760.
- Klavetter J. J. and A'Hearn M. F. (1994) An extended source for CN jets in Comet P/Halley. *Icarus* **107**(2), 322-334.
- Kobayashi K., Kasamatsu T., Kaneko T., Koike J., Oshima T., Saito T., Yamamoto T., and Yanagawa H. (1995) Formation of amino acid precursors in cometary ice environments by cosmic radiation. *Advances in Space Research* **16**(2), (2)21-(2)26.
- Korth A., Marconi M. L., Mendis D. A., Krueger F. R., Richter A. K., Lin R. P., Mitchell D. L., Andersen K. A., Carlsson C. W., Rème H., Sauvaud J. A., and D'Uston C. (1989) Probable detection of organic-dust-borne aromatic C₃H₃⁺ ions in the coma of Comet Halley. *Nature* **337**(5 January), 53-55.
- Krankowsky D. (1991) The composition of comets. In *Comets in the Post-Halley Era* (ed. R. L. N. Jr. and e. al.), pp. 855-877. Kluwer.
- Krankowsky D., Lammerz P., and Herrwerth I. (1986) In situ gas and ion measurements at comet Halley. *Nature* **321**, 326-329.
- Krasnopolsky V. A., Gogoshev M., Moreels G., and al. e. (1986) Spectroscopic study of comet Halley by the Vega 2 three-channel spectrometer. *Nature* **321**, 269-271.
- Krasnopolsky V. A., Mumma M. J., Abbott M., Flynn B. C., Meech K. J., Yeomans D. K., Feldman P. D., and Cosmovici C. B. (1997) Detection of Soft X-rays and a Sensitive Search for Noble Gases in Comet Hale-Bopp (C/1995 O1). *Science* **277**(5 September), 1488-1491.
- Krueger F. R. and Kissel J. (1987) The chemical composition of the dust of comet P/Halley as measured by "Puma" on board Vega-1. *Naturwissenschaften* **74**, 312-316.
- Krueger F. R., Korth A., and Kissel J. (1991) The organic matter of comet Halley as inferred by joint gas phase and solid phase analyses. *Space Science Reviews* **56**, 167-175.
- Kuhn H. J., Braslavsky S. E., and Schmidt R. (1989) Chemical actinometry. *Pure and applied chemistry* **61**(2), 187-210.
- Larson H. P., Weaver H. A., Mumma M. J., and Drapatz S. (1989) Airborne infrared spectroscopy of comet Wilson (1986 l) and comparisons with comet Halley. *Astrophysical Journal* **338**, 1106-1114.
- Lecluse C., Robert F., Gautier D., and Guiraud M. (1996) Deuterium enrichment in giant planets. *Planet. Space Sci.* **44**(12), 1579-1592.
- Lellouch E., Crovisier J., Lim T., Bockelée-Morvan D., Leech K., Hanner M. S., Altieri B., Schmitt B., Trotta F., and Keller H. U. (1998) Evidence for water ice and estimate of dust production rate in comet Hale-Bopp at 2.9 AU from the Sun. *Astronomy and Astrophysics* **339**, L9-L12.

Bibliographie

- Levasseur-Regourd A. C., Hadamcik E., and Renard J. B. (1996) Evidence for two classes of comets from their polarimetric properties at large phase angles. *Astronomy and Astrophysics* **313**, 327-333.
- Li A. and Greenberg J. M. (1997) A unified model of interstellar dust. *Astronomy and Astrophysics* **323**, 566-584.
- Lis D. C., Keene J., Young K., Phillips T. G., Bockelée-Morvan D., Crovisier J., Schilke P., Goldsmith P. F., and Bergin E. A. (1997) Spectroscopic Observations of Comet C/1996 B2 (Hyakutake) with the Caltech Submillimeter Observatory. *Icarus* **130**(2), 355-372.
- Lis D. C., Mehringer D. M., Benford D., Gardner M., Phillips T. G., Bockelée-Morvan D., Biver N., Colom P., Crovisier J., Despois D., and Rauer H. (in press) New Molecular Species in Comet C/1995 (Hale-Bopp) Observed with the Caltech Submillimeter Observatory. *Earth Moon and Planets* .
- Lisse C. M., A'Hearn M. F., Hauser M. G., Kelsall T., Lien D. J., Moseley S. H., Reach W. T., and Silverberg R. F. (1998) Infrared Observations of Comets by COBE. *The Astrophysical Journal* **496**(2), 971.
- Lunine J. I. (1997) Physics and Chemistry of the Solar Nebula. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **27**, 205-224.
- Lunine J. I., Engel S., Bashar R., and Horanyi M. (1991) Sublimation and reformation of icy grains in the primitive solar nebula. *Icarus* **94**, 333-344.
- Lutz B. L., Womack M., and Wagner R. M. (1993) Ion abundances and implications for photochemistry in comets Halley (1986 III) and Bradfield (1987 XXIX). *The Astrophysical Journal* **338**, 1106-1114.
- Magee-Sauer K., Scherb F., Roesler F. L., Harlander J., and Lutz B. L. (1989) Fabry-Perot observations of NH₂ emission from Comet Halley. *Icarus* **82**, 50-60.
- Mahan B. H. (1960) Photolysis of carbon dioxide. *J. Chem. Phys.* **33**, 959-965.
- Marconi M. L., Mendis D. A., Korth A., Lin R. P., Mitchell D. L., and Rème H. (1990) The identification of H₃S⁺ with the ion of mass per charge (m/q) 35 observed in the coma of Comet Halley. *The Astrophysical Journal* **352**, L17-L20.
- Martins N. and Moindrot F. (1998) Caractérisation d'une lampe à Xénon appliquée à la photodégradation de molécules solides dans l'environnement cométaire. Stage de Maîtrise, Université Paris XII.
- Mauersberger R., Wilson T. L., Mezger P. G., Gaume R., and Johnston K. J. (1992) The internal structure of molecular clouds. III - Evidence for molecular depletion in the NGC 2024 condensations. *Astronomy and Astrophysics* **256**(2), 640-651.
- McDonald G. D., Whited L. J., DeRuiter C., Khare B. N., Patnaik A., and Sagan C. (1996) Production and chemical analysis of cometary ice tholins. *Icarus* **122**, 107-117.
- McPhate J. B., Feldman P. D., Weaver H. A., A'Hearn M. F., G-P T., and Festou M. C. (1996) Ultraviolet CO Emission in Comet C/1996 B2 (Hyakutake). American Astronomical Society.
- Mehring D. et al. (1997) IAUC 6614. .
- Meier R., Eberhardt P., Krankowsky D., and Hodges R. R. (1993) The extended formaldehyde source in comet P/Halley. *Astronomy and Astrophysics* **277**, 677-691.
- Meier R., Owen T. C., Matthews H. E., David C. Jewitt, Bockelée-Morvan D., Biver N., Crovisier J., and Gautier D. (1998) A Determination of the HDO/H₂O Ratio in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Science* **279**(6 February), 842-844.
- Mitchell D. L., Lin R. P., Carlson C. W., Korth A., Rème H., and Mendis D. A. (1992) The origin of complex organic ions in the coma of comet Halley. *Icarus* **98**, 125-133.
- Möller G. and Jackson W. M. (1990) Laboratory studies of polyoxymethylene : application to comets. *Icarus* **86**, 189-197.
- Moore M. H., Ferrante R. F., and Nuth J. A. I. (1996) Infrared spectra of proton irradiated ices containing methanol. *Planetary and Space Science* **44**(9), 927-935.
- Moore M. H., Khanna R., and Donn B. (1991) Studies of Proton Irradiated H₂O+CO₂ and H₂O+CO Ices and Analysis of Synthesized Molecules. *Journal of Geophysical Research* **96**(E2), 17541-17545.
- Moore M. H. and Tanabé T. (1990) Mass spectra of sputtered polyoxymethylene : implications for comets. *The Astrophysical Journal* **365**.
- Moreels G., Clairemidi J., Hermine P., Brechignac P., and Rousselot P. (1994) Detection of a polycyclic aromatic molecule in comet P/Halley. *Astronomy and Astrophysics* **282**, 643-656.
- Mount G. H. and Rottman G. J. (1981) The Solar Spectral Irradiance 1200-3184 A Near Solar Maximum. *Journal of Geophysical Research* **86**(A11), 9193-9188.
- Mozzani E. (1995) *Le livre des superstitions*. Robert Laffont.
- Mumma M. J. (1996) Hyakutake's interstellar ices. *Nature* **383**(17 Octobre), 581-582.
- Mumma M. J., DiSanti M. A., Russo N. D., Fomenkova M., Magee-Sauer K., Kaminski C. D., and Xie D. X. (1996) Detection of abundant Ethane and Methane, along with Carbon Monoxide and Water, in comet C/1996 B2 Hyakutake : Evidence for interstellar origin. *Nature* **272**, 1310-1314.

Bibliographie

- Mumma M. J., Weaver H. A., Larson H. P., Davis D. S., and Williams M. (1986) Detection of water vapor in Halley's comet. *Science* **232**, 1523-1528.
- Navarro-Gonzalez R., Ponnamperna C., and Khanna R. K. (1992) Computational study of radiation chemical processing in comet nuclei. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **21**, 359-374.
- Navarro-Gonzalez R. and Romero A. (1996) On the Survivability of an Enantiomeric Excess of Amino Acids in Comet Nuclei During the Decay of 26 Al and Other radionuclides. *Astrophysics and Space Science* **236**, 49-60.
- Notesco G. and Bar-Nun A. (1996) Enrichment of CO over N₂ by their Trapping in Amorphous Ice and Implications to Comet P/Halley. *Icarus* **122**, 118-121.
- Notesco G. and Bar-Nun A. (1997) Trapping of Methanol, Hydrogen Cyanide, and n-Hexane in Water Ice, above Its Transformation Temperature to the Crystalline Form. *Icarus* **126**(2), 336-341.
- Notesco G., Laufer D., and Bar-Nun A. (1997) The Source of the High C₂H₆/CH₄ Ratio in Comet Hyakutake. *Icarus* **125**, 471-473.
- Okabe H. (1978) *Photochemistry of small molecules*. Wiley-Interscience Publication.
- Oro J. (1961) Comets and the formation of biochemical compounds on the primitive Earth. *Nature* **190**, 389-390.
- Oro J. and Cosmovici C. B. (1997) Comets and Life on the primitive Earth. In *Astronomical and Biochemical Origins and the Search for Life in the Universe* (ed. C. B. Cosmovici, S. Bowyer, and D. Werthimer), pp. 97-120.
- Palmer P., Wooten A., Butler B., Bockelée-Morvan D., Crovisier J., Despois D., and Yeomans D. K. (1996) Comet Hyakutake: First Secure Detection Of Ammonia In a Comet. *Bulletin of the American Astronomical Society* **188**, #62.12.
- Pendleton Y. J., Sandford S. A., Allamandola L. J., Tielens A. G. G., and Sellgren K. (1994) Near-Infrared Absorption spectroscopy of interstellar hydrocarbon grains. *Astrophys. J.* **437**, 683-696.
- Pirronello V., Brown W. L., Lanzerotti L. J., Marcantonio K. J., and Simmons E. H. (1982) Formaldehyde formation in a H₂O/CO₂ ice mixture under irradiation by fast ions. *The Astrophysical Journal* **262**(1), 636-640.
- Prialnik D. (1997) A Model for the Distant Activity of Comet Hale-Bopp. *The Astrophysical Journal* **478**, L107-L110.
- Rabek J. F. (1995) *Polymer photodegradation : Mechanisms and experimental methods*. Chapman & Hall.
- Rabek J. F. (1996) *Photodegradation of Polymers : Physical Characteristics and Applications*. Springer-Verlag.
- Radicati-Di-Brozolo F., Bunch T. E., and Chang S. (1986) Laser microprobe study of carbon in interplanetary dust particles. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **16**, 236-237.
- Rauer H., Arpigny C., Boehnhardt H., Colas F., Crovisier J., Jorda L., Küppers M., Manfroid J., Rembor K., and Thomas N. (1997) Optical Observations of Comet Hale-Bopp (C/1995 O1) at Large Heliocentric Distances Before Perihelion. *Science* **275**(28 March), 1909-1912.
- Reid R. C., Prausnitz J. M., and Poling B. E. (1987) *The properties of gases and liquids, Fourth edition*. McGraw-Hill Book Company.
- Reuter D. C., Hoban S., and Mumma M. J. (1992) An infrared search for formaldehyde in several comets. *Icarus* **95**, 329-332.
- Robert F. (1997) L'Environnement primitif terrestre. *Colloque de prospective en exobiologie*.
- Rodgers S. D. and Charnley S. B. (1998) HNC and HCN in Comets. *The Astrophysical Journal Letters* **501**(2), L227-L230.
- Roessler K., Sauer M., and Schulz R. (1992) Gaseous products from VUV photolysis of cometary solids. *Annales Geophysicae* **10**(3-4), 226-231.
- Sarmecanic J., Fomenkova M., Jones B., and Lavezzi T. (1997) Constraints on the Nucleus and Dust Properties from Mid-Infrared Imaging of Comet Hyakutake. *The Astrophysical Journal Letters* **483**, L69-L72.
- Schloerb F. P. and Ge W. (1992) Submillimeter line observations of comet Levy (1990)c. In *Asteroids, Comets, Meteors 1991* (ed. A. W. Harris and E. Bowell), pp. 533-536. Lunar and planetary institute.
- Schmidt H. U., Wegmann R., Huebner W. F., and Boice D. C. (1988) Cometary gas and plasma flow with detailed chemistry. *Computer Physic Communication* **49**, 17-59.
- Schulz R., Arpigny C., Manfroid J., Stuewe J. A., Tozzi G. P., Cremonese G., Rembor K., and Peschke S. (1998) Spectral evolution of Rosetta target comet 46P/Wirtanen. *Astronomy and Astrophysics* **335**, L46-L49.
- Schutte W. A., Allamandola L. J., and Sandford S. A. (1991) Laboratory simulation of the photoprocessing and warm-up of cometary and pre-cometary ices : production and analysis of complex organic molecules. *Advances in Space Research* **12**(4), (4)47-(4)51.
- Schutte W. A., Allamandola L. J., and Sandford S. A. (1993a) An Experimental Study of the Organic Molecules Produced in Cometary and Interstellar Ice Analogs by Thermal Formaldehyde Reactions. *Icarus* **104**, 118-137.
- Schutte W. A., Allamandola L. J., and Sandford S. A. (1993b) Formaldehyde and organic molecule production in astrophysical ices at cryogenic temperatures. *Science* **259**(19 February), 1143-1145.
- Shalaby S. W. (1979) Radiative degradation of synthetic polymers : chemical physical, environmental, and technological considerations. *Journal of Polymer Science : Macromolecular Reviews* **14**, 419-458.

Bibliographie

- Shu F. H., Shang H., and Lee T. (1996) Toward an astrophysical theory of chondrites. *Science* **271**, 1545-1552.
- Slanger T. G. and Black G. (1978) CO₂ photolysis revisited. *Journal of Chemical Physics* **68**(4), 1844-1849.
- Slanger T. G., Sharpless R. L., and Black G. (1974) Photodissociation quantum yields of CO₂ between 1200 and 1500 Å. *Journal of Chemical Physics* **61**(12), 5022-5027.
- Smith N. (1999) Sensibilité des modèles théoriques de l'atmosphère de Titan aux incertitudes sur la photochimie des hydrocarbures simples. Thèse de doctorat, Université Paris XII.
- Smith N. S., Gazeau M. C., Khelifi A., and Raulin F. (1999) A combined experimental and theoretical study of the catalytic dissociation of methane by the photolysis of acetylene at 185 nm. *Planetary and Space Science* **47**, 3-10.
- Smith N. S. and Raulin F. (1999) A box model of the photolysis of methane at 123.6 and 147 nm. Comparison between model and experiment. *Journal of Photochemistry and Photobiology* **124**(A : Chemistry), 101-112.
- Smyth W. H., Combi M. R., Roesler F. R., and Scherb F. (1995) Observations and Analysis of O(1D) and NH₂ line profiles for the Coma of comet P/Halley. *The Astrophysical Journal* **440**, 349-360.
- Snyder L. E., Buhl D., Zuckerman B., and Palmer P. (1969) *Phys. Rev. Lett.* **22**, 679.
- Snyder L. E., Palmer P., and Pater I. d. (1989) Radio detection of formaldehyde emission from comet Halley. *The Astronomical Journal* **97**, 246-253.
- Stern S. A., Green J. C., Cash W., and Cook T. A. (1992) Helium and Argon abundance constraints and the thermal evolution of Comet Austin (1989c1). *Icarus* **95**, 157-161.
- Strazzulla G. (1997) Ion irradiation : its relevance to the evolution of complex organics in the outer solar system. *Advances in Space Research* **19**(7), 1077-1084.
- Strazzulla G. and Baratta G. A. (1991) Laboratory study of the IR spectrum of ion-irradiated frozen benzene. *Astronomy and Astrophysics* **241**(1), 310-316.
- Strazzulla G., Baratta G. A., Johnson R. E., and Donn B. (1991a) Primordial comet mantle : irradiation production of a stable, organic crust. *Icarus* **91**, 101-104.
- Strazzulla G., Leto G., Baratta G. A., and Spinella F. (1991b) Ion irradiation experiment relevant to cometary physics. *Journal of Geophysical Research* **96**(E2), 17547-17552.
- Suto M., Wang X., and Lee L. C. (1988) Fluorescence yields from photodissociative excitation of HCOOH, HCOOCH₃, and CH₃COOH in the vacuum-ultraviolet region. *Journal of Physical Chemistry* **92**, 3764-3768.
- Ung A. Y. and Schiff H. I. (1966) The photolysis of CO₂ at 1470 Å. *Can. J. Chem.* **44**, 1981-1991.
- Vanysek V. and Wickramasinghe N. C. (1975) Formaldehyde polymers in comets. *Astrophysics and Space Science* **33**, L19-L28.
- Verdet J.-P. (1987) *Le ciel, ordre et désordre*. Gallimard.
- Wakamatsu H., Yamada Y., Saito T., Kumashiro I., and Takenishi T. (1966) Synthesis of Adenine by Oligomerization of Hydrogen Cyanide. *Journal of Organic Chemistry* **31**, 2035-2036.
- Walker J. F. (1964) *Formaldehyde*. Reinhold.
- Walmsley C. M. (1994) Molecules in space. In *ERCA : Topics in atmospheric and interstellar physics and chemistry*, Vol. 1 (ed. C. F. Boutron), pp. 17-31. Les éditions de physique.
- Warneck P. (1962) A Microwave-Powered Hydrogen Lamp for Vacuum Ultraviolet Photochemical Research. *Applied Optics* **1**(6), 721-726.
- Warneck P. (1964) Reaction of (1)D Oxygen Atoms in the Photolysis of Carbon Dioxide. *Disc. Faraday Soc.* **37**, 57-65.
- Weaver H. A., Feldman P. D., A'Hearn M. F., et al. (1996) IAU 6374
- Weaver H. A., Feldman P. D., A'Hearn M. F., Arpigny C., Brandt J. C., Festou M. C., M. Haken, McPhate J. B., Stern S. A., and Tozzi G. P. (1997) The Activity and Size of the Nucleus of Comet Hale-Bopp (C/1995 O1). *Science* **275**(28 March), 1900-1904.
- Weaver H. A., Feldman P. D., McPhate J. B., A'Hearn M. F., Arpigny C., and Smith T. A. (1994) Detection of CO Cameron band emission in comet P/Hartley 2 (1991 XV) with the Hubble Space Telescope. *The Astrophysical Journal* **422**, 374-380.
- Wegmann R., Schmidt H. U., Huebner W. F., and Boice D. C. (1987) Cometary MHD and chemistry. *Astronomy and Astrophysics* **187**, 339-350.
- Weissman P. R. (1996) The Oort Cloud. *Completing the Inventory of the Solar System*, 265-288.
- Whipple F. L. (1950) A comet model. I. The acceleration of Comet Encke. *Astrophys. J.* **111**, 375-394.
- Whipple F. L. (1989) Comets in the space age. *Astrophys. J.* **341**, 1-15.
- Wickramasinghe N. C., Wallis M. K., Al-Mufti S., Hoyle F., and Wickramasinghe D. T. (1988) The organic nature of cometary grains. *Earth, Moon, and Planets* **40**, 101-108.
- Wink J. E. et al. (1997a) IAU 6591. .
- Wink J. E. et al. (1997b) IAU 6599. .
- Wolman Y., Miller S. L., Ibanez J., and Oro J. (1971) No title. *Science* **174**, 1039.

Bibliographie

- Womack M., Stern S. A., and Festou M. C. (1997) Millimeter-Wavelength spectroscopy of CO, HCN, H₂CO and CH₃OH in C/1996 B2 (Hyakutake). *Planetary and Space Science* **45**(6), 711-715.
- Woodney L., McMullin J., A'Hearn M., and Samarasinha N. (1997a) IAUC 6607. .
- Woodney L. M., A'Hearn M. F., Wellnitz D. D., Schleicher D. G., Farnham T. L., Cheung T. C., McMullin J. P., Veal J. M., Snyder L. E., Pater I. D., Forster J. R., Wright M. C. H., Palmer P., Kuan Y. J., and Samarasinha N. H. (1998) Morphology of HCN and CN in Comet Hale-Bopp. *Bulletin of the American Astronomical Society* **30**, #31.03.
- Woodney L. M., McMullin J., and A'Hearn M. F. (1997b) Detection of OCS in comet Hyakutake (C/1996 B2). *Planetary and Space Science* **45**(6), 717-719.
- Wooten A., Latter W., and Despois D. (1994) HCN emission from comet P/Swift-Tuttle. *Planetary and Space Science* **42**(9), 727-731.
- Wouterloot J. G. A., Lingmann A., Miller M., Vowinkel B., Winnewisser G., and Wyrowski F. (1998) HCN, CO, CS, CN, and CO⁺ observations of comet Hyakutake (1996 B2). *Planetary and Space Science* **46**(5), 579-584.
- Wright M. C. H., Pater I. D., Forster J. R., Palmer P., Snyder L. E., Veal J. M., A'Hearn M. F., Woodney L. M., Jackson W. M., Kuan Y. J., and Lovell A. J. (1998) Mosaicked Images and Spectra of J = 1 --> 0 HCN and HCO⁺ Emission from Comet Hale-Bopp (1995 O1). *The Astronomical Journal* **16**(6), 3018-3028.
- Wyckoff S., Tegler S. C., and Engel L. (1991a) Ammonia abundances in four comets. *The Astrophysical Journal* **368**, 279-286.
- Wyckoff S., Tegler S. C., and Engel L. (1991b) Nitrogen abundance in comet Halley. *The Astrophysical Journal* **367**, 641-648.
- Yamamoto T. (1985) Formation environment of cometary nuclei in the primordial solar nebula. *Astronomy and Astrophysics* **142**(1), 31-36.
- Zelikoff M. and Watanabe K. (1953) Absorption coefficients of ethylene in the vacuum ultraviolet. *Journal of the optical society of America* **43**(9), 756-759.

ANNEXE I

Simulations expérimentales sur des analogues de glaces cométaires et interstellaires

Regroupées par publications (classement par type d'expérience)

EQUIPES	TYPE de SIMULATION	GLACE	ANALYSE	COMPOSES DETECTES
HAGEN, ALLAMANDOLA GREENBERG. 1979	Un mélange de gaz est déposé sur un point froid (miroir d'aluminium (bloc 4 faces 2*2*2 cm ³), fenêtre en saphir) à 10 K. Irradiation UV à 160 nm.	CO : NH ₃ : H ₂ O : CO ₂ 50 : 1 : 1 : 0.09 CO : H ₂ O 40 : 1 CO : H ₂ O : NH ₃ : CH ₄ 10 : 1 : 1 : 0.5	Spectres d'absorption IR. Spectres d'absorption UV-visible SM pour les composés volatils et lourds (quadripole)	IR : Radical formyl HCO Radical amino NH ₂ Radical carbonyl CO ₂ H Formaldéhyde H ₂ CO Acide Formique HCOOH Formamide NH ₂ HCO HNCO Visible : HCO SM des composés lourds : Signatures caractéristiques d'acides aminés et carboxyliques
AGARWAL, SCHUTTE, GREENBERG, FERRIS, BRIGGS, STEVEN CONNOR, VAN DE BULT, and BAAS 1985	Un mélange de gaz est déposé sur un bloc d'aluminium à 10 K.. La photolyse a lieu pendant la déposition des gaz. (122 et 160 nm)	CO : NH ₃ 5:1 CO : NH ₃ : H ₂ O 5:1:1 CO : NH ₃ : H ₂ O 5:1:5	L'échantillon est retiré du bloc par dilution dans du méthanol, retiré ensuite par évaporation. HPLC (échantillon dans de l'eau distillée, détection UV) GC-MS (échantillon dans pyridine et mélange "Régisil" : dérivés TMS) IR Seuls les composés non-volatils sont analysés <i>Italique : composés trouvés aussi dans les blancs, peut être des impuretés du méthanol, mais sont aussi susceptibles d'être formés.</i> <u>L'acide lactique</u> s'est révélé être une impureté.	A partir du mélange CO : H ₂ O : NH ₃ Pas de composé nouveau pour les autres <i>Ethylène Glycol</i> <i>HOCH₂CH₂OH</i> <i>Acide Lactique</i> <i>CH₂CH(OH)CO₂H</i> <i>Acide Glycolique</i> <i>HOCH₂CO₂H</i> <i>Hydroxyacetamide</i> <i>HOCH₂CONH₂</i> <i>Urée</i> <i>NH₂CONH₂</i> <i>Bi Urée</i> <i>NH₂CONHCONH₂</i> <i>Acide Oxamique</i> <i>NH₂(CO)CO₂H</i> <i>Glycérol</i> <i>HOCH₂CH(OH)CH₂OH</i> <i>Oxamide</i> <i>NH₂(CO)₂NH₂</i> <i>Acide Glycérique</i> <i>HOCH₂CH(OH)CO₂H</i> <i>Glycéramide</i> <i>HOCH₂CH(OH)CONH₂</i>
BRIGGS, ERTEM, FERRIS, GREENBERG, Mc CAIN, MENDOZA- GOMEZ, SCHUTTE 1992	Comme ci-dessus	CO : H ₂ O : NH ₃ 5:5:1 CH ₄ : NH ₃ 1:1 CH ₄ : H ₂ O 1:1 Utilisation de ¹³ C ¹⁸ O, ¹⁵ N	GC-MS de dérivés TMS	Ethylène Glycol HOCH ₂ CH ₂ OH Acide Glycolique HOCH ₂ CO ₂ H Acide 3-Hydroxypropionique acid HOCH ₂ CH ₂ CO ₂ H Formamide HCNH(NH ₂) 2-Hydroxyacetamide HOCH ₂ CONH ₂ Hexaméthylène Tétramine (CH ₂) ₆ N ₄ Urée NH ₂ CONH ₂ Bi Urée NH ₂ CONHCONH ₂ Acide Oxamique NH ₂ (CO)CO ₂ H Ethanoline HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ Glycérol HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH Glycine NH ₂ CH ₂ CO ₂ H

				Oxamide NH ₂ (CO) ₂ NH ₂ Acide Glycérique HOCH ₂ CH(OH)CO ₂ H Glycéramide HOCH ₂ CH(OH)CONH ₂
ALLAMANDOLA, SANDFORD, VALERO 1988	Irradiation UV (122 et 160 nm) d'un mélange sur un point froid (10 K, Fenêtre de CsI pour analyse IR, Saphir pour UV-Visible, Bloc de metal poli pour une combinaison de spectroscopie transmission-reflection	H ₂ O : CO 100 : 5 H ₂ O : CH ₃ OH 100 : 50 H ₂ O : CH ₃ OH : NH ₃ : CO 100 : 50 : 1-5 : 1-5 H ₂ O : CH ₃ OH : NH ₃ : CO : C ₃ H ₈ 100 : 50 : 10 : 10 : 10 H ₂ O : CH ₃ OH : NH ₃ : CO : C ₆ H ₁₄ 100 : 50 : 10 : 10 : 10	IRTF	CO ₂ , H ₂ CO, HCO H ₂ CO, CH ₄ , CO ₂ , CO, HCO H ₂ CO, CO, CH ₄ , CO ₂ , HCO H ₂ CO, CO, CH ₄ , CO ₂ , HCO H ₂ CO, CO, CH ₄ , CO ₂ , HCO Produits cités par ordre de concentration décroissante
SCHUTTE, ALLAMANDOLA, SANDFORD 1991	Comme ci-dessus. Irradiation d'un mélange de glace sur un point froid : 10 K par des UV Sous vide	H ₂ O : CH ₃ OH : CO : NH ₃ 100:50:1:1	IR tout au long de l'expérience	CO ₂ , H ₂ CO CH ₄ HCO Présence d'alcools
SCHUTTE, ALLAMANDOLA, SANDFORD 1993	Même montage avec fenêtre en CsI. La glace est déposée, puis juste réchauffée. Pour quelques manip., une irradiation a lieu pendant le dépôt de la glace (Lampe UV à Hydrogène)	H ₂ O : H ₂ CO 10 : 4 CH ₃ OH : H ₂ CO 50 : 4 H ₂ O : CH ₃ OH : H ₂ CO 100 : 50 : 4 H ₂ O : CH ₃ OH : CO : H ₂ CO 100 : 50 : 1 : 4 H ₂ CO : NH ₃ 100 : 2 et d'autres rapports variables H ₂ O : H ₂ CO : NH ₃ 100 : 4 : Var. 100 : 30 : Var. CH ₃ OH : H ₂ CO : NH ₃ 100 : 4 : 2 100 : 8 : Var. H ₂ CO : CO : NH ₃ 1 : 1 : 5 H ₂ O : CH ₃ OH : H ₂ CO : CO : NH ₃ 100 : 50 : 4 : 10 : 1 100 : 0.7 : 4 : 1 : 0.02 100 : 50 : 4 : 1 : Var 100 : Var. : 4 : 1 : 0.02 H ₂ O : CH ₃ OH : H ₂ CO : CH ₄ : CO ₂ : CO : NH ₃ : O ₂ 100 : 20 : 4 : 0.5 : 0.35 : 3.5 : 0.8 : 10 Irradiation UV H ₂ O : CH ₃ OH : CO : NH ₃ 100 : 50 : 1 : 1	Analyse à différentes températures du résidu organique par IRTF	Aucun résidu organique POM X (HO-CH ₂ -NH ₂) (HO-CH ₂ -O-CH ₂ -NH ₂) POM X Y (HO-CH ₂ -OH) (HO-CH ₂ -O-CH ₂ -OH) POM Y M (H ₂ C-CH(OH)-O-CH ₃) (H ₃ C-O-CH ₂ -O-CH(OH)-O-CH ₃) L'addition de CO n'a pas d'effet. Mêmes résultats que pour les glaces sans CO. POM X, Y, M Z (POM avec groupements -OH ?) L'addition de CO ₂ et O ₂ n'a pas d'effet CO ₂ , H ₂ CO, CH ₄ , HCO (Voir Allamandola et al. 88)
BERNSTEIN, SANDFORD, ALLAMANDOLA, CHANG 1994	Un substrat en CsI est refroidi à environ 12 K par un réfrigérant à Hélium. Cette fenêtre sur laquelle sont condensés les gaz se trouve sous vide (10 ⁻⁸ mb). L'irradiation UV est réalisée à partir d'une lampe à flux d'hydrogène, alimentée par une source microonde opérant à 70 W. Le flux UV est divisé en une raie à 1216 Å et un ensemble de transitions moléculaires centrées autour de 1600 Å et d'une largeur de 200 Å	HMT : Ar (Traces de H ₂ O < 2%) M/R = 500-1000 HMT : H ₂ O M/R = 3	IRTF <i>Identifications proposées à partir de données de la littérature</i>	CO ₂ CO HN=C=NH ou N(CH ₃) ₃ Ar ₂ H ⁺ NH ₃ ou N(CH ₃) ₃ CH ₃ NH ₂ CH ₄ RNC RCN H ₂ NCN CO ₂ CO RNC NH ₃ ou N(CH ₃) ₃ CH ₄ CH ₃ NO ou CH ₂ NO ₂ RNC RCN H ₂ NCN HOCN

Simulations expérimentales sur des analogues de glaces cométaires et interstellaires

<p>BERNSTEIN, SANDFORD, ALLAMANDOLA, CHANG, SCHARBERG 1995</p>	<p>Comme ci-dessus La glace est déposée par couches très fines, chaque couche étant irradiée pendant 10 heures avant d'être recouverte par une nouvelle couche de glace. Ensuite, le tout est réchauffé (2K/minute) à différentes températures intermédiaires jusqu'à 300 K. Un spectre IR est effectué à chaque étape. Après réchauffement, le substrat en CsI est placé sous atmosphère inerte et nettoyé avec du CD₃OD. Le résidu organique est analysé par GC-MS (avant et après dérivation) et RMN (¹³C).</p>	<p>H₂O : CH₃OH 100 : 50</p> <p>H₂O : CH₃OH : CO : NH₃ 100 : 50 : 10 : 10</p>	<p>IRTF GC-MS RMN (¹³C) <i>italique : identification incertaine</i></p>	<p>A 12 K par IRTF : H₂CO CO CO₂ HCO</p> <p>à 12 K par IRTF : H₂CO CO CO₂ CH₄ HCO <i>Vinyl Cyanide :</i> <i>RHC=CH-CN</i> <i>XCN</i></p> <p>à 200 K par IRTF : <i>XCN</i> Formamide HC(=O)NH₂ Acétamide CH₃C(=O)NH₂ Ethanol CH₃CH₂OH</p> <p>à 300 K par IRTF : <i>Cétones, Amides, Alcools, Méthyl Ether</i></p> <p>Par GC-MS : Héxaméthyltétramine (HMT) C₆H₁₂N₄ Ethanol CH₃CH₂OH Formamide HC(=O)NH₂ Acétamide CH₃C(=O)NH₂</p> <p>Par RMN : HMT POM [-CR₂-O-]_n R=H, OH, NH₂, CH₃, OCH₃</p>
<p>BERNSTEIN, ALLAMANDOLA, SANDFORD 1997</p>	<p>Gaz condensés sur un point froid. (10-12 K) Irradiation UV Les glaces sont réchauffées de manière contrôlée après la photolyse.</p>	<p>Glaces non polaires : N₂ : O₂ : CO₂ : CO 1 : 5 : 0.5 : 1 N₂ : O₂ : CO 1 : 1 : 1 Et des concentrations variables</p> <p>N₂ : CO et H₂O Variable</p> <p>Glaces polaires : H₂O : CH₃OH : CO : NH₃ 10 : 5 : 1 : 1</p>	<p>IR</p> <p>IR</p> <p>IR RMN ¹H et ¹³C GC-MS</p>	<p>N₂O O₃ CO₃</p> <p>HCO° H₂CO HOCCO Peut être NO et NO₂ Peu de résidus organiques dans les glaces non polaires.</p> <p>Glaces Polaires : Destruction du méthanol Formation : CO, CO₂ H₂CO H₂ CH₄ HCO° CH₃° Quand on réchauffe : H₂CO, radicaux méthyl et formyl disparaissent en réagissant. Les volatils H₂O, CO, CH₄ et CO₂ disparaissent car ils s'évaporent.</p> <p>A 200 K on détecte : CH₃CH₂OH Formamide HCONH₂ Acétamide CH₃CONH₂ Cétones et Nitriles incluant les XCN</p> <p>A Tambiante : Résidu organique analysé par IR, RMN, GC-MS Hexaméthyltétramine HMT (C₆H₁₂N₄) POM (dérivés) Amides et Cétones</p> <p>Cyclopentane Cyclohexane</p>

Annexe I

GREENBERG, MENDOZA-GOMEZ 1993	Comme ci-dessus	H ₂ O : CO : NH ₃ 5 : 5 : 1	MS/MS	Phenylacétyle Indène Quinoline Acide Benzèneacétique 2-méthyl- Naphthalène 1,10-diol-1,2,3,4-tétrahydro Anthracène
GERRAKINES, SCHUTTE, EHRENFREUND 1996	Comme ci-dessus	Glaces pures irradiées H ₂ O NH ₃ N ₂ O ₂ CH ₄ CO CO ₂ H ₂ CO CH ₃ OH	IR	H ₂ O ₂ N ₂ H ₄ N ₃ O ₃ C ₂ H ₆ C ₂ H ₄ C ₂ H ₆ Allène H ₂ CCCH ₂ CO ₂ C ₂ O C ₃ O C ₃ O ₂ O ₃ CO CO ₃ C ₃ O CO CO ₂ CH ₄ CH ₃ OH Méthylformate CH ₃ OCHO POM CO CO ₂ CH ₄ H ₂ CO Méthylformate CH ₃ OCHO
PIRRONELLO, BROWN, LANZEROTTI, MARCANTONIO, SIMMONS 1982	Gaz condensés à 9 K Irradiation avec des ions He ⁺	H ₂ O : CO ₂		H ₂ CO
STRAZZULLA, LETO, BARATTA, SPINELLA 1991	Gaz condensés sur un point froid (cristal de silicone) à 10 K Bombardement par des ions d'hélium ou d'argon de 3 keV Sous Vide	C ₆ H ₆ H ₂ O	IR Raman	C ₂ H ₂ C ₂ HR (R=Phényl ?) C ₂ R ₂ ? IPHAC Les ions peuvent induire une transition de la glace cristalline à la glace amorphe entre 10 et 100 K
BRUCATO, PALUMBO, STRAZZULLA 1997	Comme ci-dessus. Irradiation avec des ions : He (3 keV) ou H (1.5 keV) pendant la condensation des glaces.	H ₂ O : CO ₂ 1 : 1 CO ₂	IR	CO H ₂ CO ₃ CO H ₂ CO ₃ Pas de H ₂ CO détecté
BRUCATO, CASTORINA, PALUMBO, SATORRE, STRAZZULLA 1997	Comme ci-dessus. Irradiation avec des ions H ⁺ (1.5 KeV), N ⁺ (1.5 Kev), He ⁺ (3 KeV) pendant la condensation des glaces, et Ar ⁺ (30 KeV) après dépôt de la glace.	CO CO : N ₂ 1 : 1	IRTF	CO ₂ Suboxydes de carbone (et/ou) : C ₃ O ₂ C ₃ O C ₂ O Comme ci-dessus avec en plus peut-être des composés azotés
KOBAYASHI, KASAMATSU, KANEKO, KOIKE, OSHIMA, SAITO, YAMAMOTO, YANAGAWA 1995	Gaz condensés sur un point froid dans des cryostats à 10 ou 77 K (Bloc d'aluminium à 77 K et bloc de cuivre à 10 K). Irradiation par des protons de 3 MeV. Sous Vide	CH ₄ : NH ₃ : H ₂ O CO : NH ₃ : H ₂ O C ₃ H ₈ : NH ₃ : H ₂ O	La température est ramenée naturellement à la température ambiante. Les gaz qui sont libérés sont analysés par SM quadripolaire. Le résidu solide est dissous dans de l'eau et analysé par HPLC (avant et après hydrolyse acide). GC/FTD GC/MS	Après hydrolyse acide Glycine β-Alanine Alanine Det L Acides Aminobutyrique (α, β, γ, β iso)
	La glace est condensée à partir de	H ₂ O : CO ₂		OH CO C ₂ O ₂

Simulations expérimentales sur des analogues de glaces cométaires et interstellaires

<p>MOORE, KHANNA, DONN 1991</p>	<p>mélanges gazeux sur un miroir en aluminium à 20 K dans un cryostat. L'irradiation par des protons a lieu à l'aide d'un accélérateur de Van de Graaff</p>	<p>1 : 1 H₂O : CO 1 : 1</p>	<p>IR</p>	<p>CO₃ H₂CO₃ OH CO₂ CH₄ HCO H₂CO CH₃OH C₂H₅OH</p>
<p>MOORE, FERRANTE, NUTH 1996</p>	<p>Les glaces sont condensées sur un point froid. L'irradiation est effectuée avec des protons de 1 MeV fournis par un générateur de Van de Graaff</p>	<p>CH₃OH H₂O : CH₃OH 2 : 1 H₂O : CH₃OH (Sur poussière de silicate) 2 : 1</p>	<p>SM IR</p>	<p>CO₂ CO HCO H₂CO CH₄ C₂H₅OH (CH₃)₂CO CO₂ H₂CO CH₄ C₂H₅OH (CH₃)₂CO Ethylène Glycol (CH₂OH)₂ (à partir de 200 K)</p>
<p>HUDSON, MOORE 1997</p>	<p>Les gaz sont condensés sur un point froid à 15 K dans une chambre à vide (10⁻⁸ Torr). Ensuite la glace est irradiée par des protons (0.8 MeV) produits par un accélérateur de Van de Graaff. Les abondances des produits sont déterminées grâce au coefficient d'absorption car l'épaisseur de la glace est mesurée par un système d'interférence laser.</p>	<p>H₂O : CH₄ 2.2 : 1 15 : 1 H₂O : C₂H₂ 4 : 1 15 : 1 H₂O : CH₄ : C₂H₂ 10 : 0.6 : 1</p>	<p>IR Certains des composés détectés ne l'ont pas été avec certitude. Ils feront l'objet d'une autre publication..</p>	<p>(2.2 : 1) C₂H₆ : CH₄ = 0.3 (1.5 : 1) C₂H₆ : CH₄ = 0.03 C₃H₈ CH₃OH C₂H₅OH CO CO₂ CH₃CHO H₂CO (4 : 1) C₂H₆ : CH₄ = 4 C₂H₆ : C₂H₂ = 0.2 (15 : 1) C₂H₆ : CH₄ = 0.8 C₂H₆ : C₂H₂ = 0.8 CH₃OH C₂H₅OH CO CO₂ CH₃CHO H₂CO Etude de l'évolution de CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ CH₃OH C₂H₅OH</p>
<p>McDONALD, WHITED, DERUITER, KHARE, PATNAIK, SAGAN 1996</p>	<p>Irradiation de glaces par un plasma induit par une bobine tesla dans une atmosphère d'Helium. Les glaces sont condensées à partir de gaz au fond d'un réacteur qui est plongé dans de l'azote liquide.</p>	<p>H₂O : CH₃OH : CO₂ : C₂H₆ 80 : 16 : 3.2 : 0.8</p>	<p>Volatils analysés ainsi que les tholins formés. HPLC GC-MS IR UV</p>	<p>Acide Formique (t) HCOOH Méthyl Formate HCOOCH₃ Acétylène C₂H₂ Ethylène glycol (CH₂OH)₂ Acetic Acid (t) CH₃COOH Dimethyl ether CH₃OCH₃ Méthyl Acétate CH₃COOCH₃ Glycérol (CH₂OH)₃ Hydroxypropanone HOCH₂COCH₃ Methoxyacétaldéhyde (t) CH₃OCH₂COH Diméthoxyméthane (t) CH₃OCH₂OCH₃ 1,3,5-Trioxane (t) (CH₂O)₃ Propane C₃H₈ Méthylpropane C₄H₁₀ Butane C₄H₁₀ Méthylpropanoate CH₃CH₂COOCH₃</p>

				Hydroxybutanone $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ Butanediol $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$ Méthylbutane C_5H_{12} Pentane C_5H_{12} Cyclopentane Méthylcyclobutane C_5H_{10} Pentanol/Méthylpropanol $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ Méthylbutenol (t) $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$ Hexane C_6H_{14} Méthylpentane C_6H_{12} Méthylhexane C_7H_{16}
Expériences KOSI 1991-1996	<p>Les glaces sont introduites dans un simulateur spatial : chambre à vide de 2.5m de diamètre et 4.5m de long. Les portes-échantillons sont de 30 cm à 60 cm de diam. Et 15 cm de profondeur. 1m50 d'espace libre au dessus. Le fond de la glace est à la température de l'azote liquide.</p> <p>Les glaces sont formées à l'extérieur du réacteur en pulvérisant des suspensions d'eau et de poussières dans de l'azote liquide. Pour le CO_2 on utilise de la glace carbonique. Des solutions aqueuses de méthanol et de formaldéhyde peuvent aussi être pulvérisées dans l'azote liquide.</p> <p>Les irradiations ont lieu à 77 K, avec des lampes qui reproduisent le spectre solaire dans le visible.</p>	Compositions en masse 1 H_2O : Poussières 90 : 10 2 H_2O : Poussières 90 : 10 3 H_2O : CO_2 : Poussières 78 : 14 : 8 4 H_2O : CO_2 : Poussières 77 : 15 : 8 5 H_2O : CO_2 : CH_3OH : Poussières 70 : 17 : 4 : 9 6 H_2O : CO_2 : Poussières 42 : 15 : 43 7 H_2O : CO_2 : Poussières 83 : 15 : 2 8 H_2O 100 9 H_2O : Poussières 90 : 10 10 H_2O : Poussières 90 : 10 10A H_2O : Poussières 90 : 10 11 H_2O : CH_3OH : CH_2O : Poussières 52 : 2 : 6 : 40	<p>Mesure des gaz émis par la glace (Hesselbarth 91, Lämmerzahl 95), des composés volatils émis par des particules éjectées des mélanges de glaces et de poussière (Mauersberger 91).</p> <p>Etude de la pétrographie des glaces (Stöffler 91).</p> <p>Etude d'enrichissement en isotopes (Roessler 1992).</p> <p>Etude de la sublimation de la glace et des transports de chaleur. (Benkhoff 95).</p> <p>Etude de la température de surface : modèle thermique (Kührt 95). Etude IR pour étudier les caractéristiques thermiques de la surface. (Lorenz 95).</p>	

(Agarwal et al., 1985; Allamandola et al., 1988; Benkhoff et al., 1995; Bernstein et al., 1994; Bernstein et al., 1995; Briggs et al., 1992; Brucato et al., 1997a; Brucato et al., 1997b; Gerakines et al., 1996; Greenberg and Mendoza-Gomez, 1993; Hagen et al., 1979; Hesselbarth et al., 1991; Hudson and Moore, 1997; Kobayashi et al., 1995; Kührt et al., 1995; Lämmerzahl et al., 1995; Lorenz et al., 1995; Mauersberger et al., 1991; McDonald et al., 1996; Moore et al., 1991; Pirronello et al., 1982; Roessler et al., 1992; Schutte et al., 1991; Schutte et al., 1993; Stöffler et al., 1991; Strazzulla et al., 1991) (Bernstein et al., 1997)

Références :

- Agarwal V. K., Schutte W., Greenberg J. M., Ferris J. P., Briggs R., Connor S., Bult C. P. E. M. V. d., and Baas F. (1985) Photochemical reactions in interstellar grains photolysis of CO , NH_3 and H_2O . *Origins of Life* **16**, 21-40.
- Allamandola L. J., Sandford S. A., and Valero G. J. (1988) Photochemical and thermal evolution of interstellar/precometary ice analogs. *Icarus* **76**, 225-252.

- Benkhoff J., Seidensticker K. J., Seiferlin K., and Spohn T. (1995) Energy analysis of porous water ice under space-simulated conditions : results from the KOSI-8 experiment. *Planet. Space Sci.* **43**(3-4), 353-361.
- Bernstein M. P., Allamandola L. J., and Sandford S. A. (1997) Complex organics in laboratory simulations of interstellar/cometary ices. *Advances in space research* **19**(7), 991-998.
- Bernstein M. P., Sandford S. A., Allamandola L. J., and Chang S. (1994) Infrared spectrum of matrix isolated Hexamethylenetetramine in Ar and H₂O at cryogenic temperatures. *Journal of Physical Chemistry* **98**, 12206-12210.
- Bernstein M. P., Sandford S. A., Allamandola L. J., Chang S., and Scharberg M. A. (1995) Organic Compounds Produced By Photolysis of Realistic Interstellar and Cometary Ice Analogs Containing Methanol. *The Astrophysical Journal* **454**, 327-344.
- Briggs R., Ertem G., Ferris J. P., Greenberg J. M., McCain P. J., Mendoza-Gomez C. X., and Schutte W. (1992) Comet Halley as an aggregate of interstellar dust and further evidence for the photochemical formation of organics in the interstellar medium. *Origins of life and evolution of the biosphere* **22**, 287-307.
- Brucato J. R., Castorina A. C., Palumbo M. E., Satorre M. A., and Strazzulla G. (1997a) Ion Irradiation and Extended CO Emission in Cometary Comae. *Planetary and Space Science* **45**(7), 835-840.
- Brucato J. R., Palumbo M. E., and Strazzulla G. (1997b) Carbonic Acid by Ion Implantation in Water/Carbon Dioxide Ice Mixtures. *Icarus* **125**, 135-144.
- Gerakines P. A., Schutte W. A., and Ehrenfreund P. (1996) Ultraviolet processing of interstellar ice analogs. I. Pure ices. *Astronomy and Astrophysics* **312**, 289-305.
- Greenberg J. M. and Mendoza-Gomez C. X. (1993) Interstellar dust evolution : a reservoir of prebiotic molecules. In *The chemistry of life's origins* (ed. Greenberg), pp. 1-32. Kluwer Academic.
- Hagen W., Allamandola L. J., and Greenberg J. M. (1979) Interstellar molecule formation in grain mantles : the laboratory analog experiments, result and implication. *Astrophysics and Space Science* **65**, 215-240.
- Hesselbarth P., Krankowsky D., Lämmerzahl P., Mauersberger K., Winkler A., Hsiung P., and Rössler K. (1991) Gas release from ice-dust mixtures. *Geophysical Research Letters* **18**(2), 269-272.
- Hudson R. L. and Moore M. H. (1997) Hydrocarbon Radiation Chemistry in Ices of Cometary Relevance. *Icarus* **126**(1), 233-235.
- Kobayashi K., Kasamatsu T., Kaneko T., Koike J., Oshima T., Saito T., Yamamoto T., and Yanagawa H. (1995) Formation of amino acid precursors in cometary ice environments by cosmic radiation. *Advances in Space Research* **16**(2), (2)21-(2)26.
- Kührt E., Keller H. U., and Lorenz E. (1995) Interpretation of surface temperatures and activity of KOSI samples. *Planetary and Space Science* **43**(3-4), 333-340.
- Lämmerzahl P., Gebhard J., Grün E., and Klees G. (1995) Gas release from ice-dust mixtures : results from eleven KOSI experiments. *Planet. Space Sci.* **43**(3-4), 363-373.
- Lorenz E., Knollenberg J., Kroker H., and Kührt E. (1995) IR observations of KOSI samples. *Planetary and Space Science* **43**(3-4), 341-351.
- Mauersberger K., Michel H. J., Krankowsky D., Lämmerzahl P., and Hesselbarth P. (1991) Measurement of the volatile component in particles emitted from an ice-dust mixture. *Geophysical Research Letters* **18**(2), 277-280.
- McDonald G. D., Whited L. J., DeRuiter C., Khare B. N., Patnaik A., and Sagan C. (1996) Production and chemical analysis of cometary ice tholins. *Icarus* **122**, 107-117.

- Moore M. H., Khanna R., and Donn B. (1991) Studies of Proton Irradiated H₂O+CO₂ and H₂O+CO Ices and Analysis of Synthesized Molecules. *Journal of Geophysical Research* **96**(E2), 17541-17545.
- Pirronello V., Brown W. L., Lanzerotti L. J., Marcantonio K. J., and Simmons E. H. (1982) Formaldehyde formation in a H₂O/CO₂ ice mixture under irradiation by fast ions. *The Astrophysical Journal* **262**(1), 636-640.
- Roessler K., Eich G., Klinger J., and Trimborn P. (1992) Changes of natural isotopic abundances in the KOSI comet simulation experiments. *Annales Geophysicae* **10**, 232-234.
- Schutte W. A., Allamandola L. J., and Sandford S. A. (1991) Laboratory simulation of the photoprocessing and warm-up of cometary and pre-cometary ices : production and analysis of complex organic molecules. *Advances in Space Research* **12**(4), (4)47-(4)51.
- Schutte W. A., Allamandola L. J., and Sandford S. A. (1993) An Experimental Study of the Organic Molecules Produced in Cometary and Interstellar Ice Analogs by Thermal Formaldehyde Reactions. *Icarus* **104**, 118-137.
- Stöffler D., Düren H., Knölker J., Hische R., and Bischoff A. (1991) Cometary analogue material : preparation, composition, and thin section petrography. *Geophysical Research Letters* **18**(2), 285-288.
- Strazzulla G., Leto G., Baratta G. A., and Spinella F. (1991) Ion irradiation experiment relevant to cometary physics. *Journal of Geophysical Research* **96**(E2), 17547-17552.

ANNEXE II

Estimation de l'incertitude autour d'une valeur à partir d'une série de mesures ou d'une droite de régression

a) Loi de distribution normale (Gaussienne)

Lors d'une série de mesures d'une même valeur, la distribution des résultats la plus fréquemment rencontrée suit une loi de type normale (appelée encore Gaussienne) . Elle survient généralement quand la variation du caractère étudié est la résultante d'effets petits, du même ordre de grandeur, et dues à des causes nombreuses et indépendantes. D'après le théorème central limite, démontré en statistiques, la loi normale est une loi limite vers laquelle tend toujours la moyenne de valeurs distribuées suivant des lois quelconques, quand le nombre de ces valeurs tend vers l'infini. Il s'agit donc de la loi limite de toutes les lois de probabilité.

La densité de distribution des valeurs s'exprime par la formule suivante :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}}$$

où m est la moyenne algébrique des valeurs mesurées, et σ l'écart type autour de cette moyenne.

Il s'agit de l'équation de la courbe de Gauss.

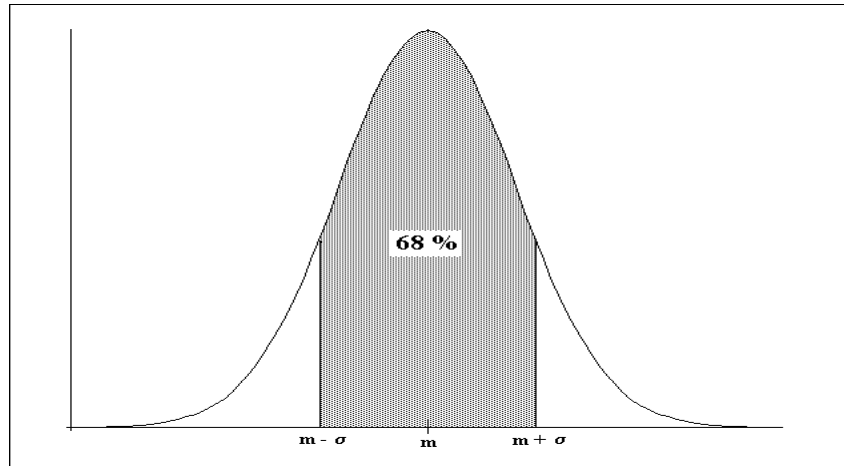
Pour un échantillon comprenant n mesures x_n :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i |x_i - m|}{n-1}}$$

Le dénominateur est égal à N si l'on a échantillonné entièrement une population finie de N individus.

Pour ce type de loi, 68 % des valeurs sont comprises dans l'intervalle $\pm \sigma$ autour de la valeur moyenne comme l'indique la figure ci-dessous¹. 95 % des valeurs sont comprises dans l'intervalle $\pm 2\sigma$, et 99.8 % dans l'intervalle $\pm 3\sigma$

¹ L'intervalle 2.35σ correspond à la largeur à mi-hauteur de la courbe de Gauss.



En pratique, nous ne disposons que d'un nombre limité de mesures et nous faisons l'hypothèse que nous avons une distribution normale.

Pour palier à l'incertitude supplémentaire qui est introduite du fait que nous n'avons pas un nombre infini de mesures, le pourcentage des valeurs comprises dans un certain intervalle $t \cdot \sigma$ autour de m peut être choisi en fonction du paramètre t (t de Student), qui dépend du nombre n de mesures effectuées (degré de liberté = $n-1$) et du pourcentage recherché.

t est fourni dans la table jointe (test bilatéral) et nous avons travaillé avec un degré de confiance $1-\alpha/2$ de 95 % (colonne 5 %), c'est à dire qu'en encadrant la valeur moyenne par $t_{n-1} \cdot \sigma$, nous recouvrons 95 % de toutes les mesures possibles de cette valeur.

Le domaine de variation de la valeur recherchée est donc :

$$x = m \pm t_{n-1} \cdot \sigma$$

Par exemple, pour la lampe à xénon décrite chapitre 3, nous avons effectué 15 mesures de son flux, qui ont conduit à $m = 10.94 \cdot 10^{15}$ et $\sigma = 0.80 \cdot 10^{15}$.

Au cours des expériences futures, pour lesquelles le flux ne peut être mesuré, nous avons 95 % de chances que le flux soit compris dans un intervalle $\pm 1.7 \cdot 10^{15}$ autour de la valeur moyenne (pour 15 mesures on utilise $t_{14} = 2.14$).

b) Utilisation d'une régression pour une prévision

Après avoir déterminé une droite de régression $y=f(x)$ à partir d'une série de mesures par la méthode des moindres carrés, on se propose d'encadrer l'estimation y_0 obtenue grâce à l'équation pour une valeur x_0 .

Une réponse satisfaisante exige que :

- le nouvel individu soit un élément de la population ayant fait l'objet de l'étude de régression à laquelle on se réfère.
- la valeur x_0 envisagée pour caractériser le nouvel individu considéré soit comprise entre les valeurs extrêmes de variable x utilisée lors de l'étude de la régression.

Cette double restriction permet d'éviter une extrapolation abusive à d'autres populations ou en dehors du champ d'observation.

Ainsi, la prévision \hat{y}_0 d'une valeur y_0 et l'intervalle de prédiction au niveau $(1-\alpha)$ se calculent selon les lois suivantes :

$$\hat{y}_0 = a + bx_0$$

Estimation de l'incertitude autour d'une valeur à partir d'une série de mesures ou d'une droite de régression

$$a + bx_0 \pm t_{1-\alpha/2}^{n-2} S_y \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

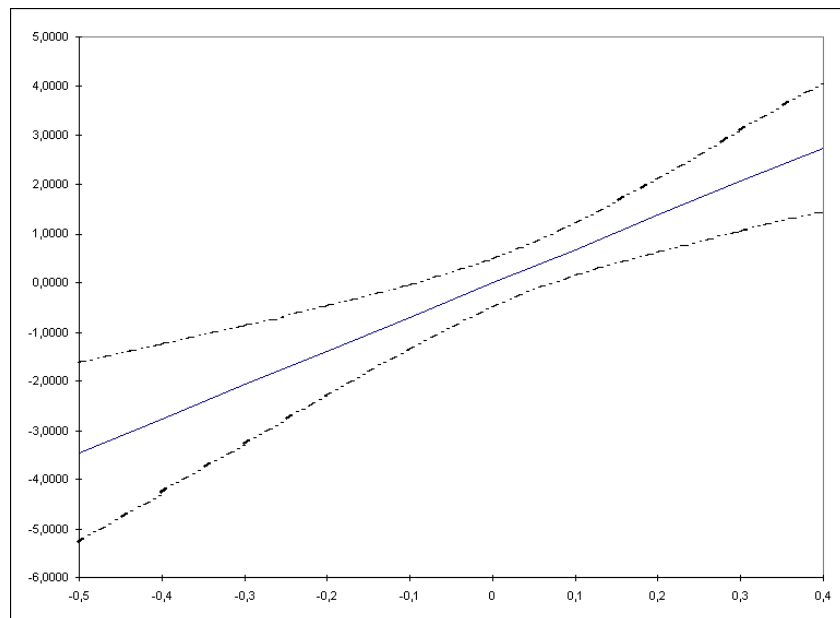
\bar{x} est la moyenne des valeurs d'abscisse utilisées pour effectuer la régression. S_y est l'estimation de l'écart type en y des points expérimentaux à la droite de régression.

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_i (\hat{y} - y_i)^2}{n-2}}$$

t est toujours le t de Student.

Pour les régressions, le degré de liberté est cette fois de n-2 et nous avons à nouveau travaillé avec un degré de confiance de 95 %

La droite de régression est donc encadrée par deux branches d'hyperboles comme l'indique la figure ci-dessous.



L'incertitude est minimale au centre du domaine expérimental qui a servi à faire l'étalonnage.

Si x_0 est voisin de \bar{x} , ou encore si la taille de l'échantillon utilisé pour effectuer la régression est relativement grande, le terme

$$\frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

est négligeable.

L'incertitude estimée autour d'une valeur y est alors de $\pm t_{n-2} \cdot S_y$

Dans certains cas, la droite de régression est utilisée pour estimer x à partir d'une mesure de y (typiquement pour les courbes d'étalonnage $I=f(P)$). Dans ce cas, on peut suivre la méthode indiquée après avoir calculé la régression inverse $x=f(y)$, soit $P=f(I)$.

Annexe II

Table de Student

ANNEXE III

Étalonnage infrarouge de CO sur l'IRTF PE 1710

L'analyse de CO a été effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à l'aide de l'instrument qui sera présenté à la section 3.5.3.

Les spectres ont été collectés dans les conditions suivantes :

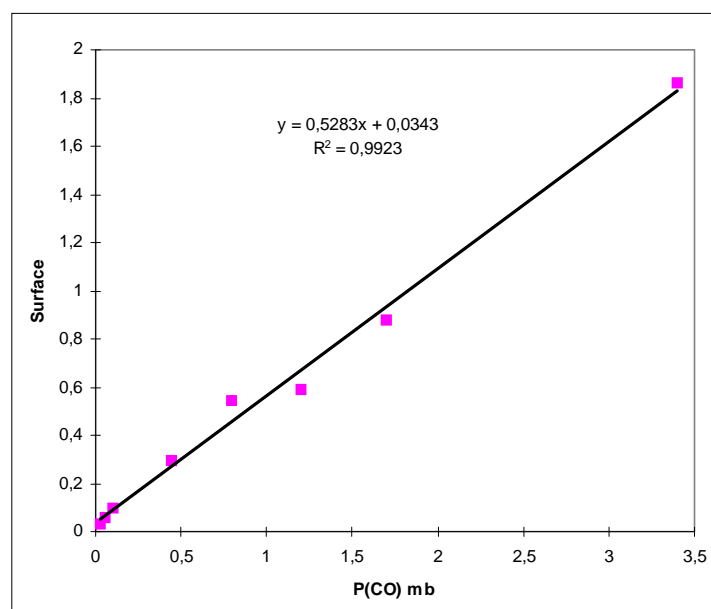
Pression totale ~ 800 mbar (ajustée à l'aide d'un gaz inerte : N₂)

Résolution : 2 cm⁻¹

Nombre de scans : 40

Apodisation : Boxcar

La courbe d'étalonnage représentant l'aire sous les bandes de CO entre 2200 et 2000 cm⁻¹, en fonction de la pression partielle de CO dans la cellule infrarouge est donnée sur la figure ci-dessous :



Courbe d'étalonnage infrarouge du CO : surface de la bande IR (2200-2000 cm⁻¹) en fonction de la pression partielle de CO. Pt = 800 mbar (N₂), res = 2 cm⁻¹, Apod : Boxcar

Une régression linéaire des moindres carrés sur tous ces points conduit à une droite d'équation :

$$S = 0.5283 P_{CO} + 0.0343$$

avec un coefficient de régression $R^2 = 0.99$.

La droite ne passe pas tout à fait par l'origine. La constante correspond à une erreur systématique lors de l'intégration et/ou au bruit de fond de l'appareil dans le domaine de longueurs d'onde étudié.

ANNEXE IV

Diffusion des molécules entre le réacteur et la chambre de simulation atmosphérique

Le montage peut être schématisé comme sur la Figure IV-1.

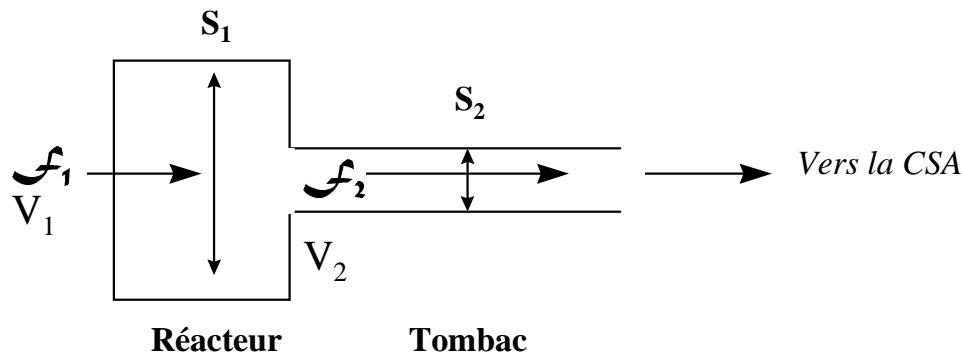


Figure IV-1 : Connexion du réacteur à la CSA. S_1 , f_1 , V_1 , S_2 , f_2 , V_2 , sont respectivement les sections, les flux et vitesses des gaz dans le réacteur puis dans le tombac.

Afin de simplifier la suite de ce raisonnement, je vais montrer que l'on peut se ramener pour le calcul à un montage ayant une section constante. La variation du flux entraînée par une modification de la section est en effet inversement proportionnelle à cette dernière.

Pour un régime de diffusion stationnaire entre le réacteur et la CSA il y a conservation du débit massique (masse de gaz qui traverse une section par unité de temps) et du débit volumique (volume de gaz traversant une section par unité de temps) entre le réacteur et l'entrée dans la CSA qui est considérée pour l'instant comme un réservoir infini (volume de 1000 l contre 0.3 l pour le réacteur). Il n'y a pas d'accumulation de gaz en un point du système, donc la concentration est constante $C_1 = C_2$.

$$S_1 \cdot V_1 = S_2 \cdot V_2$$

conservation du débit volumique

$$S_1 \cdot V_1 \cdot C_1 = S_2 \cdot V_2 \cdot C_2$$

$$\text{or } f = C \cdot V$$

d'où

$$f_1 \cdot S_1 = f_2 \cdot S_2$$

Le flux (nombre de molécules qui traverse une section unité par unité de temps) est donc inversement proportionnel à la section traversée.

Nous pouvons donc, pour la suite de ce raisonnement, étudier la diffusion sur un montage « idéalisé » de section constante comme représenté sur la Figure IV-2.

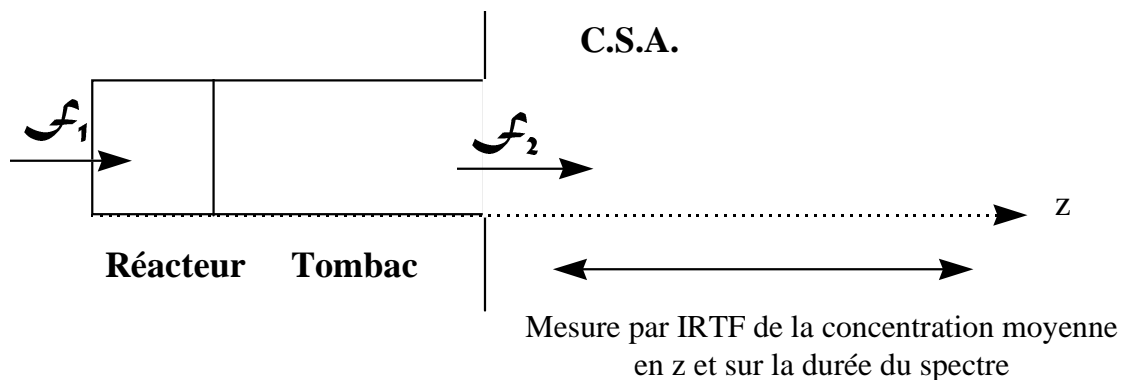


Figure IV-2 : Connexion du réacteur à la CSA en négligeant les variations de section dues au raccordement avec le tombac. Cette fois-ci f_2 est le flux mesuré à l'entrée de la chambre.

En réalité, la chambre de simulation atmosphérique ne peut pas être considérée comme un réservoir infini. Nous allons en effet suivre l'apparition des produits à l'intérieur, et voir leur concentration augmenter. Grâce à l'infrarouge, et connaissant la section d'entrée des molécules dans la CSA, nous avons donc accès à f_2 . Or nous recherchons la vitesse de dégradation de la molécule solide située dans le réacteur, c'est à dire f_1 . Je vais maintenant montrer que $f_1 = f_2$ sous certaines conditions seulement.

Selon les lois de diffusion de Fick :

$$f = - D \text{ grad } C$$

1^{ère} loi qui exprime la proportionnalité entre le flux et le gradient de concentration

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 (C)$$

2nd loi qui exprime la conservation de la matière en fonction du temps

Avec

f : flux : $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

C : concentration : cm^{-3}

D : coefficient de diffusion : $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$$f_1 = f_2 \text{ si } \frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

ce qui n'est pas le cas puisque nous allons suivre par IRTF l'évolution de la concentration à l'intérieur de la CSA.

Supposons qu'il entre dans la CSA : $N \text{ molec.} \cdot \text{s}^{-1}$ d'un certain composé au travers d'une section de 1 cm^2 , c'est dire $f_2 = N$.

Annexe IV

Nous avons alors dans la CSA :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = N$$

où n est le nombre total de molécules du composé considéré dans la CSA.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial n}{\partial t}$$

avec V : volume de la CSA : 10^6 cm^3

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{N}{10^6}$$

D'après la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{N}{10^6}$$

il vient en intégrant :

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{N}{D \cdot 10^6} \cdot z + cst$$

et en injectant cette équation dans la première loi de Fick :

$$\mathcal{J} = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{N}{10^6} \cdot z - D \cdot cst$$

Or, à l'entrée de la chambre de simulation $\mathcal{J} = N$.

Si l'on se place en ce point à $z=0$:

$$D \cdot cst = N$$

La variation du flux entre le réacteur et la CSA s'écrit donc :

$$\mathcal{J} = \frac{N}{10^6} \cdot z - N = N \left(\frac{z}{10^6} - 1 \right)$$

Au cours de nos expériences nous avons utilisé au maximum un tombac de 10^2 cm , soit une variation du flux d'au plus 0.01 % entre le réacteur et la CSA.

On peut donc estimer :

$$\mathcal{J} \# cst \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial z} \# cst \Rightarrow \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \# 0 \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} \# 0$$

et donc finalement :

$$\mathcal{F}_1 = \mathcal{F}_2$$

Ce résultat dépend donc du fait que le volume de la chambre est grand devant la longueur du tombac.

Nous pouvons donc considérer que la vitesse de production des molécules mesurée dans la chambre de simulation atmosphérique est égale à celle dans le réacteur.

Bien sûr, une destruction photochimique dans le réacteur avant que les molécules n'atteignent le tombac peut intervenir. Nous discuterons de ce paramètre dans le chapitre des résultats.

ANNEXE V

Produits de dégradation thermique du polyoxyméthylène

Nous avons vérifié que par chauffage, le polyoxyméthylène produisait uniquement du formaldéhyde en quantité détectable.

Le polyoxyméthylène a été chauffé sous vide à l'aide d'un générateur d'air chaud. La fraction gazeuse produite a été ensuite analysée par spectroscopie infrarouge et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse.

Le spectromètre infrarouge utilisé est celui présenté au chapitre 3, section 3.5.3.2.

La colonne et les conditions d'analyse par CPG/SM sont identiques à celles présentées au chapitre 4 :

Phase Stationnaire	100 % diméthyl polysiloxane apolaire
Diamètre interne (mm)	0.15
Longueur (m)	30
Épaisseur du film (µm)	0.6
Pression en tête de colonne	15 Psi
Programmation de température	0-5 min : 0°C 5-11 min : 0 → 60°C 11-20 min : 60°C

Les résultats obtenus par infrarouge sont présentés sur la Figure III-1. Aucun composé autre que le formaldéhyde n'est détecté.

Un chromatogramme obtenu par CPG-SM est présenté sur la Figure III-2. Le premier pic correspond à une fuite d'air qui se produit systématiquement lors de l'actionnement de la vanne à gaz, et le second au CO₂ utilisé pour le fonctionnement de cette dernière.

Le troisième pic correspond au formaldéhyde.

Le formaldéhyde est donc bien le seul produit obtenu par dégradation thermique du POM.

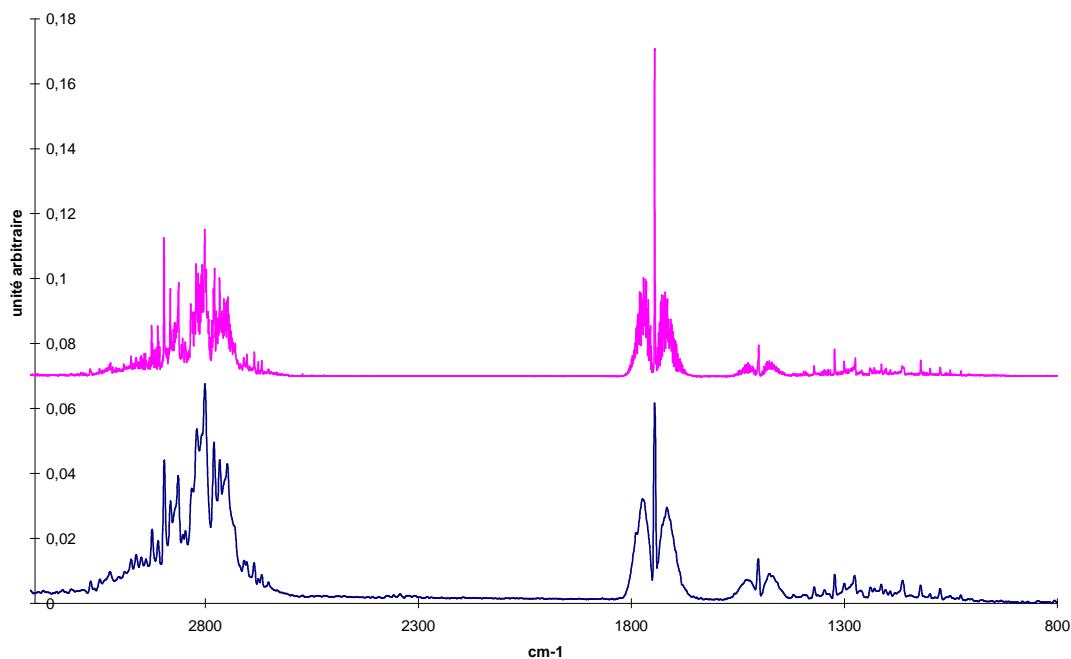


Figure III-1 : Spectre infrarouge de la phase gazeuse recueillie après chauffage du polyoxyméthylène (spectre inférieur) comparé à un spectre de référence de formaldéhyde pur (spectre supérieur).

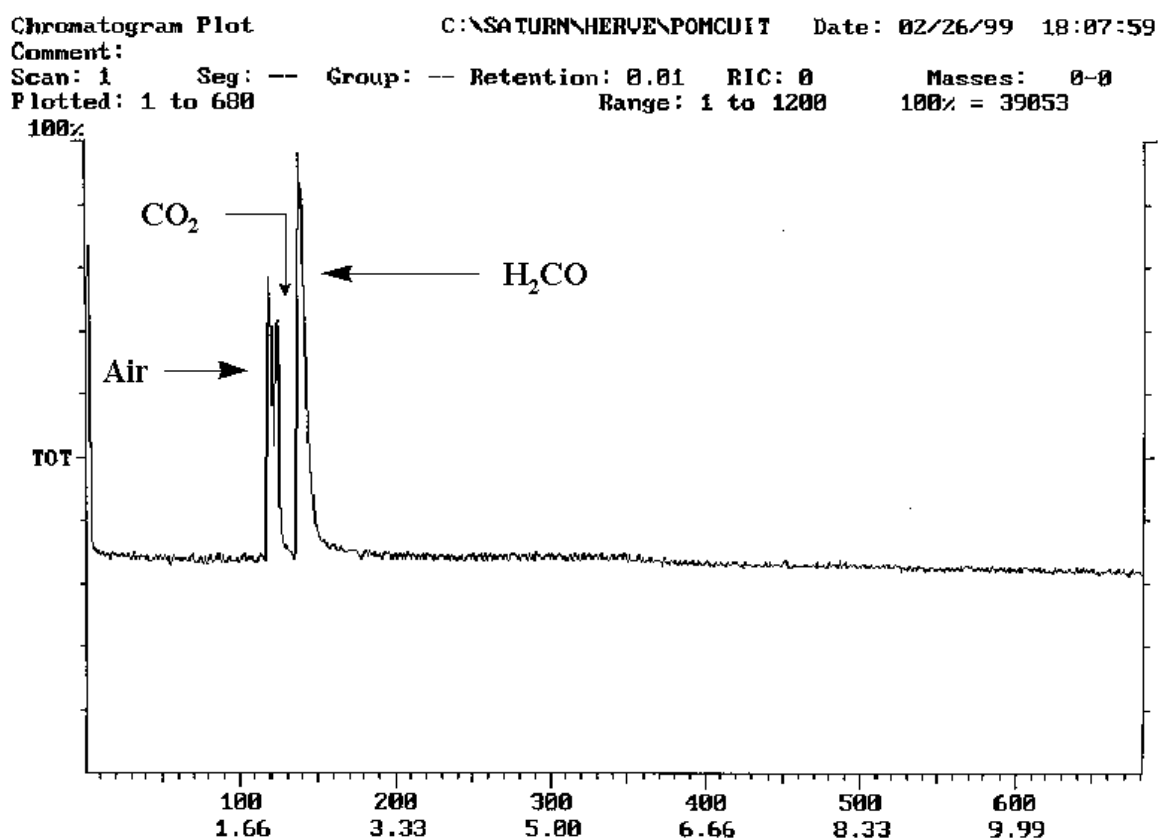
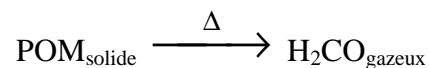


Figure III-2 : Chromatogramme de la fraction gazeuse obtenue par chauffage du POM.

ANNEXE VI

Vitesse de dégradation thermique du POM

Nous avons mené une série d'expériences afin de mesurer la vitesse de dégradation du Polyoxyméthylène. Ce travail a été mené dans le cadre d'un stage de maîtrise réalisé par Bachir et Mulette (1999). J'ai été amené à reconsidérer leurs calculs afin de déterminer la vitesse initiale de dégradation du POM loin de l'équilibre qui s'établit par la suite avec H_2CO . Nous avons montré dans l'annexe 3 que H_2CO était le seul produit de dégradation thermique du POM suivant la réaction :



A) Principe

Nous avons étudié la vitesse de cette réaction en introduisant une masse m_{POM} de polyoxyméthylène dans le réacteur thermostaté. Nous avons alors tout simplement suivi l'augmentation de la pression en fonction du temps.

La vitesse d'apparition du formaldéhyde dépend de la quantité de solide dans le réacteur, m_{POM} , exprimée en grammes. Nous pouvons considérer que sur la durée des expériences, la variation de masse du solide par perte de H_2CO est négligeable, la réaction est alors de pseudo ordre 0.

La vitesse de production en nombre de moles de formaldéhyde s'écrit donc :

$$\frac{dH_2CO}{dt} = k m_{POM} = K$$

Dans le réacteur, nous suivons l'évolution de pression, à une température T . Le niveau de fuite dans le réacteur mesuré en l'absence de POM est négligeable par rapport à la production de H_2CO .

Nous avons alors :

$$\frac{dP_{H_2CO}}{dt} = K'$$

avec :

$$k = \frac{K' V}{m_{POM} RT}$$

avec $V = 0.3 \text{ l}$ et $R = 0.082 \text{ atm.l.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

D'après la loi d'Arrhénius nous avons : $k = A e^{-E_a/RT}$

Où E_a est l'énergie d'activation de la réaction et A le facteur de fréquence.

Cette loi peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

Pour déterminer E_a et A , il suffit donc de tracer $\ln k = f(1/T)$.

B) Protocole

Le POM est placé dans le réacteur à double paroi. Plusieurs jours de pompage sont effectués sur la poudre avant de réaliser la première expérience. La température est fixée à la valeur désirée puis le pompage est stoppé. Nous pouvons alors suivre l'augmentation de la pression dans le réacteur en fonction du temps. Des expériences ont été réalisées à 5°C, 10°C, 20°C et 22.5°C.

C) Résultats et discussion

Les résultats sont présentés sur la Figure IV-3. Les courbes tendent lentement vers une valeur limite qui correspond à la pression d'équilibre entre le POM et le formaldéhyde. Ce type d'allure est similaire à celui obtenu par (Dainton et al., 1959)² lors de leur étude thermodynamique de ce même équilibre.

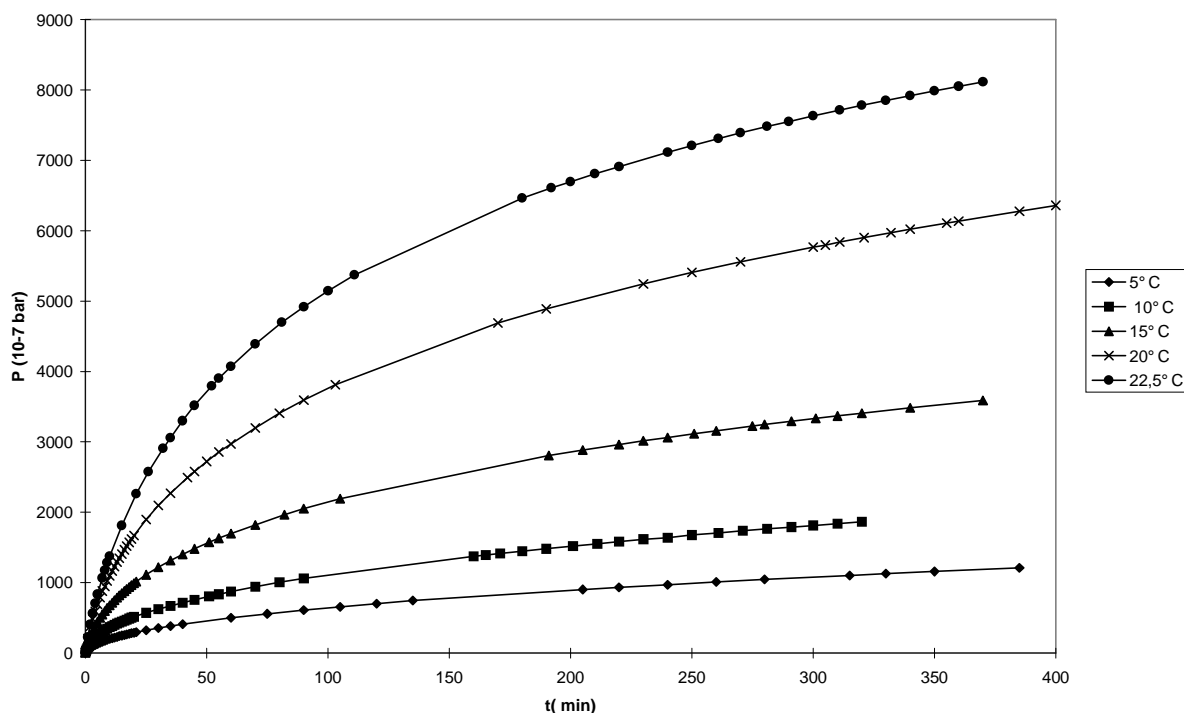


Figure IV-3: Production de formaldéhyde à partir du POM dans le réacteur thermostaté en fonction du temps pour différentes températures.

Pour une même température, la vitesse de production du formaldéhyde à partir du polymère dépend donc clairement de la pression partielle de la molécule gazeuse qui peut à son tour se repolymériser selon la réaction inverse à celle que nous étudions.

D'autre part, nous avons pu remarquer que cette vitesse dépend aussi de la pression totale sous laquelle est réalisée l'expérience, et c'est pour cette raison que nous n'avons pas pu

² Dainton F. S., Ivin K. J., and Walmsley D. A. G. (1959) The equilibrium between gaseous formaldehyde and solid polyoxymethylene. *Trans. Faraday. Soc.* **55**, 61-64.

utiliser ces résultats pour nos expériences effectuées avec la chambre de simulation atmosphérique qui ont été effectuées dans une atmosphère de 2 mbar d'hélium. Compte tenu de la gamme de notre capteur de pression (10^{-4} - 1 mbar), nous n'avons pas pu effectuer une étude comparable dans les conditions des expériences d'irradiation.

Par contre, nous pouvons considérer que dans une coma en expansion il n'y a pas d'accumulation de formaldéhyde autour des grains comme dans le réacteur. La pression totale, et a fortiori la pression partielle de H_2CO , sont très inférieures aux 10^{-7} bar initiaux dans le réacteur ($\sim 0.1 \mu\text{bar}$ au niveau du noyau à 1 UA pour une comète du type Halley). Nous pouvons donc considérer que la vitesse de dégradation du POM dans ces conditions correspond à la pente initiale des courbes présentées ci-dessus.

La Figure IV-4 représente la droite d'Arrhénius d'équation : $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$

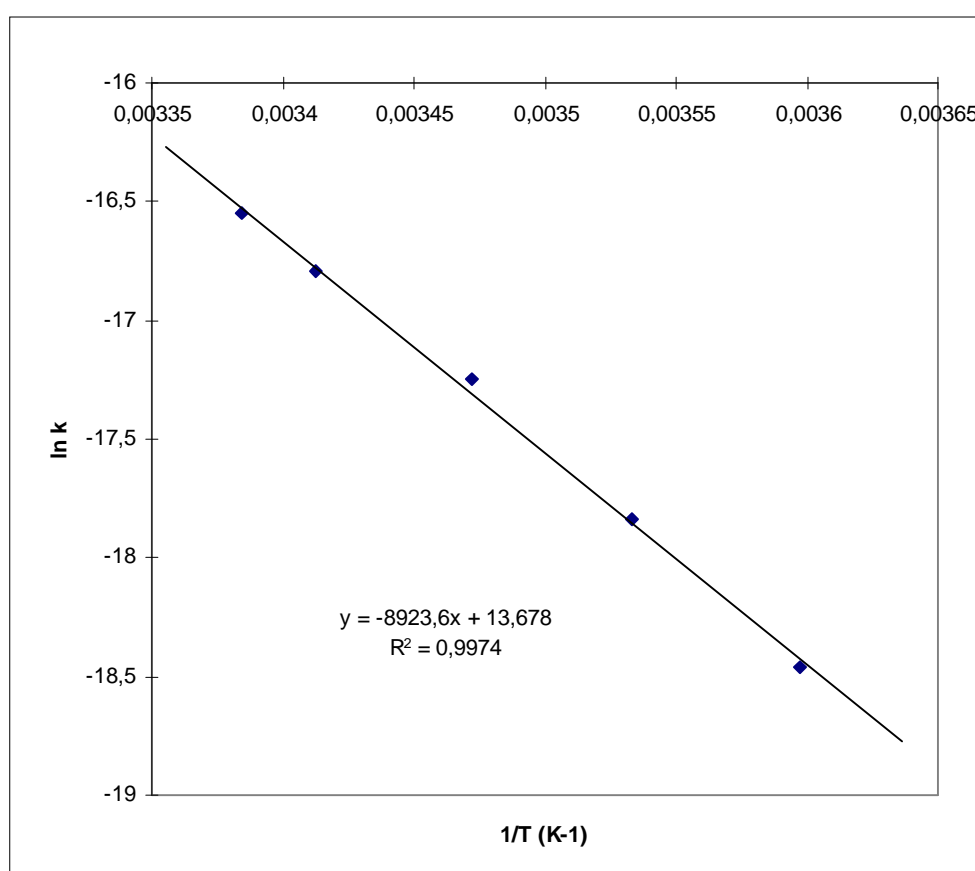


Figure IV-4 : Droite d'Arrhénius pour la vitesse de production de formaldéhyde à partir du POM.

Une régression des moindres carrés sur les points expérimentaux donne :

$$E_a = 74.2 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 10 \%$$

$A = 8.71 \cdot 10^5 \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1} \pm_{60\%}^{120\%}$ (l'incertitude sur $\ln A$ est estimée à 20 %, mais elle est amplifiée de façon non symétrique lors du calcul de A car la fonction \ln n'est pas linéaire).

L'incertitude relative sur une estimation de k calculée à partir de cette régression est de l'ordre de 20 % autour de 300 K

Cette valeur d'énergie d'activation est relativement élevée. La vitesse de dégradation du POM est donc très sensible à la température.