HAL
open science

Caractérisation de la matière organique contenue dans les particules de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko par spectrométrie de masse avec l'instrument COSIMA de la sonde Rosetta

Anaïs Bardyn

To cite this version:

Anaïs Bardyn. Caractérisation de la matière organique contenue dans les particules de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko par spectrométrie de masse avec l'instrument COSIMA de la sonde Rosetta. Autre. Université Paris-Est, 2016. Français. NNT : . tel-01584559

HAL Id: tel-01584559

https://theses.hal.science/tel-01584559v1

Submitted on 8 Sep 2017

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

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

Ecole doctorale de Sciences, Ingénierie et Environnement

THESE

de doctorat de

L'UNIVERSITE PARIS-EST

Spécialité : Sciences de l'Univers et de l'Environnement

Présentée par

Anaïs Bardyn

Le 9 décembre 2016

Caractérisation de la matière organique contenue dans les particules de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko par spectrométrie de masse avec l'instrument COSIMA de la sonde Rosetta

Composition du Jury de thèse:

DROSSART Pierre	Directeur de Recherche, Observatoire de Paris	Président
CARRASCO Nathalie	Professeure, UVSQ	Rapporteure
DUPRAT Jean	Directeur de Recherche, CSNSM	Rapporteur
BOCKELEE-MORVAN Dominique	Directrice de Recherche, Observatoire de Paris	Examinatrice
LEVASSEUR-REGOURD Anny-Chantal	Professeure, UPMC	Examinatrice
ROCARD Francis	Astrophysicien, CNES	Examinateur
BRIOIS Christelle	Maitre de Conférences, Université d'Orléans	Co-directrice de thèse
COTTIN Hervé	Professeur, UPEC	Directeur de thèse

Remerciements

On m'avait bien prévenu le premier jour de mon arrivée au labo, mais rien à faire, je n'ai pas vu ces trois années filer ! Depuis mon premier spectre d'alcane à Orléans, aux premières images des particules de 67P collectées par COSIMA, à l'ouverture des centaines, que dis-je, milliers de spectres de masse cométaires, en passant par les analyses de Kenneth et de sa drôle de signature à la masse 12, pour en arriver à la rédaction de ce manuscrit, le temps des remerciements est finalement arrivé :

Je remercie le CNES et le Labex ESEP d'avoir cofinancé ces travaux de thèse et l'école doctorale SIE de l'Université Paris-Est d'en avoir suivi son déroulement au cours de ces trois années.

Je remercie également Gilles Bergametti et Patrice Coll, directeurs successifs du LISA, ainsi que Michel Tagger, directeur du LPC2E, où ces travaux de thèse ont été menés.

Je remercie tout particulièrement Hervé Cottin de m'avoir donné cette opportunité, unique et cométaire, de participer à la mission Rosetta en encadrant cette thèse. Merci pour ta confiance, ton soutien et ta disponibilité au quotidien. Je tiens également à remercier Christelle Briois pour son encadrement, sa grande disponibilité et son accueil à Orléans. Un grand merci à tous les deux pour votre relecture minutieuse de ce manuscrit.

Je tiens à remercier chaleureusement Nathalie Carrasco et Jean Duprat d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ces travaux de thèse. Je remercie également Dominique Bockelée-Morvan, Anny-Chantal Levasseur-Regourd et Francis Rocard d'avoir participé à mon jury, et Pierre Drossart d'avoir accepté de le présider.

Je souhaite également remercier tous les membres de l'équipe COSIMA, et plus particulièrement tous les chercheurs et ingénieurs ayant permis à cet instrument de prendre son envol à la poursuite de poussières cométaires : merci à Jochen Kissel & Martin Hilchenbach d'avoir successivement mené ce projet, et aux ingénieurs de la « Tiger Team », Andreas Koch, Henning Fischer, Jouni Rynö et Laurent Thirkell, d'avoir ressuscité COSIMA en début de mission (et par la même occasion d'avoir sauvé ma thèse !). Un grand merci aux habitués des réunions COSIMA pour les innombrables discussions, échanges de mails, réunions, skypes & téléconfs du vendredi matin : Cécile Engrand, John Paquette, Oliver Stenzel, Sihane Merouane, Klaus Hornung, Rita Schulz, Yves Langevin, Johan Silén, Sandra Siljeström, Léna Le Roy, FROD, Paola Modica (merci d'avoir pris la relève des comptes rendus cométaires), Harry Lehto, Boris Zaprudin, Kurt Varmuza et Robin Isnard (bon courage pour la suite !). Je tiens à remercier tout particulièrement Laurent Thirkell qui a toujours pris le temps de répondre à mes questions et continue de maintenir en vie le modèle de laboratoire à Orléans ; Donia Baklouti de s'être lancée avec moi dans cet exercice, intéressant mais (très) loin d'être évident, de quantification cométaire (amorphe, chrome et sputtering… la mission Rosetta a beau être terminée, les aventures COSIMA continuent, elles, d'être pleines de rebondissements!) ; Nicolas Fray pour sa disponibilité et toutes les discussions au quotidien. Je peux maintenant partir sereinement aux Etats-Unis, tu as découvert le potentiel des spectres positifs (je te l'avais bien dit : positif > négatif :-)).

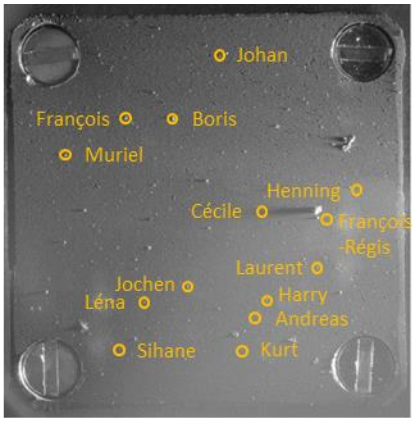
Un grand merci à tous les membres du GPCOS : Marie-Claire, Antoine, Yves, François, Robert, Fabien et Murielle pour leur accueil, et bien évidement merci à tous les thésards, postdocs, stagiaires, ingénieurs et ATER que j'ai pu croiser au cours de ces années dans cette grande salle perdue au fond du couloir et/ou dans notre belle salle de convivialité autour d'un mot croisé ou d'un café : Tristan, Michaëlle, Pascaline, Laura, Coralie, Kafila, Fernando, Katia, Noël, Diana, Olivia, Jérôme, Vassilissa et Naïla. Je tiens à remercier chaleureusement Fazia, Geneviève, Claudine et Isabelle pour leur accueil et leur grande disponibilité tout au long de ces années.

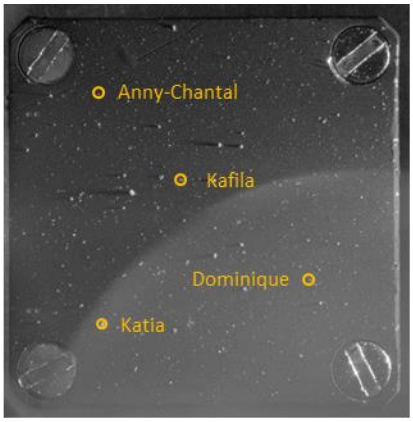
Je n'oublie pas bien sûr les orléanais : Amirouche, Damien, Laura, Jean-Pierre, Cheikh, Kenzi, Fred, Isabelle et Franciele. Je remercie Line Jourdain et Jean-Louis Pinçon de m'avoir suivi pendant ces trois années dans

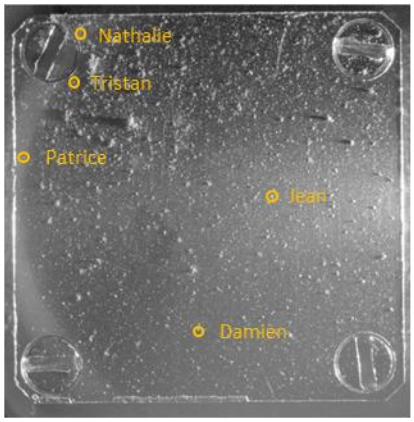
le cadre de la commission des thèses du LPC2E. Merci également à Sandra Javoy et Fabienne Meducin pour le temps qu'elles m'ont consacré pour la préparation des enseignements à l'université d'Orléans.

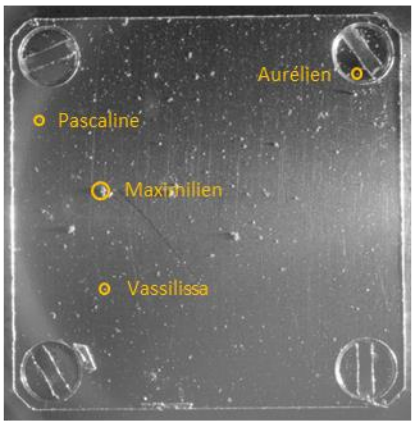
Merci également à tous les membres des EJC'15 d'avoir partagé avec moi cette première belle expérience d'organisation d'une conférence : Aurélien, Maëva, Tristan et Maximilien, sans compter l'aide des « anciens » Vassilissa & Thomas. Cette conférence n'aurait pu avoir lieu sans le soutien d'Hervé Cottin, Muriel Gargaud et Michel Viso.

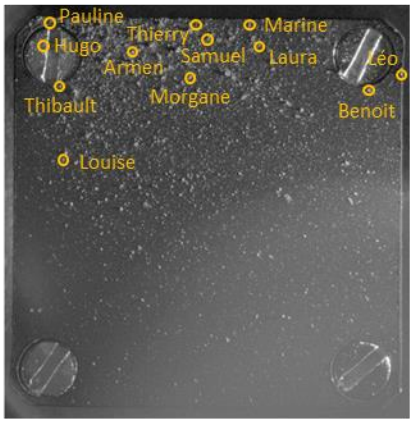
Je ne remercierais jamais assez mes parents, Nathalie & Thierry, pour leur soutien tout au long de mes études, mes siblings Renaud, Hugo et Margot, et mes grands-parents. Merci à Pauline, Louise, Thibault, Armen, Benoit, Morgane, Marine, Sandra, Léo, Thomas, Aurélien & Nicolas d'avoir suivi, de près ou de loin, mes aventures cométaires. Enfin, et surtout, merci Samuel d'avoir été là.

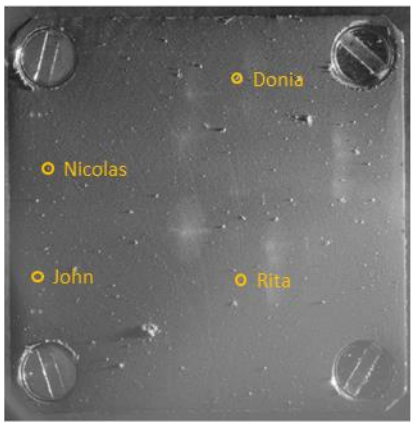

Johan
François
Boris
Muriel
Henning
Cécile
François
-Régis
Laurent
Jochen
Léna
Harry
Andreas
Sihane
Kurt

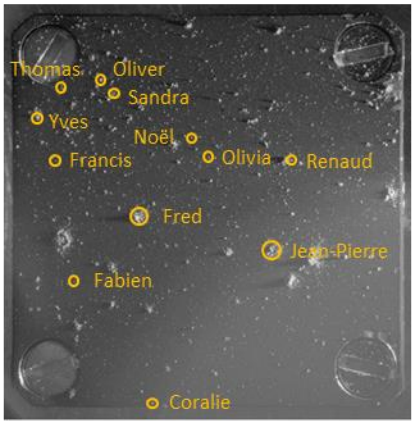

Anny-Chantal
Kafila
Dominique
Katia

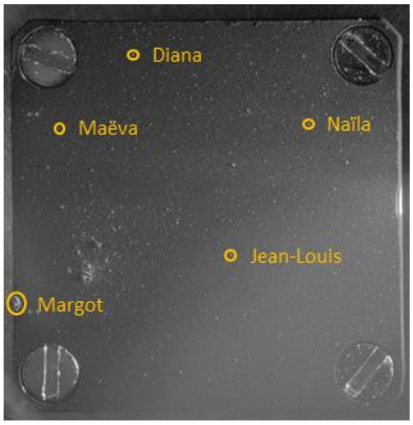

Nathalie
Tristan
Patrice
Jean
Damien

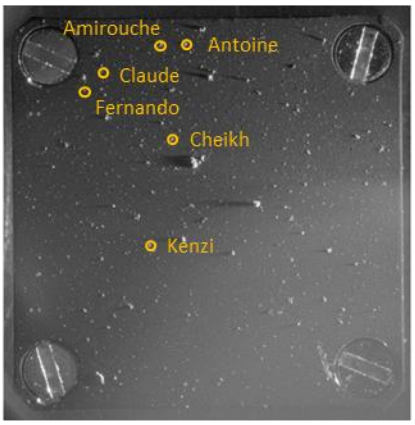

Aurélien
Pascaline
Maximilien
Vassilissa

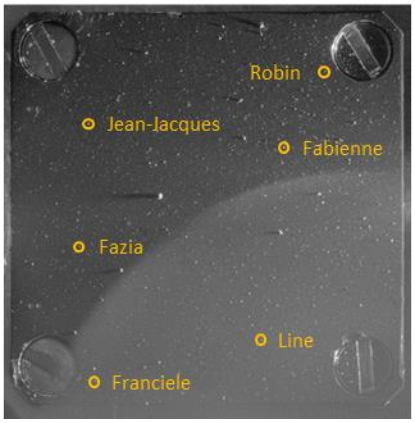

Pauline
Hugo
Thierry
Marine
Samuel
Laura
Léo
Armen
Morgane
Thibault
Benoit
Louise

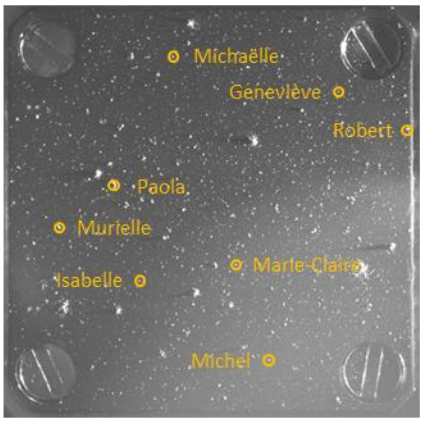

Donia
Nicolas
John
Rita

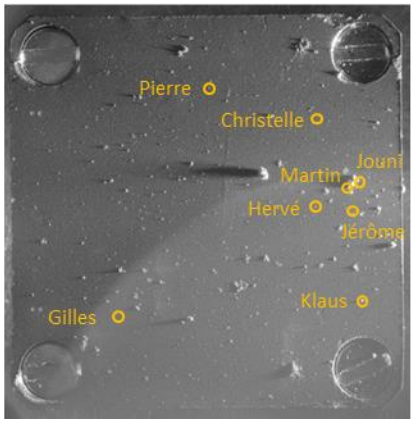

Thomas
Oliver
Sandra
Yves
Noël
Francis
Olivia
Renaud
Fred
Jean-Pierre
Fabien
Coralie


Diana
Maëva
Naïla
Jean-Louis
Margot


Amirouche
Antoine
Claude
Fernando
Cheikh
Kenzi


Robin
Jean-Jacques
Fabienne
Fazia
Line
Franciele


Michaëlle
Genevlève
Robert
Paola
Murielle
Marie-Claire
Isabelle
Michel


Pierre
Christelle
Martin
Jouni
Hervé
Jérôme
Klaus
Gilles

Résumé

La sonde spatiale européenne Rosetta, après un voyage de dix années, a rejoint le 6 août 2014 son objet d'étude, la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (67P/C-G). Afin de l'étudier de manière intensive durant vingt-six mois, un total de 21 instruments était embarqué sur l'orbiteur Rosetta et l'atterrisseur Philae.

Le spectromètre de masse d'ions secondaires à temps de vol, COSIMA (COmetary Secondary Ions Mass Analyzer), était l'un des instruments de l'orbiteur et a été conçu pour analyser *in situ* la composition chimique des particules solides éjectées de la comète 67P/C-G. L'objectif de cette thèse est de caractériser la composante organique réfractaire contenue dans les poussières cométaires, à l'aide de l'instrument COSIMA.

Dans le cadre de ces travaux, j'ai mis au point au point et appliqué une méthodologie pour analyser les spectres de masse cométaires, plus particulièrement dans le mode positif de l'instrument. À l'aide de cette méthodologie, cinq ions organiques d'origine cométaire ont été détectés et identifiés : C^+ (m/z = 12,00), CH^+ (m/z = 13,01), CH_2^+ (m/z = 14,02), CH_3^+ (m/z = 15,02) et $C_2H_3^+$ (m/z = 27,02).

La caractérisation de cette composante organique a été effectuée à l'aide de spectres de masse de calibration. Les composés de référence utilisés dans ces travaux de thèse incluent des molécules organiques pures et des analogues de la matière organique cométaire, tels que des échantillons naturels (des météorites carbonées, une micrométéorite ultracarbonée, de la matière organique insoluble extraite de météorites carbonées) et un échantillon synthétisé en laboratoire. La matière organique insoluble extraite des chondrites carbonées est, à ce jour, le meilleur analogue à la matière organique réfractaire contenue dans les particules de 67P/C-G. Ainsi, la matière organique cométaire serait de haut poids moléculaire et le carbone lié dans de grandes structures macromoléculaires.

Le carbone est également l'un des éléments les plus abondants dans les particules avec un rapport $C/Si = 5{,}5\ ^{+1{,}4}_{-1{,}2}$. La comète 67P/C-G figure ainsi parmi les corps les plus riches en carbone du système solaire.

Enfin, un composé spécifique a été recherché, le polyoxyméthylène. Cependant, les indicateurs développés et appliqués aux données cométaires ne permettent pas de conclure quant à sa présence dans les particules analysées par COSIMA.

Mots clés : Astrochimie, Comète, Exobiologie, Matière organique, Mission Rosetta, Spectrométrie de masse

Abstract

After a ten-year journey, the European spacecraft Rosetta arrived at comet 67P/Churyumov-Gerasimenko (67P/C-G) on August 6, 2014. In order to conduct intensive research for twenty six months, a total of 21 instruments were on board the Rosetta orbiter and the Philae lander.

The time-of-flight secondary ions mass spectrometer, COSIMA (COmetary Secondary Ions Mass Analyzer), was one of the orbiter instruments and was designed for *in situ* analysis of the chemical composition of cometary particles ejected from the comet 67P/C-G. This thesis aims to characterize the refractory organic component of the cometary dust, with the COSIMA instrument.

As part of this work, I have developed and applied a methodology to analyze the cometary mass spectra, more specifically in the positive mode of the instrument. Using this methodology, five organic ions of cometary origin were detected and identified: C^+ (m/z = 12.00), CH^+ (m/z = 13.01), CH_2^+ (m/z = 14.02), CH_3^+ (m/z = 15.02) and $C_2H_3^+$ (m/z = 27.02).

The characterization of this organic component has been carried out with calibration mass spectra. The reference compounds used during this thesis include pure organic molecules and cometary organic matter analogs, such as natural samples (carbonaceous chondrites, ultracarbonaceous micrometeorite, insoluble organic matter extracted from carbonaceous chondrites) and one sample synthetized in the laboratory. The best analogue found so far to the refractory component of 67P/C-G particles is the insoluble organic matter extracted from carbonaceous chondrites. The cometary organic matter would be of high-molecular-weight and the carbon bounded in very large macromolecular compounds.

Carbon is also one of the most abundant element in the dust particles with an elemental ratio of $C/Si = 5.5\,^{+1.4}_{-1.2}$. Comet 67P/C-G is among the most carbon-rich bodies of the solar system.

Finally, a specific compound was sought, the polyoxymethylene. However, indicators developed and applied to the cometary data do not allow to conclude on the presence of polyoxymethylene in the particles analyzed by COSIMA.

Key words: Astrochemistry, Comet, Astrobiology, Organic matter, Rosetta mission, Mass spectrometry

Table des matières

Préambule 1
1 Les comètes et la matière extraterrestre du système solaire 3
1.1 Formation de la poussière et du système solaire 3
1.1.1 Poussière interstellaire 3
1.1.2 Formation du système solaire et des petits corps 5
1.2 Les Comètes 5
1.2.1 Caractéristiques 5
1.2.1.1 Nomenclature 5
1.2.1.2 Orbite 6
1.2.1.3 Réservoirs 6
1.2.2 Structure 8
1.2.2.1 Noyau 8
1.2.2.2 Coma 9
1.2.2.3 Queue de poussières, queue d'ions et nuage d'hydrogène 9
1.2.3 Intérêts planétologique et exobiologique 10
1.2.4 Moyens d'étude 10
1.2.4.1 Télédétection 10
1.2.4.2 Missions spatiales 12
1.2.4.3 Simulations expérimentales 12
1.2.4.4 Echantillons extraterrestres 13
1.3 La matière extraterrestre 13
1.3.1 Météorites 13
1.3.1.1.1 Matière organique soluble 15
1.3.1.1.2 Matière organique insoluble 16
1.3.2 Particules de poussière interplanétaires 19
1.3.3 Micrométéorites 20
1.3.3.1 Micrométéorites et Antarctique 20
1.3.3.2 Micrométéorites ultracarbonées 21
1.4 Conclusion 22
2 Missions spatiales cométaires 23
2.1 1P/Halley 24
2.2 19P/Borrelly 31
2.3 9P/Tempel 1 33
2.4 81P/Wild 2 36
2.5 103P/Hartley 2 42

2.6 67P/Churyumov-Gerasimenko 44
2.6.1 Instruments à bord de la mission Rosetta 50
2.6.1.1 Orbiteur Rosetta 50
2.6.1.2 Atterrisseur Philae 52
2.6.2 Résultats apportés par la Mission Rosetta 54
2.6.2.1 Philae 54
2.6.2.1.1 CIVA 55
2.6.2.1.2 COSAC 56
2.6.2.1.3 Ptolemy 57
2.6.2.2 ROSINA 59
2.6.2.2.1 Composés volatils 59
2.6.2.2.2 Glycine et Phosphore 59
2.6.2.2.3 Rapport D/H 60
2.6.2.3 VIRTIS 62
2.6.2.4 COSIMA 62
2.7 Conclusions 64
3 Matériels et méthodes 65
3.1 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol 65
3.1.1 Spectrométrie de masse d'ions secondaires 65
3.1.2 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol 66
3.1.3 Résolution en masse 67
3.1.4 Défaut de masse 67
3.1.5 Spectres de masse 68
3.1.6 Quantification 69
3.2 COSIMA 70
3.2.1 COSIMA modèle de vol – XM 71
3.2.1.1 Caractéristiques 72
3.2.1.1.1 Cibles collectrices 72
3.2.1.1.2 Bras robotique 73
3.2.1.1.3 Microscope optique COSISCOPE 74
3.2.1.1.4 Canon à ions primaires 75
3.2.1.1.4.1 Emission des ions primaires 75
3.2.1.1.4.2 Pulsation et compression temporelle 76
3.2.1.1.5 Spectromètre de masse 76
3.2.1.1.6 Station chimique 77
3.2.1.2 Fonctionnement 79
3.2.1.3 Contamination 80
3.2.2 COSIMA modèle de référence – RM 82
3.2.3 COSIMA modèle de laboratoire – OM 83

3.2.3.1 Caractéristiques 83
3.2.3.2 Fonctionnement 85
3.3 Préparation des échantillons – OM 88
3.4 Déroulement des opérations – XM 89
3.4.1 COSIMA et la mission Rosetta 89
3.4.2 Evolution temporelle des spectres de masse 90
3.4.3 Opérations hebdomadaires 92
3.5 Traitement des données – XM 93
3.5.1 Méthodologie 93
3.5.2 Quantification 101
3.5.2.1 Correction des interférences en masse 101
3.5.2.2 Correction du signal cométaire 103
3.5.2.3 Facteurs de sensibilité relatives 104
3.6 Description des échantillons utilisés 105
3.6.1 Echantillons organiques 105
3.6.2 Echantillons inorganiques 107
3.6.3 Echantillons extraterrestres 107
3.6.4 Echantillon de matière organique synthétisée en laboratoire 107
3.6.5 Particules cométaires 108
3.7 Outils d'acquisition et d'analyse des spectres de masse 109
3.7.1 *Pipeline* COSIMA 109
3.7.1.1 Calibration et somme des spectres de masse 109
3.7.1.2 Ajustement et intégration des pics 109
3.7.2 Logiciel de corrélation 109
3.8 Conclusion 110
4 Calibrations 111
4.1 Calibration des molécules organiques 111
4.1.1 Choix des molécules organiques 111
4.1.2 Stratégie d'interprétation des spectres de masse de molécules organiques pures 112
4.1.3 Recherche d'une droite de calibration pour le rapport élémentaire H/C 114
4.2 Calibration des échantillons extraterrestres 117
4.2.1 Echantillons extraterrestres 117
4.2.2 Météorites et micrométéorites 118
4.2.2.1 Météorites 118
4.2.2.2 Micrométéorites ultracarbonées 121
4.2.2.3 Recherche d'une droite de calibration pour le rapport élémentaire C/Si 123
4.2.3 Matière organique insoluble 125
4.3 Calibration d'un analogue de matière organique cométaire synthétisé en laboratoire 129
4.4 Quantification des abondances élémentaires avec COSIMA 133

4.4.1 Olivine 133
4.4.1.1 Contexte 133
4.4.1.2 Analyses 134
4.4.1.2.1 Instrument de vol 134
4.4.1.2.2 Instrument de référence 138
4.4.1.3 Détermination des facteurs de sensibilité relatives 139
4.4.2 Carbure de silicium 142
4.5 Conclusion 143
5 Caractérisation et quantification de la composante organique des particules cométaires 145
5.1 Détection et caractérisation de la composante organique cométaire 145
5.1.1 Détection 145
5.1.2 Caractérisation 151
5.1.3 Discussion 154
5.2 Quantification 157
5.2.1 Sélection des spectres de masse cométaires 157
5.2.1.1 Approche utilisée 157
5.2.1.2 Le cas de la particule Karen 161
5.2.1.3 Signature globale des spectres de masse cométaires 162
5.2.2 Eléments détectés 163
5.2.2.1 Sélection large 163
5.2.2.2 Sélection particule par particule 164
5.2.3 Quantification des éléments 165
5.2.3.1 Azote et oxygène 165
5.2.3.2 Résultats 166
5.2.3.2.1 Composition globale des particules cométaires 166
5.2.3.2.2 Comparaison avec les données des missions cométaires passées 168
5.2.3.2.3 Pourcentage massique des éléments 170
5.2.4 Le rapport élémentaire C/Si 171
5.2.4.1 Variabilité du rapport élémentaire C/Si au sein des particules 171
5.2.4.2 Recherche de corrélation entre les particules 173
5.2.4.2.1 Morphologie des particules et cible de collecte 173
5.2.4.2.2 Date de collecte des particules 174
5.2.4.2.3 Date d'analyse des particules 175
5.2.4.3 Comparaison à des cosmomatériaux 176
5.3 Recherche de polyoxyméthylène 178
5.3.1 Problématique 178
5.3.2 Le polyoxyméthylène et le modèle de référence COSIMA 179
5.3.2.1 Spectre de masse d'ions secondaires positifs 180
5.3.2.2 Corrélations 180

5.3.2.3 Stratégie de recherche 182
5.3.3 Recherche de polyoxyméthylène au sein des particules cométaires 182
5.3.3.1 Particule Juliette 183
5.3.3.2 Particules de la cible 2D1 185
5.3.4 Conclusion sur la recherche de polyoxyméthylène 187
5.4 Conclusion 187
Conclusion et perspectives 189
Bibliographie 193
Annexes 209

Préambule

L'Homme observe et s'intéresse depuis longtemps aux comètes. Le livre de soie datant du IVème siècle av. JC serait ainsi le premier atlas cométaire (Xi 1984). Il contient les dessins de vingt-neuf comètes accompagnés de présages : une comète à deux queues incurvées vers la droite présageait une guerre mineure mais un maïs abondant ! (Figure 1).

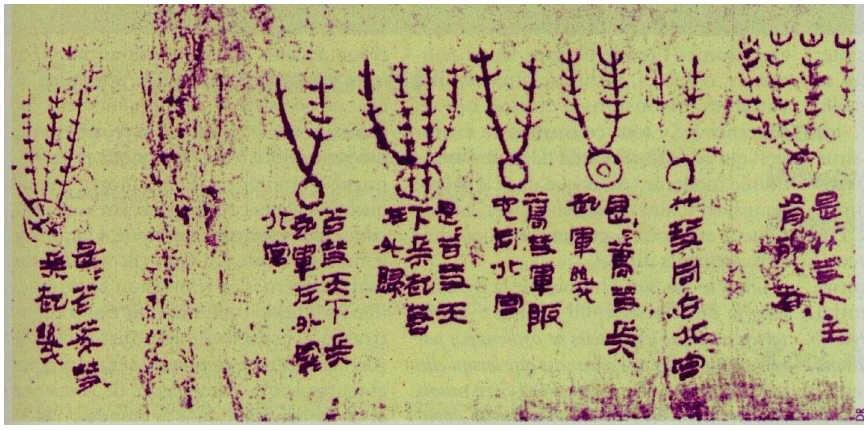


Figure 1 : Le livre de soie serait le premier atlas cométaire. Trouvé en Chine, il date du IVème siècle av. JC.

L'étude des comètes revêt deux grands intérêts : planétologique et exobiologique.

Les noyaux cométaires sont constitués de matériaux parmi les plus primitifs du système solaire. L'étude de leur composition fournit donc des informations concernant les conditions et les processus ayant menés à la formation des planètes. Les comètes sont également composées largement de glace d'eau et de molécules organiques complexes. Puisque la Terre primitive a connu des périodes intenses de bombardement par des petits corps, les comètes pourraient avoir joué un rôle clé dans son évolution en ayant délivré une partie de l'eau présente dans nos océans, ainsi que les molécules organiques essentielles pour l'apparition de la vie sur Terre.

La mission spatiale européenne Rosetta a été conçue pour apporter des éléments de réponses à ces deux axes d'étude. Lancée en mars 2004, et après un voyage long de dix années, la sonde a rejoint le 6 août 2014 son objet d'étude, la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (67P/C-G). Afin de l'étudier de manière intensive durant deux ans, un total de 21 instruments était embarqué sur l'orbiteur Rosetta et l'atterrisseur Philae. Le spectromètre de masse d'ions secondaires à temps de vol, COSIMA (COmetary Secondary Ions Mass Analyzer), était l'un des instruments de l'orbiteur et a été conçu pour analyser *in situ* la composition chimique des particules solides éjectées de la comète 67P/C-G.

Mon travail de thèse effectué au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques et au Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace s'inscrit dans ce contexte de mission spatiale. Il concerne plus particulièrement la caractérisation de la composante organique réfractaire contenue dans les poussières cométaires, à l'aide de l'instrument COSIMA.

Le Chapitre 1 de ce manuscrit consiste en une présentation générale des comètes, mais aussi de trois types d'objets extraterrestres riches en matière organique sur lesquels je m'appuierai pour mieux caractériser les poussières cométaires analysées par COSIMA : les météorites carbonées, les particules de poussières interplanétaires et les micrométéorites. La composante organique de ces échantillons sera notamment précisée.

Au cours du Chapitre 2, les différentes missions spatiales cométaires seront décrites. J'insisterai sur la composition chimique des poussières de deux comètes qui ont été étudiées *in situ* et/ou en laboratoire avant la mission Rosetta. Les comètes 1P/Halley et 81P/Wild 2 seront ainsi plus particulièrement détaillées. Plusieurs résultats obtenus par la mission Rosetta, en lien avec la composante organique de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, seront également discutés.

Le principe de la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol sera l'objet de la première partie du Chapitre 3. Les caractéristiques et le fonctionnement de l'instrument COSIMA seront détaillés. Je présenterai la méthodologie qui a été développée, au cours de mes travaux de thèse, pour analyser les spectres de masse cométaires, plus particulièrement dans le mode positif de l'instrument.

Le Chapitre 4 présente les spectres de masse de références des échantillons utilisés durant cette thèse. La caractérisation de la composante organique cométaire s'est en effet appuyée sur un travail de calibration. Ces travaux ont été réalisés sur les instruments de référence et de laboratoire de l'instrument COSIMA. Les composés utilisés incluent des molécules organiques pures, des minéraux et des analogues de la matière organique cométaire. Ces derniers comprennent des échantillons extraterrestres, tels que des météorites carbonées, une micrométéorite ultracarbonée et de la matière organique insoluble extraite de météorites. Un analogue de la matière organique cométaire synthétisé en laboratoire par des réactions type Fischer-Tropsch a également été étudié.

Finalement, le Chapitre 5 expose les résultats de l'analyse de la composante organique des particules de la comète 67P/C-G. La caractérisation de la matière organique, ainsi que la quantification de certains éléments identifiés, dont le carbone, seront présentées. Ces résultats seront discutés et comparés à plusieurs objets astrophysiques. La dernière partie de ce chapitre traitera de la recherche d'un composé spécifique : le polyoxyméthylène.

1 Les comètes et la matière extraterrestre du système solaire

1.1 Formation de la poussière et du système solaire

1.1.1 Poussière interstellaire

Les étoiles en fin de vie de la branche asymptotique des géantes, ou AGB (Asymptotic Giant Branch), pourvoient le milieu interstellaire en poussières. Si l'une des premières molécules formées au cours de cette phase est CO, le rapport C/O de l'enveloppe stellaire est un facteur important pour la chimie qui en découle : une étoile riche en oxygène serait le lieu de formation de molécules comme OH, H_2O ou SiO et donc d'une poussière dominée par des composés oxygénés tels que les silicates. Par contre, un environnement riche en carbone conduirait, pour sa part, à la formation de molécules comme C_2H_2, C_2 ou SiC. Le carbone sous forme amorphe dominerait en partie ces poussières (Waters 2004; Wooden, Charnley, and Ehrenfreund 2004).

Le milieu interstellaire est l'espace qui s'étend entre les étoiles d'une galaxie ; il est composé de gaz et de poussières. On peut distinguer, de par la température et la densité qui y règnent, deux environnements caractéristiques : les zones chaudes (T > 300 K) et diffuses (de 0,003 à 10 atomes H par cm^3), et les zones froides (T < 300 K) et denses (de 10^3 à plus de 10^6 molécules de H_2 par cm^3) (Wooden, Charnley, and Ehrenfreund 2004). Ces dernières sont composées de nuages moléculaires sombres, lieux de formation des étoiles et éventuellement de systèmes planétaires. Les nuages moléculaires sont définis par des températures inférieures à 50 K, une densité de 10^3 à 10^5 molécules de H_2 par cm^3 et des durées de vie moyenne de 10^5 à 10^7 années (Wooden, Charnley, and Ehrenfreund 2004). La poussière organique et silicatée, d'une taille de 0,001 à 0,1 µm, y est présente pour 1 % de la masse (van Dishoeck, Herbst, and Neufeld 2013). Cette poussière tient une place importante dans la chimie des nuages moléculaires, puisque les atomes présents dans la phase gazeuse vont venir s'adsorber sur ces surfaces froides (T = 10 K) et initier une chimie complexe de surface menant à la formation de la molécule H_2, mais aussi à des glaces. La glace d'eau y est dominante, elle est formée en partie par hydrogénation des atomes O adsorbés sur la poussière : $O \rightarrow OH \rightarrow H_2O$ (Herbst and van Dishoeck 2009). Les glaces CH_3OH, CO, CO_2 et NH_3 sont également largement présentes (Boogert, Gerakines, and Whittet 2015). A ce jour, près de 200 molécules et ions ont été détectés dans le milieu interstellaire et circumstellaire par spectrométrie. Celles-ci sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Molécules et ions détectés dans le milieu interstellaire et circumstellaire (Juin 2016). Les isomères cycliques et linéaires sont notés c- et l- respectivement. Les détections suivies de « ? » restent à confirmer. Source : http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules.

2 atomes	3 atomes	4 atomes	5 atomes	6 atomes	7 atomes	8 atomes	9 atomes	10 atomes et plus
H_2	C_3	*c*-C_3H	C_5	C_5H	C_6H	CH_3C_3N	CH_3C_4H	CH_3C_5N
AlF	C_2H	*I*-C_3H	C_4H	*I*-H_2C_4	CH_2CHCN	$HC(O)OCH_3$	CH_3CH_2CN	$(CH_3)_2CO$
AlCl	C_2O	C_3N	C_4Si	C_2H_2	CH_3C_2H	CH_3COOH	$(CH_3)_2O$	$(CH_2OH)_2$
C_2	C_2S	C_3O	*I*-C_3H_2	CH_3CN	HC_5N	C_7H	CH_3CH_2OH	CH_3CH_2CHO
CH	CH_2	C_3S	*c*-C_3H_2	CH_3NC	CH_3CHO	C_6H_2	HC_7N	CH_3CHCH_2O
CH^+	HCN	C_2H_2	H_2CCN	CH_3OH	CH_3NH_2	CH_2OHCHO	C_8H	HC_9N
CN	HCO	NH_3	CH_4	CH_3SH	*c*-C_2H_4O	*I*-HC_6H	$CH_3C(O)NH_2$	CH_3C_6H
CO	HCO^+	HCCN	HC_3N	HC_3NH^+	H_2CCHOH	CH_2CHCHO ?	C_8H^-	C_2H_5OCHO
CO^+	HCS^+	$HCNH^+$	HC_2NC	HC_2CHO	C_6H^-	CH_2CCHCN	C_3H_6	$CH_3OC(O)CH_3$
CP	HOC^+	HNCO	HCOOH	NH_2CHO	CH_3NCO	H_2NCH_2CN	CH_3CH_2SH ?	*c*-C_6H_6
SiC	H_2O	HNCS	H_2CNH	C_5N		CH_3CHNH		*n*-C_3H_7CN
HCl	H_2S	$HOCO^+$	H_2C_2O	*I*-HC_4H				*l*-C_4H_7CN
KCl	HNC	H_2CO	H_2NCN	*I*-HC_4N				$C_2H_5OCH_3$?
NH	HNO	H_2CN	HNC_3	*c*-H_2C_3O				$HC_{11}N$
NO	MgCN	H_2CS	SiH_4	H_2CCNH ?				C_{60}
NS	MgNC	H_3O^+	H_2COH^+	C_5N^-				C_{70}
NaCl	N_2H^+	*c*-SiC_3	C_4H^-	HNCHCN				C_{60}^+
OH	N_2O	CH_3	HC(O)CN					
PN	NaCN	C_3N^-	HNCNH					
SO	OCS	PH_3	CH_3O					
SO^+	SO_2	HCNO	NH_4^+					
SiN	*c*-SiC_2	HOCN	H_2NCO^+ ?					
SiO	CO_2	HSCN	$NCCNH^+$					
SiS	NH_2	H_2O_2						
CS	H_3^+	C_3H^+						
HF	SiCN	HMgNC						
HD	AlNC	HCCO						
FeO ?	SiNC							
O_2	HCP							
CF^+	CCP							
SiH ?	AlOH							
PO	H_2O^+							
AlO	H_2Cl^+							
OH^+	KCN							
CN^-	FeCN							
SH^+	HO_2							
SH	TiO_2							
HCl^+	C_2N							
TiO	Si_2C							
ArH^+								
NO^+ ?								

1.1.2 Formation du système solaire et des petits corps

Il y a 4,56 milliards d'années, une partie de notre nuage moléculaire natal – composé de gaz et de poussières – s'effondrait sur lui-même suite à une perturbation gravitationnelle. La formation du Soleil, entouré d'un disque protoplanétaire, a suivi. Les grains de poussières micrométriques entrèrent en collision les uns avec les autres. Ces collisions accrurent leur taille formant progressivement des grains centimétriques jusqu'à devenir des planétésimaux kilométriques. Ces derniers participèrent à la formation des planètes du système solaire dans la continuité de ce phénomène d'accrétion.

A partir d'une certaine taille, de l'ordre de quelques centaines de kilomètres, les corps vont se différencier. Ils vont fondre et les éléments les plus denses vont migrer vers le centre de l'objet, tandis que les éléments les plus légers vont être concentrés en surface. Au sein de ces objets différenciés, les poussières ont donc été transformées et ont perdu leur composition primitive. Néanmoins, certains planétésimaux ont échappé à cette différenciation et constituent aujourd'hui les petits corps du système solaire. Les régions externes et froides (environ 10 à 20 K) du disque protoplanétaire auraient permis l'existence des petits corps glacés que sont les comètes (Willacy et al. 2015). Certaines poussières interstellaires pourraient donc avoir conservé, dans une certaine mesure, leur composition originelle au sein des glaces cométaires (Greenberg 1998; Bockelee-Morvan et al. 2000; Ehrenfreund, Charnley, and Wooden 2004).

1.2 Les Comètes

1.2.1 Caractéristiques

1.2.1.1 Nomenclature

Depuis 1995, le comité pour la nomenclature des petits corps célestes de l'union astronomique internationale a la charge de nommer les nouvelles comètes.

Un préfixe est utilisé pour déterminer le type de comète : P/ pour les comètes à courte période (P < 200 ans), C/ pour les longues périodes (P > 200 ans), X/ pour les comètes dont l'orbite n'a pas été déterminée et D/ pour les comètes disparues.

Vient ensuite l'année de la découverte de la comète et une lettre indiquant la quinzaine du mois concernée : A pour la première quinzaine du mois de janvier, B pour la seconde etc. Les lettres I et Z ne sont pas utilisées. Enfin, un numéro représente l'ordre de découverte de la comète dans la période concernée, puis le(s) nom(s) du/des découvreur(s).

A titre d'exemple, la comète C/2012 S1 (ISON) nous indique que c'est une comète à longue période et la première comète à avoir été découverte la deuxième quinzaine de septembre 2012. L'observatoire International Scientific Optical Network (ISON) en est le découvreur.

Pour les comètes à courte période, un numéro est placé avant le préfixe P/ afin de préciser l'ordre de découverte dans cette famille de comète.

A ce jour, 3950 comètes ont été découvertes[1].

[1] Source (octobre 2016) : http://www.minorplanetcenter.net

1.2.1.2 Orbite

La trajectoire des comètes peut être caractérisée à partir des paramètres suivants (Figure 2) :

- L'inclinaison i est l'angle que forme le plan de l'orbite cométaire avec celui de l'écliptique.
- L'excentricité e définie la forme de l'orbite cométaire : circulaire (e = 0), elliptique (0 < e < 1), parabolique (e = 1), ou hyperbolique (e > 1).

Les planètes et astéroïdes ont des orbites quasi-circulaires dans le plan de l'écliptique. Les comètes, au contraire, peuvent présenter de fortes excentricités dans un plan incliné par rapport à l'écliptique.

- Le périhélie est le point de la trajectoire cométaire le plus proche du Soleil.
- L'aphélie est au contraire le point le plus éloigné.

A titre d'exemple, la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko possède les caractéristiques orbitales suivantes : une inclinaison de 7,04°, une excentricité de 0,64, son périhélie est situé à 1,24 UA ([2]) et l'aphélie à 5,68 UA.

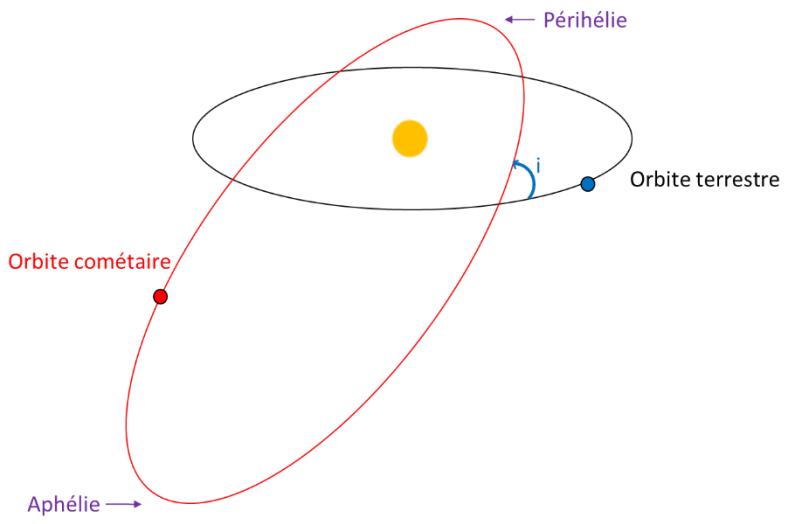


Figure 2 : Illustration des paramètres d'une orbite cométaire

1.2.1.3 Réservoirs

Le réservoir d'une comète est lié à une valeur appelée paramètre de Tisserand (T_j) (Levison 1996; Gladman, Marsden, and VanLaerhoven 2008). Celui-ci compare différents paramètres caractéristiques de l'orbite d'une comète par rapport à un objet plus large le perturbant, la planète Jupiter.

Le paramètre Tisserand pour une comète est définit selon la relation suivante :

$$T_j = \frac{a_j}{a} + 2\sqrt{\frac{a}{a_j}(1 - e^2)}\cos(i)$$

a est le demi-grand axe de l'orbite cométaire, e son excentricité et i son inclinaison. a_j est le demi-grand axe de Jupiter (a_j = 5,2 UA).

[2] Une Unité Astronomique (UA) correspond à la distance entre le Soleil et la Terre, soit 1,5 x 10^8 km.

Les trois réservoirs présentés sur la Figure 3 sont les suivants (Dones et al. 2015) :

- $-2 < T_j \leq 2$: le réservoir du nuage de Oort
  Le nuage de Oort est un réservoir sphérique composé d'environ 10^{11} comètes. Il serait le lieu de résidence des comètes à longue période (P > 200 ans). Le réservoir du nuage de Oort se chevaucherait avec celui de la région Trans-Neptunienne et s'étendrait jusqu'à 100 000 UA. L'orbite de certaines des comètes en provenance du nuage de Oort peut avoir été fortement perturbée suite à une interaction gravitationnelle avec une planète (essentiellement Jupiter). Leur période est alors diminuée, on les appelle comètes de la famille de Halley (20 < P < 200 ans).

- $2 < T_j < 3$: le réservoir de la région Trans-Neptunienne
  Le réservoir de la région trans-Neptunienne est un disque s'étendant d'environ 30 à 100 UA du Soleil. Il regroupe la ceinture de Kuiper, le disque épars et le disque étendu. L'ensemble de ces réservoirs est souvent confondu sous le nom de ceinture de Kuiper et contiendrait environ 10^9 objets. Il renfermerait la plupart des comètes à courte période (P < 200 ans) (Dones et al. 2015). Parmi celles-ci, on distingue les comètes de la famille de Jupiter (P < 20 ans). La comète 67P/Churyumov-Gerasimenko a une période orbitale de 6,6 ans et appartient ainsi aux comètes de la famille de Jupiter.

- $T_j > 3$: le réservoir de la ceinture principale d'astéroïdes
  La ceinture principale d'astéroïdes a été proposée plus récemment comme un nouveau réservoir cométaire suite à la détection en son sein de corps actifs (Hsieh and Jewitt 2006). Jewitt (2012) a proposé le terme « d'astéroïdes actifs » pour décrire cette population présentant des caractéristiques d'une part astéroïdale (le paramètre de Tisserand Tj > 3 est similaire à celui des astéroïdes) et d'autre part cométaire (présence d'une activité par l'apparition épisodique d'une coma et de queues). Hsieh et al. (2015) ont effectué une observation systématique de cette ceinture d'astéroïdes par télescope. Le nombre de comètes/astéroïdes actifs présents dans ce réservoir est estimé à 140. Ces « astéroïdes actifs » pourraient souligner l'existence d'un continuum entre les astéroïdes et les comètes.

L'existence à ce jour de plusieurs réservoirs cométaires pose la question de l'histoire des comètes qui les composent. Il y a encore quelques années, il était communément accepté que les réservoirs de la région Trans-Neptunienne et du nuage de Oort fussent composés de deux populations distinctes de petits corps et donc de compositions différentes. Ce scénario impliquait que les comètes appartenant à région Trans-Neptunienne se soient formées dans son voisinage et les comètes du nuage de Oort dans la région de formation des planètes gazeuses (5 – 30 UA) avant d'être éjectées aux confins du système solaire (Mumma and Charnley 2011). Néanmoins, les modèles de Nice (Gomes et al. 2005; Morbidelli et al. 2005) et du Grand Virement (« The Grand Tack » (Walsh et al. 2012)) dans lesquels l'orbite des planètes géantes a été profondément bouleversée il y a 4,1 milliards d'années, impliquent que la répartition des petits corps a probablement été chamboulée. Les deux réservoirs cométaires pourraient donc contenir des petits corps provenant d'une même population (Brasser and Morbidelli 2013).

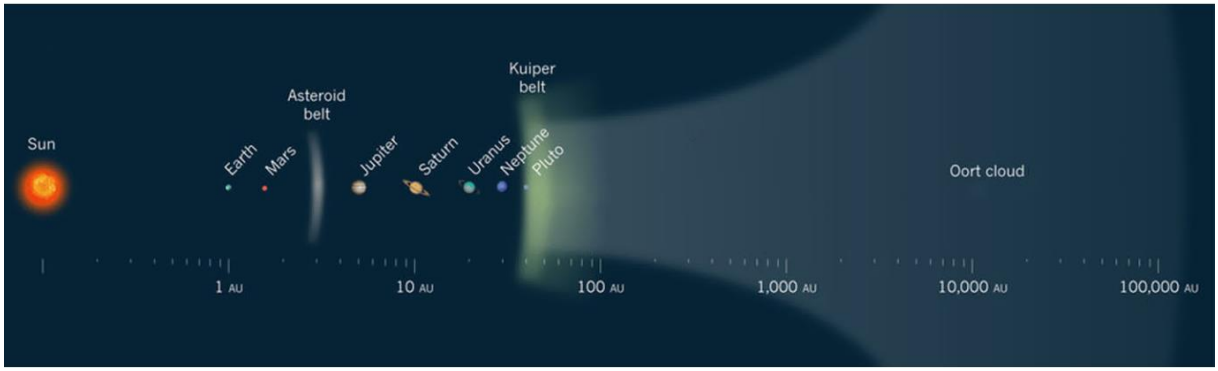


Figure 3 : Illustration des réservoirs cométaires du système solaire. Cette figure est une adaptation de Dones et al. (2015).

1.2.2 Structure

Les comètes sont des petits corps du système solaire en orbite autour du Soleil. Constituées d'un noyau de glaces et de poussières, leur structure évolue à l'approche du Soleil. La comète devient active lorsque la sublimation des glaces est engendrée par le vent solaire. L'éjection de gaz et de poussières engendre alors l'apparition d'une coma, laquelle se scinde en queues de poussières et d'ions.

La structure générale de la comète Hale-Bopp (C/1995 O1) en 1997 à 1 UA du Soleil est représentée sur la Figure 4. Elle figure parmi les comètes les plus brillantes jamais observées. Les éléments la constituant sont développés ci-dessous.

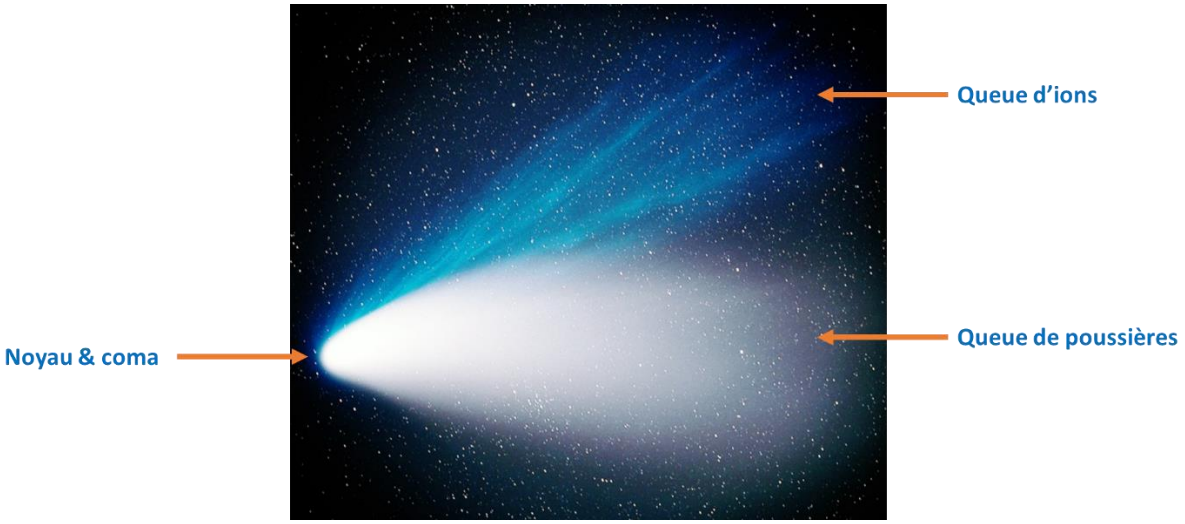


Figure 4: Structure de la comète Hale-Bopp située à 1 UA du Soleil.

1.2.2.1 Noyau

Les noyaux cométaires sont difficilement observables depuis la Terre compte tenu de leurs petites tailles et de leur éloignement. Il fallut attendre les missions spatiales *in situ* pour obtenir les premières images de noyaux cométaires. En 1986, 1P/Halley fut la première comète dont le noyau fut photographié.

Les noyaux cométaires sont de petite taille (quelques centaines de mètres à plusieurs kilomètres de long) et présentent une surface irrégulière comme l'illustre l'image du noyau de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (Figure 5). Celle-ci peut néanmoins prêter à confusion, les comètes étant des petits corps très sombres. L'albédo géométrique[3] mesuré par radar pour huit noyaux cométaires donne des valeurs comprises entre 0,05 et 0,15 (Kamoun et al. 2014; Lamy, Herique, and Toth 2015). A titre de comparaison l'albédo géométrique du satellite glacé d'Encelade est de 1,00 (Ostro et al. 2006). Lamy, Herique, and Toth (2015) ont de plus estimé la porosité de ces huit noyaux cométaires, celle-ci est relativement importante (35 à 75 %) ; la masse volumique de sub-surface est comprise entre 500 et 2000 $kg.m^{-3}$. Ces résultats soulignent la diversité rencontrée au sein des noyaux cométaires.

La composition des noyaux cométaires étant difficile à contraindre, plusieurs modèles furent proposés. Fred Whipple fut un pionner dans le domaine. En 1950, son étude observationnelle de la comète Encke l'amena à proposer un modèle dans lequel le noyau de la comète, grand de quelques kilomètres, était constitué d'un agglomérat de glaces mélangé à de la poussière. Le modèle de la « boule de neige sale » était né (Whipple 1950). Plus tard, en 1998, Greenberg fit l'hypothèse, à partir d'observations, que le noyau cométaire était constitué d'un mélange de 42 % de glaces d'éléments volatils (principalement de la glace d'eau), 26 % de silicates, 23 % de composés organiques et 9 % de particules carbonées

[3] L'albédo géométrique est le rapport entre la réflectivité d'un astre mesurée à angle de phase nul et celle d'un disque de réflectivité uniforme et de même rayon (Marley 2011).

(Greenberg 1998). L'importance des missions spatiales cométaires dans la caractérisation de la composition des noyaux sera discutée plus en détail dans le Chapitre 2.

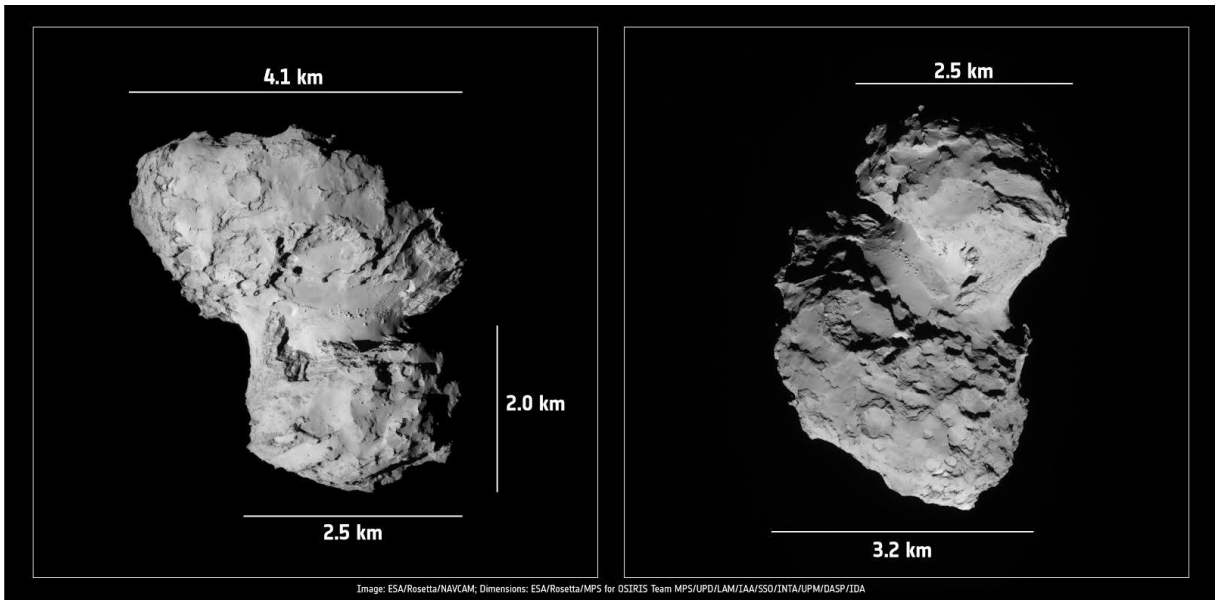


Figure 5: Noyau et dimensions de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko le 19 août 2014. Crédits : ESA/Rosetta/NAVCAM; Dimensions: ESA/Rosetta/MPS for OSIRIS Team MPS/UPD/LAM/IAA/SSO/INTA/UPM/DASP/IDA

1.2.2.2 Coma

Lorsque la comète est suffisamment proche du Soleil, sa température de surface augmente. Les glaces la constituant se subliment et modifient sa structure par l'apparition d'une coma, aussi appelée atmosphère ou chevelure de la comète. Ces glaces sont majoritairement de l'eau, du monoxyde et dioxyde de carbone (Bockelee-Morvan 2011; Mumma and Charnley 2011) et régissent la température de sublimation. La vitesse de production de l'eau est d'environ 10^{26} à 10^{30} molécules éjectées du noyau par seconde (A'Hearn et al. 2012). La coma est composée de gaz, mais aussi de particules de poussières éjectées du noyau par la sublimation des glaces. Levasseur-Regourd, Zolensky, and Lasue (2008) ont proposé, à l'aide de simulations numériques et expérimentales de l'interaction de la lumière solaire avec les particules, que la poussière soit composée de grains compacts et d'agrégats floconneux. La coma peut atteindre 100 000 km de diamètre selon la taille et l'activité du noyau et se scinde en deux queues décrites ci-dessous.

1.2.2.3 Queue de poussières, queue d'ions et nuage d'hydrogène

Les queues de poussières et d'ions, ainsi que le nuage d'hydrogène, résultent de la mise en activité de la comète.

- La queue de poussières est la partie généralement visible à l'œil nu depuis la Terre dans des conditions favorables. Elle est constituée des particules de poussières éjectées du noyau cométaire qui diffusent la lumière solaire. La queue de poussières peut atteindre 10 millions de kilomètres.
- Toujours opposée à la direction du vent solaire, la queue d'ions est formée par le rayonnement ultra-violet et poussée par le vent solaire. Celle-ci est visible sur la Figure 4, la couleur bleutée de la queue d'ions provient des ions de monoxyde de carbone. La queue ionique peut s'étendre sur 100 millions de kilomètres.

- L'eau, sous sa forme gazeuse, est largement présente dans la coma. Sa dissociation est responsable pour une grande partie du nuage d'hydrogène qui entoure la comète. Celui-ci peut atteindre 100 millions de kilomètres.

1.2.3 Intérêts planétologique et exobiologique

Les comètes sont considérées comme les corps les plus primitifs de notre système solaire. La petite taille de ces objets leur aurait permis d'éviter les processus de différenciation. Leur résidence et formation (partielle) dans les régions les plus éloignées et froides du système solaire auraient ainsi minimisé les altérations thermiques. Les comètes pourraient avoir conservé, dans une certaine mesure, leur composition initiale. Leur étude revêt donc un intérêt planétologique par les informations qu'elles nous fournissent sur les processus physico-chimique de formation et d'évolution du système solaire (Caselli and Ceccarelli 2012).

Les comètes sont aussi un réservoir d'eau et de molécules organiques complexes. Leur rôle en exobiologie en est donc d'autant plus important (Cottin et al. 2015; Oro 1961). Les épisodes de bombardement de corps célestes qu'a subi la Terre primitive, pourraient avoir engendré un apport de matière organique extraterrestre (Chyba and Sagan 1992; Anders 1989). L'apport de ces éléments pourrait ainsi avoir favorisé la formation de la vie sur Terre (Oro 1961; Despois and Cottin 2005; Cottin et al. 2015). De plus, une partie de l'eau sur Terre pourrait avoir une origine cométaire. Le rapport isotopique D/H provenant de l'eau en phase gazeuse des comètes en est traceur. Il est comparé à la valeur de référence terrestre, le Standard Mean Ocean Water (SMOW) d'une valeur de $(1{,}558 \pm 0{,}001) \times 10^{-4}$ (Balsiger, Altwegg, and Geiss 1995; Eberhardt et al. 1995; Bockelee-Morvan et al. 2015). Les discussions concernant un possible apport cométaire à l'eau terrestre ont évolué au fur et à mesure que de nouveaux rapports D/H étaient mesurés dans les comètes. A ce jour le rapport isotopique D/H de 11 comètes a été mesuré. Une discussion sur la présence d'eau cométaire sur Terre sera présentée dans le Chapitre 2 en lumière des récents résultats apportés par la mission Rosetta.

1.2.4 Moyens d'étude

L'étude des comètes s'effectue par plusieurs approches complémentaires : la télédétection, les analyses *in situ* à l'aide de missions spatiales, les simulations expérimentales et l'étude d'échantillons naturels analogues aux comètes.

1.2.4.1 Télédétection

De nombreuses informations peuvent être obtenues sur la nature de la phase gazeuse des comètes, lorsque celles-ci développent une coma à l'approche du Soleil, grâce aux observations en infrarouge, ultraviolet et radio. Un nombre relativement élevé de comètes a ainsi pu être étudié depuis la Terre. Les observations spectroscopiques ont permis la détection de nombreuses molécules se trouvant dans leur coma. L'abondance de ces molécules par rapport à l'eau qui est l'espèce majoritaire, est présentée dans la Figure 6 (Cochran et al. 2015; Bockelee-Morvan 2011; Mumma and Charnley 2011). Ces mesures nous renseignent indirectement sur la composition des glaces contenues dans le noyau cométaire et sur leur diversité au sein des comètes étudiées. En effet, si les comètes se sont formées dans différentes régions de la nébuleuse solaire, leur composition chimique pourrait en être impactée (A'Hearn et al. 1995; Bockelee-Morvan 2011; Mumma and Charnley 2011).

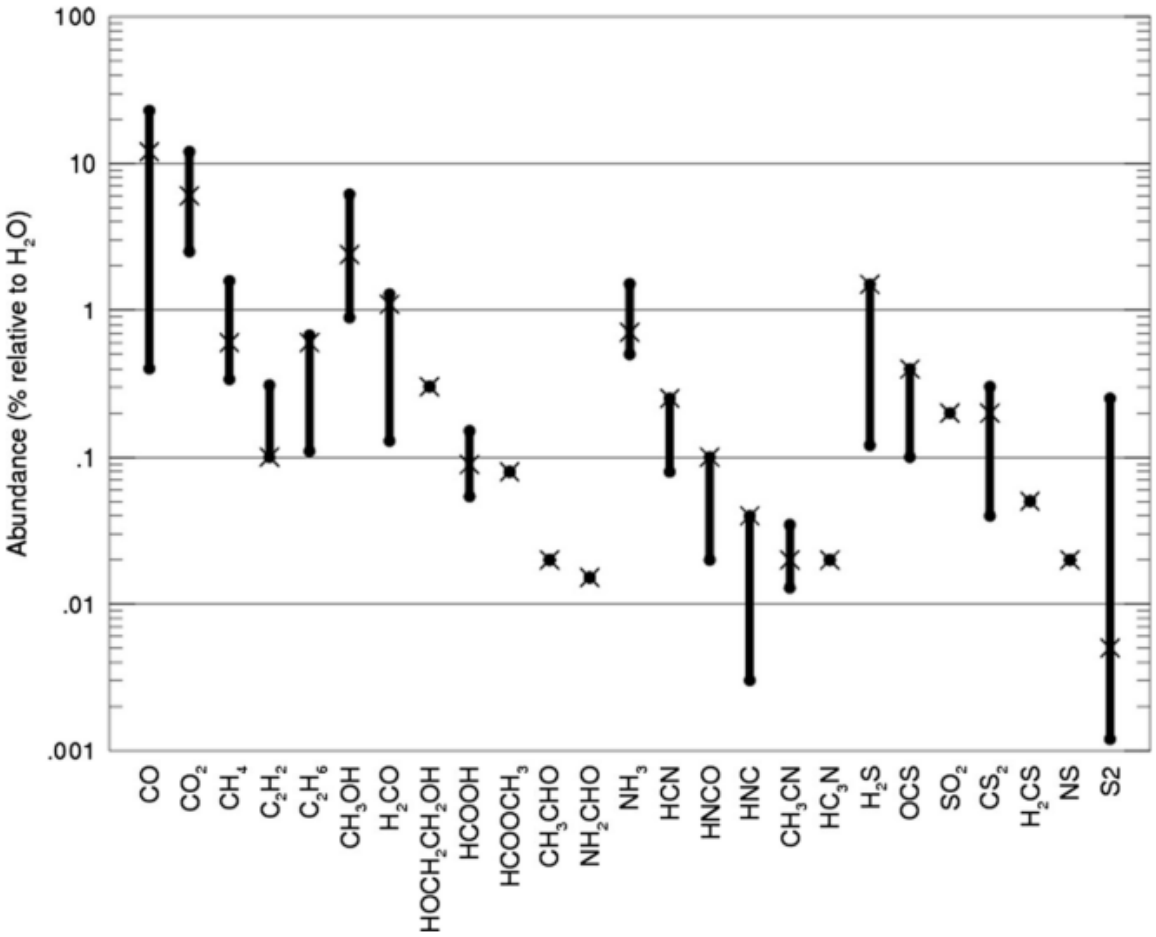


Figure 6 : Abondance des molécules dans la coma de plusieurs comètes par rapport à H_2O. Les croix représentent les valeurs obtenues pour la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp). Ce graphique est tiré de Cochran et al. (2015) qui est une adaptation de Bockelee-Morvan (2011).

Les particules solides se trouvant dans la coma sont également étudiées par télédétection. En particulier leur composante minérale. L'analyse de comètes, telles que C/1995 O1 (Hale-Bopp), dans le domaine infrarouge par le télescope ISO (Infrared Space Observatory) a ainsi révélé la présence de silicates sous une forme amorphe et cristalline (Crovisier et al. 1997; Hanner, Lynch, and Russell 1994).

Les structures amorphes et cristallines des silicates reflètent des caractéristiques de formation spécifiques. En effet, les silicates cristallins ont besoin de températures très élevées pour se former (T > 800 K) alors que les silicates amorphes sont formés dans des régions froides, ou résultent de l'irradiation de phases cristallines (Borg et al. 1980). La présence simultanée de ces deux composantes a donc posé la question de leur incorporation au sein des noyaux cométaires. Bockelee-Morvan et al. (2002) ont proposé un modèle dans lequel des turbulences au sein du disque protoplanétaire pourraient permettre un transport des grains cristallins, de la région interne et chaude vers les régions externes et froides, lieu de formations des comètes.

La fraction organique solide cométaire est difficilement observable depuis la Terre. Une bande d'émission centrée autour de 3,4 µm a été détectée dans de nombreuses comètes. Cette bande peut être associée aux vibrations d'élongation de la liaison C-H des molécules organiques. Cependant, l'attribution de molécules organiques spécifiques est heurtée aux problèmes d'interférence entre les molécules mais aussi avec la signature spectrale des minéraux.

1.2.4.2 Missions spatiales

1P/Halley fut la première comète analysée *in situ* par des sondes spatiales en 1986. Depuis, six autres comètes ont été visitées pour des analyses *in situ* et/ou retour d'échantillons sur Terre. La dernière en date étant la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko avec la mission Rosetta. Ces missions se sont révélées être une mine d'informations pour l'étude des comètes, tant pour leur composition en gaz et poussières, que les images de leur noyau, et leur structure. L'apport de ces missions spatiales pour la science cométaire sera l'objet du Chapitre 2.

1.2.4.3 Simulations expérimentales

Les simulations expérimentales sont un moyen supplémentaire d'appréhender l'étude des comètes. L'objectif est de simuler certaines caractéristiques du noyau et/ou de la coma afin d'expliquer et de comprendre les processus physiques et chimiques en jeu, et ce à l'aide des données observationnelles (Cottin, Gazeau, and Raulin 1999). Les résultats obtenus peuvent, d'une part confirmer des observations par télédétection et mesures *in situ* et d'autre part proposer des mécanismes réactionnels expliquant leur formation, ou prédire de nouvelles molécules potentiellement présentes dans les comètes.

Les simulations d'analogues de matière organique cométaire tentent généralement de s'approcher au plus près des conditions présentes dans le milieu interstellaire. Un mélange de gaz simples (typiquement de l'eau, du méthanol et de l'ammoniac), dans une chambre sous vide et à basse température, est irradié par des photons, électrons ou ions, puis ramené à température ambiante. Le résidu organique obtenu est par la suite analysé par des techniques analytiques diverses, telles que la spectroscopie infrarouge, la chromatographie en phase liquide à haute performance ou encore la spectrométrie de masse. Ces simulations en laboratoire ont donné lieu à la détection de nombreuses familles de molécules, telles que des hydrocarbures, des composés aromatiques, des alcools ou des acides aminés (Despois and Cottin 2005). Une grande variété chimique est observée. Certaines molécules spécifiques présentes dans les résidus ont été proposées comme des composés clés de la chimie cométaire. C'est le cas de l'héxaméthylènetétramine (HMT) (Munoz Caro et al. 2004; Le Roy 2011; Danger et al. 2013; Vinogradoff et al. 2013) et du polyoxyméthylène (POM) (Le Roy et al. 2012). Néanmoins, ces deux molécules n'ont à ce jour jamais été détectées, sans ambiguïté, dans les comètes.

Récemment, Danger et al. (2016) ont obtenu un résidu organique qui, analysé par spectrométrie de masse à haute résolution, présente des similarités avec la fraction soluble de la matière organique de la météorite Murchison (cette composante organique sera décrite dans la partie § 1.3.1.1.1). De plus, Meinert et al. (2016) sont parvenus pour la première fois à détecter du ribose en simulant l'évolution de la glace interstellaire des comètes. Un mélange d'eau, de méthanol et d'ammoniac, placé dans des conditions de basses pressions et température, a été irradié par ultraviolet puis porté à température ambiante. L'analyse par chromatographie multidimensionnelle en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol a permis de détecter plusieurs sucres, dont le ribose – élément à la base du matériel génétique des organismes vivants. Le ribose n'ayant à ce jour jamais été détecté dans les comètes, les simulations en laboratoire de comètes ont un rôle clé dans l'orientation de nouvelles pistes de recherches pour des détections *in situ*.

1.2.4.4 Echantillons extraterrestres

Certains échantillons extraterrestres étudiés en laboratoire sont suspectés d'avoir une origine cométaire. Parmi eux figurent les particules de poussières interplanétaires collectées dans la stratosphère terrestre (IDPs) (§ 1.3.2), les micrométéorites ultracarbonées collectées en Antarctique (UCAMMs) (§ 1.3.3.2), voire peut-être même une classe de météorites (§ 1.3.1) (Figure 7). Ces petits corps seront décrits dans les parties suivantes.

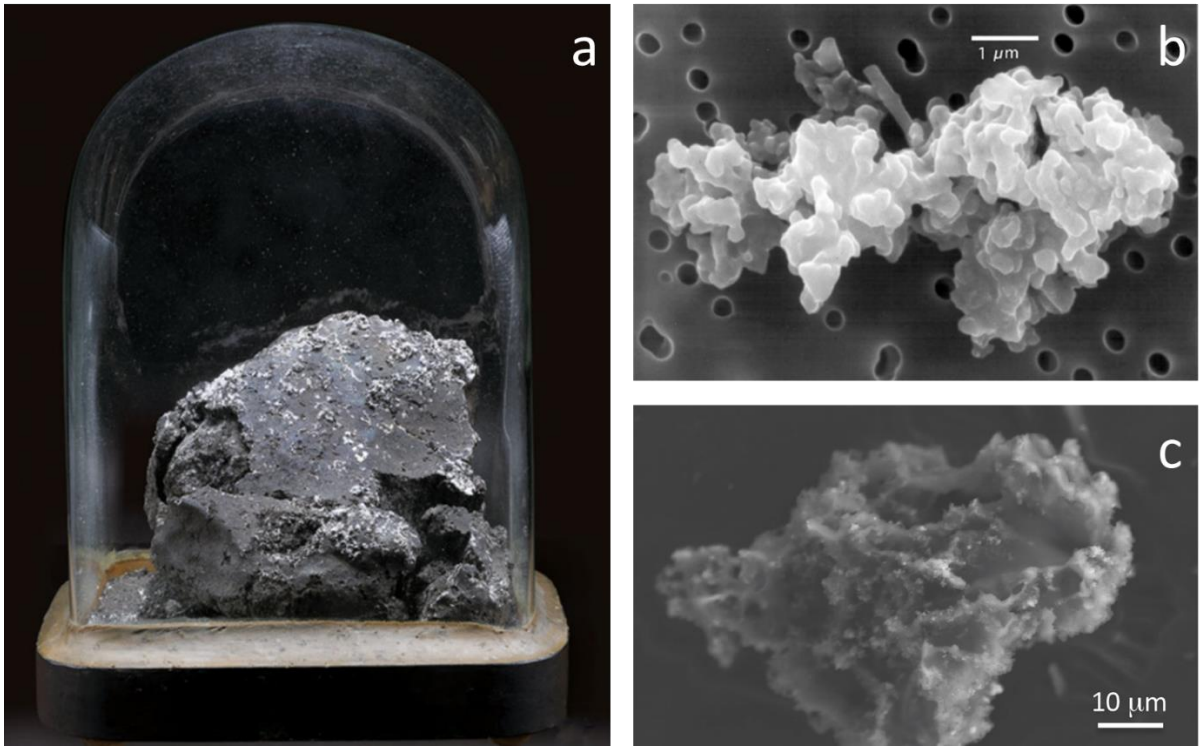


Figure 7: Images de petits corps présentant une possible origine cométaire. (a) Morceau de la météorite d'Orgueil conservé au musée de Montauban Victor Brun (taille 12,5 x 9,5 x 9 cm), (b) Poussière interplanétaire chondritique et poreuse et (c) Micrométéorites ultracarbonées. Crédits : Gounelle and Zolensky (2014), D. Brownlee ; Engrand et al. (Submitted).

1.3 La matière extraterrestre

Plus de 40 000 tonnes de matériaux extraterrestres sont accrétées annuellement par la Terre (Love and Brownlee 1993). Ces échantillons fournissent une chance unique d'analyse en laboratoire d'échantillons extraterrestres, qui pour certains, pourraient avoir une origine cométaire. On s'attardera dans ce chapitre sur les météorites et plus particulièrement les chondrites carbonées, les particules de poussières interplanétaires et les micrométéorites.

1.3.1 Météorites

Les météorites sont par définition des corps célestes atteignant la surface de la Terre. A ce jour, plus de 63 000 météorites[4], toutes tailles confondues, ont été découvertes sur Terre. Les météorites proviendraient pour la plus grande majorité de la ceinture principale d'astéroïdes (Chambers 2006).

La classification des météorites remonte à 1860 et repose sur plusieurs caractéristiques, telles que la minéralogie, la pétrologie ou l'abondance de l'isotope d'oxygène (Weisberg, McCoy, and Krot 2006).

[4] Source (Octobre 2016) : The Meteoritical Society (http://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php)

Deux grandes familles se distinguent : les météorites provenant de corps parents différenciés (gros astéroïdes, Mars ou la Lune) qui échantillonnent le noyau métallique, le manteau silicaté et la croûte du corps parent, et les météorites non différenciées, ou chondrites. Ces dernières proviennent de corps parents non différenciés et contiennent des chondres – des inclusions minérales de petite taille (quelques microns à quelques centimètres) et de forme sphérique, formées dans la nébuleuse solaire. Cette famille est sous-divisée en trois catégories : les chondrites ordinaires (environ 80 % des chutes météoritiques), les chondrites à enstatite et les chondrites carbonées.

Les chondrites carbonées sont subdivisées en huit classes. Chacune d'elle porte le nom de sa météorite archétype : CI (Ivuna), CM (Mighei), CO (Ornans), CV (Vigarano) et CR (Renazzo), CK (Karoonda), CH (« High metal ») et CB (Bencubbin). Ces classes se distinguent par leurs degrés d'altération aqueuse et de métamorphisme thermique (Weisberg, McCoy, and Krot 2006). Les chondrites carbonées sont les météorites les plus primitives chimiquement parlant, leur composition élémentaire étant très proche de celle de la photosphère solaire (Anders and Grevesse 1989; Lodders 2003, 2010). En particulier, celles des chondrites carbonées CI servent de référence lors de comparaison avec d'autres objets du système solaire. La Figure 8 illustre cette proximité de composition élémentaire : 40 éléments ont une abondance météoritique et solaire identiques à 10 % près (Lodders 2010). Les éléments volatils H, C, O, N et les gaz nobles (non représentés sur la figure) sont des exceptions à cette proximité de composition chimique. Ces éléments volatils sont sous-abondants dans les météorites par rapport à la photosphère solaire. Deux explications sont proposées par Lodders (2010) : soit ces éléments n'ont pas été accrétés dans le corps parents de la météorite, soit ils ont été « perdus » dans l'espace ou lors de leur entrée atmosphérique. Ces météorites CI sont néanmoins très rares, à ce jour il n'en existe que cinq. Il est intéressant de noter que la chondrite carbonée CI Orgueil (Figure 7a), riche en matière carbonée (jusqu'à 5 % en masse) pourrait avoir une origine cométaire (Gounelle and Zolensky 2014). Son orbite a pu être reconstruite à l'aide d'observations historiques et indique une similarité avec l'orbite des comètes provenant de la famille de Jupiter (Gounelle, Spurny, and Bland 2006).

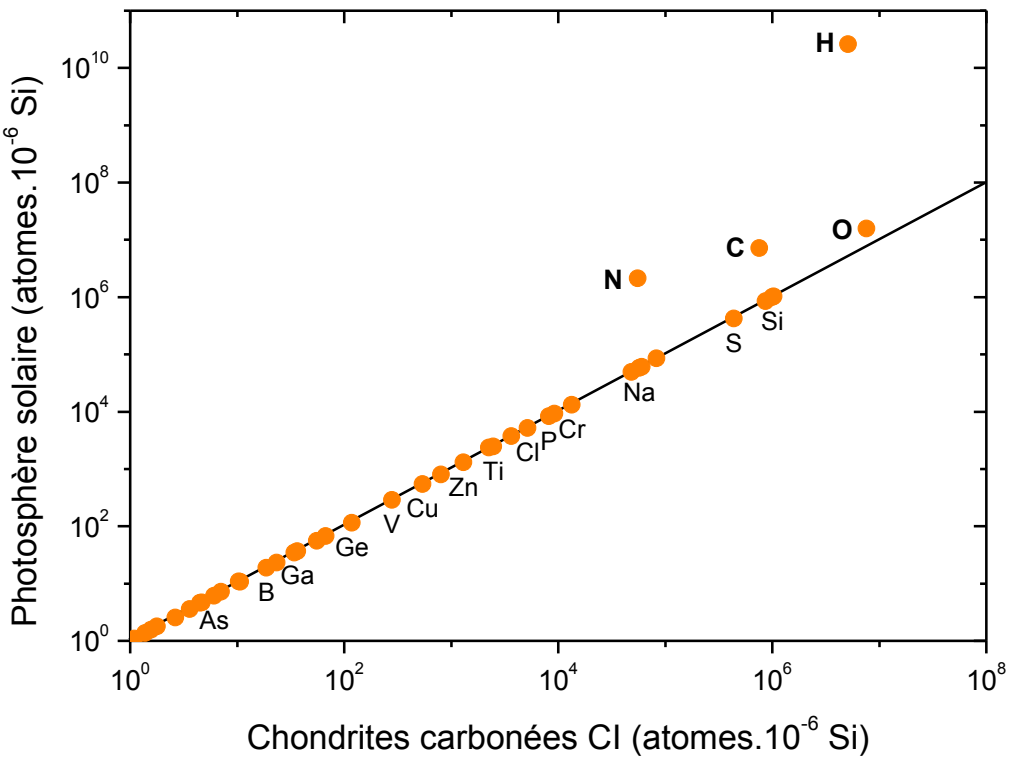


Figure 8 : Composition des chondrites carbonées CI en fonction de la photosphère solaire. Pour des raisons de clarté seulement certains éléments ont été étiquetés. Les données sont issues de Lodders (2010).

Les chondrites carbonées sont, comme leur nom l'indique, aussi caractérisées par leur fort contenu en matière carbonée (jusqu'à 5 % en masse). La matière organique est constituée de carbone, d'hydrogène, d'azote, d'oxygène et de soufre. Elle est généralement divisée en deux phases en fonction de sa solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques : une phase organique soluble, ou SOM (Soluble Organic Matter), et une phase organique insoluble, ou IOM (Insoluble Organic Matter). La majeure partie (75 à 99 % en masse) de la matière organique est présente sous forme d'IOM (Gilmour 2003; Alexander et al. 2007).

1.3.1.1.1 Matière organique soluble

La fraction soluble représente entre 1 et 25 % de la phase organique totale contenue dans les météorites (Gilmour 2003; Alexander et al. 2007). De nombreuses molécules organiques y ont été détectées, telles que des acides carboxyliques et sulfoniques, des acides aminés ou des hydrocarbures aromatiques et linéaires. A titre d'exemple, les composés mesurés dans la météorite Murchison sont exposés dans le Tableau 2 (Cottin et al. 2015). Les acides carboxyliques constituent la majeure partie de la SOM de Murchison (>300 ppm) et sont présents sous la forme de 48 espèces différentes (Pizzarello, Cooper, and Flynn 2006).

La matière organique soluble est extraite de la météorite à l'aide de solvants. L'utilisation de ces derniers est spécifique aux composés organiques analysés, par exemple de l'eau pour les acides aminés et du méthanol pour les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques. S'en suit dans la plupart des cas une hydrolyse acide (HCl), une dérivatisation puis une séparation chromatographique (Botta and Bada 2002). Néanmoins, Remusat, Derenne, and Robert (2005) soulignent que l'hydrolyse acide peut entraîner une modification de certains composés organiques.

Au vu du protocole d'extraction de la SOM, les analyses sont, dans la plupart des cas, spécifiques à certaines familles de composés. Cependant, Schmitt-Kopplin et al. (2010) ont effectué une analyse non ciblée de la fraction soluble de la météorite de Murchison en utilisant une méthode analytique directe. Celle-ci ne nécessitait pas de séparation au préalable. L'utilisation de la spectrométrie de masse à haute résolution a ainsi révélé des dizaines de milliers de formules moléculaires différentes, pouvant sûrement être attribuées à des millions de structures organiques compte tenu des formes isomères de formule qui ne sont pas distinguables en spectrométrie de masse. Ces résultats soulignent la complexité et la diversité présentes au sein de cette fraction organique soluble.

Composés	Abondance (ppm)
Acide carboxylique	332
Acide sulfonique	67
Acide aminé	60
Dicarboximide	> 50
Acide dicarboxylique	> 30
Urée	25
Polyol	24
Ammoniac	19
Cétone	17
Hydrocarbure aromatique	15 - 28
Acide hydroxycarboxylique	15
Hydrocarbure aliphatique	12 - 35
Alcool	11
Aldéhyde	11
Amine	8
Acide pyridine carboxylique	> 7
Acide phosphonique	1,5
Purine	1,2
Acide diaminé	0,4
Benzothiophène	0,3
Pyrimidine	0,06
Hétérocycle azoté	0,05 – 0,5

Tableau 2 : Composition de la matière organique soluble de la météorite Murchison. Ce tableau est une adaptation de Cottin et al. (2015).

1.3.1.1.2 Matière organique insoluble

L'IOM est obtenue après dissolution des minéraux contenus dans les météorites par différentes techniques telles que l'utilisation de CsF-HCl (Cody, Alexander, and Tera 2002) ou des acides HF-HCl (Robert and Epstein 1982; Kerridge, Chang, and Shipp 1987). Ce résidu ne représente que quelques pourcents du total de la météorite, mais il constitue la majeure partie de la fraction organique de l'objet (> 75 %). La composition élémentaire de l'IOM de Murchison, déterminée par pyrolyse, a été proposée comme étant $C_{100}H_{48}N_{1.8}O_{12}S_2$ (Zinner 1988). Dans le cas où la dissolution est imparfaite, il est aussi possible de trouver des restes de minéraux en quantité variable (Yang and Epstein 1983).

Cette phase organique est constituée de noyaux aromatiques (entre un et quatre cycles) liés par de courtes chaines aliphatiques (entre deux et huit atomes de carbone) très ramifiées et des ponts éthers (Hayatsu et al. 1977; Hayatsu et al. 1980; Remusat, Derenne, and Robert 2005). Un modèle de structure a été proposé pour l'IOM de la météorite de Murchison par Derenne and Robert (2010) (Figure 9). Idéalement cette macromolécule devrait être présentée en trois dimensions.

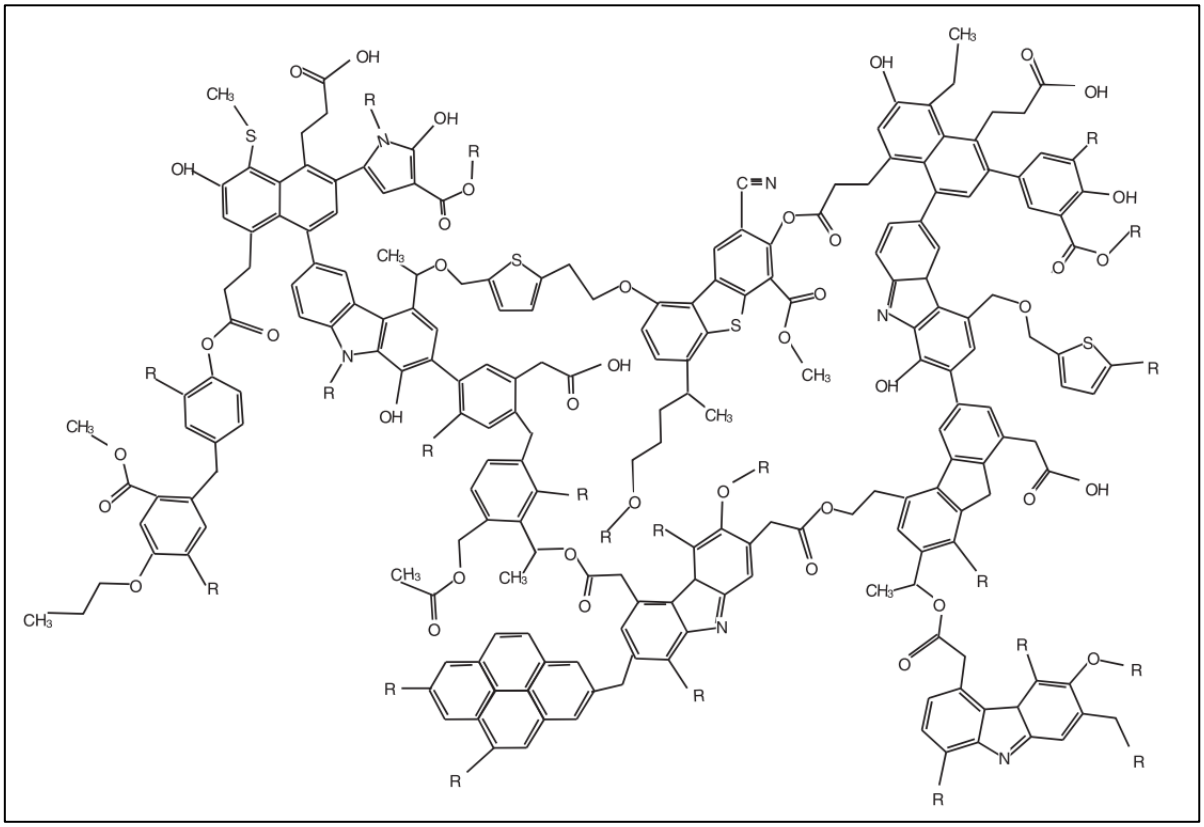


Figure 9 : Représentation de la structure de l'IOM de la météorite de Murchison où R représente un groupement organique. Cette figure est tirée de Derenne and Robert (2010).

Historiquement, les premières études concernant les chondrites carbonées ont montré que 70 % de la matière organique était présente sous la forme d'une phase non-extractible par l'eau ou les solvants organiques (Hayes 1967). La caractérisation de cette phase n'était pas possible en raison des limites analytiques de l'époque. Hayatsu et al. (1977); Hayatsu et al. (1980) ont par la suite analysé le « polymère insoluble » de la météorite de Murchison par des techniques destructives. Leurs résultats ont suggéré que l'IOM était formée de petites unités aromatiques liées par des chaines aliphatiques courtes et des ponts éthers, le tout formant un réseau complexe en trois dimensions. De plus, Kerridge (1983) a observé une grande similarité isotopique entre les IOMs des météorites Orgueil et Murray. Celles-ci sont pourtant de classes CI et CM respectivement. Leur minéralogie diffère, ce qui suggère un environnement géochimique de formation différent. L'auteur a alors proposé que la fraction organique insoluble provienne d'une source commune, qui serait par la suite incorporée à la phase minérale des corps parents CI et CM. Enfin, la mesure de l'enrichissement en deutérium amena plusieurs auteurs à proposer que l'IOM tienne son origine du nuage moléculaire (Kerridge, Chang, and Shipp 1987; Kerridge 1983; Robert and Epstein 1982; Yang and Epstein 1983; Yang and Epstein 1984).

Dans les années 2000, l'apparition de nouvelles techniques analytiques plus performantes, et la gamme d'échantillons disponibles plus large, vont relancer les analyses et les interrogations sur la nature de l'IOM. Ces études vont tenter plus spécifiquement de répondre à certaines questions, pour lesquelles il n'existe pas à ce jour de consensus clair : où et comment l'IOM a-t-elle été formée et est-ce que celle-ci provient d'un corps parent commun à l'ensemble des IOMs.

Il était ainsi communément accepté au siècle dernier que le nuage moléculaire soit le lieu de formation des IOMs. En effet, le rapport isotopique élevé D/H serait le produit de réactions ions-molécules évoquant une chimie froide telle que celle se produisant dans les nuages moléculaires. L'analyse quasi exhaustive de la composante macromoléculaire de 75 chondrites menée par Alexander et al. (2007) a mis en évidence des enrichissements importants en deutérium. A titre d'exemple, les IOMs des chondrites carbonées CR sont très enrichis, δD = 2600-3500 ‰ par rapport à la valeur protosolaire.

Récemment, par différents modèles, il a été proposé que l'IOM ne provienne pas du nuage moléculaire, mais de la nébuleuse solaire. Ces modèles doivent donc être capable d'expliquer certaines particularité, comme : (i) l'enrichissement en deutérium mesuré dans les IOMs, (ii) le fait que la matière organique réfractaire soit plus abondante dans les régions de formation des comètes que dans les régions de formation des chondrites, (iii) la destruction des composés organiques d'héritage interstellaire et la production efficace de matière organique dans la nébuleuse solaire.

L'un de ces modèles propose que l'IOM prenne naissance dans les régions internes et chaudes (500 – 900 K) de la nébuleuse solaire. La présence d'hydrogène, d'azote et de monoxyde de carbone, exposés à des surfaces de grains de silicates enclencherait des réactions de type Fischer-Tropsch[5] conduisant à la formation d'une couche carbonée (Nuth, Johnson, and Manning 2008). Cette couche se révélant être un excellent catalyseur, les réactions de formation de matière organique deviendraient alors auto-entretenues. Les auteurs proposent que ce mécanisme de formation soit à l'origine des macromolécules présentes dans les météorites. Cette IOM serait par la suite transportée dans les régions les plus éloignées du disque et exposée à des irradiations solaires UV impliquant un échange isotopique avec des ions réactifs et riches en deutérium (Remusat et al. 2006; Gourier et al. 2008).

Cleeves et al. (2016) ont voulu tester l'idée suivante : est-ce qu'une unique chimie du disque protoplanétaire (en excluant tout ajout interstellaire) peut rendre compte du contenu organique et des signatures isotopiques en deutérium actuellement présents dans le système solaire ? Selon son modèle numérique, un héritage du milieu interstellaire (eau et composés organiques) est nécessaire au disque protoplanétaire pour rendre compte des composés organiques extrêmement enrichis en deutérium, tel que les radicaux présents dans l'IOM de la météorite d'Orgueil (Gourier et al. 2008). D'autres modèles soulignent le rôle de l'irradiation par des particules chargées (protons et électrons) et des ultraviolets à la surface du disque protoplanétaire. Ce type de processus sur des composés organiques, comme les corps parents des IOMs, pourrait avoir engendrée l'enrichissement en deutérium observé dans les IOMs (Laurent et al. 2014; Laurent et al. 2015). De plus, l'irradiation ultraviolet sur les grains glacés, puis chauffés, permettrait la synthèse de composés organiques réfractaires dans la nébuleuse solaire (Ciesla and Sandford 2012). Ces derniers modèles reposent sur l'hypothèse d'un transport vertical efficace des planétésimaux au sein du disque protoplanétaire.

Un autre aspect intéressant de l'étude des IOMs concerne la possible existence d'un corps parent commun, ou précurseur, à l'ensemble des IOMs. De nombreux processus peuvent affecter, à différents degrés, le corps parent des météorites tels que le métamorphisme[6], l'altération aqueuse ou encore les chocs. En 1998, Alexander et al. ont proposé, suite à l'étude de 13 IOMs de chondrites et à leurs grandes similarités chimique et structurelle, que les chondrites (ou météorites non différenciées) aient toutes accrété un matériau organique similaire. Quirico et al. (2009) ont par la suite analysé par Raman – une technique fournissant des contraintes sur l'histoire thermique de formation du matériau – la matière carbonée polyaromatique de 42 chondrites. Leurs résultats sont venus appuyer ceux d'Alexander et al. (1998), à la nuance près que « ces précurseurs soient assez similaires mais pas strictement » ; des variations chimiques étant attendues au sein de ces précurseurs. Différents processus affectant le corps parent ont été évoqués pour expliquer les variations (chimique et structurelle) rencontrées au sein des IOMs, comme les processus de dégradation thermique ou l'irradiation des grains (Quirico et al. 2014; Remusat, Piani, and Bernard 2016).

La variété et le nombre de modèle proposés rendent compte de la complexité de l'origine d'une telle macromolécule, de son lieu de formation et des variabilités observées d'une chondrite carbonée à une autre.

[5] La réaction de type Fischer-Tropsch permet la production d'hydrocarbures par l'hydrogénation du monoxyde de carbone à l'aide de réaction de surface : $nCO + (2n + 1)H_2$ + catalyseur → $C_nH_{2n+2} + nH_2O$ + catalyseur (Johnson and Nuth 2014).

[6] Le métamorphisme est le processus modifiant la texture et la minéralogie d'une roche à l'état solide sujette à un changement de conditions physiques telles qu'une augmentation de température ou de pression (Martelat 2011).

1.3.2 Particules de poussière interplanétaires

La majorité des poussières de petite taille (< 10 µm) survivent à l'entrée atmosphérique terrestre sans altération thermique (Brownlee 2016). Certaines de ces particules de poussières interplanétaires, ou Interplanetary Dust Particles (IDPs), sont collectées à environ 20 km d'altitude dans la stratosphère par des avions de la NASA depuis 1970 (Brownlee 1985). Les poussières ramassées sur Terre sont appelées micrométéorites. La majorité de ces poussières proviendrait de la fragmentation d'astéroïdes ou de la sublimation des glaces cométaires éjectant des particules de leur noyau (Rietmeijer 2002).

La nature des éléments chimiques identifiés dans ces particules conduit à différencier deux familles de poussières interplanétaires. Les IDPs ayant une composition dite chondritique, c'est-à-dire proche de celle des chondrites carbonées de type CI discutées précédemment (§ 1.3.1), et donc de la photosphère solaire. Cette famille aurait subi relativement peu d'altération depuis sa formation. La deuxième famille comprend les IDPs non-chondritiques.

Les IDPs chondritiques possédant une structure poreuse (0,2 à 0,9 $g.cm^{-3}$ (Flynn and Sutton 1991)) et anhydre sont appelées Chondritic Porous IDPs, ou CP-IDPs. Elles sont constituées de grains d'environ 10 µm, eux même composés de dizaines, voire de centaines de milliers de grains submicroniques (Flynn, Nittler, and Engrand 2016). Ces agrégats sont visibles sur les images (a) et (b) de la Figure 10. Ils sont formés de silicates, de quelques sulfures de fer, et d'une abondante phase vitreuse (diamètre moyen de 180 nm) appelés GEMS (Glass with Embedded Metal and Sulfide). Une origine interstellaire ou de la nébuleuse solaire est à ce jour débattue au sein de la communauté (Hanner and Bradley 2004; Keller and Messenger 2011; Bradley 2013; Messenger et al. 2015). Ces GEMS sont très rarement observés dans les météorites (Brownlee 2016), mais leur présence a été rapportée dans certaines micrométéorites (Dobrică et al. 2012; Engrand et al. 2015). Ces grains sont de plus recouverts d'une couche de carbone organique d'environ 100 nm d'épaisseur, qui aurait pu faciliter l'agrégation des premières poussières dans la nébuleuse solaire (Flynn, Wirick, and Keller 2013).

Les CP-IDPs se diffèrencient par leur composition en carbone. On trouve des IDPs ayant des teneurs en carbone proche de celles des chondrites carbonées (3-5 % en masse), mais d'autres avec des teneurs largement supérieures : jusqu'à 45 % en masse (Thomas et al. 1993; Schramm, Brownlee, and Wheelock 1989). Cet enrichissement en carbone par rapport aux valeurs chondritiques CI indique que ces IDPs se sont formées dans des environnements assez froids pour condenser les éléments volatils. Une fois formées, ces IDPs n'ont jamais subi de chauffage suffisamment important pour appauvrir ses éléments (Flynn et al. 2003). Les CP-IDPs seraient donc plus primitives que les météorites. La présence très importante du matériau carboné au sein des CP-IDPs est visible sur la Figure 10c (la composante carbonée est en vert clair). Flynn et al. (2003) proposent que cette matière organique joue le rôle de « colle » entre les minéraux constituant les particules de poussières interplanétaires.

Cette matière organique est présente sous forme amorphe (Matrajt et al. 2013) et possède des groupements aliphatiques, aromatiques et carbonyles (C=O) (Flynn et al. 2003). D'après Schramm, Brownlee, and Wheelock (1989), ce carbone serait sous la forme de macromolécules. Matrajt et al. (2012) ont observé ce matériau carboné par microscope électronique en transmission et proposent cinq types de morphologie et texture : globulaire, vésiculaire, spongieuse, lisse et grossière. La variété morphologique et isotopique rencontrée suggérerait que les composés organiques se soient formés dans différents environnements et/ou par différents processus chimiques et physiques. Ainsi les nano-globules riches en carbone pourraient avoir été formés par irradiation des glaces organiques dans un environnement très froid telles que les régions éloignées du disque protoplanétaire ou le nuage moléculaire (Nakamura-Messenger et al. 2006). Les matières carbonées vésiculaire et spongieuse auraient été formées par sublimation des glaces provenant de grains nanométriques (Matrajt et al. 2012).

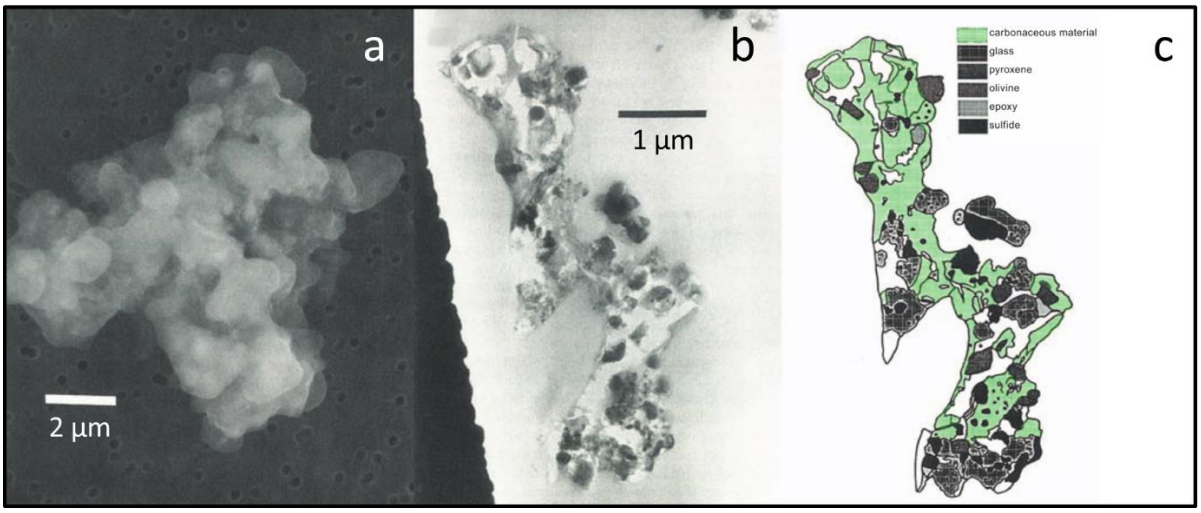


Figure 10: (a) Image d'une poussière interplanétaire prise au microscope électronique à balayage ; (b) Image d'une IDP prise par microscope électronique en transmission et (c) sa cartographie de composition. Ces images sont adaptées de Sandford, Engrand, and Rotundi (2016) et Thomas et al. (1993).

Les CP-IDPs sont suspectées d'avoir une origine cométaire (Bradley 2010; Ishii, Bradley, et al. 2008). Messenger (2002) identifia quatre comètes à courte période dont l'orbite, reconstituée par modélisation, pourrait avoir croisé celle de la Terre. La poussière issue de leurs queues aurait été en partie injectée dans la stratosphère terrestre. Ces quatre comètes sont : 7P/Pons-Winnecke, 26P/Grigg-Skjellerup, 73P/Schwassmann-Wachmann 3 et 103P/Hartley 2. Messenger (2002) proposa, plus spécifiquement, que le flux de poussières de la comète 26P/Grigg-Skjellerup soit suffisamment important pour que sa collecte soit réalisable les 23 et 24 avril 2003. Sa prédiction s'est révélée juste ! Certaines IDPs collectées entre le 30 avril et le 1er mai 2003 se sont révélées particulièrement « différentes » des autres poussières accrétées continuellement par la Terre (Busemann et al. 2009). Plus précisément deux CP-IDPs contenaient une quantité de matériaux primitifs qui, à ce jour, n'avait jamais été mesuré dans ces poussières : une forte abondance de grains présolaires, ou encore d'importantes anomalies isotopiques. En particulier, des enrichissements en D et en ^{15}N ont été mesurés dans la matière organique. Les auteurs favorisent l'hypothèse d'une origine interstellaire. L'ensemble de ces caractéristiques très primitives tendent à confirmer que ces IDPs proviennent de la comète 26P/Grigg-Skjellerup (Busemann et al. 2009).

1.3.3 Micrométéorites

1.3.3.1 Micrométéorites et Antarctique

Les poussières peuvent être collectées dans la stratosphère (IDPs) mais aussi sur la surface terrestre dans des régions spécifiques : dans les sédiments marins de grande profondeur et dans les régions polaires du Groenland et de l'Antarctique. Ces poussières portent le nom de micrométéorites (MM). Les conditions particulières régnant dans les régions centrales d'Antarctique – très faible activité humaine, éloignement des côtes, un temps froid et sec – ont permis de piéger des micrométéorites dans la neige et de les conserver sans que celles-ci ne subissent d'altérations aqueuse, biologique ou mécanique (Maurette et al. 1991). Noguchi et al. (2015) ont ainsi montré que des micrométéorites chondritiques et poreuses (CP-MM) collectées au dôme F n'étaient autres que des CP-IDPs tombées sur Terre. De plus, au dôme C qui accueille depuis 1997 la station Concordia, des micrométéorites d'une taille inférieure à 200 µm sont collectées depuis 2000 (Duprat et al. 2007). Parmi les poussières collectées, environ 50 % sont d'origine extraterrestre (Dobrică et al. 2008). Plusieurs critères ont été établis afin de discriminer l'origine extraterrestre de ces poussières, telle qu'une composition globale chondritique, la présence d'une coquille de magnétite autour de la particule et du fer métallique riche en nickel et/ou en sulfure

de fer (Dobrica 2010). Ces micrométéorites subissent un échauffement plus ou moins marqué lors de l'entrée atmosphérique. Ainsi, environ 70 % de ces poussières sont partiellement ou non fondues (Dobrică et al. 2008).

1.3.3.2 Micrométéorites ultracarbonées

Parmi les micrométéorites collectées au dôme C, les UCAMMs (UltraCarbonaceous Antarctic MicroMeteorites) sont des micrométéorites non fondues qui se démarquent par leur très forte teneur en carbone (de 50 % à 85 % en masse) (Dobrică et al. 2009; Duprat et al. 2010; Dartois et al. 2013). De telles teneurs en carbone sont comparables à celles des CP-IDPs. La matière organique des UCAMMs est dominante, désorganisée et constituée de couches polyaromatiques de l'ordre du nanomètre (Dobrică et al. 2012). Parmi les différentes morphologies de la matière carbonée observée dans les IDPs par Matrajt et al. (2012), celle des UCAMMs est homogène et s'apparente le plus à une morphologie lisse (Dobrică et al. 2012). La matière organique est riche en azote (N/C jusqu'à 0,2) et aurait été formée par l'irradiation de rayons cosmiques galactiques à la surface d'un corps glacé composé de CH_4 – N_2 se trouvant au-delà de la ligne de glace de l'azote, dans les réservoirs de la ceinture de Kuiper ou du nuage de Oort (Dartois et al. 2013). Les UCAMMs présentent de plus un très fort excès en deutérium (entre 10 et 30 fois la valeur terrestre) indicateur d'une chimie froide ($T < 50$ K) des régions les plus éloignées du disque protoplanétaire ou du nuage moléculaire (Duprat et al. 2010). Une origine cométaire a ainsi été proposée. Au sein de cette matrice carbonée, des minéraux cristallins et amorphes sont incorporés, ainsi que des phases vitreuses qui s'apparentent aux GEMS présents dans les IDPs (Figure 11). La composante cristalline, indicatrice de haute température, représente environ 25 % des phases minérales (Dobrică et al. 2012). Il a été proposé que les phases minérales des UCAMMs, formées dans un environnement chaud aient, par la suite été transportées dans les régions les plus froides du disque protoplanétaire, pour servir de support à l'agrégation de la matière organique (Dobrică et al. 2012).

Néanmoins, l'observation récente de deux phases de matière organique au sein des UCAMMs semble complexifier l'histoire de leur formation. Certaines UCAMMs possèdent ainsi des phases carbonées riches en azote et pauvres en minéraux, telles que celles observées précédemment. Vient s'ajouter à ces phases organiques dominantes, des phases carbonées pauvres en azote (N/C ~ 0,05). Ces dernières sont associées à des minéraux formés dans les régions chaudes du centre du disque protoplanétaire (Engrand et al. 2015; Sandford, Engrand, and Rotundi 2016). Cette observation semble donc indiquer que la matière organique des micrométéorites ultracarbonées se soit formée par différents mécanismes et/ou à différents endroits au sein du disque protoplanétaire (Engrand et al. 2015).

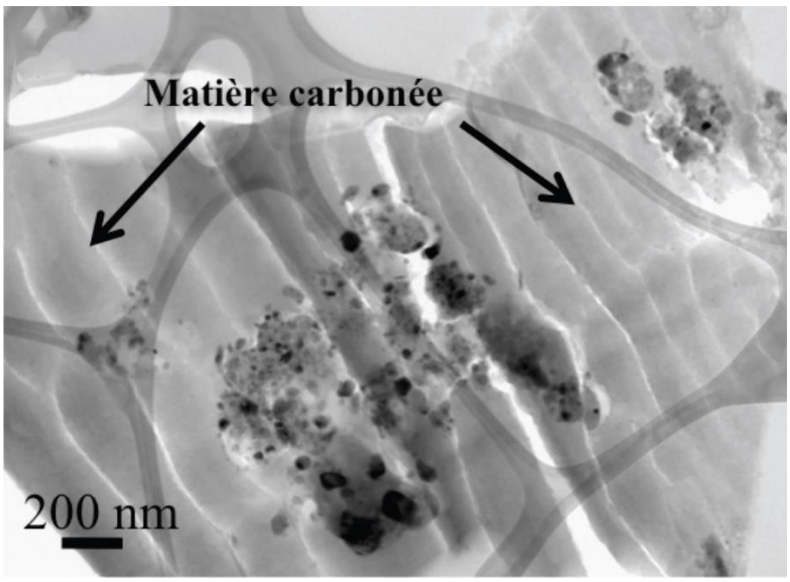


Figure 11 : Image d'une micrométéorite ultracarbonée par microscopie électronique en transmission. La matière carbonée riche en azote, dominante et lisse, enrobe des agrégats de minéraux. Cette image est adaptée de Dobrica (2010).

1.4 Conclusion

Les comètes comptent parmi les corps les plus primitifs du système solaire. La caractérisation de leur composition fournit des informations sur les conditions et les processus physico-chimiques de formation et d'évolution du système solaire. L'étude des comètes revêt également un intérêt exobiologique au vu de leur contenu en glace d'eau et en matière organique. Ces petits corps pourraient avoir délivré sur la Terre primitive une partie de l'eau constituant les océans terrestres, ainsi que des molécules prébiotiques ayant pu contribuer à l'émergence de la vie.

La structure générale des comètes est relativement bien contrainte par les études de télédétection effectuées depuis la Terre. Cependant l'étude de la composante organique cométaire est plus complexe. Celle-ci peut être étudiée par télédétection pour l'analyse des molécules gazeuses, mais pour ce qui concerne l'analyse des particules solides éjectées du noyau, l'étude de leur composition n'est possible qu'à partir d'observations *in situ*. Ces dernières sont rendues possibles grâce aux missions spatiales cométaires.

Depuis 1986, la composition de la phase organique réfractaire de trois comètes a été étudiée *in situ* : 1P/Halley, 81P/Wild 2 et 67P/Churyumov-Gerasimenko. De plus, certains échantillons extraterrestres analysés en laboratoire seraient d'origine cométaire. C'est le cas des particules de poussière interplanétaires chondritiques et poreuses collectées dans la stratosphère terrestre et des micrométéorites ultracarbonées collectées en Antarctique. L'analyse d'échantillons analogues à la matière organique cométaire, naturels et synthétisés en laboratoire, apporte ainsi des informations servant de support aux résultats des analyses cométaires *in situ*.

Les missions spatiales cométaires seront l'objet du chapitre suivant. Les résultats ayant trait à la composition chimique des particules cométaires seront plus particulièrement décrits. Enfin, la dernière partie du Chapitre 2 sera consacrée à la mission Rosetta qui a étudié la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko pendant près de deux années (août 2014 à septembre 2016). Le spectromètre de masse d'ions secondaires à temps de vol, COSIMA, sur lequel repose le sujet de cette thèse, sera également introduit.

2 Missions spatiales cométaires

L'exploration *in situ* des comètes commença par celle de 1P/Halley en 1986. Ce ne fut non pas une sonde spatiale qui alla à sa rencontre, mais six : américaine (ICE), européenne (Giotto), japonaises (Sakigake et Suisei) et russes (Vega 1 et Vega 2). Sept comètes ont été au total visitées par des missions spatiales, révélant les premières images des noyaux cométaires et un nombre d'informations inédites sur la structure, les caractéristiques physiques, l'activité ou encore la composition chimique des comètes. La Figure 12 illustre la variété morphologique de ces petits corps, et souligne en même temps l'avancée technologique des caméras embarquées pour les observer. Parmi les comètes étudiées par des missions spatiales, la comète 26P/Grigg-Skjellerup, survolée en 1992 par la sonde Giotto, ne put être photographiée suite à la détérioration de la caméra par la poussière éjectée de la première comète visitée, 1P/Halley. Trois de ces comètes se démarquent plus particulièrement. 1P/Halley fut la première comète étudiée *in situ* et apporta des résultats inattendus autant par son noyau très sombre que par la composition organique de ses poussières. La comète 81P/Wild 2 fut visitée par la mission Stardust qui effectua le premier retour d'échantillons cométaires sur Terre et permis ainsi une analyse détaillée en laboratoire. Enfin, la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, objectif de la sonde Rosetta effectua beaucoup de premières dans l'histoire des missions cométaires : la durée de sa mission auprès de la comète ou encore le premier atterrissage, ou *accometissage*, contrôlé d'un atterrisseur sur une surface cométaire.

Dans les prochaines parties de ce chapitre, les résultats des principales missions *in situ* d'exploration cométaire seront décrits. Une attention particulière sera donnée aux mesures liées à la composition des particules éjectées du noyau.

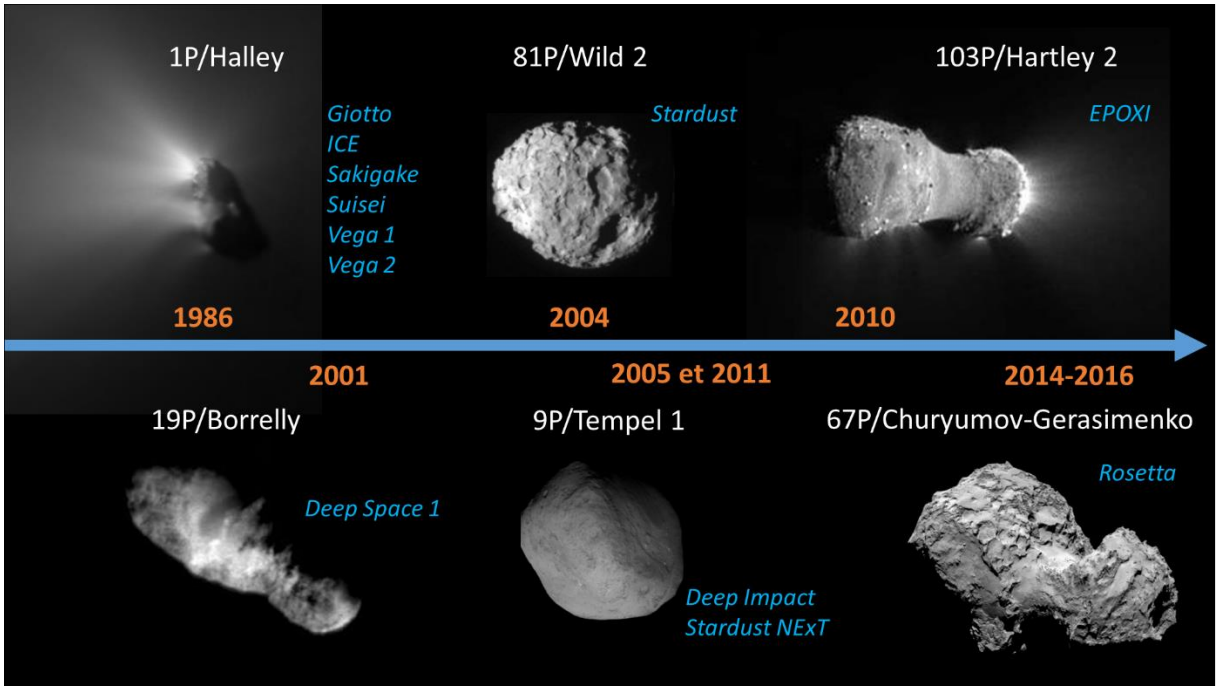


Figure 12 : Comètes visitées par des missions spatiales. L'échelle n'est pas respectée, pour les dimensions des noyaux se référer aux paragraphes suivants. Crédits : 1P/Halley : ESA/MPS ; 19P/Borrelly & 81P/Wild 2 : NASA/JPL ; 9P/Tempel 1 & 103P/Hartley 2 : NASA ; 67P/ChuryumovGerasimenko : ESA/Rosetta/MPS for OSIRIS Team MPS/UPD/LAM/IAA/SSO/INTA/UPM/DASP/IDA.

2.1 1P/Halley

Comète	**1P/Halley**
Dimensions	15,8 x 7,4 x 7,4 km ± 0,25 km (1)
Albédo géométrique	$0{,}04\ ^{+0{,}02}_{-0{,}01}$ (1)
Masse volumique	260 – 600 kg.m^{-3} (1)
Période orbitale	76,1 ans (2)

Nom des missions	**Vega 1**	**Vega 2**	**Giotto**
Agence	IKI	IKI	ESA
Date du lancement	15 déc. 1984	21 déc. 1984	2 juillet 1985
Date du survol	6 mars 1986	9 mars 1986	14 mars 1986
Distance minimale à la comète	8890 km (3)	8030 km (3)	596 km (1)
Distance au Soleil lors du survol	0,792 UA (3)	0,834 UA (3)	0,89 UA (1)
Vitesse relative de la rencontre	79,2 km.s^{-1} (3)	76,8 km.s^{-1} (3)	68,4 km.s^{-1} (3)

Tableau 3 : Caractéristiques de la comète 1P/Halley. Données issues de (1) : (Thomas 2009), (2) : http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/cometfact.html, (3) : (Keller et al. 2004).

Figure 13 : Représentation artistique de la comète 1P/Halley et de trois sondes spatiales allant à sa rencontre pour l'analyser.

La comète 1P/Halley a une histoire bien particulière, ce fut la première comète dont on prédit avec précision la date de retour. En effet, Edmond Halley ayant établi en 1705 que les comètes se déplaçaient sur des orbites elliptiques autour du Soleil, il annonça que la période de cette comète était de 76 ans. La théorie fut vérifiée, après un passage en 1682, puis en 1759 et le nom de « comète de Halley » lui fut donné. La prochaine réapparition de la comète 1P/Halley dans notre ciel aura lieu en 2061.

Choisir la comète de Halley pour la première étude *in situ* d'une comète par des missions spatiales est donc chargé de symbole. En mars 1986, six sondes allèrent à sa rencontre, trois d'entre elles – Vega 1, Vega 2 et Giotto – seront plus particulièrement décrites par la suite. Elles ont en effet la particularité d'avoir à leur bord un instrument permettant l'analyse de la composition chimique des poussières éjectées du noyau cométaire, un spectromètre de masse à temps de vol, appelé respectivement PUMA-1, PUMA-2 et PIA. Ces trois instruments sont très similaires (Kissel, Brownlee, et al. 1986; Kissel, Sagdeev, et al. 1986). Le fonctionnement de ce type d'instrument, ainsi que certaines notions telles que la *résolution en masse* seront expliqués dans le chapitre suivant. Néanmoins il convient de préciser que les vitesses très élevées des sondes lors du survol de la comète (Tableau 3) et donc de la vitesse d'impact des poussières cométaires, ont permis l'ionisation des particules nécessaire à leur analyse. La résolution en masse de ces instruments est comprise entre 50 et 200 (Lawler et al. 1989) et la surface de collecte des grains est de 5 cm². La masse des particules de poussières collectée durant le survol de la

comète 1P/Halley a été estimée entre 5 x 10^{-17} et 5 x 10^{-12} g avec une masse totale des poussières mesurées d'environ 0,5 x 10^{-9} g (Fomenkova et al. 1992).

L'un des premiers résultats révélé par l'instrument PIA, à bord de la sonde Giotto, fut l'abondance notable, dans la plupart des particules cométaires, d'éléments tel que l'hydrogène, le carbone, l'azote et l'oxygène. Ces éléments ont été associés à la présence de matière organique (Kissel, Brownlee, et al. 1986). Ce résultat était relativement surprenant, dans la mesure où il indiquait que la composante solide réfractaire des comètes n'était pas exclusivement composée de minéraux. Les spectres de masses des poussières acquis par l'instrument PIA ont été interprétés comme étant représentatifs de trois types de populations (Kissel, Brownlee, et al. 1986). La Figure 14 présente un spectre de masse par type de population :

a) *Les grains mixtes* : Le spectre est caractérisé par la présence d'éléments organiques et inorganiques, à savoir H (m/z = 1), C (m/z = 12), O (m/z = 16), Na (m/z = 23), Mg (m/z = 24), Si (m/z = 28), S (m/z = 32) et Fe (m/z = 56). Les deux pics d'argent Ag à m/z = 107 et 109 émanent de la cible en argent sur lesquelles les grains ont impacté.

b) *Les grains organiques* : Le spectre est dominé par quatre éléments organiques : H, C, N et O.

c) *Les grains silicatés* : Le spectre indique une signature d'éléments associés à la présence de silicates : O, Mg, Si et Fe.

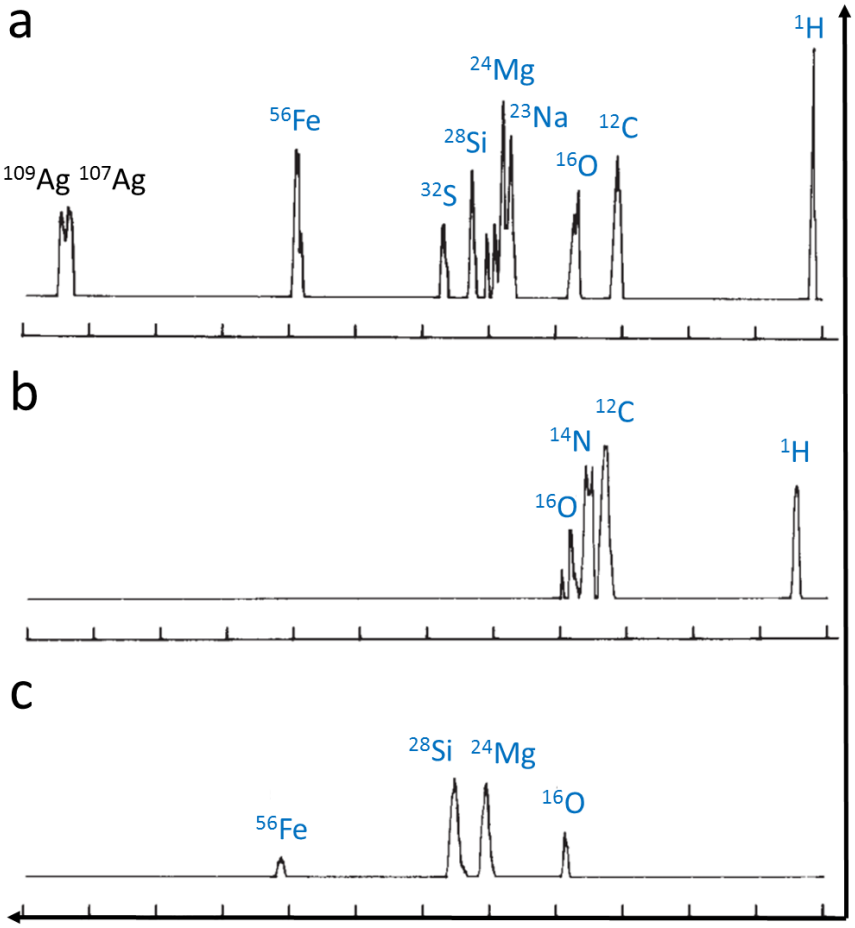


Figure 14 : Spectres de masse des poussières de la comète 1P/Halley enregistrés par l'instrument PIA à bord de la sonde Giotto. Les spectres sont adaptés de Kissel, Brownlee, et al. (1986), ils se veulent représentatifs de trois populations : (a) les grains mixtes, (b) les grains organiques, ou CHON, et (c) les grains silicatés. Les éléments en bleu proviennent des poussières cométaires, ceux en noir émanent du support en argent sur lequel les grains ont été collectés. Les ordonnées sont en échelle logarithmique.

L'instrument PUMA-1 a acquis des données pour plus de 1000 particules de poussière ; suite à des problèmes techniques, PUMA-2 n'a acquis que quelques centaines de spectres de masse. Les résultats collectés par ces deux instruments sont cohérents avec ceux obtenus par l'instrument PIA, à savoir que les spectres de masse sont eux aussi riches en éléments légers H, C, N et O et les trois types de spectres décrits précédemment sont présents (Kissel, Sagdeev, et al. 1986). Le terme « CHON » émerge rapidement pour décrire ces particules riches en carbone, hydrogène, oxygène et azote (Clark, Mason, and Kissel 1987). L'analyse statistique de 5000 spectres de masse provenant des instruments PUMA-1 et PIA produit le même type de résultat : environ 30 % de spectres sont dominés par des particules CHONs, environ 35 % par des minéraux dont la composition serait similaire aux chondrites carbonées, et environ 35 % d'une mixture des deux premiers groupes (Langevin et al. 1987).

Néanmoins, quelques années plus tard, Lawler and Brownlee (1992) démontrent que ces particules CHONs, d'une taille de 0,1 à 1 µm, sont en fait mélangées aux composés silicatés. Les spectres de masse présentant une unique signature de CHON, tel que sur la Figure 14b, seraient des spectres ayant une gamme dynamique faible et dans lesquels seuls les pics des éléments majeurs pouvaient être détectés. Pour parvenir à ce résultat, Lawler and Brownlee (1992) ont effectué une sélection très stricte des spectres de masse des instruments PUMA-1 et PIA à l'aide d'une procédure automatisée. Celle-ci ne conservant que les spectres de haute qualité, et rejetant les spectres avec un bruit très élevé, un signal des éléments majeurs trop faible ou encore les spectres contaminés. Ils concluent donc qu'il n'est pas possible de parler de particules uniquement dominées par les CHONs.

Des études se sont plus particulièrement concentrées sur la caractérisation de la matière organique détectée dans les particules de la comète 1P/Halley. Kissel and Krueger (1987) utilisent les données de PUMA-1, qui serait le spectromètre de masse le moins touché par des effets instrumentaux. De plus, la sonde Vega 1 aurait traversé des environnements particulièrement poussiéreux lors du survol de la comète. Au vu de la résolution en masse de l'instrument, les auteurs cherchent à déterminer les différentes familles de molécules organiques présentes au sein des spectres. En accumulant 43 spectres de masse de particules et en soustrayant la contribution provenant de la cible de collecte en argent (tels que les pics d'argent à m/z = 107 et 109), les auteurs obtiennent un spectre de masse complexe (Figure 15). Celui-ci est caractérisé par la présence de pics jusqu'à m/z = 160, indicateur présumé de molécules organiques de haut poids moléculaire. L'interprétation est loin d'être évidente, néanmoins l'identification d'un certain nombre de molécules a été proposée (Tableau 4).

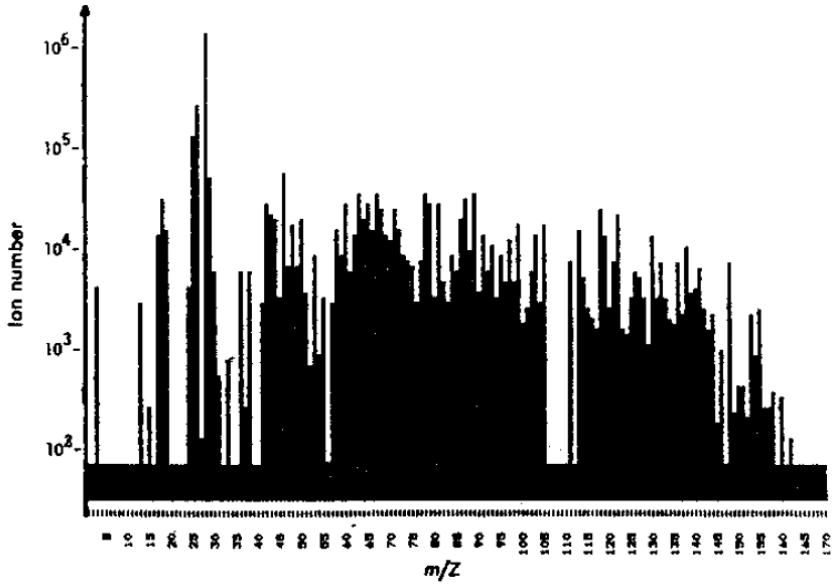


Figure 15 : Accumulation de 43 spectres de masse acquis par l'instrument PUMA-1. La contribution des pics d'argent (m/z = 107 et 109) provenant de la cible de collecte ont été enlevée. Crédits : (Kissel and Krueger 1987).

C-H	C-O-H	C-N-H
Bezène	Acétaldéhyde	Acétonitrile
Butadiène	Acide Acétique	Acide Cyanhydrique
Cyclohexadiène	Acide Formique	Adénine
Cyclohexène	Formaldéhyde	Aminoéthène
Cyclopentadiène		Imidazole
Cyclopentène	**C-N-O-H**	Iminoéthane
Hexyne	Acide (Iso-) Cyanique	Iminométhane
Pentadiène	Méthanalimine	Iminopropène
Pentyne	Methanolnitrile	Propanenitrile
Toluène	Oxyimidazole	Purine
	Oxypyrimidine	Pyridine
	Xanthine	Pyrimidine
		Pyrrole
		Pyrroline

Tableau 4 : Molécules organiques dont la détection a été proposée par Kissel and Krueger (1987). Les spectres utilisés proviennent du spectromètre de masse PUMA-1 à bord de la sonde Vega 1. Ces molécules sont classées en fonction des atomes les constituant, ainsi la famille « C-H » regroupe les molécules composées de carbone et d'hydrogène.

L'analyse de la composante carbonée par Fomenkova, Chang, and Mukhin (1994) a été effectuée à partir des données des instruments PUMA-1 et PUMA-2. Dans cette étude, les auteurs conservent la classification des particules en trois catégories. Les particules CHON représenteraient 22 % en nombre des particules cométaires mesurées (contre environ 30 % pour Langevin et al. (1987)). L'analyse typologique des spectres de masse permet de séparer les composés carbonés en plusieurs groupes en fonction de leur composition en C, H, O et N : du carbone élémentaire, des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, des polymères, des carbonates, et une matière organique complexe qui constituerait la majeure partie de la phase organique des particules cométaires. Celle-ci s'apparenterait à la matière organique insoluble (IOM) des chondrites carbonées (Figure 16) (Fomenkova, Chang, and Mukhin 1994; Fomenkova 1999).

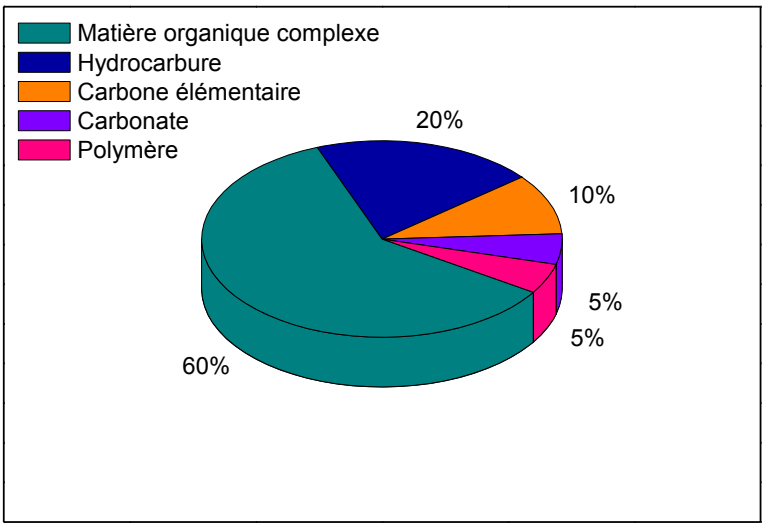


Figure 16 : Répartition du carbone au sein des particules de poussière de la comète 1P/Halley. Cette figure est une adaptation de Fomenkova (1999).

Un autre aspect essentiel auquel ces instruments ont apporté des informations est la quantification des éléments détectés dans les poussières cométaires. Jessberger, Christoforidis, and Kissel (1988) est à ce jour la référence utilisée pour l'abondance moyenne des éléments de la comète 1P/Halley. Les auteurs se sont restreints à 79 spectres de masse de l'instrument PUMA-1.

Un point délicat dans la quantification de ce type d'instrument concerne la conversion de l'abondance ionique, provenant des spectres de masse, en abondance élémentaire. Ce sujet sera discuté plus en détail au cours du Chapitre 3 (§ 3.1.6). Il convient néanmoins de préciser deux aspects. Tout d'abord l'abondance d'un élément n'est pas absolue, mais relative à un élément de référence choisi – dans la plupart des cas un élément abondant tel que Si, Mg ou Fe. De plus, un facteur de sensibilité relative, appelé RSF (Relative Sensitivity Factor) est appliqué au rapport ionique afin d'obtenir le rapport élémentaire recherché. Le facteur RSF est spécifique à un rapport donné (l'élément recherché par rapport à l'élément de référence) et provient d'une calibration rigoureuse de l'instrument (Stephan 2001; Henkel and Gilmour 2014). Ce facteur est en effet extrêmement sensible aux paramètres utilisés, à savoir le type d'instrument, les paramètres de réglages, et les propriétés de la matrice mesurée. Idéalement, le RSF appliqué sur un échantillon donné devrait avoir été déterminé au préalable sur un échantillon semblable et sous des conditions analytiques identiques.

Dans le cas des instruments PUMAs et PIA, la vitesse d'impact des particules – entre 68 et 79 $km.s^{-1}$ (Tableau 3) – était telle qu'aucune calibration n'a pu être effectuée dans des conditions similaires (Jessberger, Christoforidis, and Kissel 1988). Les facteurs RSF utilisés par ces auteurs proviennent de calibrations pour lesquelles les particules étaient accélérées à des vitesses inférieures à 64 $km.s^{-1}$. Ces RSFs sont ainsi précis à un facteur deux près (Jessberger, Christoforidis, and Kissel 1988). Le magnésium a été choisi comme élément de référence car il présentait moins d'interférences avec la contamination provenant des cibles (Jessberger, Christoforidis, and Kissel 1988).

Les abondances relatives à Mg sont données dans le Tableau 5. On peut distinguer des éléments majeurs (H, O, C, Si, Mg, S, Fe et N) et d'autres éléments moins abondants, soient mineurs dans les particules cométaires. Il est de plus intéressant de comparer ces abondances à celles mesurées dans les chondrites carbonées CI (Lodders 2010). Leur composition étant très proche de la photosphère solaire, les chondrites carbonées CI servent de référence de composition dite primitive. L'exception étant faite pour les éléments H, C, O, N et les gaz rares qui sont sous-abondants dans les CI car plus légers et plus volatils que les autres éléments (voir le § 1.3.1). La Figure 17 indique que les particules de poussière de la comète 1P/Halley ont une composition chondritique à un facteur deux près pour 14 de ces éléments (ils ont une abondance relative proche de 1, à un facteur deux près). Toutefois, elles sont enrichies pour 3 éléments : le carbone (facteur 11), l'azote (facteur 8) et l'hydrogène (facteur 4). La composition chimique des comètes serait donc moins altérées et plus primitive que celle des chondrites carbonées CI (Jessberger, Christoforidis, and Kissel 1988).

Elément	Abondance
H	2025 ± 385
C	814 ± 165
N	42 ± 14
O	890 ± 110
Na	10 ± 6
Mg	≡ 100
Al	6,8 ± 1,7
Si	185 ± 19
S	72 ± 23
K	0,2 ± 0,1
Ca	6,3 ± 1,9
Ti	0,4 ± 0,2
Cr	0,9 ± 0,2
Mn	0,5 ± 0,2
Fe	52 ± 9
Co	0,3 ± 0,2
Ni	4,1 ± 2,1

Tableau 5 : Abondance moyenne des éléments par rapport au magnésium constituant les particules de poussière de la comète de Halley. Les données sont issues de Jessberger, Christoforidis, and Kissel (1988).

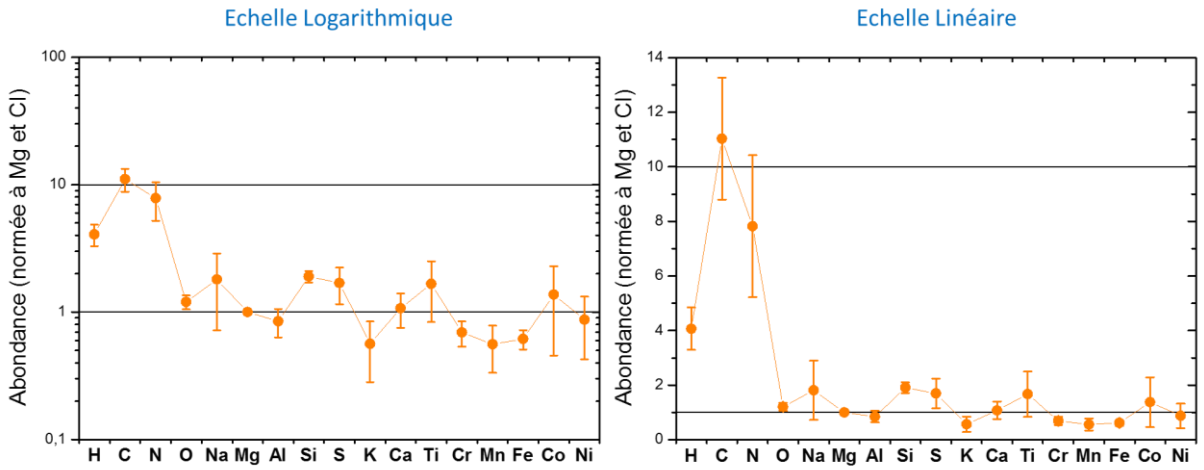


Figure 17 : Abondance moyenne des éléments de la poussière cométaire de 1P/Halley mesurée par l'instrument PUMA-1 à bord de la sonde Vega 1 et normalisée au magnésium et aux chondrites carbonées CI. Une échelle logarithmique est utilisée dans le graphique de gauche, et une échelle linéaire dans celui de droite. Les données cométaires sont issues de Jessberger, Christoforidis, and Kissel (1988) et les abondances des chondrites carbonées CI de Lodders (2010).

Lawler et al. (1989) ont étudié plus précisément les éléments inorganiques majeurs (Mg, Si et Fe) à partir des données des instruments PUMA-1 et PIA. La procédure de sélection des spectres de masse était rigoureuse, similaire à celle ayant mis en évidence le mélange des CHONs aux composés silicatés à des échelles submicroniques (Lawler and Brownlee 1992). La majorité de Mg serait contenue dans les silicates, contrairement à Fe présent dans différents matériaux tels que des sulfures, des magnétites, des métaux et des silicates de compositions variées. De plus, ces particules ne seraient pas exclusivement constituées d'un seul type de minéral (à l'exception de FeS), mais plutôt d'un mélange de minéraux d'une taille inférieure à celle des particules (0,1 – 1,0 µm) ou d'une importante phase vitreuse amorphe.

En comparant les histogrammes des rapports de Mg, Si et Fe à des chondrites carbonées CI et des IDPs anhydre et poreuse (CP-IDP), les auteurs concluent à une proximité entre les particules de poussière cométaire et les CP-IDPs (Lawler et al. 1989). Néanmoins l'analyse typologique des données de PUMA-1 et PUMA-2 menée par Mukhin et al. (1991) a mis en évidence deux populations de particules dont la composition diffère : des particules légères ($m < 5 \times 10^{-17}$ g) pourvues d'une phase riche en Mg (ou pauvre en Si) non-chondritique, et des particules plus lourdes ($m > 10^{-13}$ g) dont le rapport Mg^+/Si^+ est chondritique. Cette différence indiquerait que les particules de la comète 1P/Halley puissent avoir plusieurs origines (Mukhin et al. 1991; Fomenkova et al. 1992).

Si les particules de poussières sont constituées à 50 % en masse de composés organiques (Fomenkova 1999), certains éléments (H, C, O, N...) sont aussi présents dans les glaces cométaires. Ces derniers sont mesurés dans la coma lorsque les glaces subliment. Afin d'estimer l'abondance totale de ces éléments dans la comète de Halley, le rapport gaz/poussière est nécessaire. Geiss (1987, 1988) utilise un rapport de 2 et obtient les abondances des éléments volatils H, C, O et N par rapport à Si (non-volatil) présentées dans la Figure 18. Les rapports C/Si et O/Si de la comète 1P/Halley sont très proches des valeurs de la nébuleuse solaire, cela indique que la composition globale de la comète (poussière + gaz) a relativement peu évolué depuis la formation du système solaire. Les météorites, au contraire, ont des rapports plus faibles, signe qu'elles ont subi plus d'altérations que les comètes depuis leur formation. Concernant l'azote et l'hydrogène de la comète 1P/Halley, ils sont tous deux relativement sous-abondants comparés à la nébuleuse solaire. Ces éléments peuvent être présents sous la forme de gaz H_2 et N_2 très volatils. Ils n'ont donc soit pas été condensés sous forme de glace dans les comètes, soit ils l'ont été et perdu par la suite (Geiss 1987, 1988).

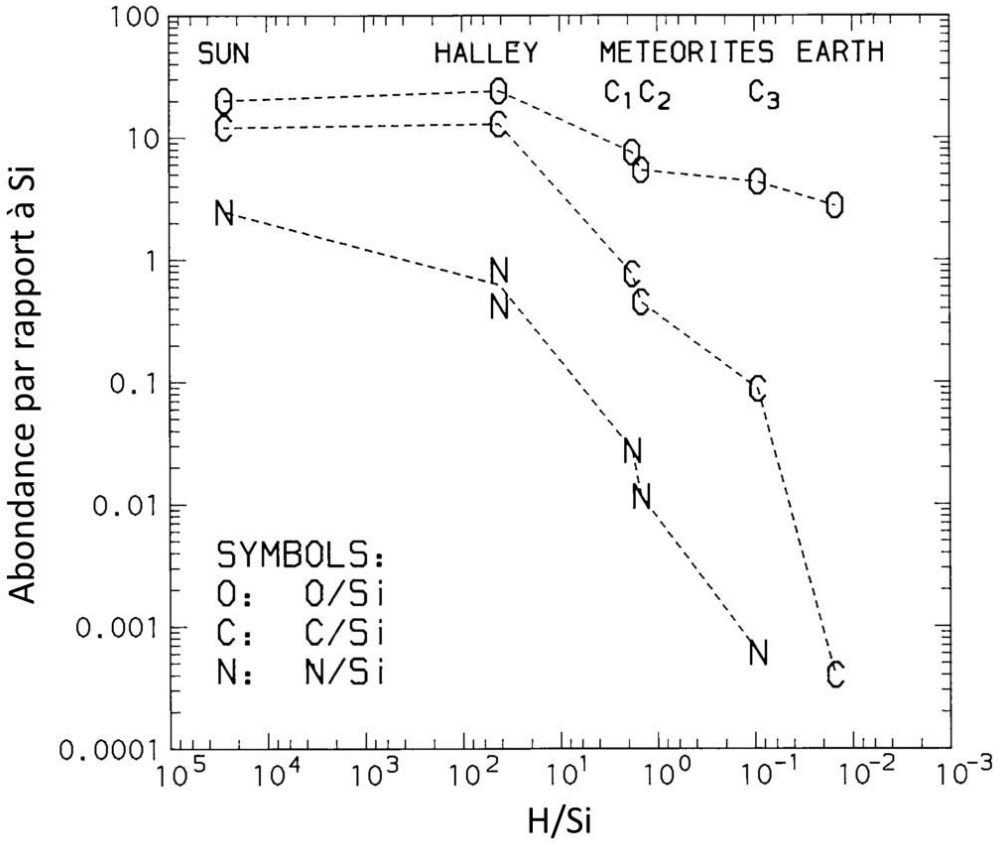


Figure 18 : Comparaison des abondances de C, H, O et N par rapport à Si dans la nébuleuse solaire, la comète 1P/Halley, des chondrites carbonées et la Terre (croûte et manteau). Cette figure est une adaptation de Geiss (1987).

2.2 19P/Borrelly

Comète	**19P/Borrelly**
Dimensions	8,0 x 3,2 x 3,2 km ± 0,1 km (1)
Albédo géométrique	0,072 (1)
Masse volumique	< 1000 kg.m^{-3} (2)
Période orbitale	6,86 ans (3)
Nom de la mission	**Deep Space 1**
Agence	NASA
Date du lancement	24 octobre 1998
Date du survol	22 septembre 2001
Distance minimale à la comète	2171 km (2)
Distance au Soleil lors du survol	1,36 UA (1)
Vitesse relative de la rencontre	16,5 km.s^{-1} (2)

Tableau 6 : Caractéristique de la comète 19P/Borrelly. Données issues de (1) : (Thomas 2009), (2) : (Keller et al. 2004), (3) : http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/cometfact.html.

Figure 19 : Logo de la mission Deep Space 1. Crédits : NASA.

La sonde américaine Deep Space 1 avait comme premier objet d'étude l'astéroïde (9969) Braille, qu'elle approcha en 1999. Toutefois, suite à une extension de mission, la sonde alla à la rencontre de la comète 19P/Borrelly le 22 septembre 2001 à une distance de 2171 km du noyau (Tableau 6). La caméra haute résolution (47 à 58 mètres par pixel) embarquée à bord de la sonde permit l'obtention d'un total de 97 images du noyau cométaire dans le domaine du visible et de l'infrarouge (Soderblom et al. 2002). Ces images de hautes qualités apportaient la vision d'un deuxième noyau cométaire, 13 ans après celui de 1P/Halley. Différentes morphologies et caractéristiques ont été observées à la surface du noyau (Figure 20). De plus, les spectres infrarouges ont indiqué une surface relativement chaude, la température allant de 300 à 345 K, et l'absence de glaces d'eau et de minéraux hydratés en surface (Soderblom et al. 2002).

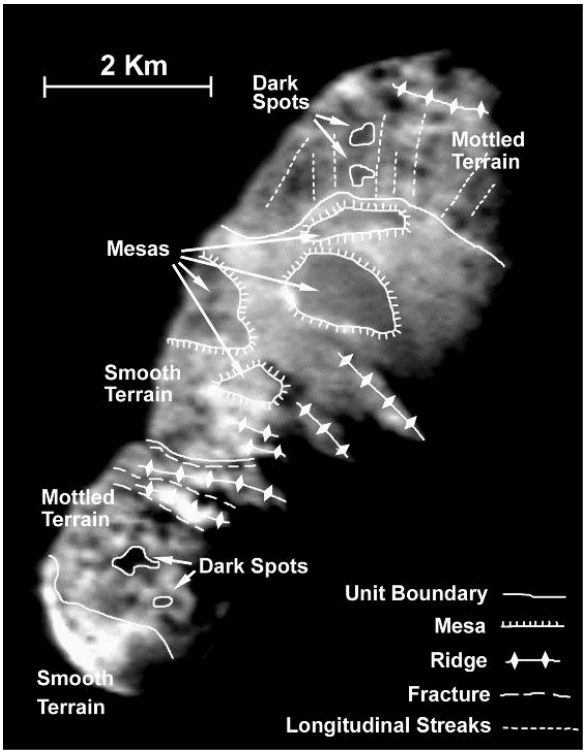


Figure 20 : Image du noyau de la comète 19P/Borrelly et indication des morphologies et caractéristiques de la surface. Crédits : Soderblom et al. (2002).

2.3 9P/Tempel 1

Comète	**9P/Tempel 1**	
Dimensions	7,5 x 6,0 x 5,0 km ± 0,1 km (1)	
Albédo géométrique	0,056 ± 0,007 (1)	
Masse volumique	450 ± 250 kg.m^{-3} (1)	
Période orbitale	5,51 ans (2)	
Noms des missions	**Deep Impact**	**Stardust NExT**
Agence	NASA	NASA
Date du lancement	12 janvier 2005	7 février 1999
Date du survol	4 juillet 2005	14 février 2011
Distance minimale à la comète	500 km (3)	178 km (4)
Distance au Soleil lors du survol	1,50 UA (1)	1,55 UA (5)
Vitesse relative de la rencontre	10,3 km.s^{-1} (3)	10,9 km.s^{-1} (4)

Tableau 7 : Caractéristique de la comète 9P/Tempel 1. Données issues de (1) : (Thomas 2009), (2) : http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/cometfact.html, (3) : (A'Hearn et al. 2005), (4) : (Veverka et al. 2013), (5) : (Le Roy 2011).

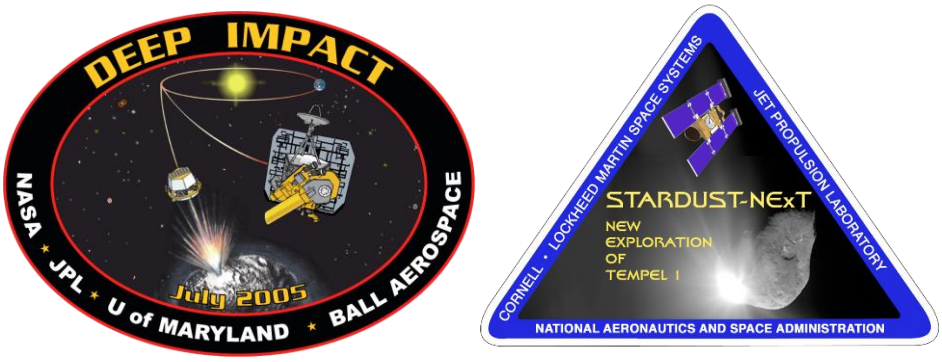


Figure 21 : Logos des missions Deep Impact (image de gauche) et Stardust NExT (image de droite). Crédits : NASA.

La comète 9P/Tempel 1 a été visitée par deux sondes spatiales. Deep Impact survola la comète en 2005, l'objectif de la mission était d'étudier la composition interne de la comète grâce à l'utilisation d'un impacteur. Puis, en 2011, Stardust NExT (pour New Exploration of Tempel) alla à la rencontre de la comète dans le cadre d'une extension de la mission Stardust. La mission voulait tenter de photographier le cratère causé par l'impacteur de Deep Impact et observer les variations de la comète près de 6 ans après le passage de la première sonde.

Avant que l'impact ait lieu, en 2005, les données provenant du spectromètre infrarouge à bord de la sonde Deep Impact ont permis de déduire que la température de surface cométaire était comprise entre 272 ± 7 et 336 ± 7 K sur l'hémisphère ensoleillé du noyau (Groussin et al. 2007). De plus, cet instrument a détecté pour la première fois de la glace d'eau solide à la surface du noyau cométaire (Sunshine et al. 2006). A l'aide de modèles, les auteurs proposent que ces particules de glace d'eau en surface soient d'une taille de 30 ± 20 µm.

L'impacteur SMART, à bord de la sonde Deep Impact, pèse 372 kg et contient pour seul instrument scientifique une caméra. Le 4 juillet 2005, SMART fut lancé vers la comète à une vitesse relative de 10,3 km.s^{-1}, percuta la surface du noyau et y forma un cratère. Des images du noyau ont été retransmises

par SMART jusqu'à 4 secondes avant son impact avec la comète. En parallèle la sonde Deep Impact a filmé l'impact à une distance de 500 km de la comète. Cet impact a provoqué l'éjection d'un panache de gaz et de poussières empêchant les caméras d'apercevoir le cratère formé (A'Hearn et al. 2005). Il faudra attendre 2011 pour obtenir les premières images du site d'impact grâce à la mission Stardust-NExT.

La sonde Rosetta, alors en route vers la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, se trouvait à 0,53 UA de la comète 9P/Tempel 1. Les caméras OSIRIS à bord de la sonde ont ainsi pu observer la comète avant, et après impact. Au cours des 40 premières minutes après l'impact, la luminosité de la poussière cométaire augmenta d'un facteur 4,5 (Kuppers et al. 2005). Cette luminosité est illustrée sur la Figure 22. L'explication proposée par Kuppers et al. (2005) repose sur la fragmentation, provoquée par la sublimation de la glace d'eau, des particules de poussière éjectées en plus petits grains augmentant ainsi leur pouvoir de diffusion. De plus, l'instrument OSIRIS a estimé un rapport poussière sur glace supérieur à 1 ce qui a amené les auteurs à suggérer que cette comète soit plus proche d'une « icy dirtballs » que d'une « dirty snowballs ».

L'impact de SMART sur la comète a aussi été suivi par des télescopes sur Terre, tel que le spectrographe imageur MICHELLE à Hawaii. La poussière submicrométrique engendrée par l'impact était encore visible une heure après. La signature observée était dominée par l'émission de carbone amorphe, de silicates amorphes et d'olivines cristallines riches en magnésium. 26 heures plus tard, cette signature avait disparu (Harker, Woodward, and Wooden 2005).

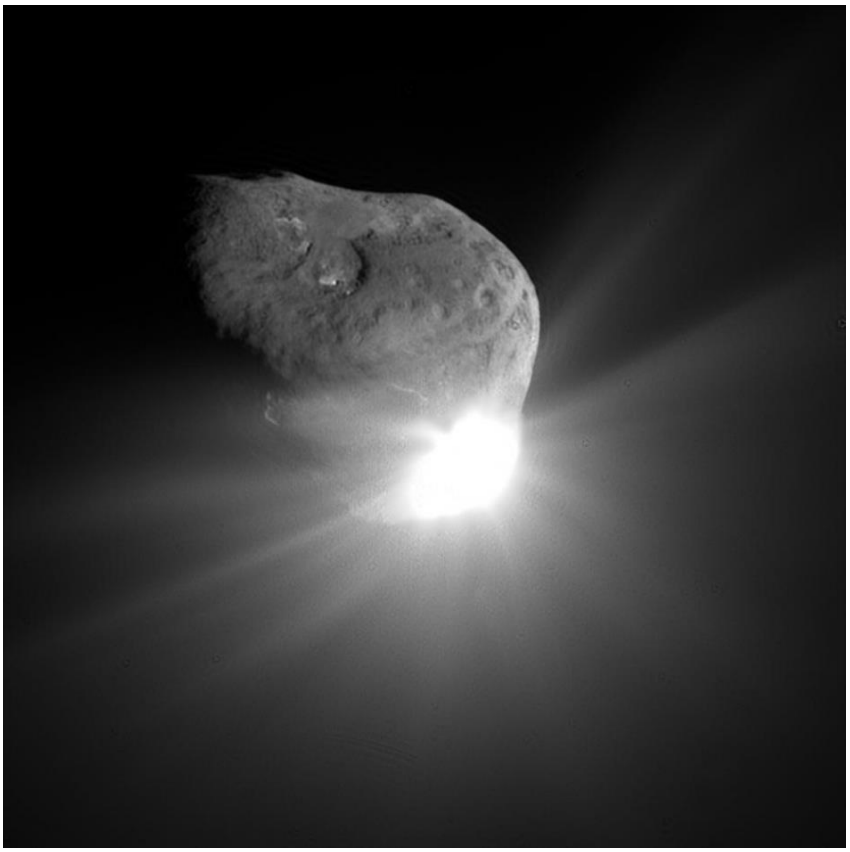


Figure 22 : Image du noyau de la comète 9P/Tempel 67 secondes après l'impact. Ce dernier a provoqué un nuage lumineux de gaz et de poussière. Crédits : NASA/JPL-Caltech/UMD.

Le 14 février 2011, Stardust-NExT survole la comète 9P/Tempel 1 à une distance de 178 km et à une vitesse de 10,9 km.s^{-1}. L'un des objectifs phares de Stardust-NExT était d'obtenir des images haute résolution du noyau cométaire, notamment du site d'impact de SMART (Figure 23) (Wellnitz et al. 2013; Schultz, Hermalyn, and Veverka 2013). La caractérisation du lieu a permis de proposer une estimation du diamètre du cratère d'impact de 50 mètres et une masse totale éjectée par l'impact de 1,2 x 10^{6} kg par modélisation (Veverka et al. 2013; Schultz, Hermalyn, and Veverka 2013).

La sonde Stardust-NExT était également équipée d'un spectromètre de masse permettant l'analyse de la composition chimique des grains impactant les cibles de collecte, l'instrument CIDA (Cometary and Interstellar Dust Analyzer). Son fonctionnement sera expliqué dans le Chapitre 3. Un total de 80 spectres de masse fut acquis au voisinage de la comète 9P/Tempel 1 : 46 dans le mode négatif et 34 dans le mode positif de l'instrument. Deux pics d'intensité notable dans les spectres de masse d'ions négatifs furent identifiés : H^- (m/z = 1) et CN^- (m/z = 26). De plus, de nombreux spectres de masse possèdent des pics à de hautes masses, ce qui pourrait indiquer la présence de molécules complexes (Veverka et al. 2013).

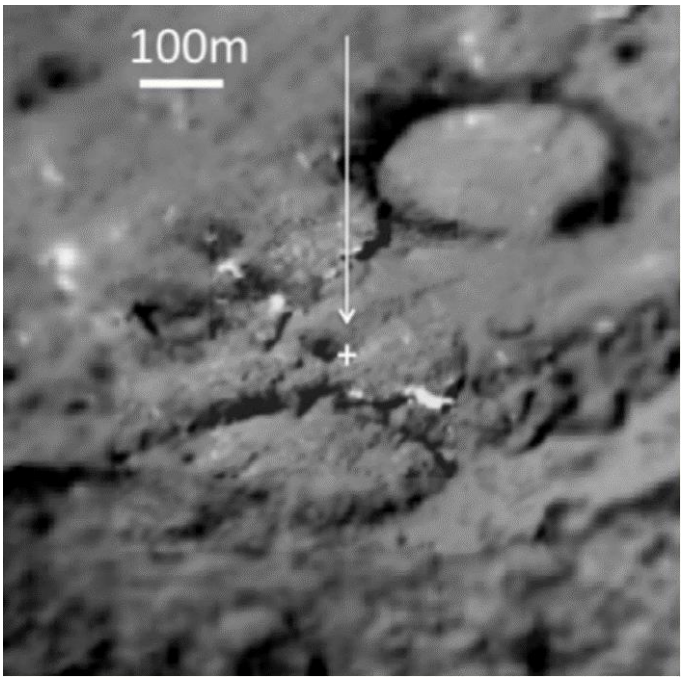


Figure 23 : Site d'impact sur la comète 9P/Tempel 1. La croix identifie le point probable d'impact. Crédit : Schultz, Hermalyn, and Veverka (2013).

2.4 81P/Wild 2

Comète	**81P/Wild 2**
Dimensions	5,50 x 4,00 x 3,30 km ± 0,05 km (1)
Albédo géométrique	0,061 (1)
Masse volumique	< 600 - 800 $kg.m^{-3}$ (2)
Période orbitale	6,39 ans (3)
Nom de la mission	**Stardust**
Agence	NASA
Date du lancement	7 février 1999
Date du survol	2 janvier 2004
Distance minimale à la comète	236 km (1)
Distance au Soleil lors du survol	1,86 UA (1)
Vitesse relative de la rencontre	6,1 $km.s^{-1}$ (4)

Tableau 8 : Caractéristique de la comète 81P/Wild 2. Données issues de (1) : (Thomas 2009), (2) : (Davidsson and Gutierrez 2006) , (3) : http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/cometfact.html, (4) : (Brownlee et al. 2006).

Figure 24 : Logo de la mission Stardust. Crédits : NASA.

Stardust est la première et unique mission, à ce jour, à avoir collecté des poussières cométaires, et à les avoir ramenées sur Terre pour les étudier. La sonde Stardust décolla en février 1999 de la Terre et survola la comète 81P/Wild 2 près de cinq ans plus tard, le 2 janvier 2004. La capsule de retour contenant les particules cométaires fut récupérée dans le désert d'Utah aux Etats-Unis en janvier 2006.

La capture des grains cométaires a été possible grâce à un collecteur (Figure 25b) constitué de 132 rectangles remplis d'un aérogel d'une masse volumique comprise entre 0,01 et 0,05 $g.cm^{-3}$ (Brownlee 2014), et dont la surface totale exposée à la comète fut de 1039 cm² (Tsou et al. 2003). De plus, ces petits rectangles étaient entourés d'une feuille d'aluminium d'une épaisseur de 100 µm sur laquelle les particules sont aussi venues s'impacter. Cette surface représente un total de 153 cm² (Tsou et al. 2003). Les particules cométaires ont été collectées à une vitesse relative de 6,1 $km.s^{-1}$ (Brownlee et al. 2006). L'aérogel, constitué à base de silicium, devait ralentir la vitesse d'impact de ces particules tout en les préservant, dans la mesure du possible. La Figure 26 illustre l'entrée de trois particules dans l'aérogel, un bulbe s'est formé suite à la grande vitesse d'impact, ainsi qu'une trainée parfois longue de 2 cm (Figure 26). Contrairement à l'aérogel, les particules ayant impacté les feuilles d'aluminium ont formé des cratères d'impact.

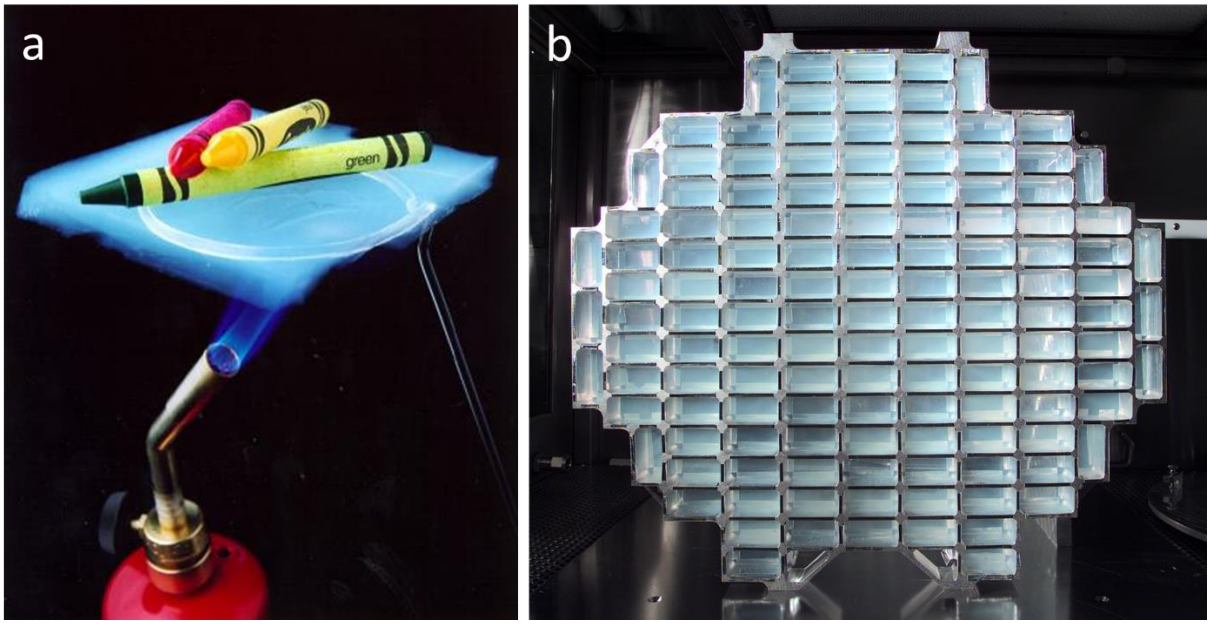


Figure 25 : Collecteur et aérogel utilisés dans le cadre de la mission Stardust. (a) : l'aérogel est capable de résister à de très hautes températures, (b) : collecteur de la mission Stardust, dans chaque petit réceptacle est contenu de l'aérogel. Crédits : JPL-NASA.

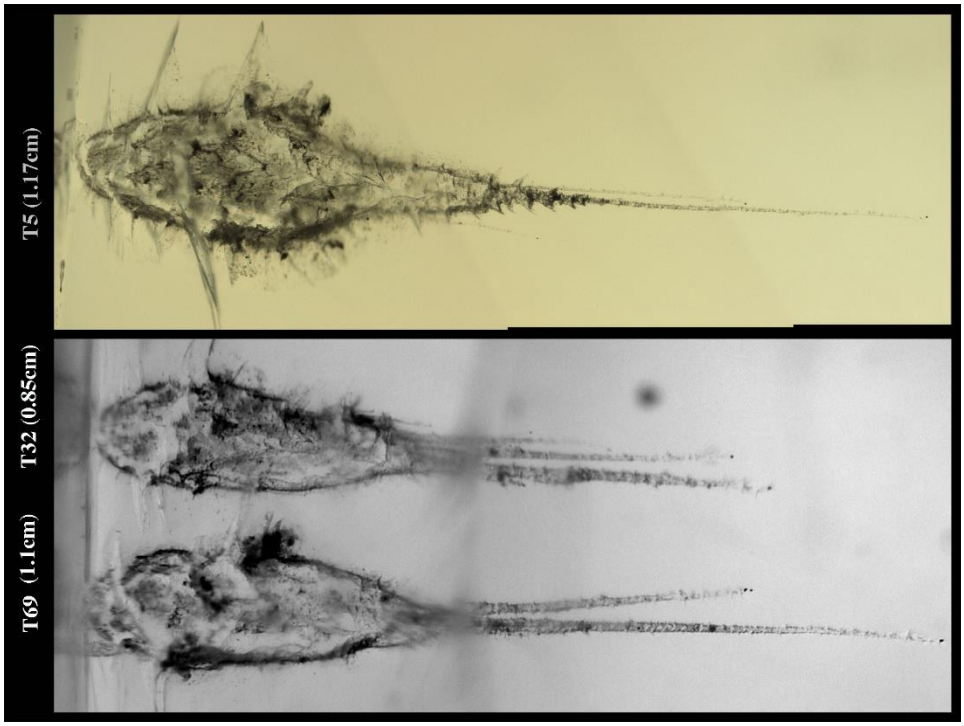


Figure 26 : Particules cométaires collectées dans l'aérogel de la mission Stardust. Crédits : JPL-NASA.

Les particules cométaires collectées mesurent entre 1 et 300 µm (Brownlee et al. 2006). Si les minéraux larges et denses contenus dans les grains ont survécu aux conditions extrêmes de collecte, les grains fins ont, eux, subit d'importantes altérations en interagissant avec l'aérogel (Leroux 2012). En effet, l'impact des particules cométaires à une vitesse d'environ 6 km.s^{-1} a provoqué une onde de choc dans l'aérogel entrainant une compression et un chauffage importants : le choc thermique dans l'aérogel a été estimé entre 10 000 à 20 000 K et celui des particules cométaires impactées, inférieur d'un ordre de grandeur. Quant à la pression, elle est comprise entre 0,1 et 1 GPa. Les principales conséquences de ces ondes de

choc pour les particules collectées sont des ablations thermiques, des désagrégations physiques et des modifications thermiques telles que la fusion (Leroux 2012).

Plus de 10 000 particules cométaires collectées par la mission Stardust ont pu être étudiées en laboratoire par des centaines de chercheurs de par le monde (Brownlee et al. 2006; Brownlee 2014). La composition minéralogique des grains s'est révélée être d'une grande diversité (Tableau 9), reflétant des températures de formation très élevées pour certains minéraux (T > 2000 K) tels que les inclusions réfractaires de calcium et d'aluminium (CAI) et les fragments de chondres. Ces derniers sont typiquement présents au sein des météorites et absents, ou très rares, dans les CP-IDPs (Ishii, Bradley, et al. 2008). L'existence au sein de la comète 81P/Wild 2 de minéraux formés à des températures supérieures à 2000 K coexistant avec des glaces formées à moins de 50 K suggère qu'il y ait eu un transport efficace de la zone intérieure et chaude du disque protoplanétaire vers les régions extérieures et froides où la comète s'est formée (Brownlee 2014).

De plus, il était attendu que la composition des particules cométaires collectées soit proche de celles des CP-IDPs, dont l'origine cométaire avait été proposée, notamment par la présence de GEMS qui composent majoritairement les CP-IDPs. Ishii, Bradley, et al. (2008) rapportent l'absence surprenante de GEMS au sein des particules cométaires. Au vu de cette absence, de la présence de minéraux formés à hautes températures et du faible contenu en matière organique des particules, les auteurs suggèrent que la comète 81P/Wild 2 s'apparente plus à un astéroïde du système solaire interne, qu'à une comète constituée de poussières intactes et primitives du système solaire externe.

Néanmoins, il semblerait que la comète 81P/Wild 2 n'ait pas subi d'altération aqueuse importante au cours de son histoire. Les minéraux hydratés - les phyllosilicates - typiquement présents au sein des petits corps extraterrestres hydratés tels que certaines IDPs et les météorites chondrites carbonées, sont absents des particules cométaires collectées (Brownlee 2014). Cependant, la présence de grains de magnétite a été rapportée dans un des bulbes de particules (Stodolna, Jacob, and Leroux 2012), ainsi que des grains de cubanite associés à de la pyrrhotite et de la pentlandite (Berger et al. 2011). Ces grains sont considérés comme le produit d'une altération aqueuse. Brownlee (2014) propose que ces quelques minéraux, résultant d'une possible altération aqueuse, aient connu une histoire différente du reste du noyau cométaire. Telle que l'accrétion de débris, provenant de corps parents hydratés, ayant été transportée de la région interne du disque protoplanétaire vers la région externe de formation des comètes.

La composition globale a été mesurée à partir des particules de la comète 81P/Wild 2, prélevées dans l'aérogel de silice et dans les cratères d'impact sur les feuilles d'aluminium, à l'aide de plusieurs techniques analytiques. Dans les deux cas la composition globale des particules s'est avérée chondritique, et donc proche de la composition de la photosphère solaire. La Figure 27 présente une compilation de données pour les deux types de collecte : les particules collectées (a) dans l'aérogel et (b) dans les cratères d'impact. Dans le premier cas, la normalisation est effectuée par rapport à Fe car, pour des raisons de contamination entre les particules et la matrice de silice, la quantification de Si s'est avérée impossible. Dans le cas des cratères d'impact, sur les feuilles d'aluminium, la quantification de Si a pu être réalisée, mais non celle de Al pour des problèmes d'interférences avec la matrice des feuilles. Les éléments C, H, O et N n'ont malheureusement pu être quantifiés. L'aérogel est constitué de SiO_2 mais il contient également de grandes quantités de carbone (plusieurs pourcents en masse) souvent associées à de l'azote (Stephan 2007). Cela a rendu très difficile la dissociation entre les éléments d'origine cométaire et ceux provenant de la contamination de l'aérogel. De plus, la grande vitesse d'impact des particules ayant formée des cratères exclut une conservation notable des éléments volatils sur ce deuxième type de support de collecte.

Silicates anhydres

Olivine

riche en Mg (Forstérite) (t)
riche en Fe (Fayalite) (t)
riche en Mg et Fe

Pyroxène pauvre en Ca

riche en Mg (Enstatite)
constitué de Mg et Fe (Orthopyroxène)

Pyroxène riche en Ca

Diopside, Pigeonite, Wollastonite,
Clinopyroxène riche en Ca, Al et Ti
Fassaïte, Augite

Melilite

Gehlénite
Akermanite

Feldspath

riche en K (type Orthose)
riche en Na (type Albite)
riche en Ca (type Anorthite)

Feldspathoïde

Néphéline

Eifelite - Roedderite

Quartz

Cristobalite
Tridymite

Silicates hydratés

Smectite (t)
Serpentine (t)
Richtérite

Eléments et Alliages

Kamacite
Taénite
Osbornite

Halides

Halite

Sulfures

Troïlite
Pyrrhotite
Pentlandite
Sphalérite
Cubanite

Sulfates

Fe-sulfate

Phophates

Fluorapatite
Merrillite

Phosphures

Schreibersite (t)

Oxydes et Hydroxydes

Ilémite / Ulvöspinelle
Brownmillérite
Magnétite (t, sec)
Chromite
Pérovskite
Spinelle
Ferrihydrite
Corindon

Carbonates

Calcite (t)
Dolomite (t)
Breunnerite

Phases amorphes

Olivine (t)
Pyroxène (t)
GEMS (t)
Carbone

Tableau 9 : Liste des minéraux identifiés dans les poussières de la comète 81P/Wild 2 collectées et amenées sur Terre par la mission Stardust. (t) désigne les minéraux dont l'identification est incertaine ou dont la quantité est très faible, et (sec) les minéraux considérés comme secondaires. Ce tableau est une adaptation de Le Roy (2011).

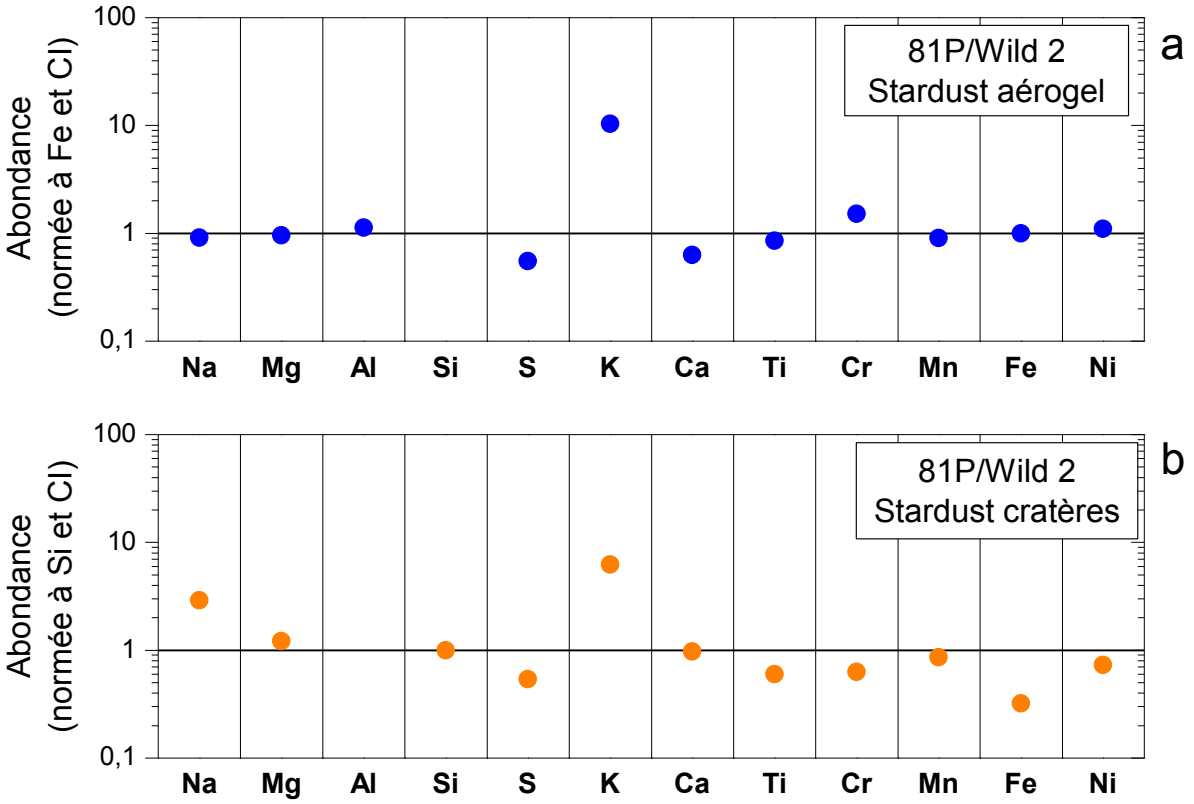


Figure 27 : Abondance moyenne des éléments de la poussière cométaire de 81P/Wild 2 normalisée (a) au fer pour les mesures dans l'aérogel, (b) au silicium pour les mesures dans les cratères, et aux chondrites carbonées CI (Lodders 2010). La compilation des données provient de C. Engrand (communication privée, 2016). La moyenne géométrique de (a) est issue des données de Flynn et al. (2006), Lanzirotti et al. (2008), Stephan et al. (2008), Ishii, Brennan, et al. (2008) et Leroux, Rietmeijer, et al. (2008). La moyenne géométrique de (b) est issue de Leitner et al. (2008), Kearsley et al. (2008) et Leroux, Stroud, et al. (2008).

La contamination et la collecte des particules cométaires se sont révélées être un problème majeur pour la quantification des composés organiques, mais aussi pour leur caractérisation. Sandford et al. (2010) ont examiné les différentes sources de contaminations organiques au sein des échantillons cométaires apportés par la mission Stardust. Plusieurs sources ont été identifiées. La plus importante s'est avérée être la présence de carbone dans l'aérogel. Ce carbone est principalement sous la forme de groupements aliphatiques $-CH_2-$ et $-CH_3$ liés à la matrice Si-O de l'aérogel. Sa concentration dans les différents réceptacles du collecteur varie, le rapport C/Si a des valeurs comprises entre 0,04 et 0,12. De plus, Sandford et al. (2010) ont observé que ce carbone pouvait être altéré en raison de l'impact à très haute vitesse des particules dans l'aérogel et produire des hydrocarbures aromatiques polycycliques dont les masses sont comprises entre 78 et 206 u. L'étude de la matière organique cométaire au sein des particules collectées par Stardust s'est donc avérée très difficile.

De Gregorio et al. (2011) ont analysé, au moyen d'un microscope électronique en transmission, 13 échantillons cométaires extraits de l'aérogel. Ces échantillons avaient été étudiés précédemment et semblaient être riche en matière organique. Les analyses ont cependant révélé que seuls trois d'entre eux étaient composés de matière organique sans lien apparent avec l'aérogel de silice. La matière organique réfractaire des particules de la comète 81P/Wild 2 serait dominée par deux types de matériaux : de la matière organique similaire à l'IOM présente dans les météorites et dans les IDPs, et de la matière organique hautement aromatique (De Gregorio et al. 2011).

En utilisant la même technique analytique, Matrajt et al. (2013) ont analysé la composante carbonée de 71 particules d'une taille comprise entre 1 et 10 µm. Le carbone cométaire y était présent pour 16 d'entre elles. La plupart des composés carbonés sont d'une taille inférieure à 1 µm et sous une forme amorphe. Cinq types de morphologie sont observés : graphitique, globulaire, spongieuse, lisse et grossière. Ces

morphologies sont très similaires à celles présentes dans la matière carbonée des IDPs et des chondrites carbonées (Matrajt et al. 2012). Les particules ont été confrontées à des températures très élevées (jusqu'à 2000 K) lors de l'impact à haute vitesse dans l'aérogel. La phase organique détectée dans ces conditions est alors par nature réfractaire. Les molécules organiques volatiles sont extrêmement minoritaires dans les particules puisque seulement trois d'entre elles ont pu être identifiées et confirmées comme étant d'origine cométaire grâce aux mesures isotopiques du carbone : la glycine, la méthylamine et l'éthylamine (Elsila, Glavin, and Dworkin 2009).

L'analyse des poussières de la comète 1P/Halley en 1986 par les spectromètres de masse PIA, PUMA-1 et PUMA-2 avait révélé la présence d'une composante organique très importante au sein des particules. La faible abondance de matériaux carbonés d'origine cométaire dans les particules de 81P/Wild 2 était donc inattendue. L'analyse par imagerie polarimétrique de la comète semble néanmoins indiquer que la poussière n'était pas uniformément distribuée au sein de la coma. Cette technique permet en effet d'obtenir des informations sur les propriétés des particules, par leur lumière diffusée, telles que leur morphologie, leur taille ou encore leur composition. Zubko et al. (2012) proposent que les poussières cométaires rapportées sur Terre par la sonde Stardust aient été collectées dans une région pauvre en particules carbonées, et ne soient donc pas représentatives de la composition de la comète 81P/Wild 2.

Les particules cométaires ont été collectées par le collecteur, mais aussi mesurées *in situ* par le spectromètre de masse à temps de vol CIDA (Cometary and Interstellar Dust Analyzer). Le fonctionnement de cet instrument est très similaire à ceux ayant analysés les poussières cométaires de Halley - PIA, PUMA 1 et PUMA 2. CIDA a acquis 29 spectres de masse d'ions positifs et d'ions négatifs. Ces mesures résultent de l'impact de 29 particules sur la cible d'argent de l'instrument durant le survol de la comète 81P/Wild 2. Les résultats de CIDA ont été transmis instantanément sur Terre, soit deux ans avant le retour du collecteur. Les spectres de masse d'ions positifs présentent trois types de signatures (Kissel et al. 2004). Le premier groupe est composé des ions CH^+, N^+, NH^+, O^+, OH^+ et d'espèces organiques insaturées et azotées. La Figure 28a illustre ce groupe. C'est de plus l'unique spectre de masse pour lequel quelques pics pourraient être interprétés comme des ions associés à des minéraux : Cr^+ (m/z = 52) Fe^+ (m/z = 54 et 56) et Ni^+ (m/z = 58). Le second groupe comprend les ions Na^+ (m/z = 23) et K^+ (m/z = 39), une contamination typique sur les cibles en argent, et des hétérocycles. Le troisième groupe aurait une signature proche du groupe 2 mais avec un bruit de fond beaucoup plus élevé. Les spectres de masse d'ions négatifs sont quant à eux dominés par les ions CN^- (m/z = 26), indicateur probable d'une chimie riche en azote. SH^- (m/z = 33 et 35) est aussi observé dans un spectre de masse (Figure 28b) et pourrait signaler, d'après les auteurs, la présence de composés organiques soufrés au sein des particules cométaires (Kissel et al. 2004).

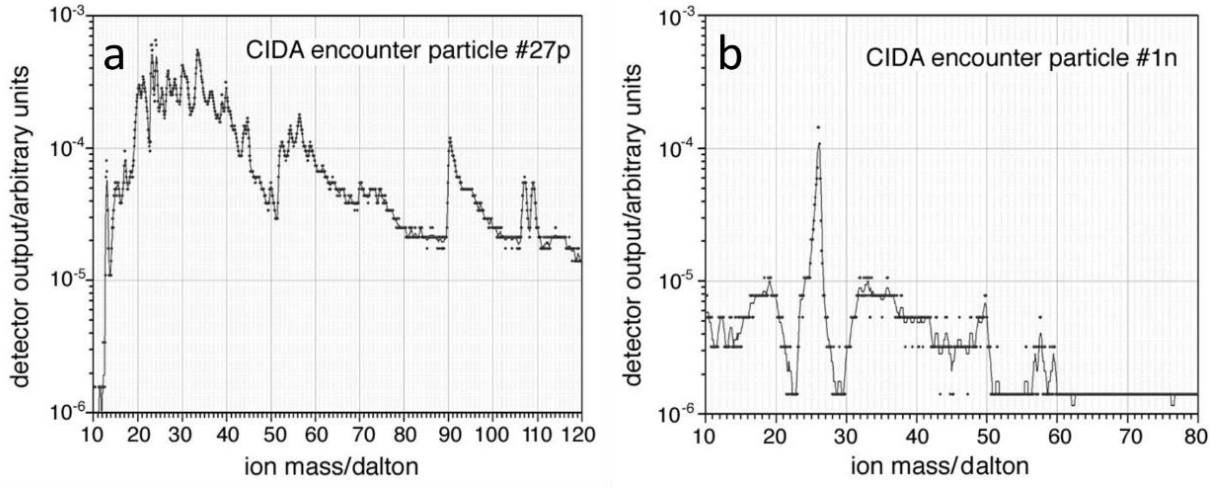


Figure 28 : Spectres de masse de deux particules acquis par l'instrument CIDA lors du survol de la comète 81P/Wild 2, (a) en mode positif, (b) en mode négatif. Ces figures sont adaptées de Kissel et al. (2004).

2.5 103P/Hartley 2

Comète	**103P/Hartley 2**
Diamètre	0,69 à 2,33 km (1)
Albédo géométrique	0,04 (1)
Masse volumique	220 $kg.m^{-3}$ (1)
Période orbitale	6,48 ans (2)
Nom de la mission	**EPOXI**
Agence	NASA
Date du lancement	12 janvier 2005
Date du survol	4 Novembre 2010
Distance minimale à la comète	694 km (1)
Distance au Soleil lors du survol	1,064 UA (1)
Vitesse relative de la rencontre	12,3 $km.s^{-1}$ (1)

Tableau 10 : Caractéristiques de la comète 103P/Hartley 2. Données issues de : (1) : (A'Hearn et al. 2011), (2) : http://theskylive.com/103p-info.

Figure 29 : Logo de la mission EPOXI. Crédits : NASA

La mission Deep Impact fut prolongée et survola, cinq années plus tard, la comète 103P/Hartley 2. La mission étendue renommée EPOXI (Extrasolar Planet Observation and Deep Impact Extended Investigation) observa la comète durant près de trois mois. Un total de 10^5 images et spectres furent acquis. Le noyau est constitué de deux lobes et mesure au maximum 2,33 km. A titre de comparaison, la comète 9P/Tempel 1 a pour longueur 7,5 km. A l'approche de la comète, de gros débris ont été observés autour du noyau. A'Hearn et al. (2011) proposent que les plus larges d'entre eux soient constituées de glaces et aient un rayon compris entre 10 et 20 cm. La Figure 30 schématise l'hétérogénéité spatiale des composants volatils observée dans la coma. La vapeur d'eau provient essentiellement de la région entre les deux lobes, alors que le petit lobe est riche en jets de CO_2, de composés organiques et de glaces d'eau. L'activité de la comète serait principalement contrôlée par CO_2 (A'Hearn et al. 2011).

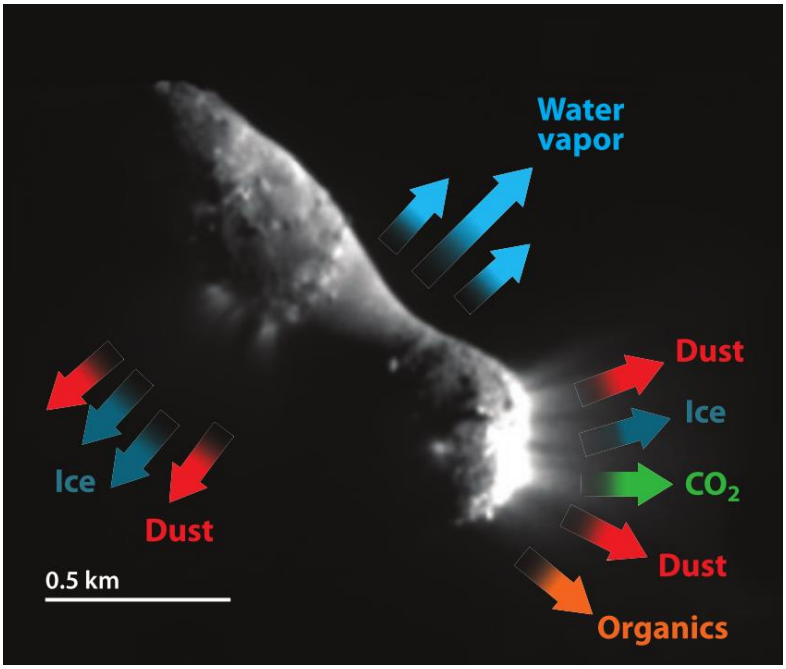


Figure 30 : Schéma illustrant la distribution spatiale de différents composants volatiles au sein de la coma de 103P/Hartley 2. Le Soleil est situé à droite de la comète. Cette image provient de Mumma and Charnley (2011) qui est une adaptation de A'Hearn et al. (2011).

Un résultat intéressant fut apporté par l'observatoire spatial Herschel le 17 novembre 2010. Pour la première fois le rapport deutérium sur hydrogène (D/H) observé dans une comète était proche de celui mesuré sur Terre (Hartogh et al. 2011). La Figure 31 présente les valeurs du rapport D/H de six comètes provenant du réservoir du nuage de Oort (en orange), et de 103P/Hartley 2 appartenant à la famille des comètes de Jupiter (en violet). Avant la mesure de Hartley 2, il avait été proposé que la source principale d'eau sur Terre provienne des astéroïdes, les comètes y contribuant pour moins de 10 % (Morbidelli et al. 2000). En effet, le rapport D/H des chondrites carbonées CI correspond à la valeur terrestre (Figure 31). Cette observation a relancé le débat sur l'origine de l'eau sur Terre. Comme nous le verrons par la suite, la valeur du rapport D/H de la comète de la famille de Jupiter, 67P/Churyumov-Gerasimenko, est venue complexifier ce scénario.

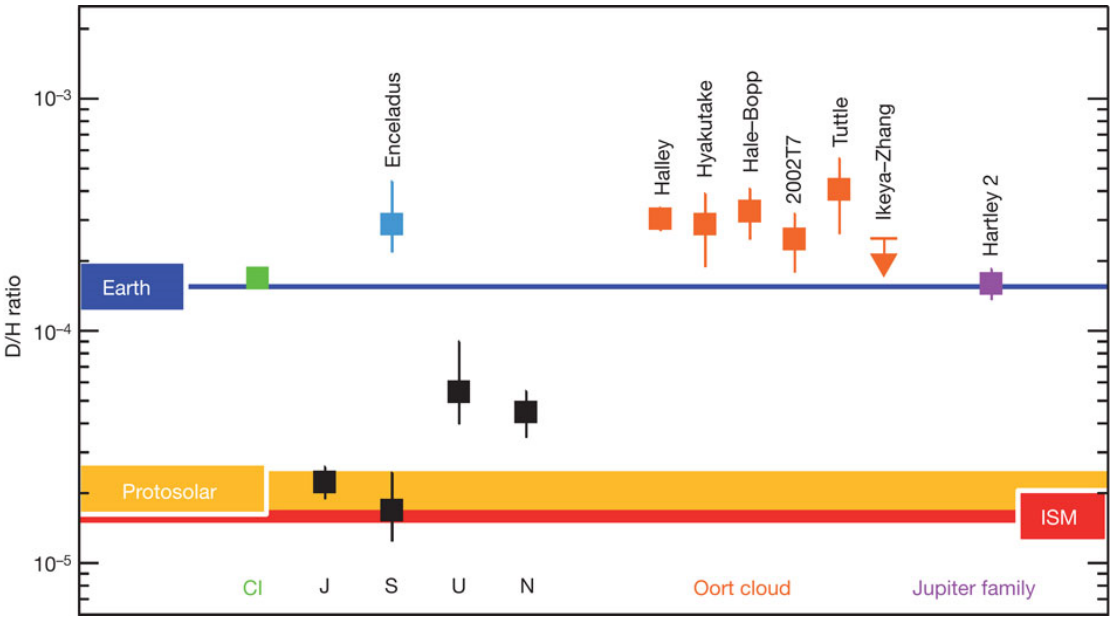


Figure 31 : Rapport D/H de différents objets du système solaire. 103P/Hartley 2 est la première comète observée à posséder un rapport D/H semblable à celui des océans terrestres. Crédit : Hartogh et al. (2011).

2.6 67P/Churyumov-Gerasimenko

Comète	**67P/Churyumov-Gerasimenko**
Dimensions du petit lobe	2,5 x 2,5 x 2,0 km (1)
Dimensions du grand lobe	4,1 x 3,2 x 1,3 (1)
Albédo géométrique	6,5 ± 0,2 (2)
Masse volumique	533 ± 6 $kg.m^{-3}$ (3)
Période orbitale	6,57 ans (4)
Nom de la mission	**Rosetta**
Agence	ESA
Date du lancement	2 mars 2004
Date de rencontre	6 août 2014
Date de fin de mission	30 septembre 2016

Tableau 11 : Caractéristiques de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko. Données issues de : (1) : http://sci.esa.int/rosetta/14615-comet-67p/, (2) : (Fornasier et al. 2015), (3) : (Patzold et al. 2016), (4) : http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/cometfact.html.

Figure 32 : Logo de la mission Rosetta. Crédits : ESA.

La mission européenne Rosetta a été sélectionnée en novembre 1993 comme 3ème volet du programme Horizon 2000. Initialement, la mission était prévue pour collecter et emmener sur Terre un bloc de glace cométaire afin de l'étudier en laboratoire (la mission CNSR pour Comet Nucleus Sample Return). Mais, suite au départ de la NASA du projet, l'ESA modifia le cap : la mission Rosetta « apporterait le laboratoire » à la comète. Ainsi, 21 instruments seraient embarqués à son bord afin d'analyser de façon intensive le noyau et la coma, à distance, *in situ* et à même la surface du noyau, ce qui n'avait jamais été effectué par les missions spatiales passées. La pierre de Rosette et la clé d'interprétation qu'elle apporta à la lecture des hiéroglyphes inspirèrent le nom donné à la mission. Rosetta est ainsi la première mission à avoir escorté et analysé une comète lors de son parcours vers le Soleil, ce pour une durée de deux ans, l'objectif étant d'étudier la mise en activité de la comète. C'est aussi la première mission dotée d'un atterrisseur, Philae, à s'être posé (et rebondi) sur le noyau d'une comète et à y avoir effectué des analyses à sa surface.

Les principaux objectifs de la mission Rosetta furent définis comme étant (Glassmeier et al. 2007) :

- La caractérisation globale du noyau,
- La détermination de ses propriétés dynamiques,
- L'étude de la morphologie et de la composition de surface,
- La détermination de la composition chimique, minéralogique et isotopique des composés volatils et réfractaires,

- La détermination des propriétés physiques de la couche de surface et de l'interrelation des composés volatiles et réfractaires,
- L'étude du développement de l'activité cométaire et des processus d'interaction entre la poussière et le gaz,
- L'étude de l'évolution, à l'approche du périhélie, de la région d'interaction du vent solaire et du dégazage de la comète.

Initialement, la comète sélectionnée était 46P/Wirtanen (Schwehm and Schulz 1999) avec un départ de la sonde Rosetta prévu en janvier 2003 par un lanceur Ariane, et une arrivée à la comète en 2011. Néanmoins, le vol inaugural d'une nouvelle version d'Ariane 5 en décembre 2002 – soit un mois avant la date de lancement de Rosetta – termina dans l'océan Atlantique suite à une défaillance du moteur. Les incertitudes quant à la fiabilité des lanceurs Ariane 5 retardèrent d'une année le lancement de la mission Rosetta. Cela nécessita, principalement pour des raisons de trajectoire et de fenêtre de tir de lancement, la sélection d'une nouvelle comète. 67P/Churyumov-Gerasimenko fut sélectionnée, avec un départ de la sonde le 2 mars 2004 et une arrivée à la comète 10 années plus tard en 2014. Ce changement de cible entraîna des répercussions sur l'atterrisseur Philae qui avait été conçu spécifiquement pour atterrir à une certaine vitesse d'impact sur 46P/Wirtanen, une comète aux dimensions plus petites (un rayon d'environ 700 m) (Ulamec et al. 2006).

Le long voyage de la sonde Rosetta est illustré sur la Figure 36. L'assistance gravitationnelle, ou *flyby*, de plusieurs planètes – Mars et la Terre – fut nécessaire. La sonde survola en cours de vol deux astéroïdes (Figure 33) : (2867) Steins le 5 septembre 2008 à une distance de 803 km (Keller et al. 2010), et (21) Lutetia le 10 juillet 2010 à une distance de 3170 km (Sierks et al. 2011). Afin d'économiser de l'énergie pour ce long voyage de dix années, la sonde entra en hibernation le 8 juin 2011. Elle fut programmée pour en sortir, seule, 31 mois plus tard. Le 20 janvier 2014 le centre des opérations de l'ESA à Darmstadt reçu le premier signal de la sonde (Figure 34) : Rosetta était réveillée et prête à continuer son aventure vers la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko.

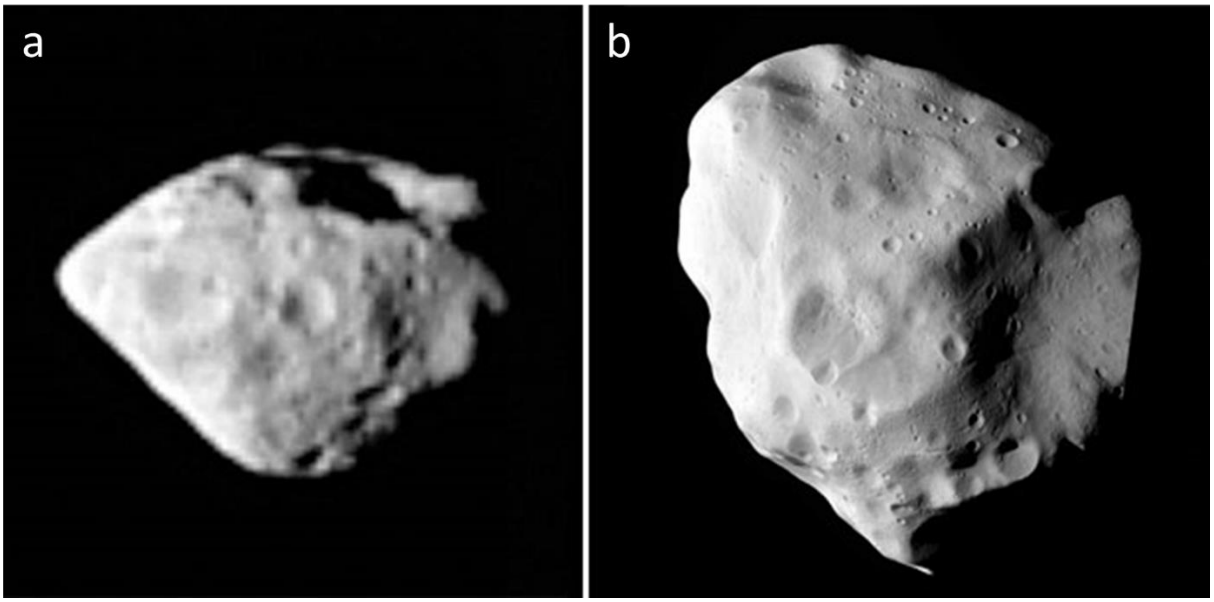


Figure 33 : Astéroïdes survolés par la sonde Rosetta lors de son trajet vers la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko : (a) l'astéroïde (2867) Steins à une distance de 803 km, et (b) l'astéroïde (21) Lutetia à une distance de 3170 km. Crédits : ESA.

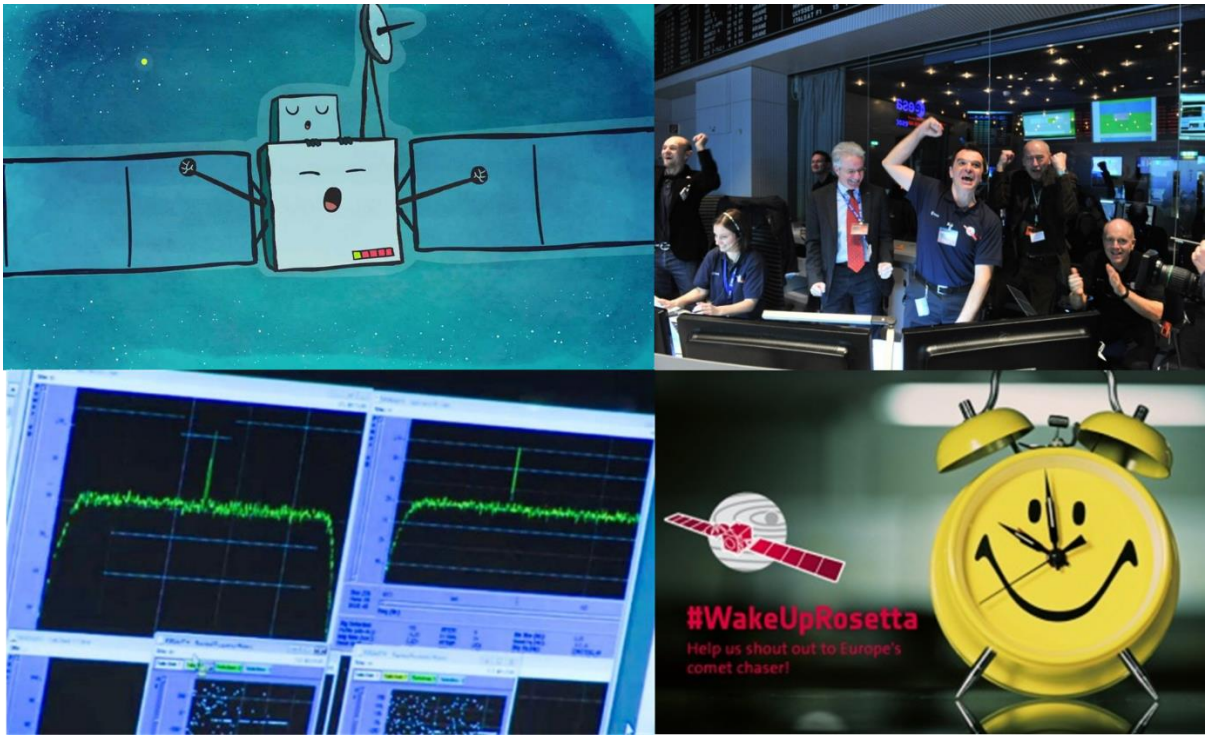


Figure 34 : Images illustrant la sortie des 31 mois d'hibernation de la sonde Rosetta, le 20 janvier 2014. Crédits : ESA.

Dès le mois de mai 2014, une série de manœuvres orbitales fut effectuée afin de ralentir la sonde Rosetta pour que celle-ci atteigne une vitesse relative de 2800 km.h^{-1} nécessaire à sa rencontre avec la comète. Les caméras à bord de la sonde permirent de suivre avec précision l'approche de la comète et d'effectuer sa caractérisation (Figure 35). Le 28 juin 2014, la comète n'apparaissait pas plus grande que 4 pixels à une distance de 86 000 km. Le 14 juillet 2014, la forme bilobée de la comète fut révélée pour la première fois. Le 6 août 2014, jour du rendez-vous avec la comète, la sonde effectua sa dernière manœuvre afin de se placer sur l'orbite cométaire. En octobre 2014, une cartographie très précise de la comète débuta afin de sélectionner le lieu d'atterrissage de Philae. Pour cela, la sonde descendit à moins de 20 km du noyau. Finalement, le 12 novembre et quelques rebonds plus tard, les premières images acquises depuis la surface du noyau par Philae étaient révélées.

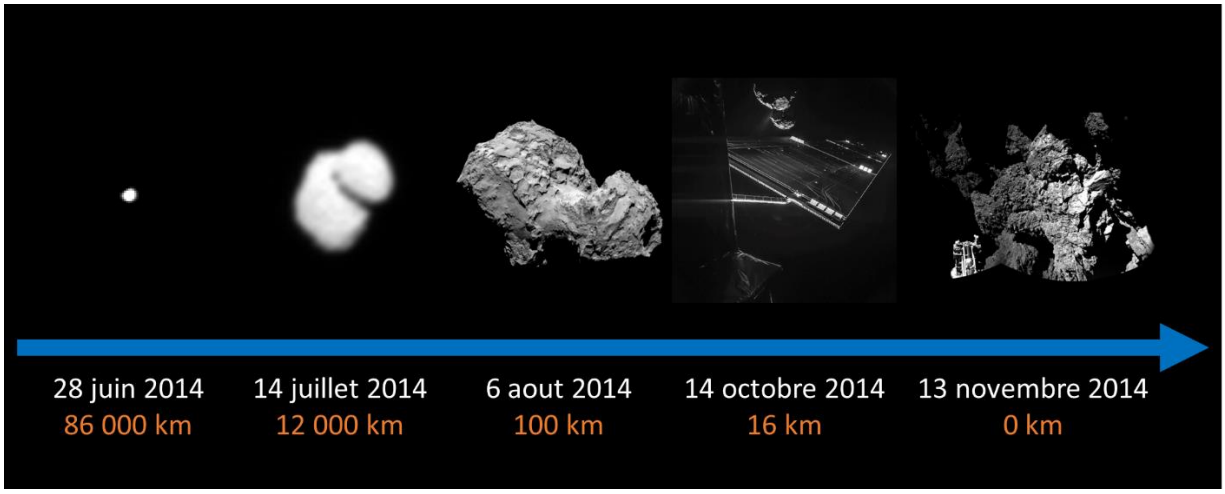


Figure 35 : Approche de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko par la sonde Rosetta pour différentes distances et dates clés de la mission. Crédits : Images du 28/06/2014, 14/07/2014 et 06/08/2014 : ESA/Rosetta/MPS for OSIRIS Team MPS/UPD/LAM/IAA/SSO/INTA/UPM/DASP/IDA ; Image du 14/10/2014 : ESA/Rosetta/Philae/CIVA et image du 13/11/2014 : Bibring, Langevin, et al. (2015).

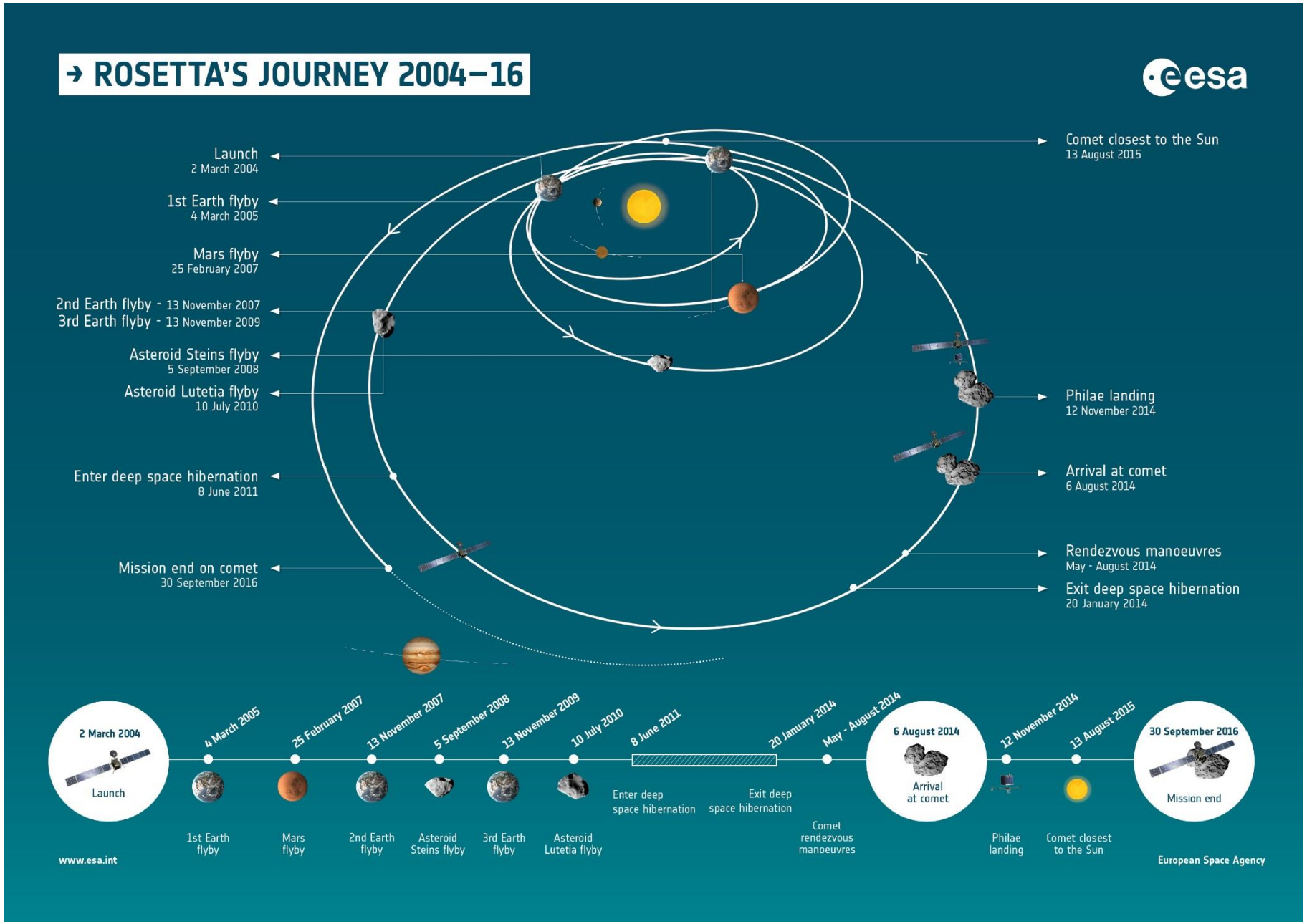


Figure 36 : Voyage de la sonde Rosetta vers la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko. Crédits : ESA

L'atterrisseur Philae se sépara de l'orbiteur pour initier sa descente le 12 novembre 2014 à une distance de 22,5 km du noyau cométaire. La caméra OSIRIS captura plusieurs images de la descente (Figure 37) et pu ainsi confirmer, d'une part que la séparation avait bien eu lieu, et d'autre part que les trois pieds de Philae s'étaient correctement déployés. Le temps de transmission entre l'orbiteur Rosetta et la Terre était alors de 28 minutes. Philae toucha la surface cométaire, après 7 heures de descente en vol balistique, à une vitesse d'environ 1 $m.s^{-1}$ et à seulement 120 mètres du site d'atterrissage sélectionné. Néanmoins, les deux harpons qui devaient arrimer Philae à la surface ne se déployèrent pas, ce qui provoqua son rebond sur plus d'un kilomètre et pendant environ trois heures. Philae rebondit une deuxième fois et se stabilisa. Les images acquises par l'instrument CIVA (Bibring, Langevin, et al. 2015) à bord de Philae révélèrent que l'atterrisseur se trouvait dans une position quasi-verticale. Ces données furent confirmées le 2 septembre 2016 lorsque la caméra OSIRIS, à une distance de 2,7 km du noyau, identifia Philae à la surface de la comète (Figure 38).

Philae avait été conçu pour fonctionner à l'aide d'une pile de 1300 Wh (soit environ 2,5 jours) et par la suite, d'utiliser l'énergie provenant de batteries rechargeables grâces aux panneaux solaires dont l'atterrisseur est recouvert (Figure 41). Si le site d'atterrissage initialement choisi pouvait permettre une exposition maximale au Soleil, le nouvel emplacement de Philae n'y est pas propice. Selon les images de CIVA, Philae semble coincé dans une cavité rocheuse en partie recouverte d'un escarpement. Ceci a été confirmé par les images acquises par OSIRIS (Figure 38). L'ensemble des instruments à bord de Philae fut activé selon une séquence qui avait été, au préalable, déterminé. Les conditions, très loin d'être optimales, permirent néanmoins d'acquérir les toutes premières images ainsi que plusieurs analyses de la surface cométaire. Certains de ces résultats seront exposés dans les parties suivantes (§ 2.6.2.1). De très brefs contacts entre l'atterrisseur et l'orbiteur eurent lieu jusqu'au 9 juillet 2015 (Hand and Clery 2015), date à partir de laquelle Philae resta silencieux.

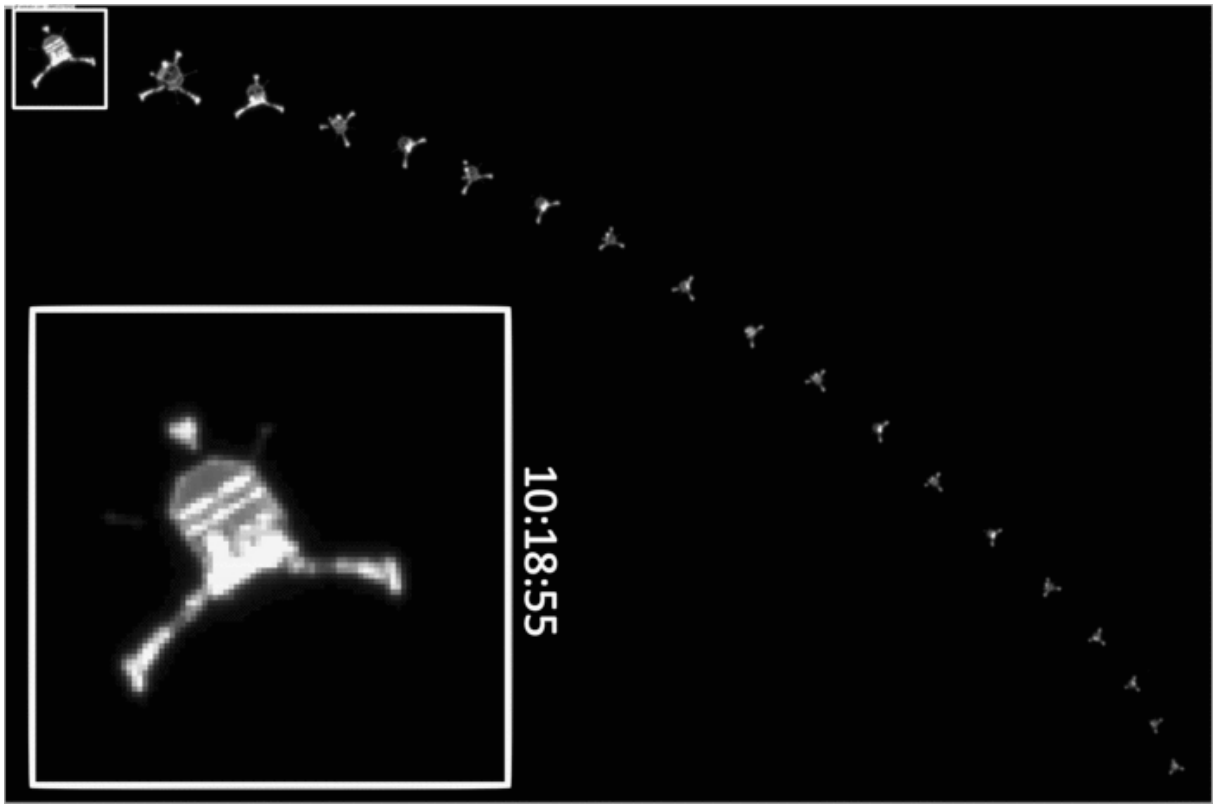


Figure 37 : Descente de Philae vers la comète le 12 novembre 2014, dont la caméra OSIRIS à bord de l'orbiteur a pu capturer 19 images. Crédits : ESA/Rosetta/MPS for OSIRIS Team MPS/UPD/LAM/IAA/SSO/INTA/UPM/DASP/IDA.

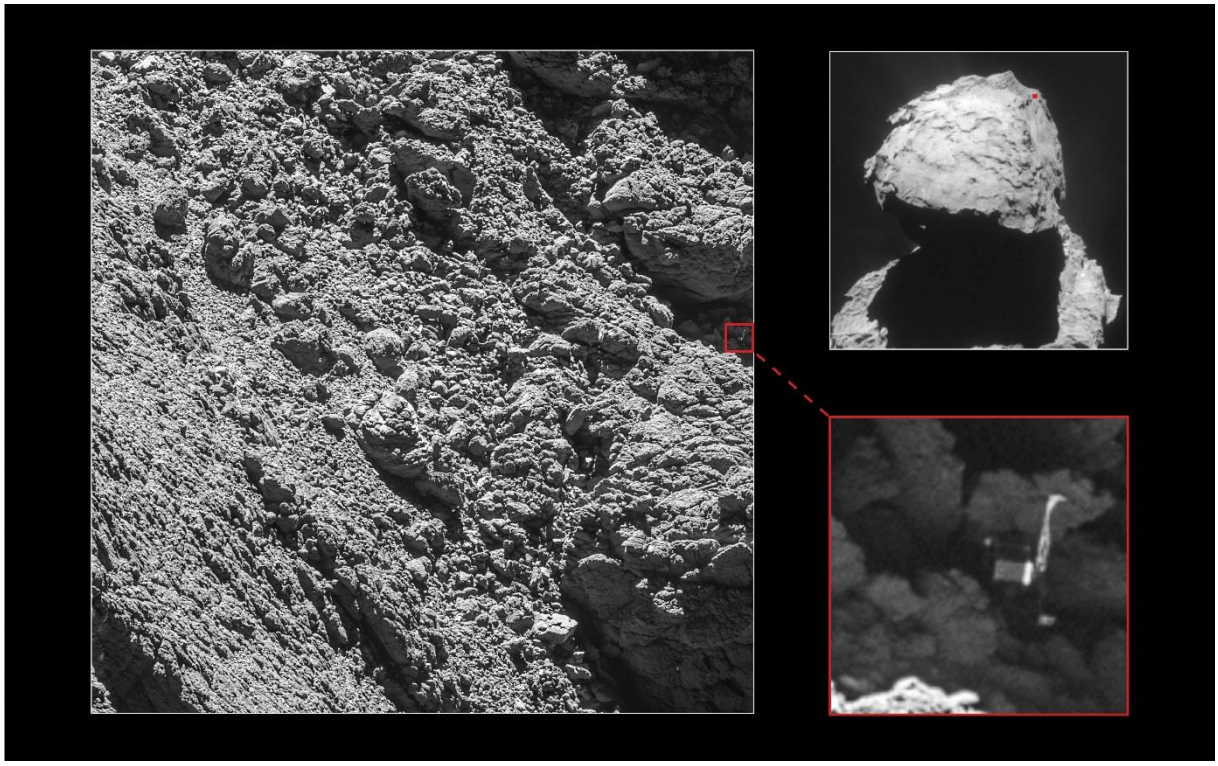


Figure 38 : L'atterrisseur Philae a été identifié par la caméra OSIRIS le 2 septembre 2016 alors que l'orbiteur se trouvait à 2,7 km du noyau cométaire. Crédits : ESA/Rosetta/MPS for OSIRIS Team MPS/UPD/LAM/IAA/SSO/INTA/UPM/DASP/IDA; context: ESA/Rosetta/NavCam – CC BY-SA IGO 3.0.

Les instruments à bord de l'orbiteur Rosetta continuèrent d'analyser la comète, alternant les excursions très proches du noyau (jusqu'à 10 km) et d'autres beaucoup plus éloignées (jusqu'à 1500 km). Les deux années de trajectoire orbitale de la sonde Rosetta furent d'une grande complexité, comme l'illustre cette modélisation : http://blogs.esa.int/rosetta/2016/08/05/celebrating-two-years-at-the-comet/.

Le 13 août 2015, la comète atteignit son périhélie, le point de son orbite le plus proche du Soleil, à 1,24 UA. Plusieurs images furent prises par la caméra OSIRIS à une distance d'environ 330 km (Figure 39) sur lesquelles l'activité de la comète est clairement visible. La mission nominale devait terminée le 31 décembre 2015. Au vu du succès et du bon fonctionnement de celle-ci, la mission Rosetta fut prolongée de neuf mois. Elle prit fin le 30 septembre 2016, lorsque l'orbiteur Rosetta alla rejoindre l'atterrisseur Philae à la surface du noyau cométaire.

Figure 39 : La comète 67P/Churyumov-Gerasimenko le 12 août 2015 quelques heures avant son passage au périhélie. Les images ont été prises à environ 330 km de la comète. Crédits : ESA/Rosetta/MPS for OSIRIS Team MPS/UPD/LAM/IAA/SSO/INTA/UPM/DASP/IDA.

2.6.1 Instruments à bord de la mission Rosetta

Un total de 21 instruments est présent à bord de la sonde européenne Rosetta : 11 instruments sont sur l'orbiteur Rosetta (Figure 40) et 10 autres sont sur l'atterrisseur Philae (Figure 41). Une description détaillée des instruments pourra être trouvée dans l'issue de *Space Science Review* de février 2007 (volume 128, issue 1-4). Dans les parties suivantes, les instruments ainsi que leurs objectifs seront brièvement décrits. Les drapeaux placés devant le nom des instruments indiquent la nationalité du *principal investigator* responsable de l'instrument.

2.6.1.1 Orbiteur Rosetta

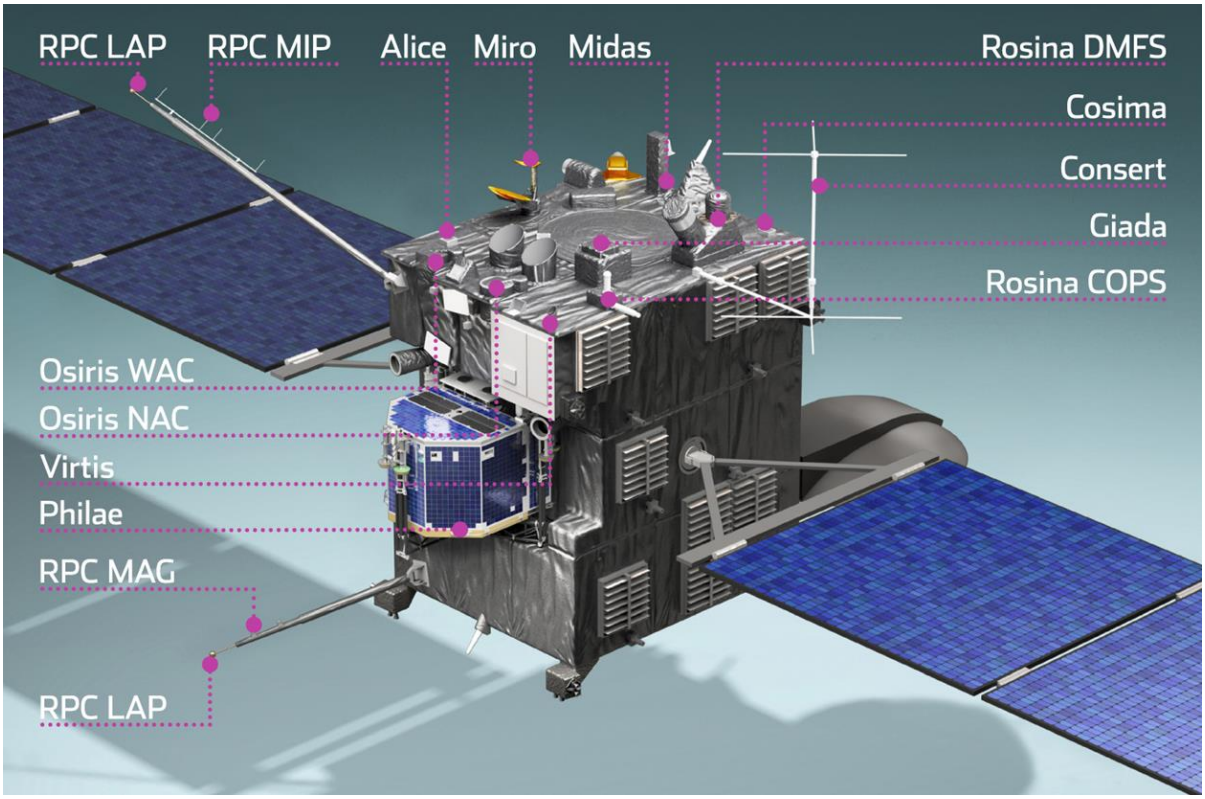


Figure 40 : Instruments à bord de l'orbiteur Rosetta. Crédits : ESA

- **ALICE** : Ultraviolet Imaging Spectrometer
  Objectif : Caractérisation de la composition des gaz de la coma et de la queue. Les observations du spectromètre imageur sont effectuées dans l'ultraviolet lointain (70 – 205 nm).

- **CONSERT** : COmet Nucleus Sounding Experiment by Radio wave Transmission
  Objectif : Caractérisation de la structure interne du noyau par la transmission d'ondes radio entre l'atterrisseur Philae et l'orbiteur, à travers le noyau cométaire grâce à un radar bistatique.

- **COSIMA** : COmetary Secondary Ion Mass Analyzer
  Objectif : Caractérisation de la composition chimique des particules de poussière et de leur structure à l'échelle d'une dizaine à quelques centaines de micromètres.

- **GIADA** : Grain Impact Analyzer and Dust Accumulator
  Objectif : Caractérisation des particules de poussière. L'instrument mesure plus particulièrement le nombre, la masse et la distribution des vecteurs de dispersion (vitesse et direction) des particules.

- **MIDAS** : Micro-Imaging Dust Analysis System
  Objectif : Caractérisation 3D des particules de poussières à des échelles allant d'une dizaine de nanomètres à une dizaine de micromètres grâce à un microscope à force atomique.

- **MIRO** : Microwave Instrument for the Rosetta Orbiter
  Objectif : Caractérisation de l'abondance des gaz majeurs et mesure de la température de surface du noyau. Ce radiotélescope fonctionne sur les bandes millimétrique et submillimétrique.

- **OSIRIS** : Optical, Spectroscopic and Infrared Remote Imaging System
  Objectif : Caractérisation du noyau par imagerie à l'aide de deux caméras optiques à haute résolution fonctionnant dans le visible, le proche infrarouge et le proche ultraviolet (250 – 1000 µm).

- **ROSINA** : Rosetta Obiter Spectrometer for Ion and Neutral Analysis
  Objectif : Etude des gaz nobles et ionisés de la coma. ROSINA est composé de deux spectromètres de masse (RTOF et DFMS) et d'une sonde de pression COPS. Ces instruments permettent d'effectuer une étude moléculaire, élémentaire et isotopique, ainsi que la mesure de la densité, de la vitesse et de la température des gaz.

- **RPC** : Rosetta Plasma Consortium
  Objectif : Caractérisation de l'environnement plasma des ions et électrons autour de la comète. Le RPC est un consortium des instruments suivants :
  - **ICA** : Ion Composition Analyzer
  - **IES** : Ion and Electron Sensor
  - **LAP** : Langmuir Probe
  - **MAG** : Fluxgate Magnetometer
  - **MIP** : Mutual Impedance Probe
  - **PUI** : Plasma Interface Unit

- **RSI** : Radio Science Investigation
  Objectif : Permettre la communication entre la sonde Rosetta et les stations sur Terre.

- **VIRTIS** : Visible and Infrared Thermal Imaging Spectrometer
  Objectif : Caractérisation de la surface du noyau à l'aide d'un spectromètre-imageur couvrant le domaine ultraviolet au proche infrarouge. L'instrument est constitué de VIRTIS-M, un spectromètre-imageur à deux voies travaillant dans le visible et l'infrarouge, et VIRTIS-H, un spectromètre infrarouge à dispersion croisée.

2.6.1.2 Atterrisseur Philae

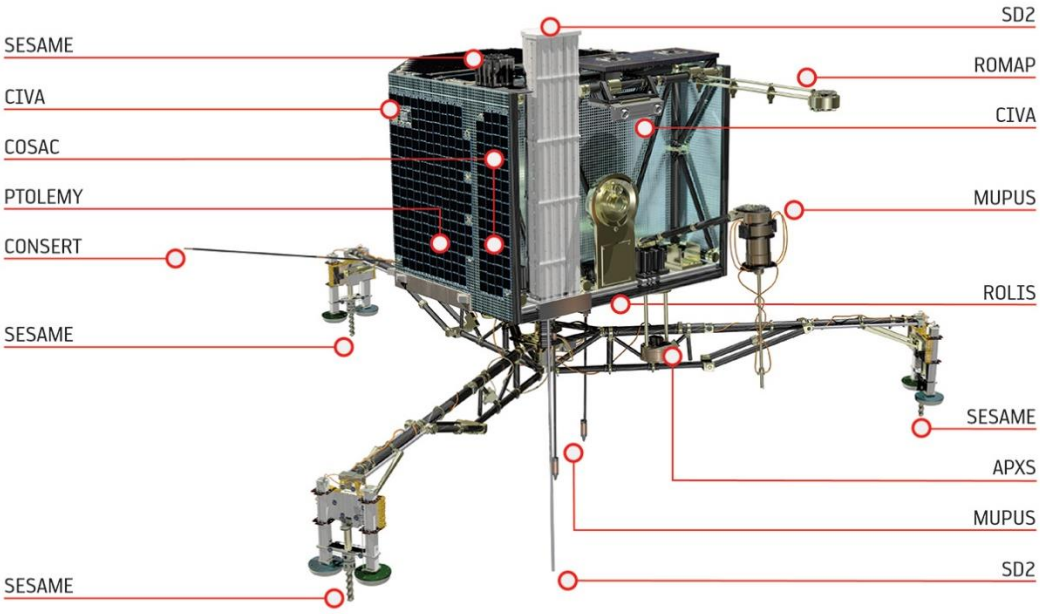


Figure 41 : Instruments à bord de l'atterrisseur Philae. Crédits : ESA/ATG medialab

- **APXS** : Alpha Proton X-ray Spectrometer
  Objectif : Caractérisation de la surface cométaire. Le spectromètre possède une source radioactive de Curium 244 qui permet l'émission de rayons alpha vers le sol. L'instrument exploite, par la suite, les rayons de différents types (alpha, X et des protons) revenant vers la source d'émission.

- **CIVA** : Comet Infrared and Visible Analyzer
  Objectif : Caractérisation du noyau grâce à un ensemble de trois système de caméra : CIVA-P regroupe sept caméras miniaturisées pour l'obtention de panorama, CIVA-M/V est un microscope optique et CIVA-M/I un microscope infrarouge hyperspectrale pour analyser à l'intérieur de Philae les échantillons collectés à la surface du noyau.

- **CONSERT** : Comet Nucleus Sounding Experiment by Radio wave Transmission
  Objectif : Caractérisation de la structure interne du noyau par la transmission d'ondes radio entre l'atterrisseur Philae et l'orbiteur à travers le noyau cométaire grâce à un radar bistatique.

- **COSAC** : COmetary SAmpling and Composition experiment
  Objectif : Caractérisation de la composition de la surface cométaire. COSAC est un chromatographe en phase gazeuse, il est constitué d'un système de prélèvement d'échantillon, d'un pyrolyseur et de huit colonnes chromatographiques permettant l'analyse, notamment des molécules organiques. L'instrument est couplé à un spectromètre de masse.

- **MUPUS** : MUlti-PUrpose Sensors for surface and sub-surface science
  Objectif : Caractérisation des propriétés mécaniques et thermique du sol cométaire, et ce jusqu'à une profondeur de 30 cm. Un pénétrateur permet d'enfoncer dans le sol l'instrumentation composée de thermomètres et d'un accéléromètre. MUPUS est également équipé d'un radiomètre pour mesurer la température de surface via le rayonnement infrarouge.

- **PTOLEMY** : Evolved gas analyzer
  Objectif : Caractérisation de la composition de la surface cométaire, en particulier de la quantification des isotopes d'un élément donné. L'analyse des gaz est possible après chauffage des échantillons cométaires, en phase solide, dans des fours.

- **ROLIS** : ROsetta Lander Imaging System
  Objectif : Caractérisation du noyau par imagerie, en particulier lors de la descente de l'atterrisseur Philae vers la surface cométaire.

- **ROMAP** : ROsetta lander Magnetometer and Plasma monitor
  Objectif : Caractérisation du noyau cométaire à l'aide d'un détecteur composé de trois systèmes. Un magnétomètre afin de mesurer le champ magnétique, si présent, de la comète, un moniteur plasma ROMAP/SPM mesurant la direction, l'intensité et la densité des électrons et des particules chargées situés au niveau du sol cométaire, et un capteur de pression.

- **SD2** : Sampling, Drilling and Distribution
  Objectif : Effectuer des prélèvements (quelques millimètres cubes) du sol jusqu'à une profondeur de 20 cm. Ces derniers ont pour vocation à être distribué aux instruments analyseurs COSAC et PTOLEMY.

- **SESAME** Surface Electric Sounding and Acoustic Monitoring Experiment
  Objectif : Caractérisation acoustique et électrique de la comète. L'instrument est constitué de trois sous-systèmes :

  - **CASSE** : Comet Acoustic Surface Sounding Experiment
    Localisé dans les trois pieds de l'atterrisseur Philae, SESAME-CASSE permet d'une part l'émission de son et l'écoute de son écho à travers l'intérieur de la comète et d'autre part l'écoute des craquements internes de la comète.

  - **DIM** : Dust Impact Monitor
    SESAME-DIM est composé d'un détecteur piézoélectrique permettant la mesure des petits grains de poussière (1 µm – 6 mm) venant impacter Philae.

  - **PP** : Permittivity Probe
    SESAME-PP permet, via les pieds de Philae, de mesurer la permittivité électrique du sol cométaire.

2.6.2 Résultats apportés par la Mission Rosetta

La mission Rosetta s'avère d'ores et déjà être une grande réussite, au vu du nombre de résultats publiés, mais aussi au niveau des opérations, du fonctionnement des instruments plus de dix années après le lancement de la sonde, et de l'atterrissage de Philae sur le noyau cométaire.

Un nombre important de résultats et d'images du noyau cométaire sont disponibles sur le blog Rosetta de l'ESA (http://blogs.esa.int/rosetta/).

Dans les parties à venir, plusieurs résultats ciblés ayant trait à la composante organique cométaire et d'intérêt exobiologique seront discutés. A savoir, les instruments CIVA, COSAC et Ptolemy à bord de Philae, et ROSINA et VIRTIS à bord de l'orbiteur. L'instrument COSIMA, sur lequel repose le sujet de cette thèse, sera également introduit.

2.6.2.1 Philae

Figure 42 : Couverture du magazine Science le 31 juillet 2015. Crédits : A. Torres (CNES)/J.-P. Bibring (IAS)/Lander CAD: Philae-DLR/Ill. D. Ducros

Les premiers résultats des instruments à bord de Philae font partie du numéro spécial de *Science* du 31 juillet 2015 (volume 359, issue 6247), dont la couverture (Figure 42) illustre, par une vue d'artiste, la position de Philae sur la comète (Bibring, Taylor, et al. 2015). Les parties suivantes rapportent les résultats de plusieurs instruments à bord de Philae : les images prises par CIVA, dont le matériau sombre pourrait être dominé par des espèces riches en carbone (Bibring, Langevin, et al. 2015), COSAC dont le « sniffing mode » aurait analysé des particules cométaires et identifié 16 molécules organiques (Goesmann et al. 2015) et Ptolemy qui, lui aussi par son « sniffing mode », aurait analysé des composés organiques, et dont la signature du spectre de masse révèlerait la présence d'un polymère tel que le polyoxyméthylène (Wright et al. 2015).

2.6.2.1.1 CIVA

L'instrument CIVA-P à bord de Philae a pris des images de la surface du noyau à deux occasions (Bibring, Langevin, et al. 2015). Une première fois le 12 novembre 2014, alors qu'il était prévu que Philae se soit stabilisé à la surface de la comète. La Figure 43 ne laisse aucun doute : Philae était toujours en mouvement après un premier rebond. La deuxième série d'images du 13 novembre a confirmé que Philae s'était bien stabilisé, et a acquis le premier panorama jamais pris d'une surface cométaire. Une diversité de structures est observée : des agglomérats de matériaux sombres et granuleux d'une taille variant du millimètre au centimètre, des petits grains visiblement peu attachés à la surface, des blocs de roches de la taille du mètre où des fractures et fissures sont apparentes (Figure 44). La réflectance de la surface a été déterminée grâce à l'antenne de l'instrument CONSERT présente sur certaines images. Celle-ci a joué le rôle de calibration interne. La réflectance du noyau varie entre 3 et 5 %. Bibring, Langevin, et al. (2015) proposent que ce matériau sombre provienne d'espèces riches en carbone et agglomérées en grains.

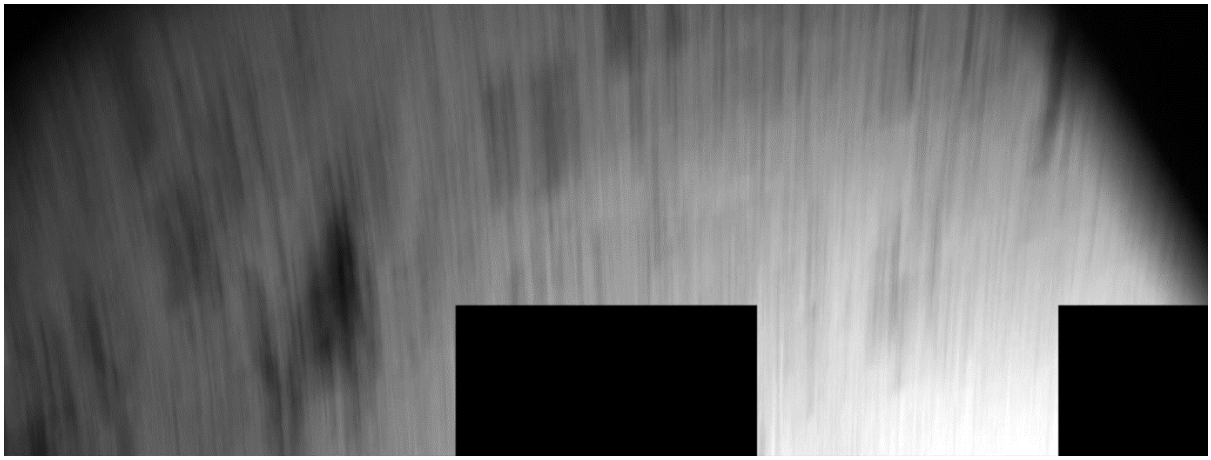


Figure 43 : Première image de la surface cométaire acquise par l'instrument CIVA-P à bord de Philae le 12 novembre 2014. L'image est adaptée de Bibring, Langevin, et al. (2015).

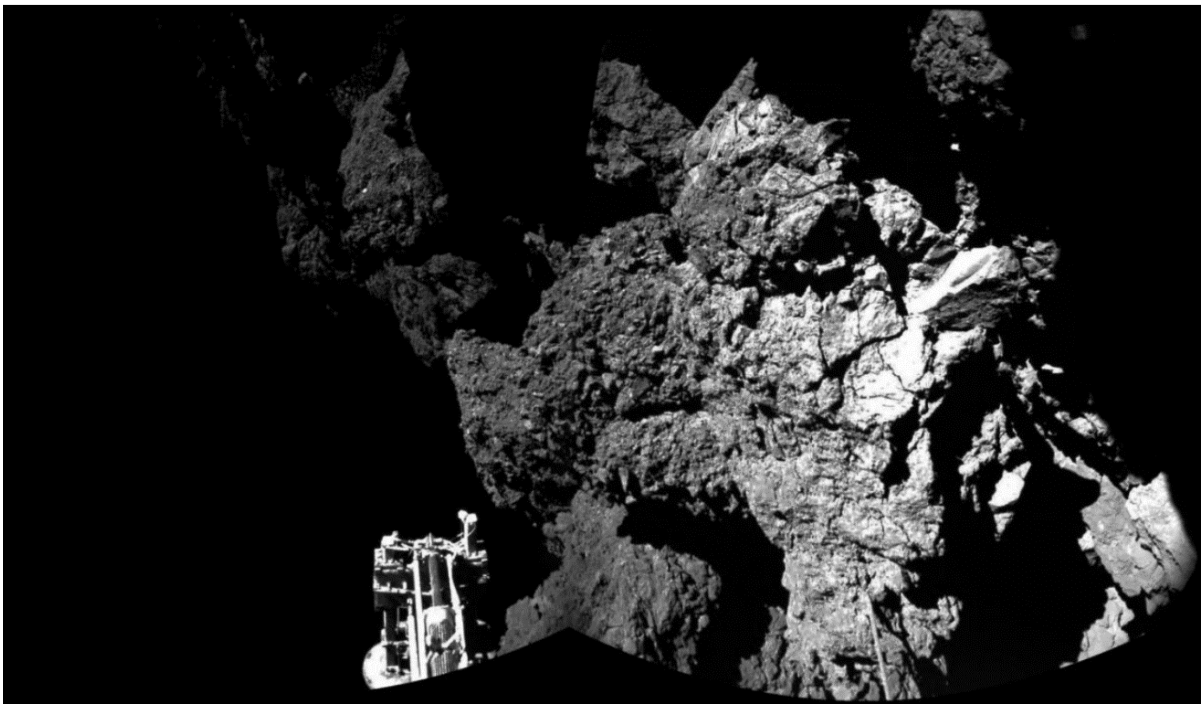


Figure 44 : Mosaïque d'images de la surface de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko prises par l'instrument CIVA-P le 13 novembre 2014. Un des pieds de Philae est visible en bas de l'image. Crédits : Bibring, Langevin, et al. (2015).

2.6.2.1.2 COSAC

L'instrument COSAC à bord de Philae a pour objectif l'identification de molécules organiques à la surface du noyau cométaire. Il est pour cela constitué d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse à temps de vol. Les échantillons cométaires lui sont délivrés par l'instrument SD2 (Sample Drilling and Distribution). Un second moyen pour acquérir les échantillons à analyser consiste à utiliser le « sniffing mode », les molécules entrent passivement à l'intérieur de l'instrument, sont ionisées, accélérées et enregistrées par le spectromètre de masse. La résolution en masse de l'instrument COSAC est de 300, ainsi, pour un pic à une masse entière donnée, il n'est pas possible de distinguer les contributions de différents composés de masses proches (CO et N2 par exemple).

Le 12 novembre 2014, alors que Philae rebondissait pour la première fois sur la surface cométaire, le « sniffing mode » de COSAC était en fonctionnement. L'instrument a mesuré, 25 minutes après le rebond et à une hauteur de 150 mètre de la surface du noyau, le spectre de masse présenté en vert sur la Figure 45. Le rebond initial aurait engendré un soulèvement de poussière de la surface dont une certaine quantité serait rentrée à l'intérieur de COSAC et aurait été analysée (Goesmann et al. 2015). La comparaison de ce spectre de masse avec deux autres acquis en « sniffing mode » avant (spectre en bleu) et après le rebond (spectre en rouge) montre que la signature du spectre de masse du 12 novembre arbore de nombreux pics d'intensité relativement importante qui ne sont pas présents sur les deux autres spectres. Cette différence conforte l'idée que du matériau cométaire a effectivement été analysé lors du rebond.

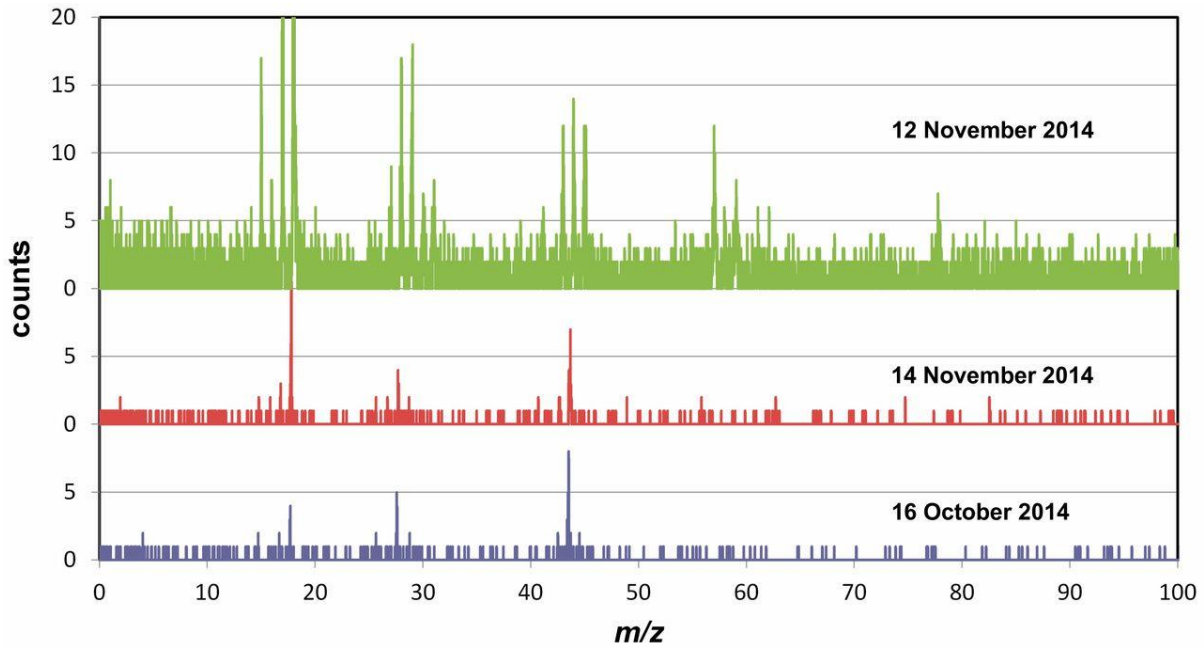


Figure 45 : Spectres de masse acquis par l'instrument COSAC en « sniffing mode » à différentes dates. Le spectre vert a été pris 25 minutes après que Philae se soit posé pour la première fois sur la surface ; le spectre rouge a été pris 2 jours après lorsque Philae était stabilisé à la surface ; le spectre bleu a été acquis en orbite à 10 km du noyau et 27 jours avant l'atterrissage. Crédits : Goesmann et al. (2015).

Afin de déterminer quelles étaient les molécules produisant la signature du spectre de mase « cométaire » (en vert sur la Figure 45), les auteurs ont eu recours aux spectres de masse de référence de la base de données NIST (National Institute of Standards and Technology) afin de sélectionner les molécules dont l'ensemble des motifs de fragmentation parviendraient à reproduire le spectre de masse en vert. Les seize molécules du Tableau 12, de nombreuses molécules oxygénées et azotées, mais aucune soufrée, reproduisent, par superposition de leur spectre de masse respectif, un spectre de masse résultant semblable à celui de l'analyse du 12 novembre. Ces molécules organiques ont donc été proposées

comme présentes dans le matériau cométaire analysé. Celles-ci pourraient avoir été formées par irradiation ultraviolet et/ou par radiolyse des glaces provoquée par l'incidence de rayons cosmiques solaire et galactique (Goesmann et al. 2015). Les molécules du Tableau 12 constituent une proposition d'interprétation du spectre de masse acquis par l'instrument COSAC, toutefois, d'autres interprétations restent envisageables.

Carbonyles	**Amines**	**Amides**	**Hydrocarbures**
CH_3CHO	CH_3NH_2	$HCONH_2$	CH_4
$HOCH_2CHO$	$CH_3CH_2NH_2$	$\mathbf{CH_3CONH_2}$	
$\mathbf{CH_3CH_2CHO}$			
$\mathbf{CH_3COCH_3}$	**Nitriles**	**Isocyanates**	**Autres**
	HCN	HNCO	H_2O
Alcools	CH_3CN	$\mathbf{CH_3NCO}$	CO
$HOCH_2CH_2OH$			

Tableau 12 : Liste des molécules supposées détectées par l'instrument COSAC. Les molécules en gras seraient pour la première fois observées dans les comètes. Crédits : Goesmann et al. (2015).

2.6.2.1.3 Ptolemy

L'instrument Ptolemy est un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse à trappe ionique. Il a pour objectif l'analyse isotopique des éléments légers tels que le carbone, l'azote et l'oxygène, ainsi que la mesure des éléments volatils. Ptolemy possède une résolution en masse d'une unité et acquière des spectres entre les masses 10 et 150 (Morse et al. 2016). Son fonctionnement est très proche de celui de COSAC, à savoir les échantillons de la surface cométaire devaient être délivrés par l'instrument SD2 et être placés dans un des fours de Ptolemy. Ils seraient alors chauffés, et le gaz résultant quantifié et délivré au spectromètre de masse. Tout comme COSAC, à défaut d'obtenir les échantillons via SD2, Ptolemy a utilisé un « sniffing mode » afin d'analyser le gaz provenant de matériau cométaire éjecté, 20 minutes après le premier rebond de Philae le 12 novembre 2014. Un total de six spectres de masse a été collecté par l'instrument Ptolemy (Wright et al. 2015). Cinq d'entre eux présentaient des signatures similaires aux spectres acquis précédemment en « sniffing mode » pour des opérations de contrôle en orbite. Toutefois, un spectre de masse se différenciait et a été attribué à une signature cométaire.

Le pic dominant de ce spectre de masse provient de la protonation de H_2O (H_3O^+ à m/z = 19). CO_2 et CO sont eux aussi présents. Ces trois composés sont majoritaires dans la coma de 67P/C-G (Le Roy, Altwegg, et al. 2015). Néanmoins, certains composés (H_2S et SO_2 par exemple) présents dans la phase gazeuse (Le Roy, Altwegg, et al. 2015) ne sont pas détectés dans le spectre de masse acquis par Ptolemy (Wright et al. 2015). Ces composés pourraient être présents mais en dessous du seuil de détection de l'instrument. La majorité des pics détectés ont des rapports m/z relativement faibles (m/z < 105). De plus, les auteurs observent un motif répétitif de pics avec une alternance de m/z = 14 et 16, respectivement associé aux fragments $-CH_2-$ et -O-. Ce motif a été attribué à la fragmentation d'un polymère de polyoxyméthylène, ou POM, dont le monomère est CH_2O. Afin de reproduire le spectre de masse cométaire, la présence de POM possédant trois terminaisons différentes serait nécessaire, à savoir H-, HCO- et CH_3CO- (Wright et al. 2015). La Figure 46 présente le spectre de masse cométaire acquis par Ptolemy, pour lequel les pics provenant de H_2O et CO_2 ont été enlevés (C), les fragments du POM attendus en fonction de trois terminaisons différentes (A) et les pics du spectre de masse proposés comme provenant des fragments du POM (B).

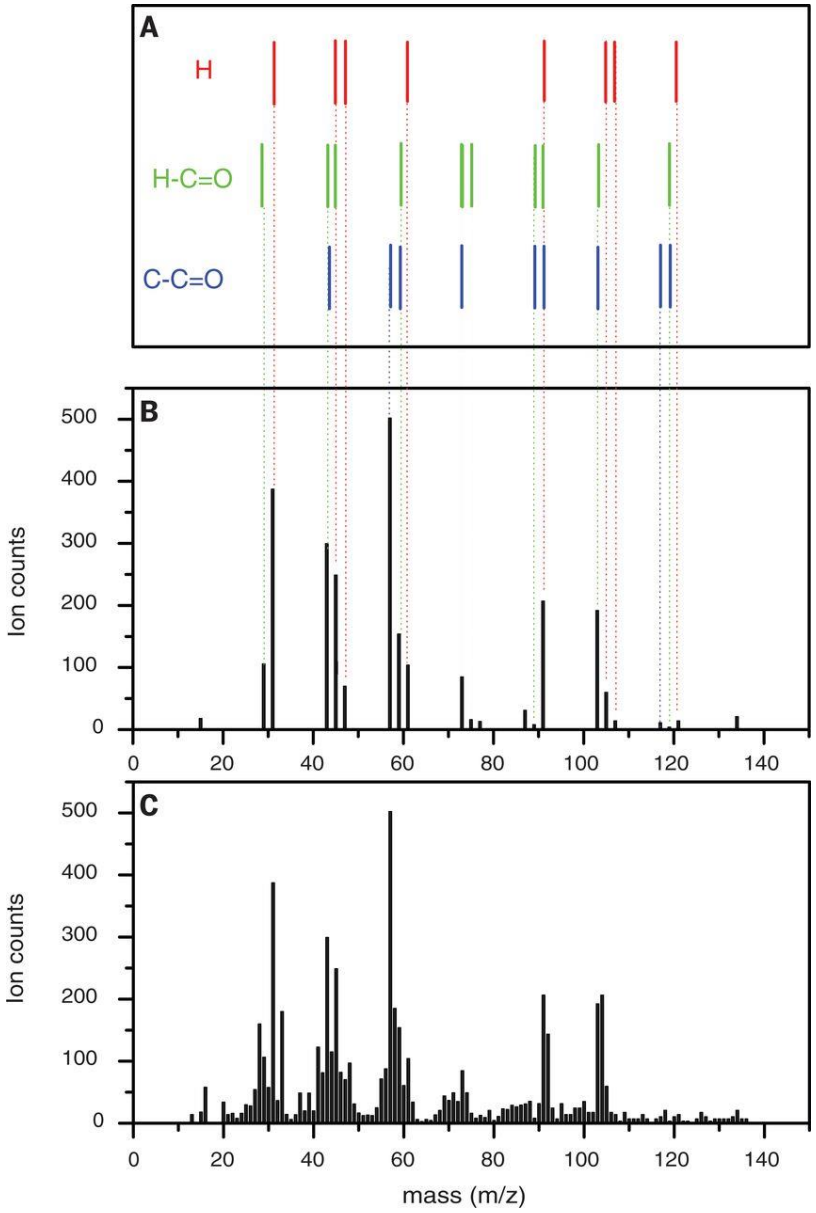


Figure 46 : Spectre de masse acquis par l'instrument Ptolemy et proposition d'ajustement avec le polyoxyméthylène. (A) : Fragmentation du polyoxyméthylène en fonction de trois groupements terminaux différents ; (B) : Pics considérés comme provenant du polyoxyméthylène ; (C) Spectre de masse de l'instrument Ptolemy pour lequel les pics de H_2O et CO_2 ont été enlevés. Crédits : Wright et al. (2015).

2.6.2.2 ROSINA

2.6.2.2.1 Composés volatils

L'instrument DFMS (Double Focussing Mass Spectrometer) de l'expérience ROSINA est un spectromètre de masse magnéto-électrostatique de haute résolution ($m/\Delta m = 9000$ à 50 % de la hauteur du pic à $m/z = 28$) à bord de l'orbiteur. Il analyse le gaz présent dans la coma de 67P/Churyumov-Gerasimenko. Le Roy, Altwegg, et al. (2015) ont mesuré l'abondance relative à l'eau de 23 molécules, soit proche de l'ensemble des molécules cométaires observées avant Rosetta dans les comas (Tableau 13) : des hydrocarbures, des espèces oxygénées, azotées et soufrées y sont présents. Cependant, la liste de molécules mesurées dans la coma de 67P/C-G a d'ores et déjà commencé à s'allonger, notamment par la récente détection de glycine qui sera discutée dans le paragraphe suivant. La mesure des molécules du Tableau 13 a été effectuée à deux dates spécifiques. Le 19 octobre 2014 pour les mesures couvrant l'hémisphère d'hiver, soit la face la moins ensoleillée de la comète, et le 20 octobre 2014 pour la face très ensoleillée du noyau, ou hémisphère d'été. L'orbiteur Rosetta se trouvait alors à une distance de 10 km du noyau cométaire et à 3,5 UA du Soleil. Les abondances relatives des molécules peuvent varier énormément d'un hémisphère à l'autre, CO_2 est par exemple 32 fois plus abondant dans l'hémisphère d'hiver que dans celui d'été. Ces différences sont probablement dues à une différenciation du contenu de la sous-surface du noyau cométaire. Il est difficile à l'heure actuelle de déterminer si un hémisphère est plus représentatif qu'un autre au vu de la composition globale de 67P/C-G (Le Roy, Altwegg, et al. 2015).

2.6.2.2.2 Glycine et Phosphore

Deux ingrédients essentiels à la vie ont été détectés dans la coma de 67P/Churyumov-Gerasimenko par l'instrument DFMS de ROSINA : la glycine et le phosphore présentés sur la Figure 47 (Altwegg et al. 2016). Le phosphore est un élément clé de l'ADN et des membranes cellulaires. La glycine est un acide aminé présent dans les protéines, sa détection avait déjà été rapportée dans le cadre des retours d'échantillon de la comète 81P/Wild 2 par la mission Stardust (Elsila, Glavin, and Dworkin 2009). Néanmoins, les problèmes de contamination des échantillons avaient rendu l'analyse difficile, et c'est par la signature isotopique du carbone ^{13}C que l'origine cométaire de la glycine avait été confirmée. Altwegg et al. (2016) apportent ainsi la première détection *in situ* de glycine, avec une abondance relative à l'eau pouvant atteindre 0,25 %. Cette détection confirme les mesures effectuées sept ans plus tôt sur les particules cométaires de 81P/Wild 2.

La glycine a été détectée pour la première fois par l'expérience ROSINA en octobre 2014 alors que la sonde se trouvait à 10 km du noyau et à 3 UA du Soleil, et une seconde fois le 28 mars 2015 lorsque la sonde Rosetta effectuait un survol à 15 km de la comète et se trouvait à 2 UA du Soleil. Lors de cette deuxième détection, l'instrument DFMS de ROSINA a mesuré la glycine alors que la distance entre la sonde et la comète variait (de 15 à 30 km). La densité de la glycine, ainsi que celle du gaz neutre total – dominé par l'eau – ont ainsi été déterminées en fonction de la distance. Il s'est avéré que ces profils étaient différents, la densité de la glycine étant plus importante que la totalité du gaz neutre lorsque la distance augmentait. Ce résultat laisse entrevoir l'existence d'une source distribuée associée avec les poussières cométaires. La glycine observée en phase gazeuse proviendrait en partie des particules de poussières d'où elle sublimerait progressivement. La volatilité de cette molécule est assez faible (sa température de sublimation est légèrement inférieure à 150°C) ce qui implique une sublimation très peu probable depuis la (sous) surface du noyau cométaire, celle-ci étant froide [25 – 50 K dans l'hémisphère d'hiver (Choukroun et al. 2015)]. Les poussières éjectées du noyau pourraient, quant à elles, être sujettes à des températures plus importantes, ce qui ferait sublimer la glycine. Ces détections viennent donc supporter le rôle essentiel que pourrait avoir eu les comètes dans l'émergence de la vie sur Terre (Altwegg et al. 2016).

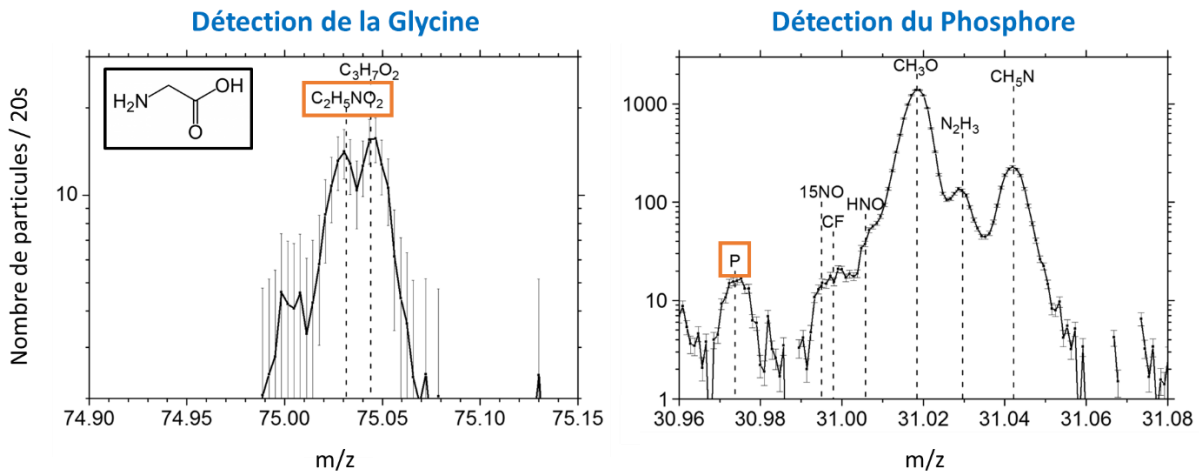


Figure 47 : Détection de la Glycine et du Phosphore par l'instrument DFMS de ROSINA. Les figures ont été adaptées de Altwegg et al. (2016).

2.6.2.2.3 Rapport D/H

La mesure du rapport isotopique D/H de la comète 67P/Churuymov-Gerasimenko constituait un élément clé dans la compréhension de l'origine de l'eau sur Terre. 67P/C-G est la troisième comète de période courte issue de la famille de Jupiter à être examinée, les deux comètes précédentes (45P/Honda-Mrkos-Pajdušáková et 103P/Hartley 2) avaient des rapports D/H très proches de la valeur terrestre, contrairement aux comètes provenant du nuage de Oort (Figure 48). L'instrument DFMS de ROSINA a mesuré un D/H de (5,3 ± 0,7) x 10^{-4} (Altwegg et al. 2015), soit plus de 3 fois la valeur terrestre. Il s'avère donc que les comètes de la famille de Jupiter ont des enrichissements en deutérium variables. Cette observation peut être expliquée par le fait que ces comètes aient des origines différentes. Ce résultat souligne la complexité de la provenance de l'eau sur Terre. Si celle-ci n'est pas exclusivement cométaire, il n'en reste pas moins que certaines pourraient y avoir contribué.

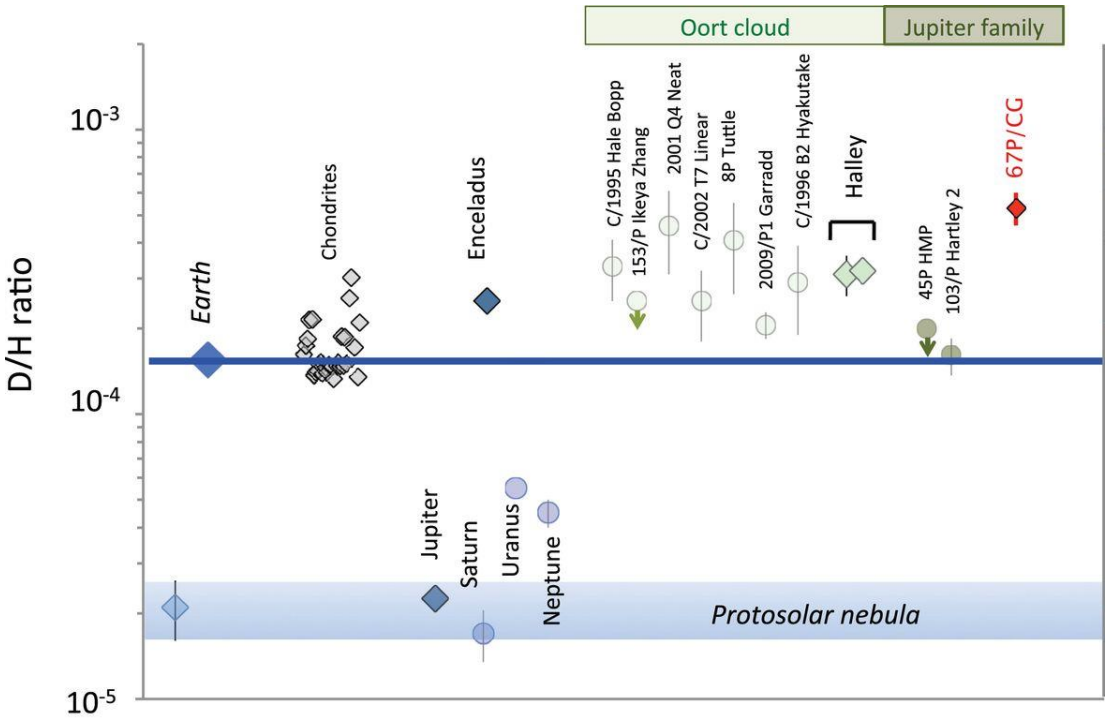


Figure 48 : Rapport D/H dans différents objets du système solaire. 67P est la première comète de la famille de Jupiter dont le rapport D/H n'est pas proche de la valeur terrestre. Cette figure est adaptée d'Altwegg et al. (2015)

Molécules	1P/Halley	2P/Encke	9P/Tempel 1		67P/Churyumov-Gerasimenko		73P/SW3/B	73P/SW3/C	103P/Hartley 2	C/1995 O1 (Hale-Bopp)	C/1996 B2 (Hyakutake)	C/2001 A2 (LINEAR)	C/2012 F6 (Lemmon)	C/2013 R1 (Lovejoy)
			Avant impact	*Après impact*	*Hémisphère d'été*	*Hémisphère d'hiver*								
H_2O	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CO	3,5 - 13	< 1,77	< 10	< 32	2,7	20	< 1,9	< 2,6	< 1	12 - 23	14 - 30	< 3,7 – 3,9	4,03	7,2
CO_2	3 – 4				2,5	80			7 – 20	6				
CH_4	<1	0,34		0,54	0,13	0,56		< 0,25 – 0,39		1,5	0,8	1,2	0,67	
C_2H_2	0,3	< 0,08		0,13	0,045	0,55	< 0,026 – 0,06	< 0,033 – 0,23	0,08 – 0,16	0,1 – 0,3	0,2 – 0,5	0,5	< 0,05	
C_2H_6	0,4	0,32	0,19 – 0,278	0,35	0,32	3,3	< 0,3	0,065 – 0,15	0,63 – 0,95	0,6	0,6	1,7		
CH_3OH	1,7 – 1,8	3,48	1,0 – 2,8	0,75 – 2,7	0,31	0,55	0,177 – 0,9	0,149 – 1	1,13 – 2,28	2,4	2	2,8 – 3,9	1,48 – 1,6	2,6
H_2CO	1,5 - 4	< 0,13	< 1,5	< 2,3	0,33	0,53	0,14 – 1	0,095 – 1,1	0,11 – 0,23	1,1	1	0,24	0,54 – 0,7	0,7
HCOOH					0,008	0,03				0,09			< 0,07	0,12
CH_2OHCH_2OH					0,0008	$< 2,5 \times 10^{-3}$				0,25			0,24	0,35
$HCOOCH_3$					0,004	0,023				0,08			< 0,16	< 0,20
CH_3CHO					0,01	0,024				0,025			< 0,07	0,10
NH_2CHO					$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-3}$				0,015			0,016	0,021
NH_3	1,5				0,06	0,15	< 0,16 – 0,34	< 0,33	0,44 – 1,08	0,7	0,5		0,61	
HCN	0,1 – 0,2	0,09			0,09	0,62	0,13 – 0,28	0,15 – 0,30	0,2 – 0,28	0,25	0,1 – 0,2	0,14 – 0,6	0,14 – 0,19	0,16
HNCO					0,016	0,031	0,08 – 0,1	0,07 – 0,1		0,1	0,07		0,025	0,021
HNC			0,21 – 0,215		(*)	(*)	< 0,001		0,11 – 0,18	0,04	0,01	0,0066		
CH_3CN					0,006	0,016	0,02 – 0,03	0,016 – 0,037		0,02	0,01	0,028		
HC_3N					$< 2 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-4}$				0,02				
H_2S	0,4		0,5		0,67	1,75	0,2 – 0,4	0,16 – 0,3		1,5	0,8	1,15		
OCS					0,017	0,098				0,4	0,1			
SO					0,004	0,0014				0,3				
SO_2			< 0,13		0,011	0,041				0,2				
CS					(**)	(**)	0,12 – 0,19	0,08 – 0,14		0,1	0,1	0,07		
CS_2	0,2				0,003	0,024				0,17	0,1			
S_2					0,0004	0,0013				0,02	0,01			

Tableau 13 : Abondances des molécules volatiles par rapport à l'eau de douze comètes. Ce tableau est une adaptation de Le Roy, Altwegg, et al. (2015). Lorsque plusieurs valeurs étaient proposées, les deux extrema ont été sélectionnés. (*) L'instrument ROSINA ne peut pas distinguer HNC de HCN, et (**) CS de CO_2.

2.6.2.3 VIRTIS

L'instrument VIRTIS (Visible, Infrared and Thermal Imaging Spectrometer) à bord de l'orbiteur Rosetta étudie la surface du noyau cométaire à l'aide d'un spectromètre à double canal : VIRTIS-M un spectromètre imageur couvrant le visible (0,25 – 1,0 µm) et l'infrarouge (1,0 – 6 µm) et VIRTIS-H un spectromètre de haute résolution spectrale dans la gamme 2 – 5 µm.

La cartographie du noyau cométaire par l'instrument VIRTIS entre août et septembre 2014 (3,6 à 3,3 UA du Soleil), a mis en évidence une température de surface relativement importante (180 à 230 K sur les régions illuminées par le Soleil) et une absence de parcelles de glaces d'eau supérieure à 10 mètres (Capaccioni et al. 2015). La réflectance très faible de la surface de 67P/C-G (albédo de 0,060 ± 0,003 à 0,55 µm) indiquerait que les couches de surface du noyau, d'une épaisseur de quelques centaines de micromètres, soient constituées en majorité de matériaux réfractaires sombres et anhydres (Capaccioni et al. 2015). Plus précisément, de composés carbonés polyaromatiques mélangés à des minéraux opaques (Quirico et al. 2016). De plus, les observations menées par VIRTIS indiquent une composition de surface homogène, qui aurait peu souffert de l'altération provenant de ses précédents passages proches du Soleil. Les composés réfractaires de la surface cométaire pourraient donc être représentatifs d'un matériau primitif (Capaccioni et al. 2015).

2.6.2.4 COSIMA

COSIMA, ou COmetary Secondary Ions Mass Analyzer, est un spectromètre de masse d'ions secondaires à temps de vol à bord de l'orbiteur Rosetta (Kissel et al. 2007). Son principal objectif est la caractérisation chimique des poussières solides éjectées du noyau. Cet instrument provient de l'héritage des premiers spectromètres de masse spatiaux PIA, PUMA-1 et PUMA-2, à bord des sondes Giotto, Vega 1 et Vega 2 respectivement, qui en 1986 avaient analysé les particules de la comète 1P/Halley.

COSIMA est un laboratoire à part entière de 0,13 m^3. A l'aide d'un bras robotique, l'instrument peut collecter sur des cibles métalliques de 10 x 10 mm^2 les particules de poussières présentes dans la coma. Le bras robotique emmène les cibles devant un microscope optique (COSISCOPE) afin de les photographier, puis devant la source d'ionisation afin qu'une sélection de particules collectées soit analysée. Le fonctionnement de COSIMA ainsi que ses caractéristiques seront décrites en détail dans le Chapitre 3 (§ 3.2.1.1). Les paragraphes suivants présentent les premiers résultats de COSIMA concernant les propriétés des particules collectées tels que leur nombre, leur taille, et leur typologie. La composition des particules cométaires, qui est le sujet de mon travail, sera quant à elle discutée plus particulièrement dans le Chapitre 5.

Depuis la rencontre avec la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, en août 2014, COSIMA a collecté environ 31 000 particules sur 21 cibles différentes à une vitesse relative de moins de 10 $m.s^{-1}$ (Rotundi et al. 2015; Fulle et al. 2015). Grâce à son microscope optique COSISCOPE, COSIMA apporta pour la première fois des images *in situ* de particules cométaires. Ces images ont révélé une grande diversité, de par la taille des particules, leur morphologie et leur albédo (Langevin et al. 2016). Les particules collectées par COSIMA ont un albédo faible et leur taille est comprise entre 14 µm (la résolution spectrale minimale de COSISCOPE) et plus de 500 µm.

Deux types de populations sont observés : les particules compactes et les agrégats poreux. Ces derniers étant subdivisés en trois groupes. La Figure 49 illustre ces quatre morphologies :

- *Les particules compactes* ont des bordures distinctes et ne sont généralement pas accompagnées de petites particules satellites. La surface de contact entre ces particules et la cible est petite, leur ombre longue est bien définie. Leur taille varie entre environ 10 et 100 µm.

- *Les amas fragmentés* sont constitués de particules formant un groupement localisé et pour lequel aucun composant n'est clairement défini. Les amas fragmentés pourraient provenir d'un réarrangement lors de l'impact sur la surface de la cible.

- *Les amas liés* sont des particules pour lesquelles la forme est relativement bien définie. Toutefois, leur structure complexe inclue des sous-composants liés entre eux par une matrice de grains plus fins. Cette matrice leur confère une texture lisse.

- *Les agglomérats lâches* sont des amas constitués principalement de composés de plus petite taille. Ils forment une pile, de forme relativement conique et aplatie. De nombreux sous-composants sont disposés tout autour indiquant que, contrairement aux amas liés, aucune matrice ne les lie.

Si les particules compactes sont facilement reconnaissables, les autres morphologies peuvent être plus complexes à différencier, une particule pouvant se trouver à la frontière de deux groupes. Néanmoins il a été observé que les agrégats poreux (fragmentés, liés et lâches) représentaient 75 % en volume et 50 % en nombre des particules collectées par COSIMA (Merouane et al. accepted). De plus, une grande similarité a pu être établie entre les images de ces particules cométaires et celles des IDPs poreuse et chondritique (CP - IDP) et des micrométéorites collectées en Antarctique (UCAMMs), renforçant leur lien possible avec les comètes (Langevin et al. 2016).

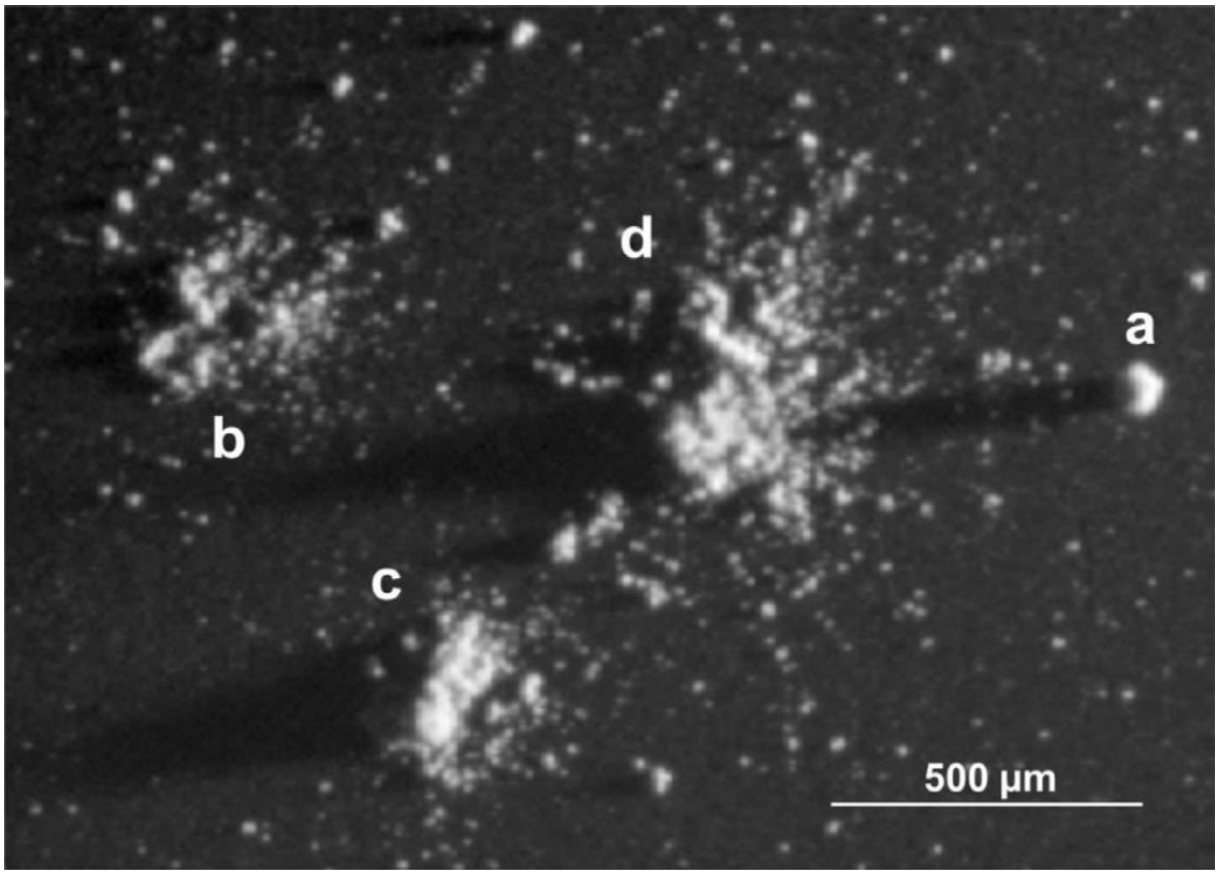


Figure 49 : Diversité des particules cométaires collectées par l'instrument COSIMA : (a) une particule compacte, (b) un amas fragmenté, (c) un amas lié et (d) un agglomérat lâche. Crédits : (Langevin et al. 2016).

Le taux de collecte des particules cométaires par COSIMA est très variable comme l'illustre la Figure 50. Celle-ci présente la cible 2D1 à trois dates différentes. Le 10 avril 2015, la cible n'a pas encore été exposée à la poussière cométaire. Le 11 mai 2015, la cible a été exposée pendant près d'un mois, seules quelques petites particules sont observées. Le 12 mai 2015, soit après une journée d'exposition à la poussière, la cible est recouverte de particules de toutes tailles. Ce type d'évènement peut être expliqué de trois manières : (i) la limite de résolution en temps de l'instrument (c'est-à-dire le temps entre l'exposition de la cible et la photo prise par COSISCOPE), (ii) la fragmentation des particules dans l'entonnoir de collection de COSIMA, (iii) la fragmentation de particules à quelques mètres de l'orbiteur Rosetta (Merouane et al. accepted).

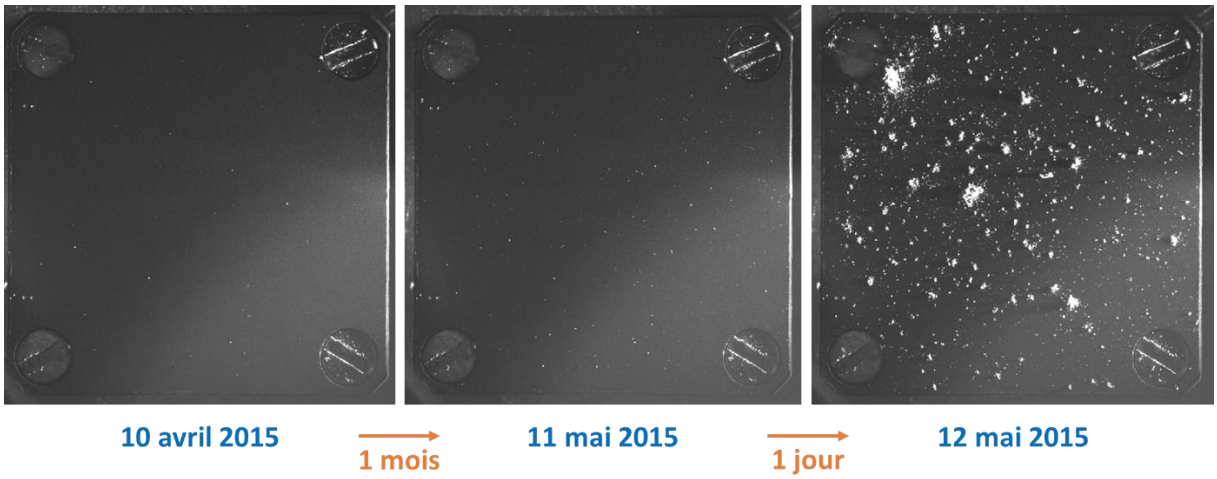


Figure 50 : Cible 2D1 de COSIMA illustrant le taux de collecte très variable des particules cométaires. Ces images ont été prises à trois dates différentes par le microscope optique COSISCOPE : le 10/04/2015 avant exposition à la poussière cométaire, le 11/05/2015 un mois après exposition, et le jour d'après le 12/05/2015.

2.7 Conclusions

L'étude par des missions spatiales des six comètes, décrites dans ce chapitre, a fourni une importante quantité d'information. La composition organique réfractaire de trois d'entre elles a été étudiée *in situ* : 1P/Halley, 81P/Wild 2 et 67P/Churyumov-Gerasimenko.

L'instrument COSIMA à bord de l'orbiteur Rosetta a collecté des particules éjectées par la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, les a photographié et a analysé leur composition, tout au long de la mission. Deux points distinguent plus particulièrement les analyses effectuées par COSIMA de celles effectuées par les missions passés (Giotto, Vega 1, Vega 2 et Stardust) : (i) Le temps passé auprès du noyau cométaire, près de deux années contre quelques heures pour les missions passées, (ii) La faible vitesse d'impact des particules collectées (< 10 $m.s^{-1}$) sur les cibles de l'instrument COSIMA. Celle-ci a préservé les propriétés chimiques des particules et en partie leur structure physique (par exemple la porosité des particules). Les missions passées ont en comparaison, collectées les particules cométaires à des vitesses largement supérieures, 6 $km.s^{-1}$ pour la sonde Stardust, 68 $km.s^{-1}$ pour la sonde Giotto, 79 et 77 $km.s^{-1}$ respectivement pour les sondes Vega 1 et Vega 2.

Le chapitre suivant présentera le principe de spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol, puis les caractéristiques et le fonctionnement de l'instrument COSIMA. La méthodologie développée, pour interpréter les spectres de masse cométaire sera exposée et illustrée par l'analyse de la particule prénommée Kenneth. Enfin, un second aspect du traitement des données de l'instrument COSIMA consiste à quantifier les éléments identifiés au sein des spectres de masse. La correction apportée au signal cométaire sera expliquée, ainsi que le choix et l'utilisation des facteurs de sensibilité relatifs.

3 Matériels et méthodes

3.1 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol

3.1.1 Spectrométrie de masse d'ions secondaires

La spectrométrie de masse d'ions secondaires, ou SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), est une technique analytique de surface séparant les ions chargés en fonction du rapport masse sur nombre de charge (*m/z*). Lorsque qu'une surface est bombardée par un faisceau d'ions primaires cela provoque l'émission d'espèces à 99 % électriquement neutres et à 1 % chargées positivement ou négativement. Ces dernières sont les ions secondaires qui sont, par la suite, détectés et analysés par le spectromètre de masse. Cet instrument offre la possibilité de déterminer la composition élémentaire, isotopique et moléculaire de la surface d'un échantillon (Vickerman 2013).

Le principe d'obtention des ions secondaires est illustré sur la Figure 51. Le faisceau d'ions primaires, en bombardant une surface, transfère son énergie (1 à 25 keV) aux atomes du solide par un processus de collisions en cascade type « billes de billard ». Certaines de ces collisions engendrent l'émission d'électrons, d'atomes et de molécules vers la surface, dont environ 1 % sont ionisés (Stephan 2001). En fonction de la dose d'ions primaires envoyée à la surface, l'analyse est plus ou moins destructrice. On parle de *mode statique* ou d'analyse non destructrice lorsque les ions primaires n'excèdent pas 10^{13} ions.cm^{-2}, et au-delà, de *mode dynamique* ou d'analyse destructrice (Briggs and Hearn 1986; Vickerman 2013). L'analyse d'une surface relativement intacte en mode statique se révèle d'un grand intérêt pour la caractérisation chimique d'un échantillon. En effet, la faible dose d'ions primaires permet l'émission de molécules intactes ou de fragments provenant de ces molécules - environ 95 % des ions secondaires proviennent des deux premières couches monoatomiques (Vickerman 2013).

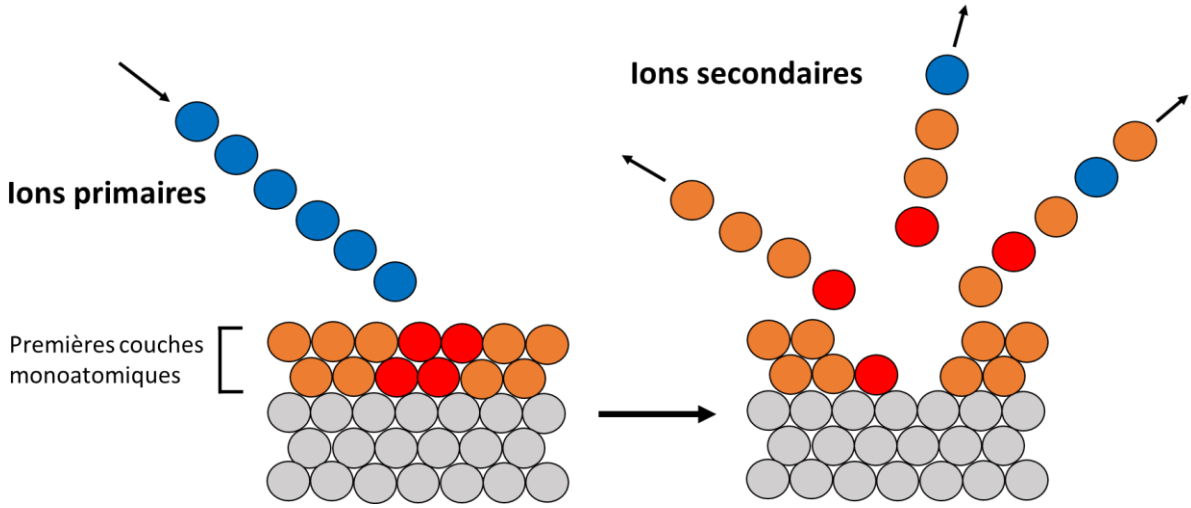


Figure 51 : Schéma illustrant l'obtention d'ions secondaires d'une surface par technique SIMS. Les boules bleues correspondent aux ions primaires, les boules orange et rouge à différentes compositions des deux premières couches monoatomiques de la surface analysées et les boules grises aux couches monoatomiques du dessous.

3.1.2 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol, ou TOF (Time-Of-Flight) - SIMS, repose sur le principe que des ions, émis à une vitesse v, possèdent une énergie cinétique Ec dépendante de leur masse. La mesure du temps de vol de l'ion secondaire entre son émission et son arrivée au détecteur permet ainsi de calculer sa masse. Ce type d'instrument offre l'avantage de pouvoir mesurer la totalité des ions secondaires émis, dans une polarité donnée, quasi-simultanément et sur une large gamme de masse (Henkel and Gilmour 2014). La source d'ions primaires bombardant la surface est pulsée, et marque le départ de l'émission des ions secondaires. Ces derniers sont par la suite accélérés dans un champ électrique d'un potentiel V et séparés en fonction de leur masse dans un tube d'une longueur déterminée. L'arrivée des ions au détecteur marque l'arrêt du temps de vol. Les équations suivantes permettent de relier la masse de l'ion chargé m/z, au temps de vol t :

$$Ec = \frac{1}{2} mv^2 = zV \text{ et } v = \frac{d}{t}$$

$$m/z = \frac{2V}{d^2} t^2$$

d représente la distance parcourue par l'ion secondaire entre son émission et sa détection.

Les ions secondaires possédant un même rapport m/z sont donc supposés avoir un temps de vol identique jusqu'au détecteur. Néanmoins, dans la pratique des décalages peuvent être observés suite à de légères différences dans l'énergie cinétique de départ des ions. Un réflectron est utilisé afin d'y remédier. Celui-ci est composé de miroirs électrostatiques, inversant la direction de trajectoire des ions par l'application d'un gradient de tension. Il en résulte que pour une masse donnée, les ions possédant une énergie de départ plus importante pénètrent plus profondément le champ électrique du réflectron et sont par conséquent ralentis par rapport aux ions de plus faible énergie. L'ensemble des ions de même rapport m/z arrive ainsi au détecteur simultanément. Ce principe est illustré sur la Figure 52.

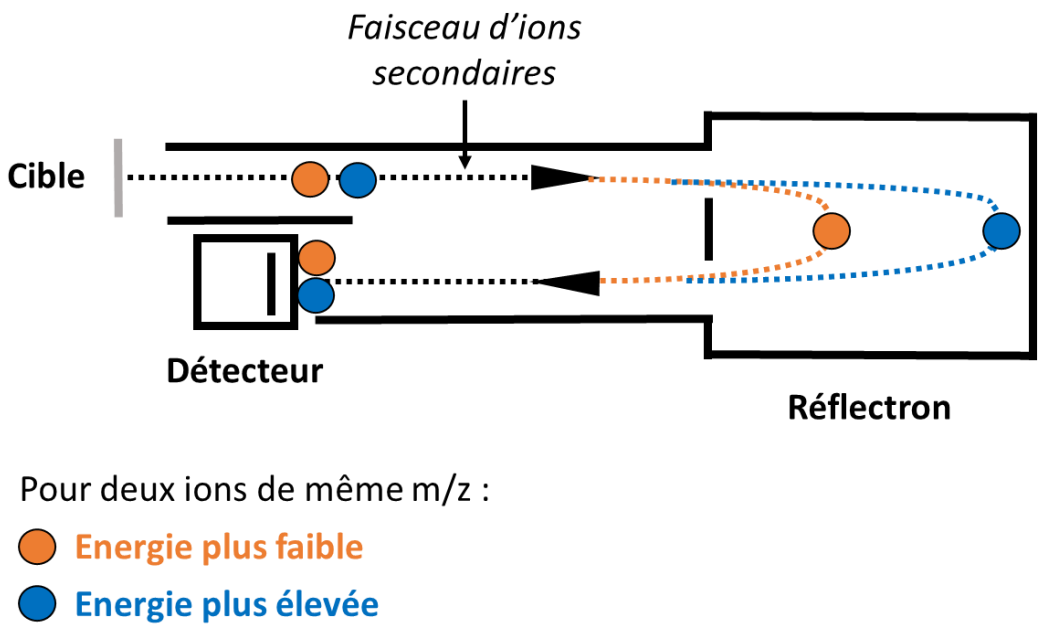


Figure 52 : Schéma du principe d'un réflectron pour deux ions secondaires de même rapport m/z mais d'énergie différente.

3.1.3 Résolution en masse

La résolution en masse est une caractéristique primordiale puisqu'elle représente la capacité d'un spectromètre de masse à séparer des ions de rapport m/z très proche. Elle est déterminée selon le rapport suivant :

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

R est la résolution en masse et *m* la masse au centroïde du pic. Δm est défini comme la largeur du pic pour une hauteur qui est une fraction spécifique de la hauteur maximale H du pic. On parle généralement de largeur à mi-hauteur $\Delta m_{50\%}$ (50 % de H), ou FWHM (Full Width of the peak at Half its Maximum height) (IUPAC). La Figure 53 illustre cette largeur à mi-hauteur pour un pic donné.

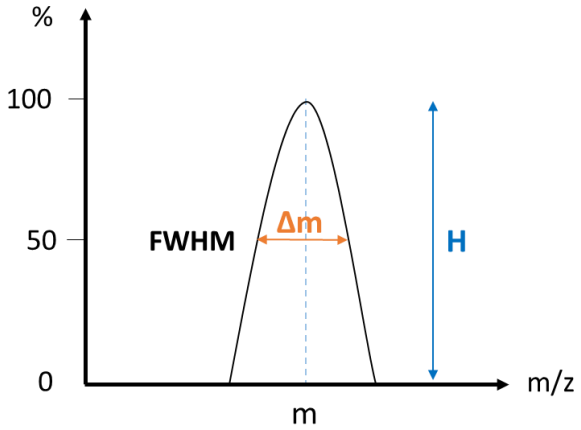


Figure 53 : Schéma illustrant la résolution en masse d'un pic et plus particulièrement de la largeur à mi-hauteur, ou FWHM.

3.1.4 Défaut de masse

La spectrométrie de masse sépare les ions en fonction de leur rapport *m/z*, où *m* définit la masse exacte de l'ion. Pour une molécule donnée, *m* sera la somme des masses exactes des atomes la constituant. A titre d'exemple, la masse exacte de CH_3 est (1 x 12,0000) + (3 x 1,0078) = 15,0234 u [7]. Seule la masse exacte de l'atome de carbone, qui sert de référence, est entière. Certains atomes possèdent ainsi une masse exacte légèrement au-dessus de la masse nominale, tel que l'hydrogène m(H) = 1,0078. On parle alors de *défaut de masse positif*. Au contraire, les atomes d'une masse exacte légèrement en-dessous, tel que le fer m(Fe) = 55,9349, présentent un *défaut de masse négatif*. Par définition, le défaut de masse du carbone est nul. Le défaut de masse résulte du fait que la masse du noyau est légèrement différente que la somme de celle de ses constituants (protons et neutrons).

Ce concept est illustré sur la Figure 54 pour les éléments de l'hydrogène au cobalt. On observe que sur cette gamme de masse, seuls les éléments légers – de l'hydrogène à l'azote – possèdent un défaut de masse positif. L'impact en spectrométrie de masse en est très important, notamment dans le cadre de l'instrument COSIMA et de la caractérisation de la composition des particules cométaires. En effet, les molécules organiques sont principalement constituées de carbone (défaut de masse nul) et d'hydrogène (défaut de masse positif), la masse exacte résultante sera ainsi quasi systématiquement légèrement supérieure à la masse nominale. Au contraire, les éléments formant les minéraux cométaires – principalement Mg, Si et Fe – ont un défaut de masse négatif, ce qui résultera en un léger décalage en dessous de la masse nominale.

[7] L'unité de masse atomique u est définie comme un douzième de la masse de carbone 12 (^{12}C).
1 u ≈ 1,6605402 x 10^{27} kg (IUPAC).

Comme nous le verrons dans les prochaines parties, le principe de défaut de masse et la résolution en masse de l'instrument, font que COSIMA est capable de distinguer, pour une certaine gamme de masse, la composante organique de celle inorganique.

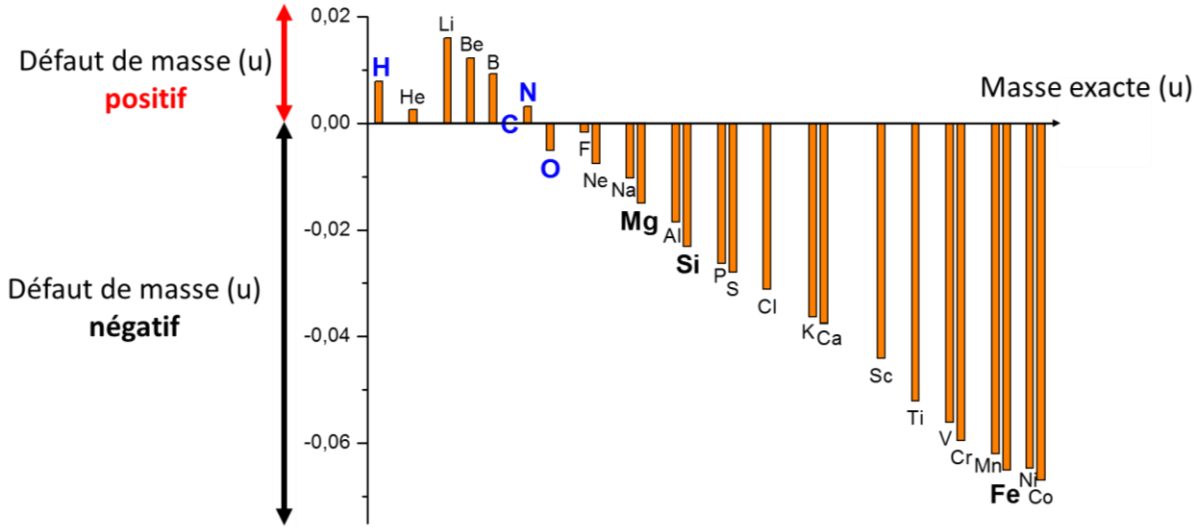


Figure 54 : Illustration du défaut de masse pour les éléments de l'hydrogène au cobalt. Les atomes en bleu (H, C, N et O) constituent habituellement la matière organique ; les atomes en noir et en gras (Mg, Si et Fe) sont les principaux éléments constituants les minéraux cométaires.

3.1.5 Spectres de masse

Dans le cadre de ce travail, les spectres de masse d'ions secondaires sont le résultat final de l'analyse d'un échantillon par TOF-SIMS. Les ions secondaires sont émis dans deux polarités, positive ou négative. L'instrument COSIMA a la particularité de posséder ces deux modes d'acquisition. Les informations délivrées par ces deux modes diffèrent et se complètent, ces deux acquisitions sont ainsi primordiales pour la caractérisation chimique d'un échantillon. La Figure 55 présente les spectres de masse des ions secondaires positifs et négatifs de l'alcane linéaire hexatriacontane de formule brute[8] $C_{36}H_{74}$. La signature de l'alcane en mode positif est à fortiori différente de celle en mode négatif. Le spectre de masse d'ions positifs arbore un massif de pics important pour un rapport m/z < 100 (Figure 55a) et quelques pics de plus faible intensité sont visibles jusqu'à environ m/z = 500 (Figure 55b). Le spectre de masse d'ions négatifs, au contraire, est composé d'un nombre de pics limité et seulement pour de faibles rapports m/z < 40 (Figure 55c). La caractérisation et l'assignation des pics dans les spectres de masse de ces deux modes, positifs ou négatifs, seront discutées dans des parties ultérieures. Si les atomes constituant habituellement les ions organiques – C, H, O et N – sont visibles dans les deux modes, il n'en va pas de même pour la majorité des éléments composant les minéraux, et formant seulement des ions secondaires positifs (Na, Mg, Fe…) ou seulement négatifs (Cl, F...). Les spectres de masse d'ions positifs ainsi que ceux d'ions négatifs sont donc nécessaires pour rendre compte de la globalité des informations délivrées par l'échantillon analysé.

[8] La formule brute d'un composé chimique est l'expression la plus simple décrivant le nombre et la nature des atomes le composant. L'hexatriacontane $C_{36}H_{74}$ est ainsi composé de 36 carbones et 74 hydrogènes.

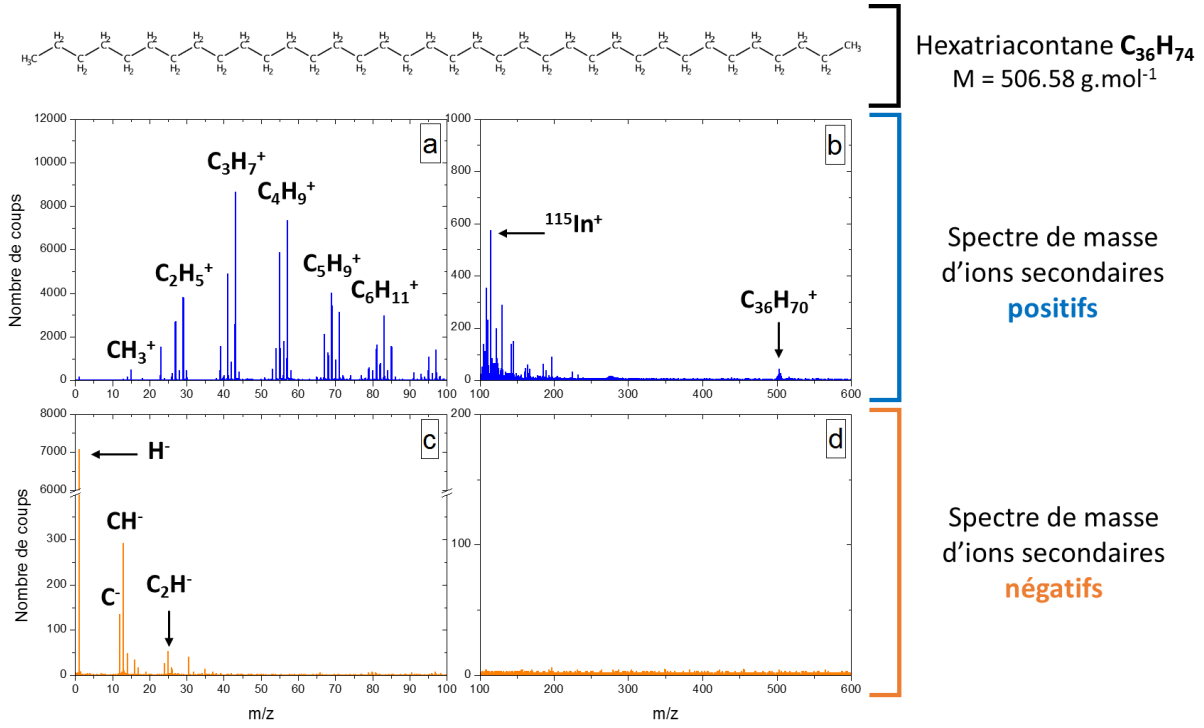


Figure 55 : Spectres de masse d'ions secondaires positifs et d'ions secondaires négatifs de l'hexatriacontane ($C_{36}H_{74}$) acquis par le modèle de laboratoire de COSIMA. Spectres de masse d'ions positifs pour (a) 0 < m/z < 100 et (b) 100 < m/z < 600 ; et spectres de masse d'ions négatifs pour (c) 0 < m/z < 100 et (d) 100 < m/z < 600. Pour des raisons de clarté, les ions de certains pics seulement sont indiqués.

3.1.6 Quantification

La quantification en spectrométrie de masse d'ions secondaires est envisageable sous certaines conditions. Tout d'abord, seules des abondances relatives peuvent être déterminées. De plus, des standards, possédant une structure et une composition chimique les plus proches possibles de l'échantillon analysé, sont nécessaires. L'abondance élémentaire de ces standards doit être extrêmement bien caractérisée par une méthode d'analyse, et ceci de façon absolue. Leur composition doit également être homogène et pure (Stephan 2001). L'élément quantifié est relatif à un élément de référence. Le silicium est couramment utilisé car abondamment présent dans les minéraux analysés (les silicates) en cosmochimie, à défaut le fer ou le magnésium sont aussi utilisés. La quantification relative, de l'élément recherché, est fonction de l'intensité absolue des ions secondaires de l'élément relatif et d'un facteur de sensibilité provenant de la calibration du standard. Ce facteur est désigné par le terme *RSF* pour *Relative Sensitivity Factor*. Il est défini de la façon suivante :

$$RSF\ (E, E_0) = \frac{(E^{\pm}/E_0^{\pm})_{Standard}}{(E/E_0)_{Standard}}$$

E est l'élément dont l'abondance est recherchée, E_0 l'élément de référence, $E^{\pm}$ et $E_0^{\pm}$ l'intensité des ions secondaires (positifs ou négatifs) des éléments du standard, et le rapport E/E_0 l'abondance élémentaire déterminé par l'analyse du standard. Une fois que le RSF est obtenu pour un couple d'éléments donnés, il est alors possible de l'appliquer à l'échantillon analysé :

$$(E/E_0)_{Echantillon} = \frac{(E^{\pm}/E_0^{\pm})_{Echantillon}}{RSF\ (E, E_0)}$$

Le facteur RSF dépend de nombreux paramètres, tels que l'espèce ionique, la polarité, la nature de la matrice de l'échantillon (chimique et physique) et les conditions analytiques (la source d'ions primaires, son énergie, l'angle d'incidence…) (Stephan 2001). Ce facteur doit ainsi être déterminé, dans la mesure du possible, dans des conditions analytiques identiques à l'analyse de l'échantillon dont l'abondance est recherchée.

3.2 COSIMA

Figure 56 : Logo de l'instrument COSIMA et du consortium des laboratoires et entreprises ayant pris part à la construction de l'instrument, participant à la calibration et au traitement des données cométaires.

L'instrument COSIMA – COmetary Secondary Ion Mass Analyzer – est un spectromètre de masse d'ions secondaires à temps de vol, ou *TOF-SIMS (Time-Of-Flight Secondary-Ions-Mass-Spectrometry)*, à bord de l'orbiteur Rosetta (le logo de COSIMA est présentée sur la Figure 56). COSIMA a été conçu pour effectuer l'analyse *in situ* de la composition élémentaire des particules éjectées de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko. La caractérisation chimique inclue la composante organique et la classification minéralogique de la phase inorganique (Kissel et al. 2007).

Le modèle de vol COSIMA, ou *XM* pour *Flight Model*, fonctionne depuis août 2014 en collectant des particules cométaires, en les photographiant et en les analysant par TOF-SIMS. Des problèmes techniques ont été rencontrés entre novembre et mars 2015 entraînant la suspension des analyses à caractère scientifique. Les ingénieurs de COSIMA ont cependant réussi, d'une part à rétablir l'instrument pour poursuivre les analyses jusqu'à la fin de la mission Rosetta (septembre 2016), et d'autre part à améliorer la qualité d'acquisition des spectres de masse. Depuis mai 2015, l'instrument COSIMA fonctionne parfaitement. Environ 31 000 particules ont été collectées, près de 10 000 images acquises par le microscope optique COSISCOPE et approximativement 35 000 spectres de masse enregistrés.

S'il a fallu près de dix ans à l'instrument COSIMA à bord de la sonde Rosetta pour effectuer sa première analyse de particules cométaires, deux autres instruments COSIMA, se trouvant sur Terre, ont activement fonctionné afin de fournir le travail de calibration nécessaire à l'exploitation des données cométaires (Figure 57). Le modèle de référence de COSIMA, ou *RM* pour *Reference Model*, est la copie exacte du modèle de vol à bord de Rosetta. Il est situé au laboratoire MPS (Max-Planck-institut für Sonnensystemforchung) à Göttingen en Allemagne. Le modèle de laboratoire de COSIMA, ou *OM* pour *Orléans Model*, présente plusieurs caractéristiques similaires au modèle de vol et de référence, faisant de lui un instrument analogue. Comme son nom l'indique, l'instrument COSIMA OM est situé à

Orléans, au laboratoire LPC2E (Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace) où cette thèse a été en partie réalisée.

Dans les parties suivantes, les caractéristiques de ces trois instruments seront présentées, en particulier celles du modèle de vol qui analyse les particules cométaires, mais aussi celles de l'instrument OM sur lequel la majeure partie de la calibration des composés organiques purs a été effectuée.

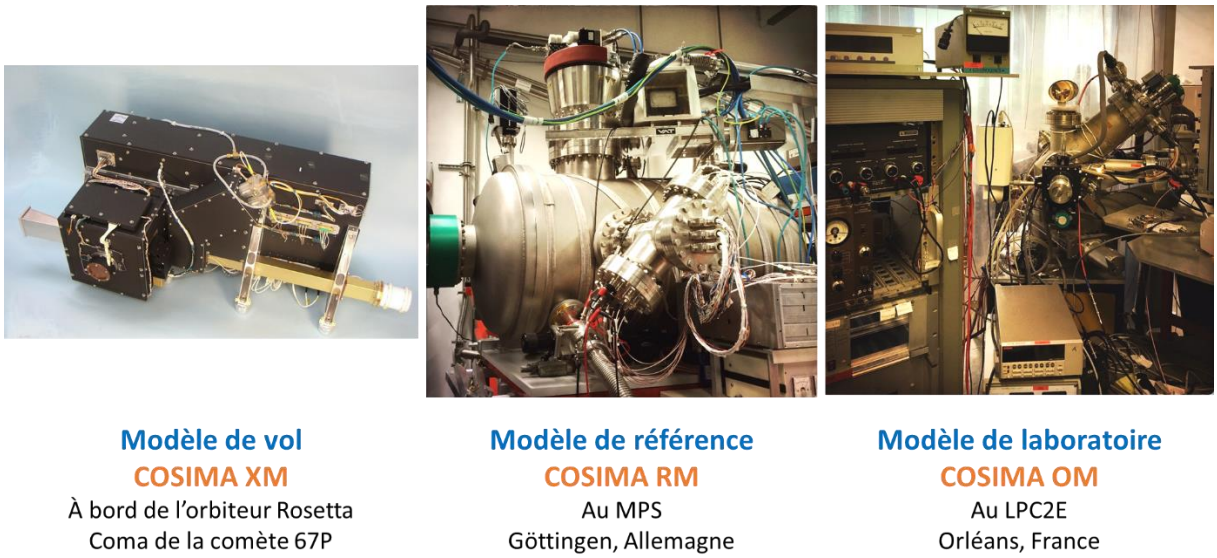


Figure 57 : Images des trois instruments COSIMA de vol, de référence et de laboratoire. Le modèle de vol a un volume de 0,1 m^3. Crédits : ESA et H. Cottin.

3.2.1 COSIMA modèle de vol – XM

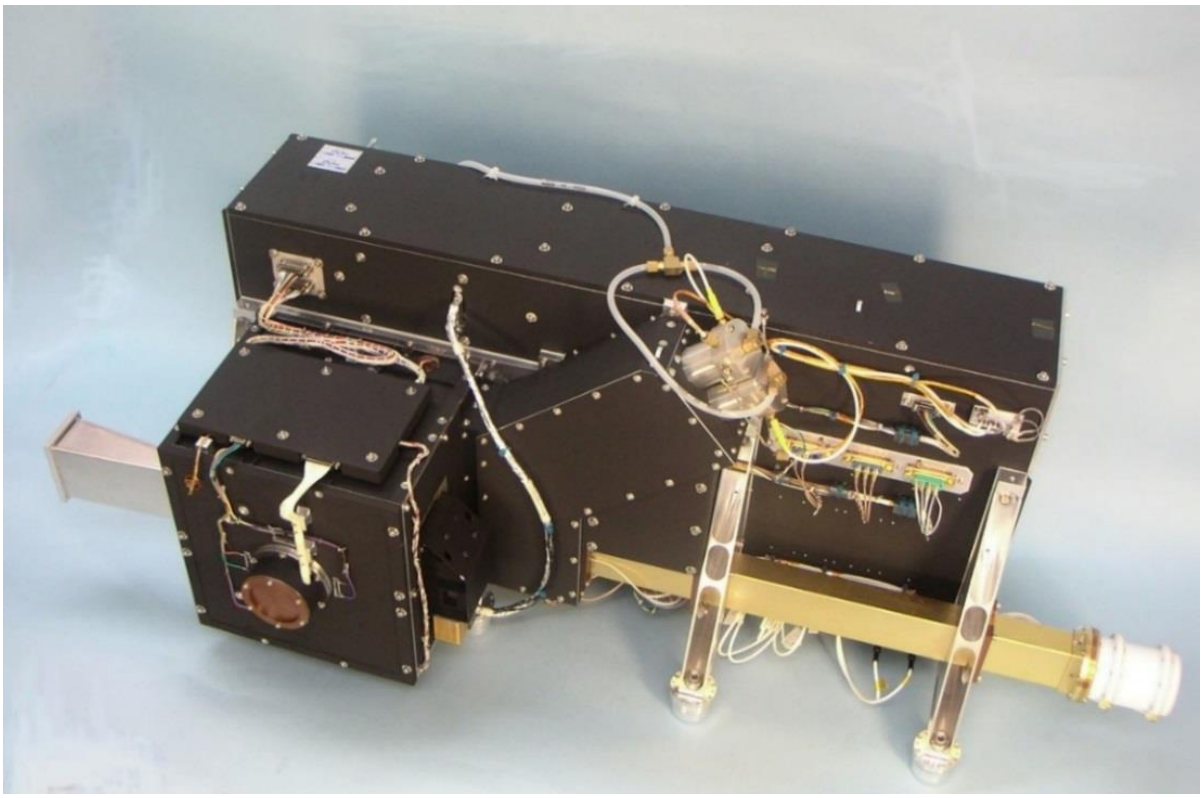


Figure 58 : Image de l'instrument de vol COSIMA avant intégration sur la sonde Rosetta. L'instrument a pour dimension 986 x 356 x 362 mm^3. Crédits : ESA.

3.2.1.1 Caractéristiques

L'instrument de vol COSIMA est un laboratoire de physico-chimie miniature à part entière. A lui seul il peut collecter des particules cométaires sur des cibles, les photographier, les analyser, et éventuellement les chauffer. La Figure 58 est une photographie de l'instrument COSIMA avant son incorporation à bord de la sonde Rosetta. Une fois intégrée, seule l'extrémité de l'entonnoir permettant la collecte des poussières cométaires (présent tout à gauche de l'image) est à l'interface avec l'extérieur de la sonde. COSIMA peut paraître relativement encombrant et lourd d'un point de vue spatial : il pèse 19,8 kg. En comparaison, la masse totale des 10 instruments à bord de l'atterrisseur de Philae est de 26,7 kg. Néanmoins, les TOF-SIMS de laboratoire, non spatiaux, sont évidemment d'une autre catégorie avec des masses supérieures à 100 kg. De fortes contraintes spatiales ont ainsi pesé sur COSIMA lors de sa conception et de sa construction, il y a plus de 20 ans, impactant son poids et ses dimensions, son énergie, le choix de la source d'ions primaires, et la transmission des données, vers et depuis la Terre (Kissel et al. 2007). Les principales caractéristiques de l'instrument de vol sont indiquées dans le Tableau 14.

L'instrument COSIMA, dont le schéma est présenté sur la Figure 64, est constitué de cinq éléments majeurs : les cibles collectrices, le bras robotique, le microscope optique COSISCOPE, le canon à ions primaires, et le spectromètre de masse. La station chimique permettant le chauffage des cibles sera également présentée.

Instrument de vol COSIMA	
Volume (L x l x h)	0,127 m^3 (986 x 356 x 362 mm^3)
Poids	19,8 kg
Résolution en masse $m/\Delta m_{50\%}$	1400 à m/z = 100
Gamme de masse	1 à 3500 u
Température au sein de COSIMA	283 K
Ions primaires d'indium $^{115}In^+$	
Energie	8 keV
Nombre d'ions par impulsion	~ 1000
Durée des impulsions	< 3 ns
Fréquence de récurrence	1,5 kHz
Empreinte du faisceau sur la cible	35 x 50 µm²
Cibles	
Surface	10 x 10 mm²
Nombre	72

Tableau 14 : Caractéristiques de l'instrument de vol COSIMA (Kissel et al. 2007; Hilchenbach et al. 2016).

3.2.1.1.1 Cibles collectrices

Un total de 24 assemblages est disponible dans la zone de stockage des cibles au sein de l'instrument COSIMA. Chaque assemblage est constitué de trois cibles et d'une bande (3 x 30 mm²) non-exposée à la poussière cométaire et servant de référence (Figure 59). Ces 72 cibles d'une taille de 10 x 10 mm² et d'une épaisseur de 0,5 mm sont constituées de différents métaux (ANNEXE A) : 32 sont en or, 19 en argent, 16 en platine et 3 en palladium. De plus, la totalité des cibles en or et plus de la moitié de celles en argent, ont été recouvertes d'une couche de particules de même nature que le métal de la cible, qu'on nomme respectivement *noir d'or* et *noir d'argent*. Cette fine couche très poreuse, dont l'épaisseur varie entre 5 et 32 µm, a été déposée par sublimation dans une atmosphère d'argon à faible pression, et a pour

objectif de décélérer et retenir efficacement les particules collectées par COSIMA (Kissel et al. 2007; Hornung et al. 2014).

La Figure 59 présente l'assemblage D0 photographié avant son intégration à l'instrument de vol. Les trois cibles sont des noirs d'or d'une épaisseur de 20 - 30 µm (ANNEXE A). Les 7 assemblages de cibles exposés, soit 21 cibles ou 21 cm² de surface exposée, durant la mission Rosetta se sont révélés être extrêmement efficaces : l'instrument COSIMA a collecté près de 31 000 particules entre les mois d'août 2014 et de septembre 2016 (ANNEXE B). S. Merouane a identifié, par un prénom ou un numéro, l'ensemble des particules cométaires collectées par l'instrument COSIMA (Merouane 2016). Lors des premiers mois d'exposition toutes les particules recevaient un prénom, mais au vu du nombre très conséquent de particules collectées, seules les particules analysées ont continué d'être prénommées, les autres particules ont un numéro d'identification.

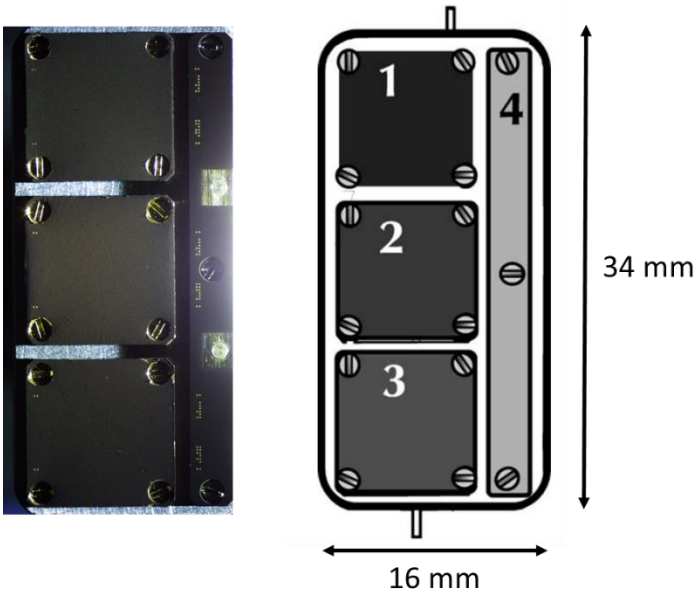


Figure 59 : Assemblage D0 de trois cibles de vol et schéma d'un assemblage de cibles (1, 2 et 3) et d'une bande de référence (4) non-exposée à la poussière cométaire. Crédits : K. Hornung et Kissel et al. (2007).

3.2.1.1.2 Bras robotique

Le bras robotique, ou *TMU* (*Target Manipulator Unit*), constitue un élément clé du fonctionnement de l'instrument COSIMA. Il permet en effet la manipulation et le déplacement interne d'assemblages de trois cibles vers les différentes zones de l'instrument : devant l'entrée de l'entonnoir où la collecte des particules cométaires a lieu, devant le microscope optique afin de photographier les 3 cibles avant et après exposition, devant la source d'ions primaires pour analyser les cibles, devant la station chimique, et enfin au niveau de la zone de stockage des cibles afin de redéposer un assemblage de cibles et/ou en récupérer un nouveau. Chaque assemblage de cibles est manipulé par le TMU à l'aide d'un dispositif constitué d'une paire de pinces (Figure 60). Ces pinces permettent de le saisir, le déplacer et le relâcher une fois arrivé à la zone souhaitée de l'instrument (Kissel et al. 2007). Pour un instrument spatial, ce bras robotique est audacieux. Sa défaillance au cours de la mission aurait conduit COSIMA à une immobilisation totale.

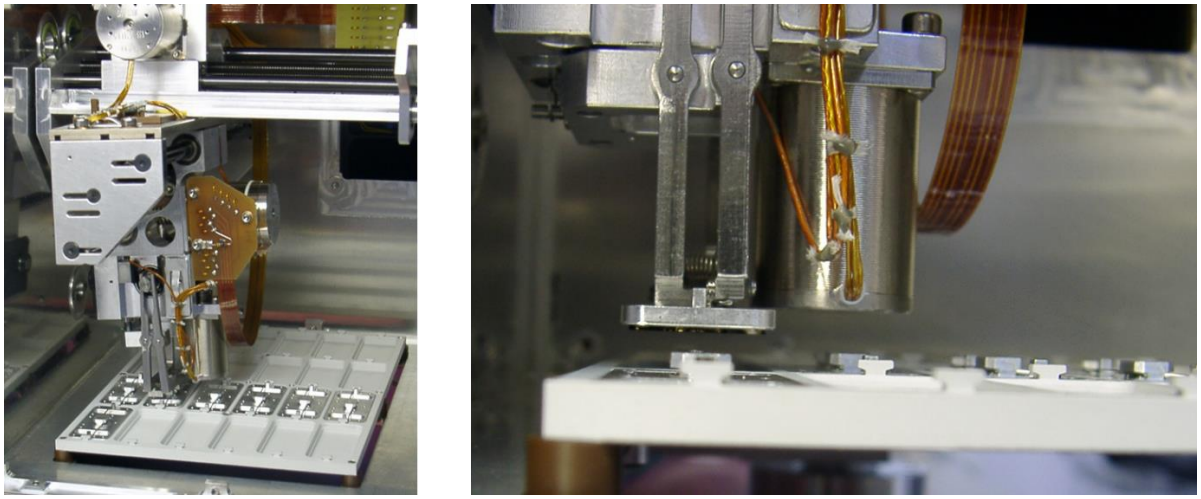


Figure 60 : Bras robotique de COSIMA attrapant un assemblage de cibles dans le modèle de référence. Crédits : M. Hilchenbach.

3.2.1.1.3 Microscope optique COSISCOPE

Le microscope optique COSISCOPE est constitué d'une caméra (Figure 61) qui a été réalisée par l'Institut d'Astrophysique Spatiale (IAS) à Orsay. L'instrument CIVA à bord de Philae est constitué de caméras identiques. COSISCOPE est ainsi la première caméra à retransmettre des photographies *in situ* de particules cométaires collectées. Lorsque l'assemblage de 3 cibles COSIMA (Figure 61) est devant la caméra, celle-ci photographie une zone de 14 x 14 mm² (ou 1024 x 1024 pixels) comprenant une cible d'une taille de 10 x 10 mm². La résolution de la photographie est de 13,7 µm/pixels (Kissel et al. 2007). Deux diodes électroluminescentes permettent d'éclairer les cibles en incidence rasante depuis deux directions opposées, afin d'identifier les particules cométaires dépassant de la cible (Langevin et al. 2016). COSISCOPE tient un rôle essentiel dans les opérations menées par COSIMA. En effet, les photographies des cibles, acquises avant et après chaque exposition aux poussières cométaires, permettent d'identifier les particules collectées et de déterminer précisément leurs coordonnées nécessaires à l'analyse.

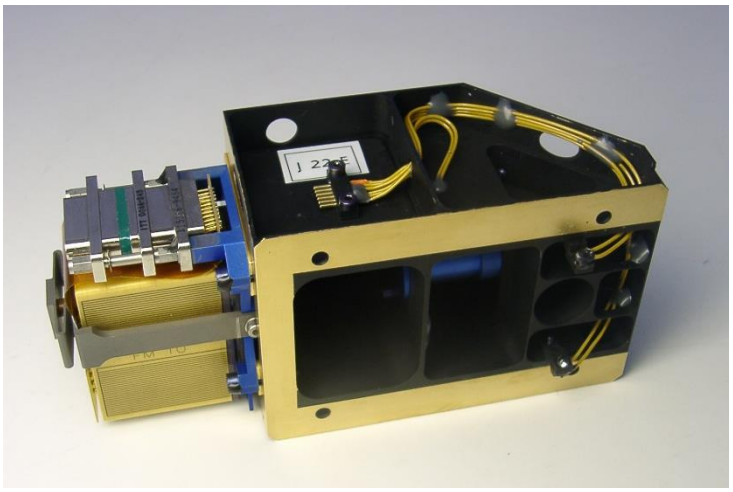


Figure 61 : Image du microscope optique COSISOPE avant intégration à l'instrument COSIMA et dont la masse totale est de 460 g. Crédits : M. Hilchenbach.

3.2.1.1.4 Canon à ions primaires

Le canon à ions primaires, ou *PIBS* pour *Primary Ion Beam Subsystem*, a été réalisé par le LPC2E à Orléans. Muni de deux sources d'indium, il constitue le système permettant l'obtention d'un faisceau d'ions primaires, pulsé et focalisé, indispensable à l'analyse en TOF-SIMS. L'énergie du faisceau d'ions primaires est de 8 keV (Tableau 14). Cette énergie, relativement faible, est principalement liée aux contraintes de l'électronique spatiale et au potentiel d'extraction des ions d'indium, limité à 10 kV. Cette énergie évite l'endommagement de la surface analysée lors du bombardement d'ions primaires (Kissel et al. 2007). Une image du PIBS avant intégration dans l'instrument COSIMA est présentée sur la Figure 62. Le PIBS est constitué de deux sources d'indium pouvant être chauffée, d'optiques ioniques et d'un modulateur permettant de pulser et focaliser les ions primaires.

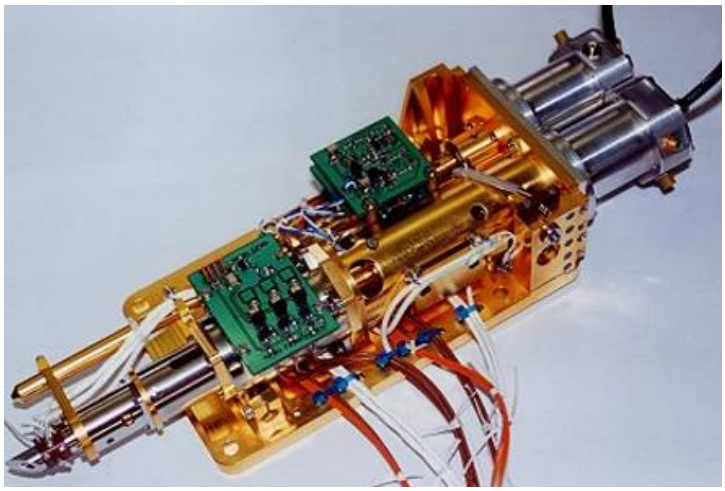


Figure 62 : Image du canon à ions primaires avant intégration sur l'instrument de vol COSIMA, il a pour longueur 31 cm. Crédits : LPC2E.

3.2.1.1.4.1 Emission des ions primaires

Les deux sources sont constituées d'un réservoir d'indium et d'un fil de tungstène recouvert par capillarité d'un film d'indium. L'application d'une différence de potentiel d'environ 5 kV entre le fil de tungstène et l'électrode d'extraction provoque la formation d'un champ électrique à l'extrémité de la pointe du fil. Ce champ permet d'accumuler les atomes d'indium à l'extrémité du fil de tungstène qui prennent alors la forme d'un cône, dit « cône de Taylor » (Spool 2016). L'ionisation des atomes par effet tunnel à leur départ de la surface du film d'indium, conduit à l'émission des ions primaires d'indium.

Les deux sources d'indium, A et C, de l'instrument de vol COSIMA sont à 99,9 % sous la forme de l'isotope ^{115}In (Kissel et al. 2007). Il était primordial que l'isotope ^{113}In ne soit présent dans les sources qu'en de très faible quantité, car la différence de masse de ces deux isotopes (m/z = 114,90 et 112,90 respectivement) aurait provoqué, après bombardement de la surface, l'émission de deux séries d'ions secondaires et donc un dédoublement de l'ensemble des pics du spectre de masse. Chacune de ces sources est reliée à un émetteur, dont un seul fonctionne à la fois. Initialement la source A devait être utilisée par COSIMA dès le début de la mission Rosetta. Néanmoins, les tests réalisés en vol sur COSIMA, plusieurs années précédant l'arrivée à la comète, révélèrent un problème au niveau du chauffage de cette source. La source C devant servir initialement de réserve a ainsi été utilisée depuis août 2014 comme source principale d'ions primaires. Le temps estimé d'utilisation d'une source d'indium était d'environ 1000 heures. La source C, utilisée tout au long de la mission Rosetta, a duré plus de 1400 heures.

3.2.1.1.4.2 Pulsation et compression temporelle

L'analyseur à temps de vol mesure le temps que mettent les ions secondaires à franchir une distance donnée. Les ions primaires sont ainsi pulsés à l'aide d'un modulateur pour former des paquets d'ions compressés temporellement pour définir le temps de départ des ions secondaires émis de la surface. La fin du trajet des ions secondaires est marquée par leur arrivée au détecteur. Le modulateur est composé d'un chopper et d'un buncher (Figure 70).

Les ions primaires sont émis en un faisceau continu, et pulsés à l'aide d'un chopper. Ce dernier applique un potentiel pulsé par une électrode. Ainsi, lorsque la tension appliquée est non nulle, les ions primaires sont déviés de leur trajet ce qui les empêchent de franchir le diaphragme les conduisant vers la cible. Au contraire, une tension nulle permet aux ions primaires de le franchir. Le chopper forme ainsi des paquets d'ions, chacun constitué d'environ 1000 ions et espacé de 50 ns (Kissel et al. 2007).

Par la suite, le paquet d'ions est modifié au niveau du buncher, de manière à ce que les ions se trouvant à la fin du paquet aient plus d'énergie que les ions au début du paquet. Lorsque le paquet arrive à la surface de la cible, celui-ci est comprimé entre 3 et 4 ns (Tableau 14). Plus la durée du paquet d'ions primaires arrivant sur la cible sera petite, meilleure sera la résolution en masse de l'instrument (Spool 2016). Pour des raisons de restriction électronique, imposée par les contraintes spatiales de la mission, le buncher a été divisé en trois étages successifs. Dans chaque étage, un potentiel de +250 V est appliqué entre deux électrodes parallèles après le passage du paquet d'ions. Les ions présents à l'arrière du paquet voient ainsi leur vitesse augmenter, ce qui idéalement leur permet de rejoindre les ions se trouvant devant. Le paquet d'ions, après le passage successif dans les trois bunchers, s'est compressé temporellement (Kissel et al. 2007).

3.2.1.1.5 Spectromètre de masse

Le spectromètre de masse à temps de vol est composé d'un réflectron à deux étages et d'un détecteur. Ce réflectron est constitué de deux régions de champs électriques différents (Kissel et al. 2007). La gamme de masse des spectres acquis par COSIMA est large (1 – 3500 u) et, du fait des mécanismes de formation, les ions secondaires positifs et négatifs sont majoritairement mono chargés, $z = \pm 1$ (Kissel et al. 2007). Une caractéristique importante du spectromètre de masse à temps de vol de COSIMA est sa résolution en masse de $m/\Delta m_{50\%} = 1400$ à $m/z = 100$ (Hilchenbach et al. 2016). Celle-ci est suffisamment élevée pour permettre la séparation entre la composante non organique et la composante organique pour $m/z < 100$ (Hilchenbach et al. 2016).

La Figure 63 illustre la séparation de deux pics provenant d'un spectre de masse d'ions secondaires positifs acquis par l'instrument de référence : m/z ($^{27}Al^+$) = 26,98 et m/z ($^{12}C_2{}^1H_3{}^+$) = 27,02. Le premier pic monoatomique $^{27}Al^+$ possède un défaut de masse négatif de 0,02, contrairement au pic organique $^{12}C_2{}^1H_3{}^+$ qui possède un défaut de masse positif de 0,02. L'instrument COSIMA peut donc séparer la composante organique[9] possédant un défaut de masse positif, de la composante non organique pour $m/z < 100$. La résolution en masse de COSIMA est plus de dix fois supérieure à celle des autres instruments *in situ* ayant analysé la composition de particules cométaires (PIA, PUMA 1, PUMA 2 et CIDA). Cette caractéristique rend COSIMA à même d'apporter un nombre d'informations conséquentes dans l'analyse de la poussière cométaire.

[9] Pour des raisons de clarté, les isotopes du carbone 12 et de l'hydrogène 1 ne seront plus mentionnés. La résolution en masse de l'instrument COSIMA ne lui permet pas, dans la majorité des analyses, de distinguer la composante du carbone 13 ou du deutérium.

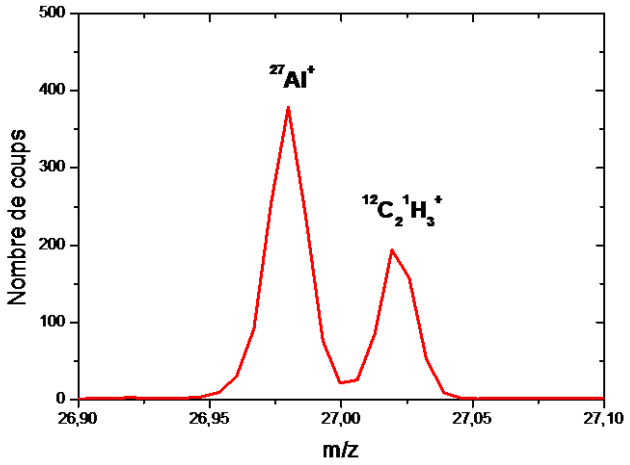


Figure 63 : Spectre de masse d'ions secondaires positifs illustrant la séparation de la composante monoatomique et de la composante organique à la masse nominale 27. Le spectre de masse provient d'un échantillon de calibration analysé sur le modèle de référence de COSIMA (RM).

3.2.1.1.6 Station chimique

La station chimique de COSIMA a été conçue pour chauffer, jusqu'à 403 K, un assemblage de trois cibles (Kissel et al. 2007). La température à l'intérieur de l'instrument COSIMA est d'environ 283 K. L'objectif scientifique de cette station chimique était de chauffer les particules cométaires collectées sur les cibles, et au préalable analysées, afin d'étudier l'évolution de la composante organique présente dans le spectre de masse (Kissel et al. 2007). L'étude cinétique de la dégradation du polyoxyméthylène (POM) – un polymère dont la présence est recherché au sein des poussières cométaires – menée par Le Roy (2011); Le Roy et al. (2012), avait permis la détermination du temps de décomposition de ce polymère thermiquement instable : le temps de demi-vie du POM est de 17 minutes à une température de 400 K. Ainsi, si les signatures spécifiques du POM sont présentes sur le spectre de masse d'une particule, et qu'après avoir chauffé la cible et ré-analysé la particule, ces signatures n'y sont plus, alors la détection du POM pourrait être confortée.

La station chimique a été utilisée par l'instrument de vol pour chauffer certains assemblages de cibles. Cependant, l'objectif ne consista pas à chauffer les particules cométaires, mais à diminuer le contenu de PolyDiMéthySiloxane, ou *PDMS*, présent à la surface des cibles et dans les spectres de masse. Le PDMS constitue la contamination dominante au sein de l'instrument COSIMA. Cette contamination sera l'objet d'une description plus détaillée dans une prochaine partie de ce manuscrit. Afin de diminuer ce contaminant, plusieurs assemblages de cibles ont été chauffés avant leur première exposition à la poussière cométaire.

Toutefois, au cours de ces opérations, le bras robotique de l'instrument de vol (XM) a rencontré des problèmes de mouvement rotationnel qui ne lui permettaient pas d'atteindre la position d'entrée de la station chimique pour y déposer l'assemblage de cibles à chauffer. Afin de palier à ce problème, le bras robotique a alors positionné les cibles au plus près (environ 4,4 mm) de la station chimique, pour que lorsque celle-ci fût mise en fonctionnement, la chaleur se propage par rayonnement jusqu'à l'assemblage de cibles. Ces conditions limitent considérablement la température maximale atteinte par les cibles dans cette station chimique : seulement 318 K (valeur estimée par calcul de transfert radiatif), contre 403 K initialement prévu.

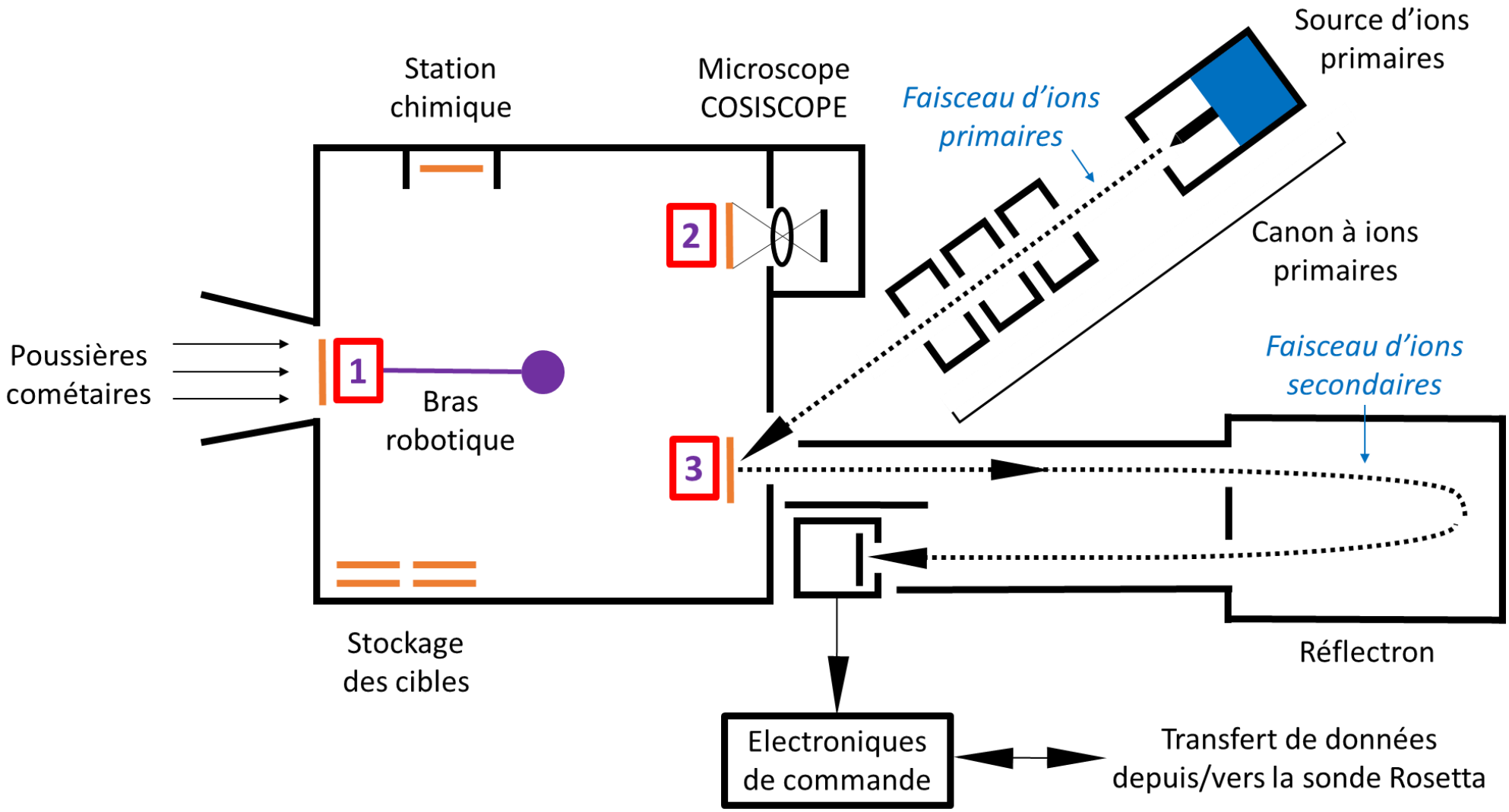


Figure 64 : Schéma du modèle de vol COSIMA. Les numéros indiquent les trois modes de fonctionnement principaux de COSIMA, à savoir (1) le mode collecte, (2) le mode image et (3) le mode analyse. La figure est adaptée de Kissel et al. (2007).

3.2.1.2 Fonctionnement

Le fonctionnement de l'instrument COSIMA est relativement complexe. Plusieurs opérations de nature différente peuvent être menées. La séquence d'opérations suivante est conduite lors de l'analyse « classique » de particules cométaires collectées (Figure 64) :

- *Mode Image* : Chaque cible d'un assemblage de trois cibles est photographiée par le microscope optique COSISCOPE.

- *Mode Collecte* : L'assemblage de cibles est mené par le bras robotique devant l'entonnoir pour exposer les cibles aux poussières cométaires. Le temps moyen d'exposition entre deux photos est d'une semaine (Mode 1 de la Figure 64).

- *Mode Image* : L'assemblage de cibles est ramené vers le microscope optique COSISCOPE par le bras robotique afin de photographier à nouveau les trois cibles et de détecter la présence éventuelle de particules cométaires. Si des particules ont été collectées, leurs coordonnées sur la cible sont précisément déterminées (Mode 2 de la Figure 64).

- *Mode Analyse* : L'assemblage de cibles est apporté par le bras robotique devant la zone d'analyse. Des particules sélectionnées sont analysées dans un premier temps en mode négatif, puis en mode positif exactement à la même position. Les opérations d'analyses dans les deux modes durent en moyenne 7 heures (Mode 3 de la Figure 64).

Les opérations sont flexibles, il est ainsi possible d'effectuer les trois premières étapes, puis de retourner exposer l'assemblage de cibles pour collecter davantage de particules. De plus, une particule peut être analysée plusieurs fois si celle-ci se révèle d'une composition intéressante. Le temps d'exposition des cibles aux poussières cométaires est déterminé en fonction des objectifs scientifiques, il est généralement compris entre plusieurs heures et une semaine. De même, le temps d'analyse et le nombre de particules analysées varient en fonction des objectifs. Chaque assemblage de cibles peut ainsi être réexposé plusieurs fois à dessein, une photo des trois cibles étant prise après chaque temps d'exposition.

Les séquences d'analyse peuvent avoir été proposées en téléconférence en concertation avec la plupart des membres de l'équipe COSIMA (pendant les premiers mois de la mission), par un membre de l'équipe directement au PI[10] de l'instrument, ou, comme cela a été plus souvent le cas après les premiers mois de mission, proposées directement par le PI à l'équipe.

[10] Le PI, *Principle Investigator*, de l'instrument COSIMA est M. Hilchenbach (MPS).

3.2.1.3 Contamination

Les instruments SIMS, en mode statique, effectuent des analyses de surface – environ 95 % des ions secondaires émis proviendraient des deux premières couches monoatomiques (Vickerman 2013). Lors de l'analyse, COSIMA est donc extrêmement sensible à la nature et à la typologie de surface des particules cométaires analysées, ainsi qu'aux contaminations se trouvant à la surface des cibles sur lesquelles les particules sont collectées. La caractérisation de ces contaminations est essentielle afin de discriminer, sur les spectres de masse des particules, la composante cométaire de la contamination.

La contamination majeure – les pics dominant le spectre de masse en intensité – de l'instrument de vol COSIMA est le PDMS. Le PDMS est un polymère communément rencontré en analyse de surface comme le sont les instruments de TOF-SIMS (Henkel and Gilmour 2014; Spool 2016) car il provient d'huiles de silicone utilisées lors des phases d'usinage. La formule développée de ce polymère est présentée sur la Figure 65. Ce polymère a de plus les particularités, très contraignantes, de migrer à la surface et de très bien s'ioniser en mode positif (Spool 2016). L'analyse du PDMS provoque sa fragmentation, dont les principaux fragments formés dans le mode positif et leur rapport masse sur charge sont indiqués dans le Tableau 15 (Briggs 1983).

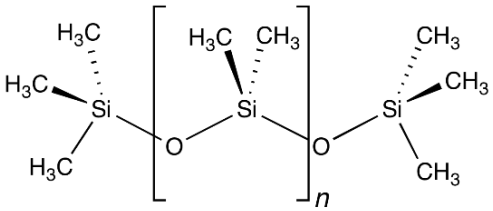


Figure 65 : Formule développée du PolyDiMéthySiloxane (PDMS).

n	Formule brute	Fragments	m/z
0	C_3H_9Si	$Si(CH_3)_3^+$	73,05
1	$C_5H_{15}OSi_2$	$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2^+$	147,07
2	$C_7H_{21}O_2Si_3$	$(CH_3)_3Si[OSi(CH_3)_2]_2^+$	221,08

Tableau 15 : Fragments majeurs du Polydiméthylsiloxane (PDMS) et leurs rapports masse sur charge (Briggs 1983). « n » représente le monomère $(CH_3)_2OSi$ du PDMS de la Figure 65

La Figure 66 présente la somme de dix spectres de masse d'ions secondaires positifs acquis par l'instrument de vol COSIMA sur une cible de noir d'or avant son exposition aux particules cométaires. Le spectre de masse (a) est compris entre $0 < m/z < 600$, on peut tout d'abord remarquer que cette cible, constituée à 99 % d'or, n'est pas dominée par le pic d'or ($m/z = 196,97$) mais par une multitude de pics, dont ceux de plus haute intensité sont présents à $m/z < 200$. Ce spectre de masse illustre la sensibilité de l'instrument à analyser les composés de surface. Le fragment $Si(CH_3)_3^+$ à $m/z = 73,05$ domine le spectre de masse et provient du PDMS, tout comme $Si_2O(CH_3)_5^+$ à $m/z = 147,07$ (Tableau 15). Un autre type de contamination est présent sur le spectre de masse (a), des fragments caractéristiques d'amine aliphatique entre $210 < m/z < 250$ (Hilchenbach et al. 2016). Cette contamination est absente des modèles de référence et de laboratoire, son origine dans le modèle de vol n'a ce jour pas été caractérisée. Le spectre de masse (b) est un élargissement du spectre (a) entre $0 < m/z < 200$. Des fragments d'hydrocarbures $C_xH_y^+$ sont dominants entre $25 < m/z < 60$. Ils proviennent de la contamination de l'air, avec lequel les cibles ont été en contact lors de leur conception sur Terre (Henkel and Gilmour 2014). Le pic d'indium $^{115}In^+$ est toujours présent sur les spectres de masse positifs et provient de la source d'ions primaires.

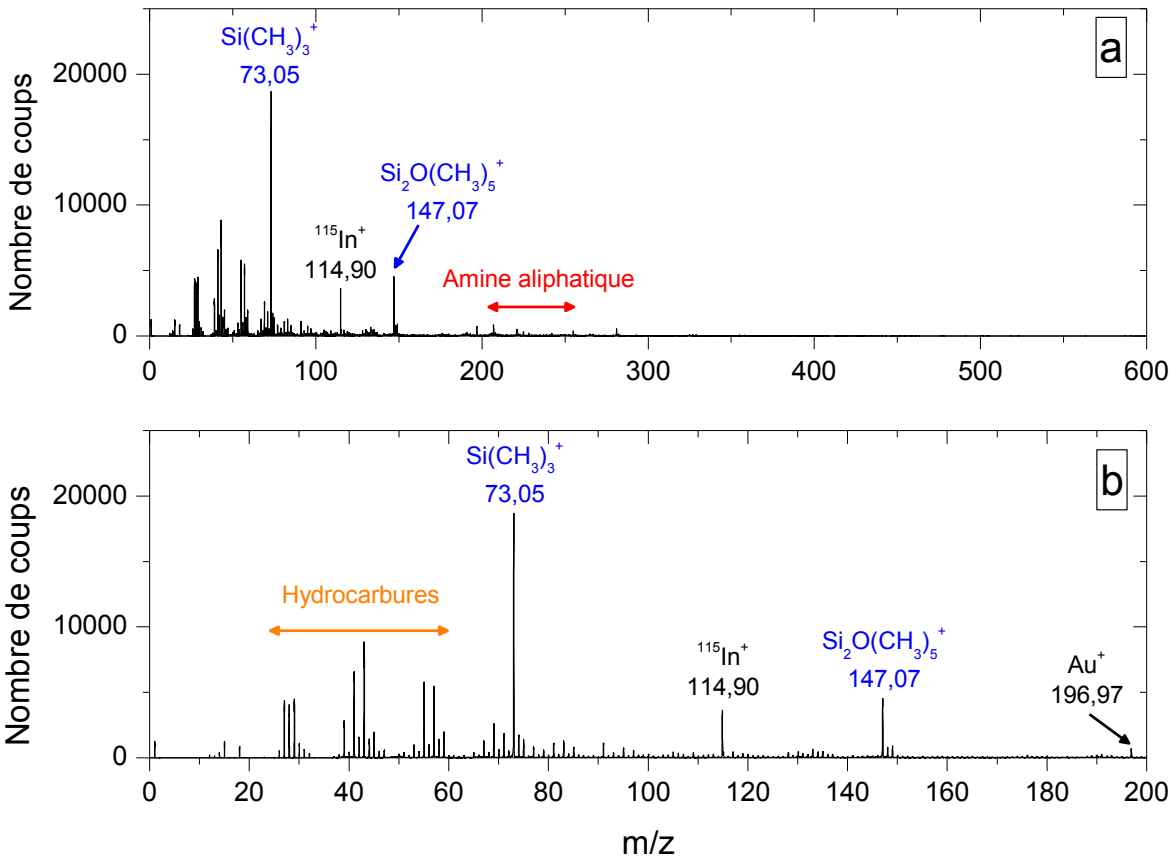


Figure 66 : Somme de dix spectres de masse d'ions secondaires positifs acquis sur la cible en noir d'or 1D2 avant exposition aux particules cométaires, le 8 octobre 2015, par l'instrument de vol COSIMA. La durée d'acquisition totale est de 25 minutes. Le spectre (a) est compris entre 0 < m/z < 600, le spectre (b) est un agrandissement du (a) entre 0 < m/z < 200.

La contamination présente sur les spectres de masse d'ions secondaires négatifs est différente. La Figure 67 présente la somme de dix spectres de masse d'ions négatifs acquis par l'instrument de vol COSIMA, sur la même cible (noir d'or 1D2), au même emplacement et à la même date que les spectres de masse d'ions positifs discutés ci-dessus. Le spectre de masse (a), compris entre 0 < m/z < 600, est dominé par le pic d'hydrogène H^- à m/z = 1,01. Les autres pics d'intensité notable sont présents sur le spectre (b), on y trouve majoritairement des espèces électronégatives, telles que O^- (m/z = 15,99), les halogènes F^- (m/z = 19,00) et $^{35}Cl^-$ (m/z = 34,97), et des hydrocarbures telles que CH^- (m/z = 13,01) et C_2H^- (m/z = 25,01). Des fragments du PDMS sont également présents à m/z = 59,00 (CH_3SiO^-) et m/z = 75,00 ($CH_3SiO_2^-$) (Briggs 1983). Contrairement au mode positif, ces fragments de PDMS ne dominent pas le spectre de masse.

Comme nous le verrons par la suite, les pics liés aux contaminants de l'instrument présentés dans cette section diminuent très fortement lors de l'analyse des particules cométaires.

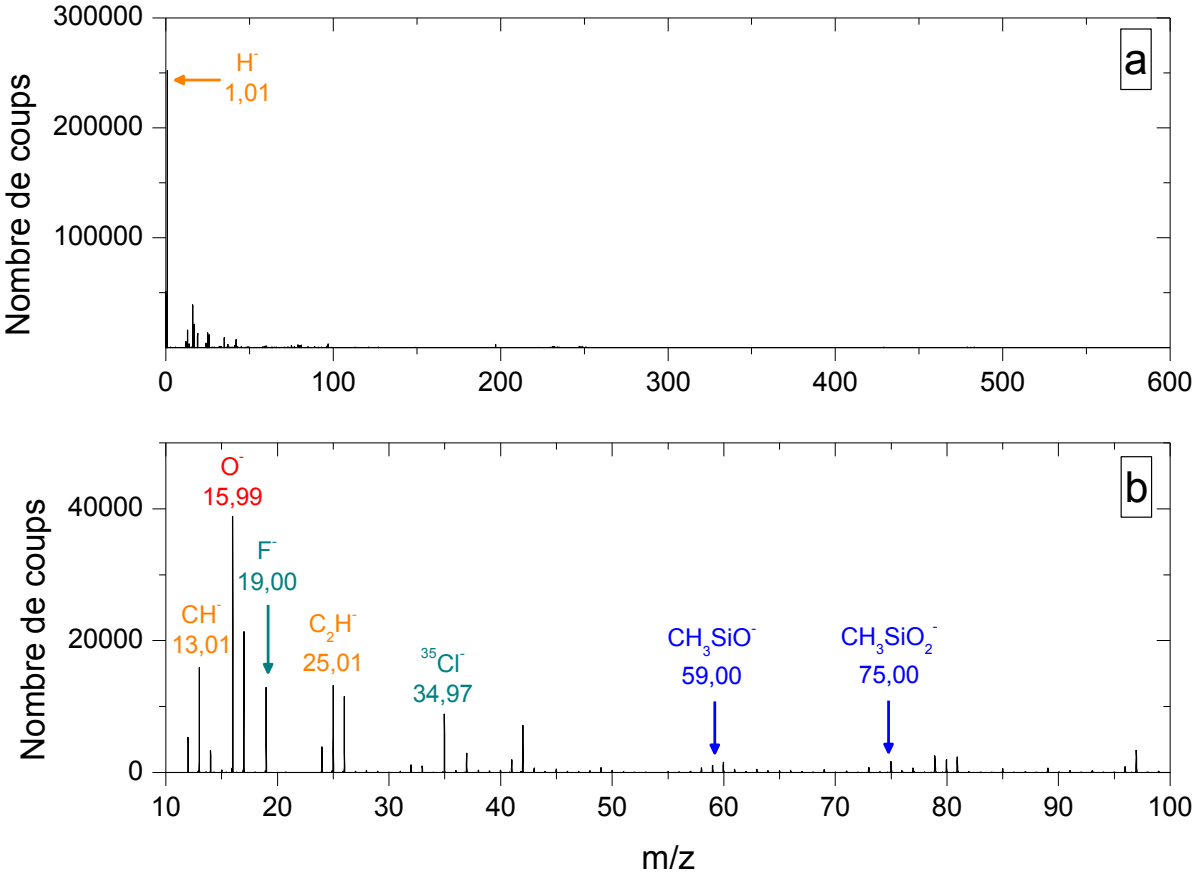


Figure 67 : Somme de dix spectres de masse d'ions secondaires négatifs acquis sur la cible en noir d'or 1D2 avant exposition aux particules cométaires, le 8 octobre 2015, par l'instrument de vol COSIMA. La durée d'acquisition totale est de 25 minutes. Le spectre (a) est compris entre 0 < m/z < 600, le spectre (b) est un agrandissement du (a) entre 10 < m/z < 100.

3.2.2 COSIMA modèle de référence – RM

Le modèle de référence (RM) de COSIMA, situé au laboratoire du MPS à Göttingen en Allemagne, est la réplique exacte de l'instrument de vol et a été construit au même moment que ce dernier. La Figure 68 est une photographie de l'intérieur de l'enceinte à vide du RM, on y retrouve les différents éléments constituants COSIMA, à savoir le microscope optique COSISCOPE, le bras robotique et le stockage des cibles.

Le rendez-vous de la sonde Rosetta et de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, le 6 août 2014, a marqué le début des opérations de l'instrument de vol COSIMA XM. Depuis cette date, le modèle RM a eu deux utilisations essentielles pour le projet : la préparation des opérations qui ont été effectuées sur le modèle de vol, et la recherche de solutions lorsque qu'un problème technique est apparu sur le XM tel que celui rencontré après les trois premiers mois de fonctionnement du modèle de vol, ou encore le test du chauffage des cibles. Durant la phase de croisière de la mission Rosetta, l'instrument RM a aussi contribué à la calibration de la composante inorganique de COSIMA (Krüger et al. 2015). Le rôle du RM sera d'autant plus important, une fois la mission Rosetta terminée, puisqu'il permettra de confronter certains résultats et/ou interprétations des données XM.

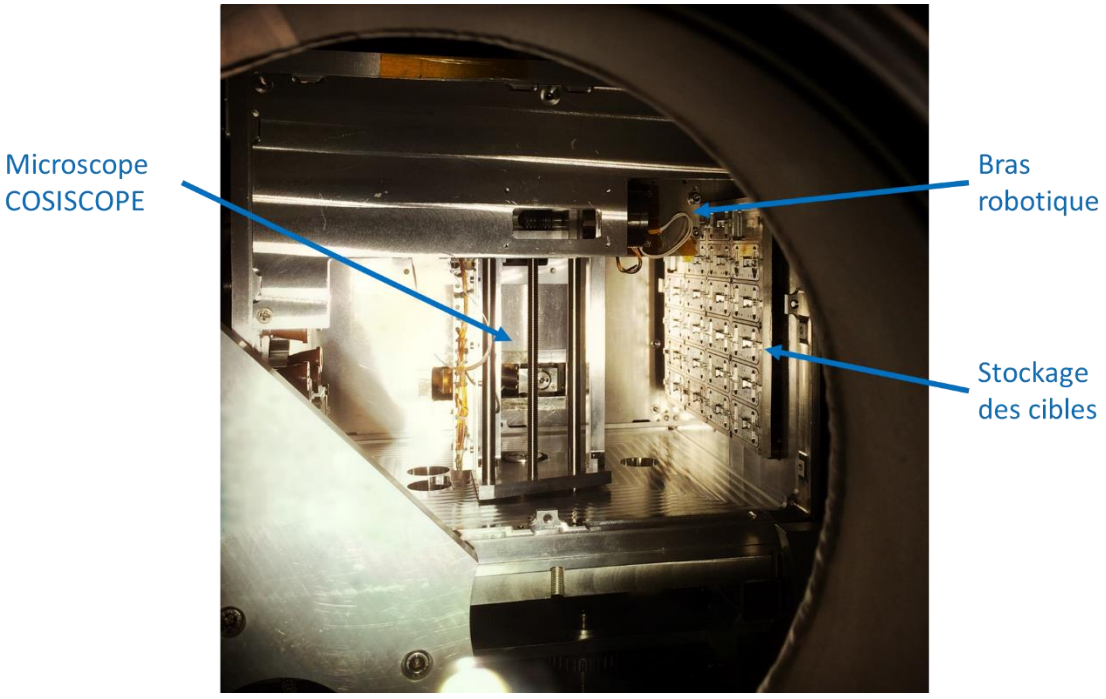


Figure 68 : Vue de l'intérieur du modèle de référence de COSIMA. Crédits photo : H. Cottin.

3.2.3 COSIMA modèle de laboratoire – OM

3.2.3.1 Caractéristiques

Le modèle de laboratoire se trouvant au LPC2E à Orléans, depuis 1999, n'est pas une copie exacte de l'instrument de vol, mais est un spectromètre de masse d'ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS) constitué d'un élément identique au XM :

- le canon à ions primaires (PIBS)

et de trois éléments similaires au XM :

- la source d'indium
- l'optique ionique secondaire
- le détecteur d'ions

De plus, la résolution en masse du modèle de laboratoire ($m/\Delta m_{50\%}$ = 1800 à m/z = 100) est proche de celle du modèle de vol et les cibles sur lesquelles les échantillons sont analysés, sont majoritairement en or. La très grande ressemblance de ce modèle de laboratoire avec l'instrument de vol, lui confère des performances analytiques similaires à celles des instruments COSIMA, et permet son utilisation comme un instrument de référence à COSIMA.

Le Roy (2011) a acquis des spectres de masse de l'adénine dans les modes positif et négatif, sur le modèle OM et sur le modèle de référence RM de COSIMA en Allemagne. Aucune différence notable n'a été observée entre les spectres de ces deux instruments. Seule la contamination dominant les spectres de masse diffère : dans le cas de l'OM se sont les phtalates[11], des plastifiants couramment utilisés dans les câbles électriques, et dans le cas du RM, le PDMS. Ce dernier est l'unique composé organique ayant été analysé sur les trois instruments COSIMA XM, RM et OM (Le Roy, Bardyn, et al. 2015). Les fragments du PDMS sont similaires sur les spectres de masse d'ions positifs pour ces trois instruments (Figure 69). On peut également noter sur cette figure que le signal de Na^+, provenant de la contamination, domine le spectre de masse pour les instruments COSIMA OM et RM. L'intensité de Na^+ peut varier

[11] Les phtalates sont composés d'un noyau benzénique et de deux groupements carboxylates dont la taille de la chaine alcane varie. Le fragment de phtalate dont l'intensité domine est à m/z = 149,02 ($C_8H_5O_3^+$).

fortement d'une cible à une autre. Ainsi, un même composé analysé conduit à une signature spectrale comparable sur les trois instruments COSIMA, aux différences de contamination près. La calibration des composés organiques de COSIMA a de plus été entièrement réalisée sur le modèle de laboratoire OM (Le Roy, Bardyn, et al. 2015).

L'agencement détaillé du modèle de laboratoire OM est présenté Figure 70, les différentes étapes pour analyser un échantillon sont décrites dans la partie suivante.

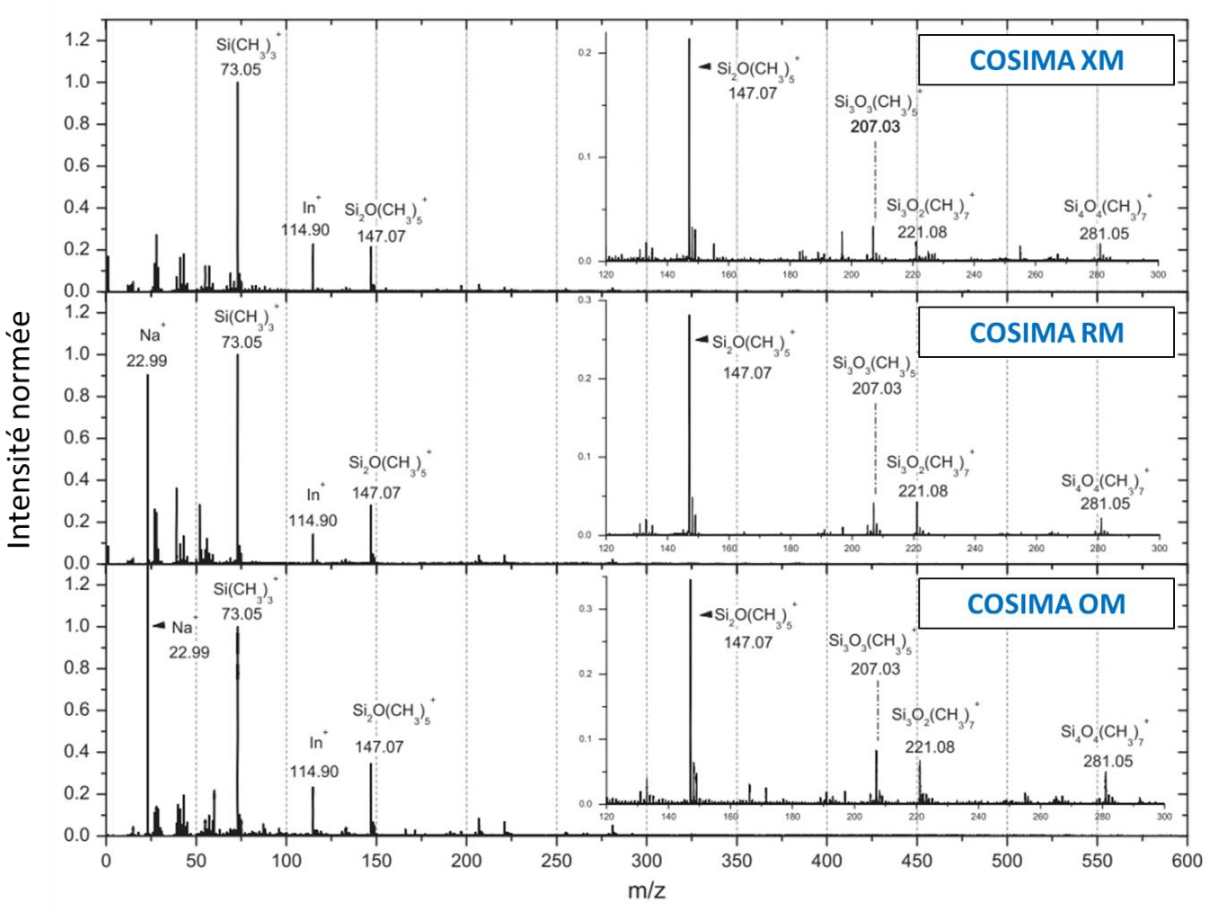


Figure 69 : Spectres de masse d'ions secondaires positifs du polydiméthylsiloxane acquis sur une cible en or sur les trois instruments de COSIMA : le modèle de vol XM, le modèle de référence RM et le modèle de laboratoire OM. L'intensité a été normée par rapport au fragment du PDMS, $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05. Tous les pics pour lesquels une formule est attribuée sont des fragments du PDMS, à l'exception du sodium Na^+ et de l'indium In^+. Cette figure est une adaptation de Le Roy, Bardyn, et al. (2015).

3.2.3.2 Fonctionnement

Les étapes pour introduire l'échantillon, à pression atmosphérique, à la zone d'analyse sous vide poussée d'environ 10^{-8} mbar, sont les suivantes :

- *Introduction dans la zone du sas* : La cible en or contenant l'échantillon à analyser est disposée sur un porte-échantillon, introduit dans le TOF-SIMS par le sas d'introduction et fixée sur une canne de manipulation. Le porte-échantillon et la cible se trouvent alors dans la zone du sas du TOF-SIMS, à pression atmosphérique et complètement isolés de la zone d'analyse maintenue sous vide poussé.

- *Pompage de la zone du sas* : Une première pompe primaire sèche est activée afin d'atteindre, dans la zone du sas, une pression d'environ 10^{-2} mbar. Une deuxième pompe turbo est ensuite enclenchée pour descendre la pression à environ 10^{-6} mbar.
- *Introduction dans la zone d'analyse* : La pression étant suffisamment basse dans la zone du sas, la porte, l'isolant de la zone d'analyse sous vide, est ouverte. A l'aide de la canne de manipulation, le porte-échantillon et la cible sont introduits dans la zone d'analyse.

- *Pompage de la zone d'analyse* : Afin de maintenir un vide poussé dans la zone d'analyse, les deux pompes cryogéniques ne sont jamais arrêtées, dans la mesure du possible. Une fois le porte-échantillon fixé à l'intérieure de la zone d'analyse, la canne de manipulation est retirée. La porte est refermée afin d'isoler à nouveau la zone d'analyse, et de retrouver une pression d'environ 10^{-8} mbar.

- *Réglages des paramètres du TOF*–SIMS : L'ensemble des réglages du TOF-SIMS se font manuellement. Cela comprend l'augmentation progressive de la température de la source d'indium, les réglages des deux lentilles, des plaques de déflections et de l'électrode d'extraction, et l'obtention des ions secondaires une fois que la source d'ions primaires est enclenchée.

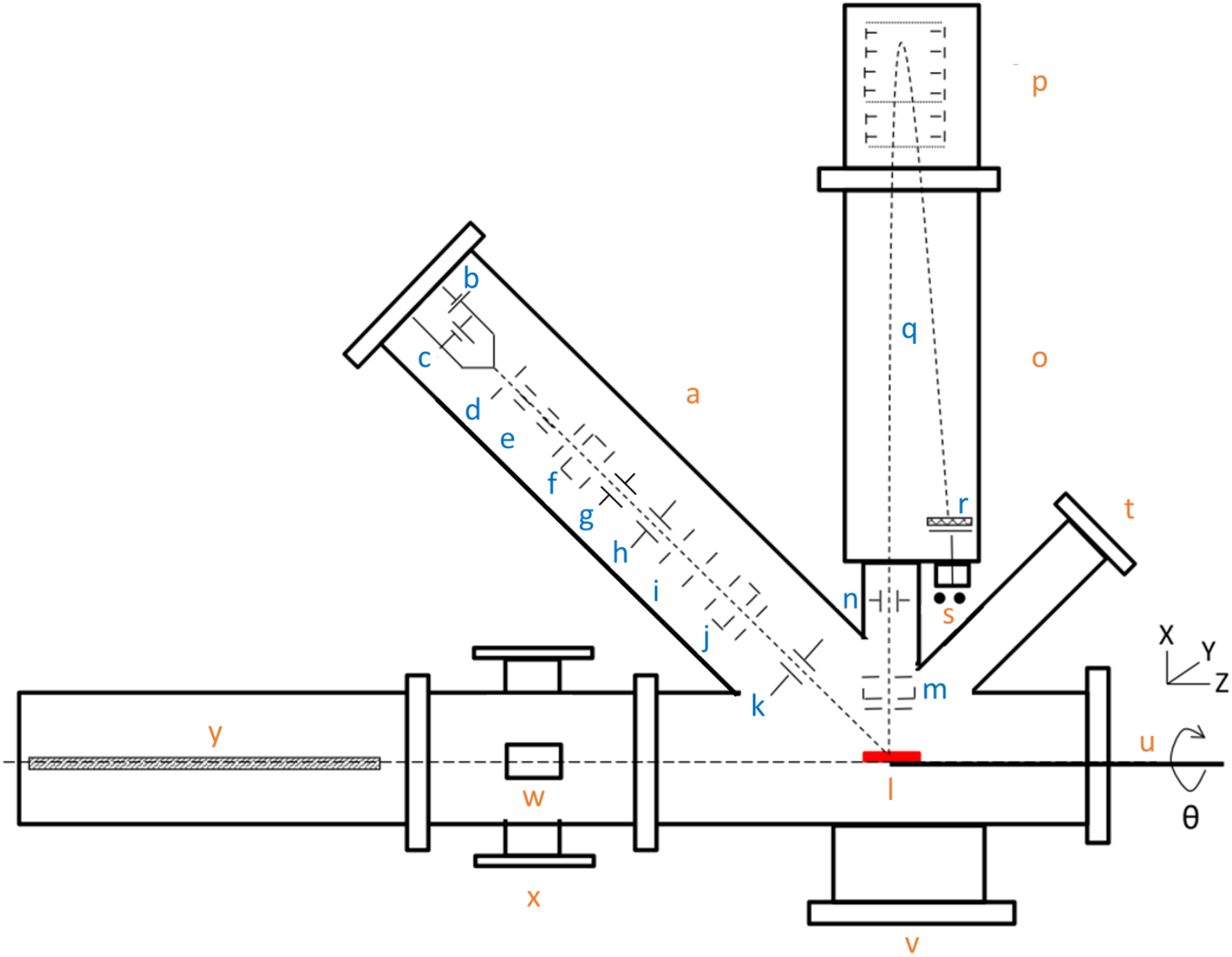


Figure 70 : Schéma du modèle de laboratoire OM de COSIMA. Cette figure est adaptée de Le Roy (2011).

Caractéristiques du modèle de laboratoire OM de COSIMA se trouvant au LPC2E à Orléans (Le Roy 2011) :

a	Canon à ions primaires
b	Alimentation de la source d'ions primaires
c	Chauffage
d	Electrode d'extraction
e	Plaques de déviation
f	Lentille
g	Commutateur
h	Chopper
i	Buncher
j	Lentille
k	Plaques de déviation XY primaire
l	Porte-échantillon
m	Lentille secondaire
n	Plaques de déviation XY secondaire
o	Zone de vol des ions secondaires
p	Réfectron à deux étages
q	Faisceau d'ions secondaires
r	Galette microcanaux
s	Sortie vers la chaîne de comptage analogique et numérique
t	Caméra
u	Manipulateur X, Y, Z, θ
v	Connection aux pompes cryogéniques
w	Sas d'introduction du porte-échantillon
x	Connection aux pompes primaire et turbo
y	Canne de manipulation du porte-échantillon

3.3 Préparation des échantillons – OM

Le modèle de laboratoire OM de COSIMA a été, ces dernières années, essentiellement employé pour établir une bibliothèque de spectres de masse de référence de composés organiques (Le Roy 2011; Le Roy, Bardyn, et al. 2015).

Les analyses TOF-SIMS en mode statique s'intéressent aux deux premières couches monoatomiques de la surface (Vickerman 2013). Le spectre de masse est donc fortement conditionné par la propreté de la cible sur laquelle le dépôt de l'échantillon à analyser est effectué. Afin de s'approcher au plus près des conditions analytiques du modèle de vol de COSIMA, des cibles en or sont utilisées. Ces cibles sont découpées au LPC2E afin d'obtenir des dimensions identiques à celles contenues dans l'instrument COSIMA XM, à savoir 10 x 10 mm² (Tableau 16). Un numéro d'identification est de plus ajouté à chaque cible (Figure 71).

Un protocole de nettoyage des cibles a été mis en place par L. Le Roy dans le cadre de sa thèse. Celui-ci permet notamment de diminuer de plus de 90 % la présence de PDMS et de 64 % celle de phtalates – les deux contaminations majeures identifiées sur les cibles utilisées par le modèle de laboratoire (Le Roy 2011). Ce protocole consiste à placer la cible dans un bain de n-hexane pour une durée de dix minutes, puis dans un bain d'acétone pendant également dix minutes, et ceci à l'intérieur d'un bac à ultrasons (Tableau 16). L'utilisation de ces solvants permet de diminuer efficacement la présence des contaminations provenant de PDMS et des phtalates respectivement (Reich 2001). De même, tous les matériels utilisés dans le cadre du nettoyage des cibles et de la préparation des dépôts (récipients et pilon) sont au préalable nettoyés avec un papier imbibé de n-hexane, puis d'acétone. Certains matériaux, tels que le porte-échantillon de la cible et les pinces, sont maintenus en permanence dans un four à 350°C, et sortis une heure avant le début du nettoyage et du dépôt de l'échantillon sur la cible. L'ensemble de la manipulation est effectuée sous une hotte, dont le plan de travail est gardé vide, dans la mesure du possible, afin de diminuer les sources de contaminations éventuelles lors de la manipulation des cibles en or.

	Composé	Formule brute	Marque	Pureté	Epaisseur	Dimensions
Cible	feuille d'or	Au	Goodfellow	99,99 %	0,125 mm	10 x 10 mm²
Solvant	n-hexane	C_6H_{14}	VWR Prolabo	> 99 %		
	acétone	C_3H_6O	VWR Prolabo	99,9 %		

Tableau 16 : Caractéristiques des cibles et des solvants utilisés pour les nettoyer.

Une fois la cible nettoyée, un grain d'échantillon sous forme de poudre – le plus petit possible – est déposé à l'aide d'une pince sur la cible en or, en évitant une proximité trop importante des bords de la cible. Ce grain est ensuite écrasé par un pilon en agate afin de former un dépôt fin. L'échantillon analysé par le faisceau d'ions primaires d'indium subit une accumulation de charges positives en surface, cet effet a pour conséquence de dévier le faisceau d'ions primaires et de perturber la détection des ions secondaires pouvant provoquer une perte du signal (Stephan 2001). Un échantillon déposé en couche mince peut compenser cet effet de charge par la présence d'électrons libre à la surface de la cible, contrairement à un dépôt épais, dont l'effet de charge ne pourra être entièrement compensé. La Figure 71 illustre un dépôt de deux grains de tétracosane[12] sur une cible en or de dimensions 10 x 10 mm².

[12] Le tétracosane est un alcane linéaire de formule brute $C_{24}H_{50}$.

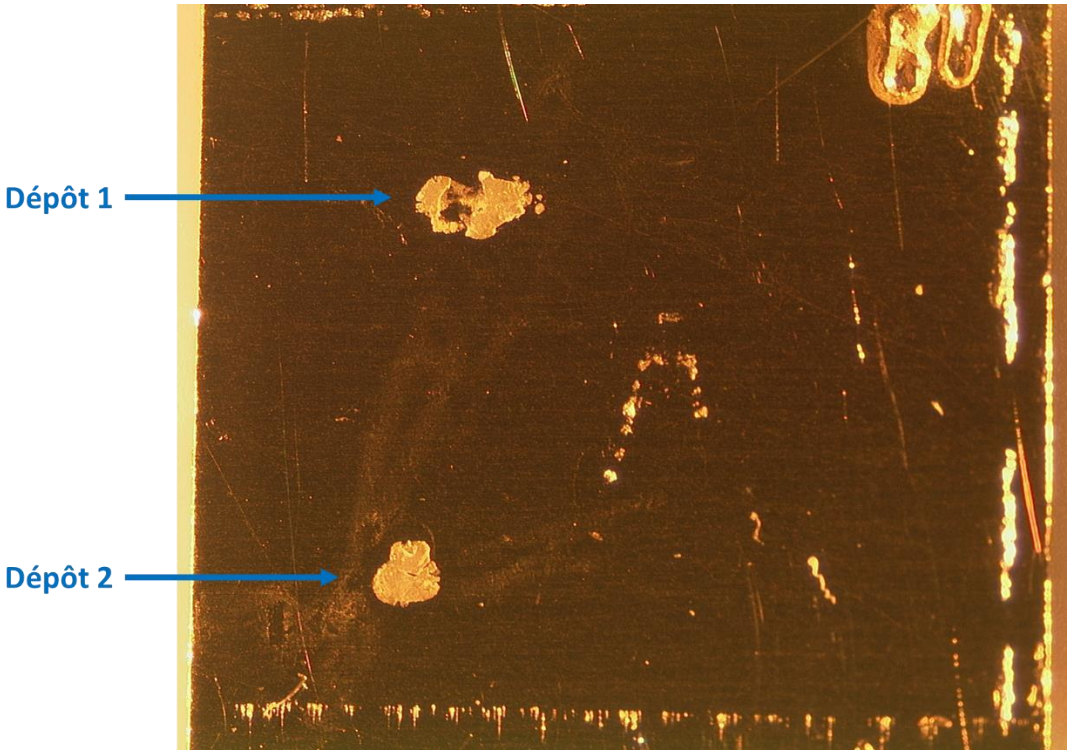


Figure 71 : Cible en or de dimensions 10 x 10 mm² sur laquelle deux dépôts de Tétracosane $C_{24}H_{50}$ ont été effectués. Le numéro 60 en haut à droite correspond à l'identification de la cible. L'image a été prise avant l'analyse des échantillons.

3.4 Déroulement des opérations – XM

3.4.1 COSIMA et la mission Rosetta

La sonde Rosetta, après un voyage de dix années, a rejoint l'orbite de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko le 6 août 2014. Cinq jours plus tard, l'instrument COSIMA exposait son premier assemblage de trois cibles de noirs d'or – 1D0, 2D0 et 3D0 (Figure 59) – à la poussière cométaire. La comète se trouvait alors à 3,6 UA du Soleil, son activité était relativement faible. Mais le 24 août, après 13 jours d'exposition, COSIMA collecta ses deux premières « grosses » particules d'une taille d'environ 50 µm et 70 µm. L'analyse de particules cométaires par TOF–SIMS débuta ainsi en septembre et continua jusqu'au mois d'octobre (Schulz et al. 2015; Hilchenbach et al. 2016). Au cours de ce dernier mois, la qualité des spectres de masse (bruit de fond et forme des pics) acquis par COSIMA se dégrada fortement, menant à un arrêt complet des analyses à objectif scientifique à la fin du mois d'octobre. Les quatre ingénieurs de l'instrument COSIMA, A. Koch, H. Fisher, J. Rynö et L. Thirkell – ou *Tiger Team* – travaillèrent à la résolution de ce problème pendant près de quatre mois. En mars 2015, les analyses des particules cométaires collectées reprirent progressivement jusqu'en mai 2015 où les problèmes techniques furent complètement résolus et les spectres de masse obtenus de meilleure qualité qu'en début de mission. L'instrument COSIMA a effectué des analyses à un rythme d'environ 10 particules par semaine entre mai 2015 et juin 2016. Depuis septembre 2016, l'éloignement de la comète et de la sonde Rosetta du Soleil (> 3,7 UA du Soleil) a contraint à une réduction et un partage de l'énergie acquise par les panneaux solaires entre les différents instruments de l'orbiteur. Le rythme d'analyse de COSIMA a donc diminué en cette fin de mission, pour s'arrêter définitivement le 30 septembre 2016. Ces différentes étapes sont illustrées sur la Figure 72.

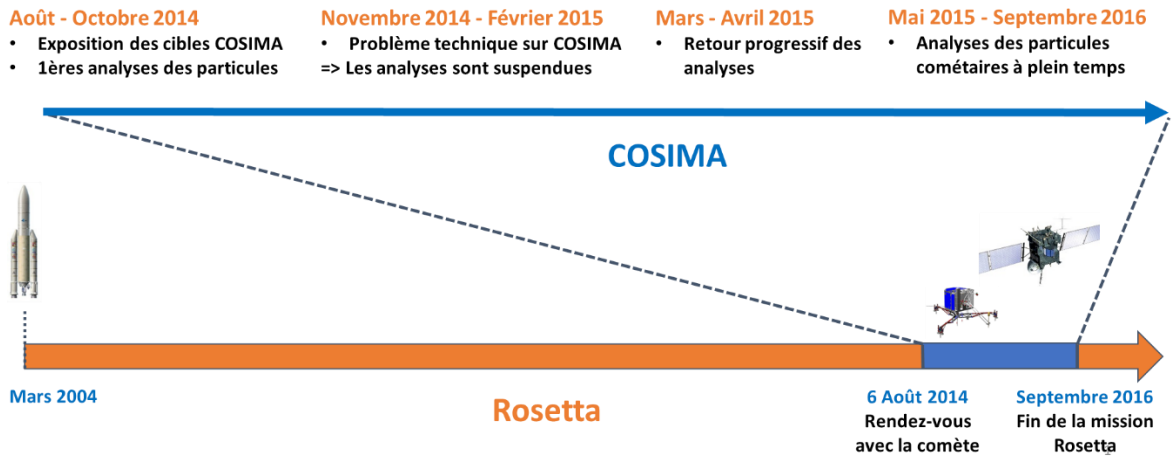


Figure 72 : Schéma illustrant le calendrier de la mission Rosetta et celui des analyses de particules cométaires effectuées par l'instrument COSIMA.

3.4.2 Evolution temporelle des spectres de masse

L'évolution temporelle de la qualité des spectres de masse acquis par COSIMA, depuis le début des analyses des particules cométaires, est illustrée sur la Figure 73 à l'aide de trois particules cométaires, dont la description est donnée dans le Tableau 17. Les spectres de masse d'ions secondaires positifs (a), (c) et (e) ont été acquis respectivement sur les particules Donia, Johannes et Kenneth (Figure 73).

Particule	Cible de collecte	Date de collecte	Date d'analyse
Donia	2D0	18 - 24 août 2014	7 septembre 2014
Johannes	3D0	11 - 17 octobre 2014	22 octobre 2014
Kenneth	2D1	11 - 12 mai 2015	18 juin 2015

Tableau 17 : Description des cibles sur lesquelles les trois particules ont été collectées, ainsi que de leurs dates de collecte et d'analyse.

- **Donia** a été l'une des premières particules cométaires à être analysée par COSIMA. Son spectre de masse (a) ne présente pas de bruit de fond élevé, mais l'agrandissement de son spectre de masse (b) entre 27,75 < m/z < 28,25 permet d'observer la présence d'un pic de forme triple à l'emplacement de l'ion Si^+ (m/z = 27,98). Cette forme est retrouvée pour l'ensemble des ions du spectre de masse.

- **Johannes** fut l'une des dernières particules analysées avant la suspension des analyses de COSIMA. Son spectre de masse (c) présente un bruit de fond élevé et une intensité globale très faible (le nombre de coups de l'intensité des pics ne dépasse pas 40), de plus la forme de pic triple s'est accentuée (d).

- **Kenneth** est une particule ayant été analysée une fois le problème résolu, son spectre de masse (e) possède ainsi un bruit de fond faible, et ses pics ont la forme d'une gaussienne (f).

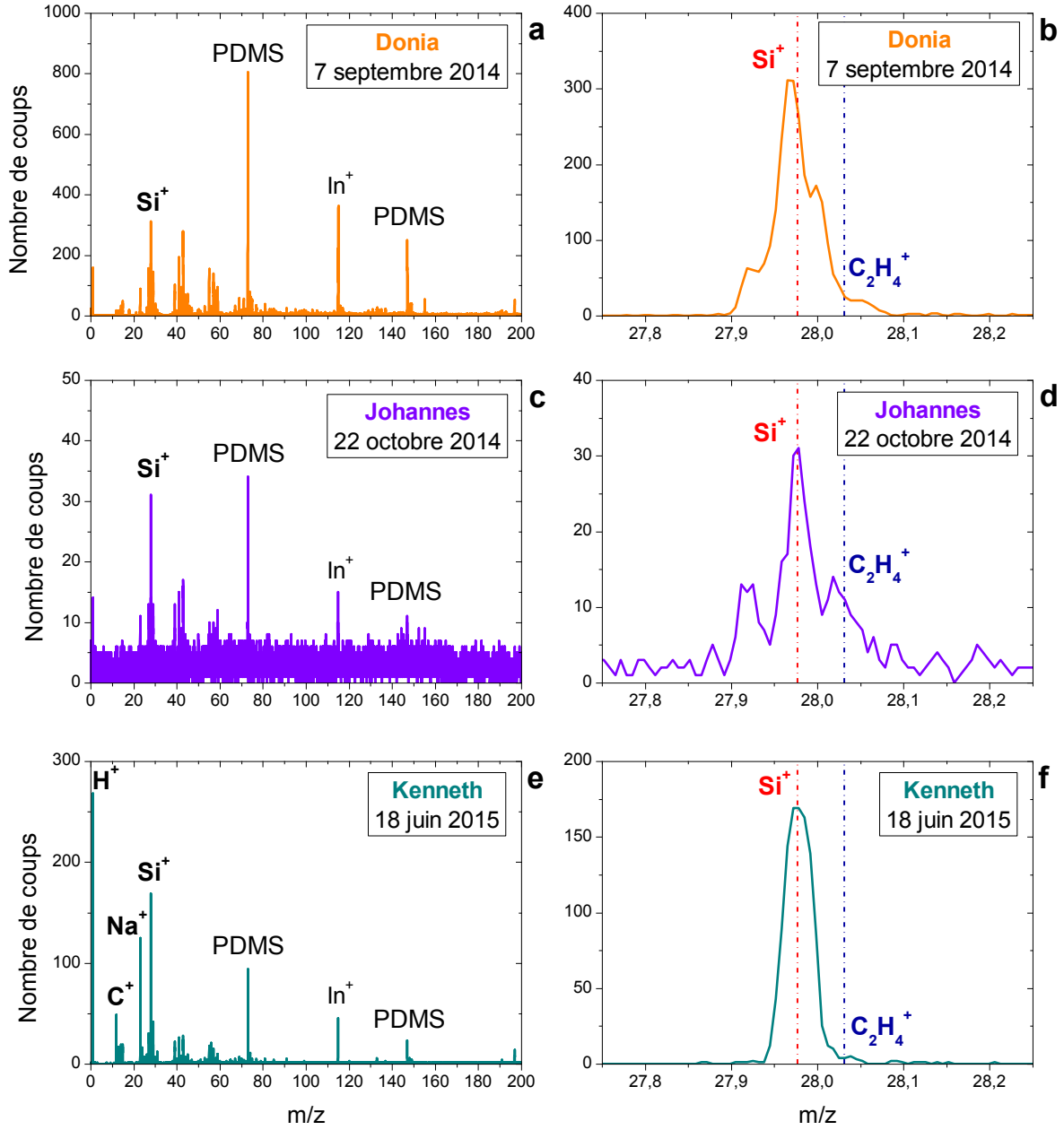


Figure 73 : Illustration de l'évolution temporelle de la qualité des spectres de masse des ions secondaires positifs de trois particules cométaires – Donia, Johannes et Kenneth. Les spectres (a), (c) et (e) sont compris entre 0 < m/z < 200, (c), (d) et (f) sont respectivement des élargissements compris entre 27,75 < m/z < 28,5. Pour ces élargissements, les masses exactes de Si^+ (m/z = 27,98) et $C_2H_4^+$ (m/z = 28,03) sont indiquées par des lignes pointillées. Ces trois spectres de masse ont tous eu une durée d'acquisition de 5 minutes. Pour des raisons de clarté, les fragments issus de la contamination, $Si(CH_3)_3^+$ (m/z = 73,05) et $Si_2O(CH_3)_5^+$ (m/z = 147,07), ont été nommés « PDMS ».

La dégradation du signal des spectres de masse - augmentation du bruit et diminution du signal exploitable - ainsi que la forme triple des pics ont été un problème majeur pour l'instrument COSIMA. Le bruit de fond élevé du spectre de Johannes (Figure 73c) et le nombre de coups très faible ne laissent entrevoir qu'un nombre limité de pics dans le spectre de masse. De plus, la forme triple des pics compliqua sévèrement l'interprétation de ces spectres, particulièrement lorsque que plusieurs composantes étaient présentes à une même masse nominale. Sur le spectre de masse de la Figure 73d il est très difficile de distinguer la contribution de l'ion Si^+ (m/z = 27,98) de celle de l'ion $C_2H_4^+$ (m/z = 28,03), celles-ci se chevauchent sûrement. COSIMA est pourtant apte à résoudre ses deux pics, comme l'atteste le spectre de masse de la particule Kenneth (f).

Ces problèmes seraient apparus, et graduellement accentués, au cours du premier mois d'analyse, suite à un dépôt de la source primaire d'indium sur l'intérieur du trou de l'électrode d'extraction (voir le

schéma détaillé du canon d'ions primaires de COSIMA sur la Figure 74). Ce dépôt d'indium aurait progressivement déformé localement le potentiel d'extraction, et provoqué la déviation du faisceau d'ions primaires. Le chopper, lors d'un fonctionnement normal, reçoit un faisceau d'ions primaires continu et le dévie vers une zone de blocage en appliquant une tension non nulle (sauf pendant la durée utile de l'impulsion). A sa sortie, le faisceau d'ions est pulsé. Dans une situation où le faisceau d'ions primaires est hors axe, dans un certain quadrant, en arrivant au chopper, ce dernier ne peut plus assurer sa déviation vers la zone de blocage et le pulser correctement. Il en résulte un faisceau pulsé combiné avec un faisceau continu qui arrive à deux endroits différents sur la cible.

Cette explication proposée par la *Tiger Team* de COSIMA permettrait d'expliquer les deux observations, à savoir, la perte progressive du faisceau pulsé (bruit dans les spectres et forme triple des pics) et l'apparition d'un faisceau continu mise en évidence par la présence de tâches d'indium[13] sur les cibles analysées. Des dépôts d'indium avaient été observés auparavant sur des sources d'ions sur le modèle de référence COSIMA. L'explication physique a tout d'abord été proposée à l'aide d'une modélisation numérique du faisceau d'ions primaires en mode perturbé, cohérente avec les observations. Puis, l'un des paramètres du canon à ions a été optimisé pour corriger l'anomalie. Le faisceau d'ions du modèle de vol COSIMA a ainsi été recentré et le sous-système entièrement ré-optimisé.

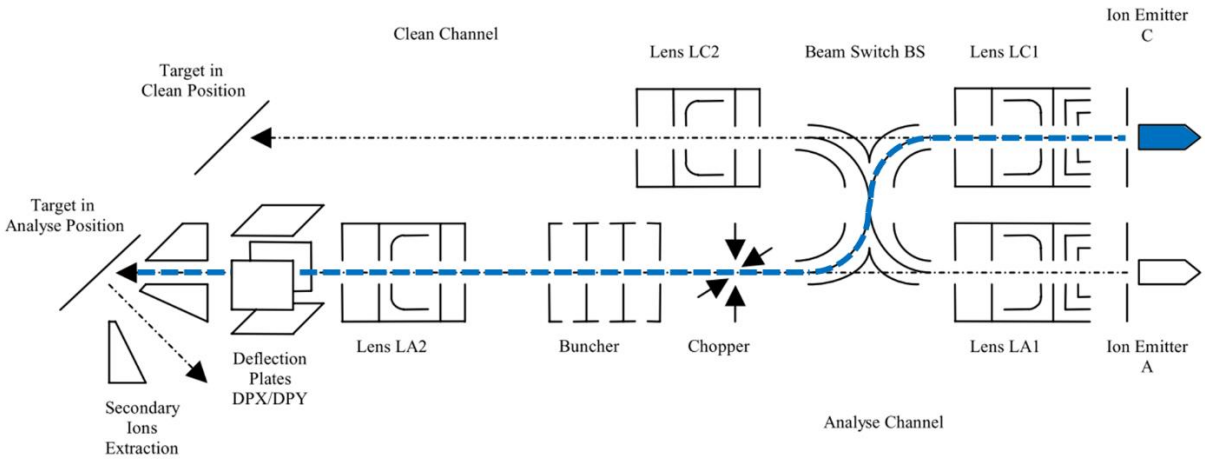


Figure 74 : Schéma du canon d'ions primaire de l'instrument COSIMA. La source d'indium C a été utilisée pour toutes les analyses des particules cométaires au cours de la mission Rosetta. Le trajet du faisceau d'ions primaires d'indium est représenté en bleu. Cette figure est adaptée de Kissel et al. (2007).

3.4.3 Opérations hebdomadaires

Depuis le rétablissement de l'instrument COSIMA, en mai 2015, les analyses de particules cométaires ont lieu hebdomadairement. Ces opérations sont planifiées par l'équipe COSIMA, en général deux semaines avant la date d'analyse prévue. Dans certaines circonstances, il a été possible de réduire ce délai à quelques jours. Les opérations comprennent entre un et trois jours d'analyse SIMS dont la durée est de 7 heures par jour. Les données sont transmises sur Terre environ deux jours après que les analyses soient effectuées. En moyenne par opération, une dizaine de particules cométaires, dont les coordonnées sur la cible ont été renseignées, sont analysées. La Figure 75 illustre une analyse effectuée par COSIMA sur la cible de noir d'or 1CD, le 21 août 2015. Sept analyses sous forme de ligne, ou *line scan*, ont été réalisées en mode négatif, puis en mode positif à la même position. La raison de ces analyses sous forme de line scan sera expliquée ultérieurement. Un total de 154 spectres de masse d'ions secondaires positifs et négatifs ont été acquis lors de cette opération TOF-SIMS.

[13] Ces tâches d'indium sont visibles sur l'assemblage de cibles D0 en ANNEXE B.

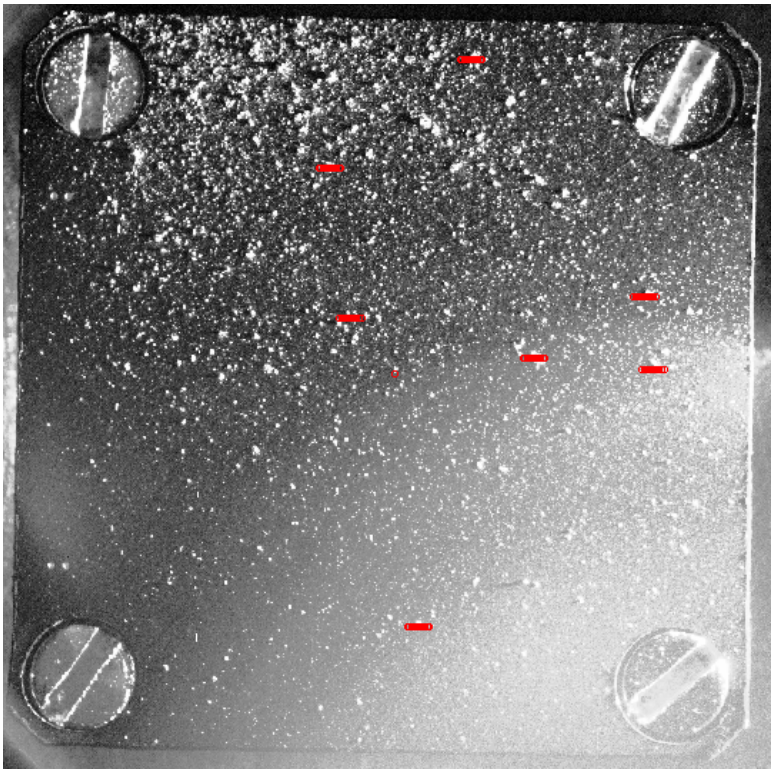


Figure 75 : Exemple d'une analyse hebdomadaire typique effectuée par l'instrument de vol COSIMA sur une cible de dimension 10 x 10 mm². Ces opérations ont été effectuées sur la cible de noir d'or 1CD, le 21 août 2015. 7 particules ont été analysées, et un total de 154 spectres de masse d'ions secondaires positifs et négatifs ont été acquis.

3.5 Traitement des données – XM

3.5.1 Méthodologie

Entre mai 2015 et juin 2016, environ 200 spectres de masse d'ions secondaires positifs et négatifs ont été acquis, par semaine, sur les particules cométaires collectées par COSIMA. Dès le début de cette date et pendant plus de 6 mois, j'ai effectué des comptes rendus hebdomadaires des opérations effectuées. Ces derniers comprenaient les images des particules analysées, le type d'analyse réalisé sur ces particules (généralement sous forme de ligne, matrice ou croix), les spectres de masses d'ions positifs et d'ions négatifs comportant un signal cométaire, leurs noms et leurs coordonnées sur la cible. Ces comptes rendus étaient envoyés à l'ensemble de l'équipe COSIMA d'une part pour fournir un résumé des opérations hebdomadaires et une liste de spectres de masse cométaires, et d'autre part pour servir de support à la planification des opérations. En effet, les coordonnées pour analyser une particule sont un point critique des opérations, le bras robotique en déplaçant les assemblages de cibles, de COSISCOPE à la zone d'analyse par exemple, peut engendrer de très légers décalages dans les coordonnées initialement établies sur la cible à analyser. Dans certains cas, les analyses ont été réalisées non pas sur la particule, mais à côté de celle-ci (le signal provenant alors entièrement de la cible). Les comptes rendus[14] des opérations permettaient ainsi de contrôler l'emplacement du signal cométaire par l'analyse des spectres de masse et éventuellement de réajuster les coordonnées pour les opérations suivantes.

Ces comptes rendus ont permis la mise en place d'une méthodologie pour analyser les spectres de masse d'ions secondaires positifs et négatifs, acquis par l'instrument COSIMA. Cette méthodologie repose sur une approche qualitative et sera exposée en s'appuyant sur deux analyses effectuées sur la particule

[14] Un exemple de compte rendu des opérations TOF-SIMS, effectuées par COSIMA XM le 21 août 2015 sur la cible d'or 1CD, est en ANNEXE C.

Kenneth (Figure 76). Pour des raisons de clarté, seules les spectres de masse d'ions secondaires positifs seront par la suite présentés. Ces derniers reflètent la majeure partie de ce travail de thèse. Dans les parties suivantes, les différentes étapes de cette méthodologie seront présentées et synthétisé par la Figure 85.

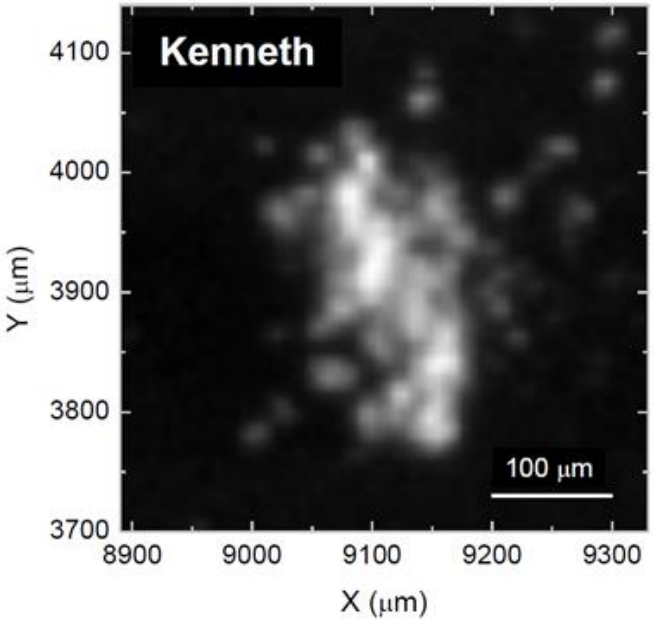


Figure 76 : Image de la particule Kenneth acquise par COSISCOPE le 4 juin 2015, et dont la résolution est de 10 µm (Langevin et al. 2016). Cette image résulte de la somme de deux images, obtenues avec des illuminations rasantes provenant de la droite et de la gauche de la cible. Les coordonnées indiquées correspondent à l'emplacement de la particule sur la cible de noir d'or 2D1 de dimensions 10 x 10 mm².

- *Sélection des spectres de masse acquis sur la particule*

La particule Kenneth a été collectée entre le 11 et le 12 mai 2015 sur la cible de noir d'or 2D1. Cette particule a été analysée, une première fois le 18 juin 2015, sous la forme d'une ligne de 31 positions et une seconde fois le 2 juillet 2015, par une croix de 29 positions (Figure 77). Deux spectres de masse sont toujours acquis successivement au même emplacement, ainsi un total de 120 spectres de masses d'ions secondaires positifs ont été acquis lors de l'analyse de la particule Kenneth, soit 5 heures d'analyse SIMS.

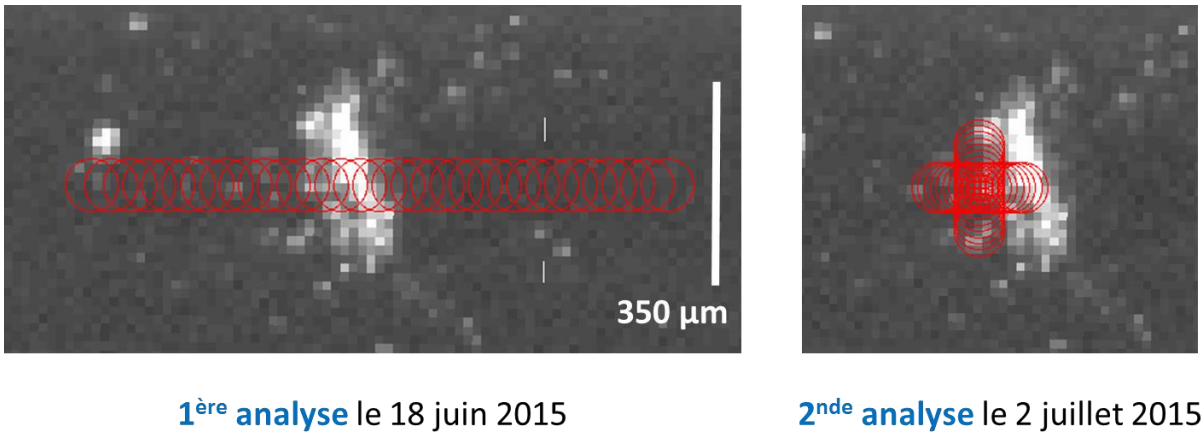


Figure 77 : Image des deux analyses effectuées sur la particule Kenneth, le 18 juin 2015 et le 2 juillet 2015. La résolution des images est de 14 µm.

- *Ouverture des spectres de masse d'ions secondaires*

Les spectres de masse appartenant à l'analyse de la particule Kenneth sont calibrés à l'aide de la pipeline de COSIMA (une plateforme accessible pour les membres de l'équipe COSIMA, dont la description sera donnée ultérieurement § 3.7.1) puis ouverts avec le logiciel OriginPro. COSIMA acquiert généralement les spectres de masse jusqu'à m/z = 800, néanmoins au vu de l'absence de signature cométaire aux masses élevées et pour des raisons de clarté, les rapports m/z supérieurs à 200 ne seront pas représentées dans ce manuscrit. La Figure 78 présente la superposition des 120 spectres de masse d'ions secondaires positifs de Kenneth entre 0 < m/z < 200. Le pic dominant le spectre de masse, $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05, est un fragment provenant du PDMS.

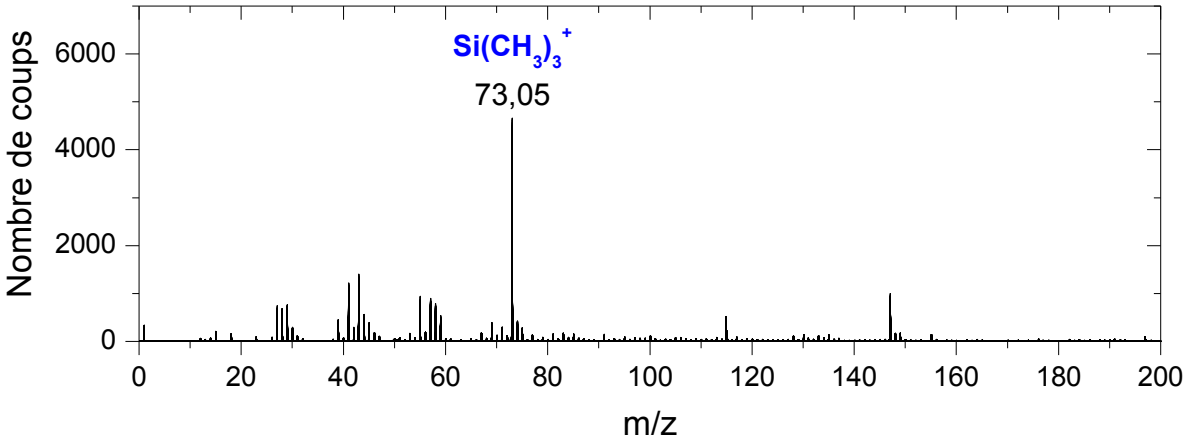


Figure 78 : 120 spectres de masse d'ions secondaires positifs superposés entre 0 < m/z < 200 et acquis lors des deux analyses de la particule Kenneth.

- *Classification des spectres de masse*

Les mesures effectuées sur la particule Kenneth – la ligne et la croix – comprennent des spectres de masse de trois types : (i) dominé par le signal cométaire, (ii) dominé par le signal de la cible de noir d'or et (iii) présentant un mélange des deux signaux. Les critères permettant la classification de ces spectres de masse sont multiples et peuvent varier en fonction de l'objectif de la personne qui effectue les analyses. Dans le cadre de la méthodologie que j'ai développée et mise en pratique de façon hebdomadaire dans mes rapports, la classification des spectres de masse dominés par le signal cométaire doit répondre simultanément à plusieurs critères :

- Une diminution du PDMS
- Une augmentation du fer et du magnésium
- Un comportement spécifique des pics aux masses nominales 27, 28 et 29, et aux masses nominales comprises entre 12 et 15.

- *Diminution du PDMS*

Le PDMS est la contamination majeure présente à la surface des cibles de COSIMA. Les variations du fragment majoritaire du PDMS, $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05, sont un bon indicateur des positions d'analyse effectuées sur la particule, de celles juste à côté de la particule. La Figure 79 représente la valeur de l'aire comprise sous le pic $Si(CH_3)_3^+$ normée à la valeur maximale, en fonction des différentes coordonnées d'analyse. Ces valeurs sont déterminées automatiquement par la pipeline COSIMA et correspondent à l'aire comprise entre deux bornes m/z définies, ici pour celle du pic $Si(CH_3)_3^+$. Elles permettent une première représentation rapide de la variation du PDMS. On observe ainsi de fortes variations du PDMS. L'identification de la zone d'analyse de la particule Kenneth correspond au minima du PDMS. Les zones pour lesquelles le PDMS est maxima correspondent aux zones d'analyse de la cible de noir d'or.

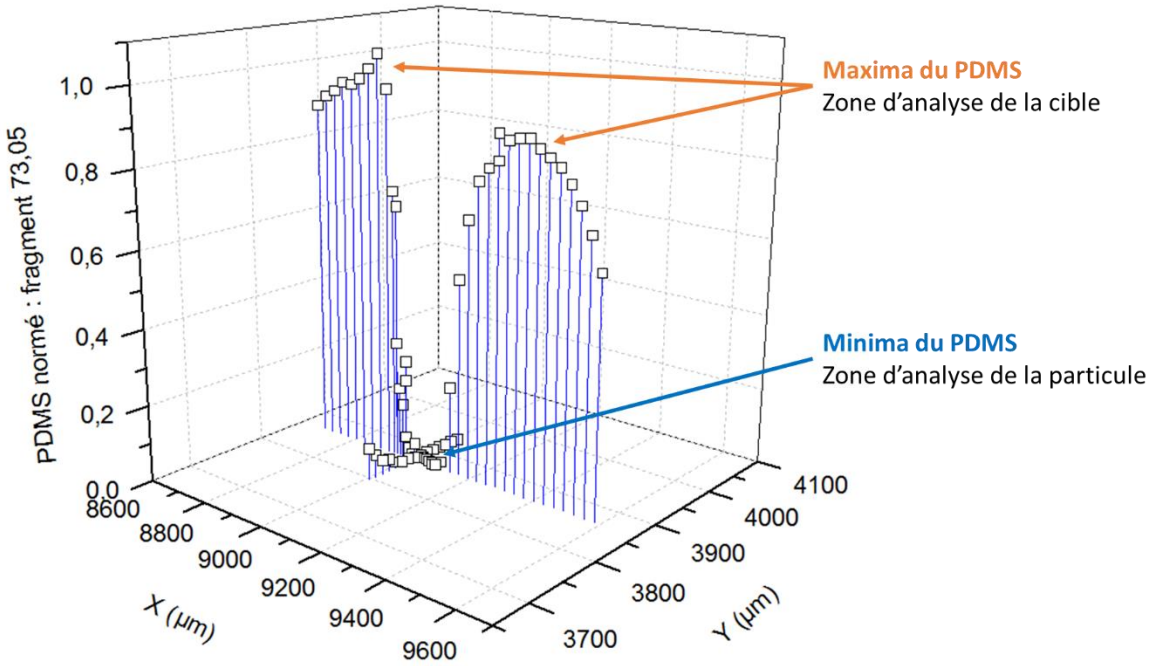


Figure 79 : Intensité du fragment de PDMS $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05 en fonction des coordonnées des analyses effectuées sur la particule Kenneth.

Les variations d'intensité du pic $Si(CH_3)_3^+$ sont également visibles sur les spectres de masse de la Figure 80. Les couleurs proposées correspondent aux trois types de spectres de masse décrits précédemment. Les spectres noirs sont ceux pour lesquels l'intensité du pic $Si(CH_3)_3^+$ est la plus forte. Ces spectres de masse sont dominés par le signal de la contamination du PDMS provenant de la surface de la cible et appartiennent donc probablement, aux spectres de masse acquis à côté de la particule Kenneth. Les spectres en rouge sont ceux pour lesquels l'intensité du pic $Si(CH_3)_3^+$ est la plus faible, généralement le nombre de coups est inférieur à 100, le signal provenant de la contamination est donc ténu. Ces spectres devraient appartenir aux analyses effectuées sur la particule Kenneth. Enfin, les spectres en violet correspondent à la transition entre les zones d'analyse de la cible et celles sur la particule. La délimitation de cette transition n'est pas stricte. Pour des raisons de clarté dans la présentation des critères suivants, les spectres appartenant à une même couleur (noir, violet ou rouge) seront additionnés et normés au signal du pic $Si(CH_3)_3^+$ afin d'obtenir les spectres de masse des trois types de signaux.

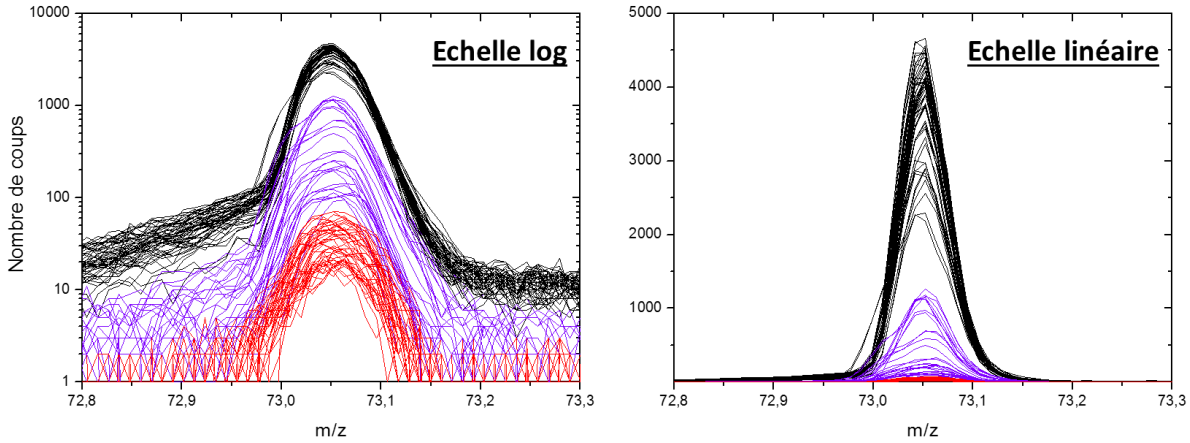


Figure 80 : Intensité du pic $Si(CH3)_3^+$ à m/z = 73,05 en échelle log et échelle linéaire. Les trois types de spectres de masse sont : dominé par le signal cométaire (en rouge), dominé par le signal de la cible de noir d'or (en noir) et présentant un mélange des deux signaux (en violet).

- *Augmentation du fer et du magnésium*

Le signal des ions $^{56}Fe^+$ (m/z = 55,93) et $^{24}Mg^+$ (m/z = 23,99) est négligeable à la surface des cibles de noir d'or. Leur présence dans les spectres de masse provient donc du signal émanant de la particule cométaire analysée. La Figure 81 présente les deux régions du spectre de masse du rapport m/z de ces ions. La sélection en rouge, effectuée à partir du signal de la contamination en PDMS très faible (le nombre de coups de l'ion $Si(CH_3)_3^+$ est inférieur à 100), présente un signal intense pour $^{56}Fe^+$ et $^{24}Mg^+$. Leur signal est nul pour la sélection de la cible et faible pour la sélection de la transition cible-particule. Ces variations sont également visibles lorsque les spectres ne sont pas normés au signal de $Si(CH_3)_3^+$ du PDMS. Le fer et le magnésium constituent deux indicateurs fiables de signal cométaire pour les particules collectées sur des cibles de noir d'or. Il n'en va pas de même pour les cibles en argent et en noir d'argent qui sont fortement contaminées en éléments inorganiques. L'ensemble des particules présentées dans ce manuscrit ont été collectées sur des cibles de noir d'or. Cette méthodologie repose sur une approche qualitative et non quantitative, chaque analyse de particule cométaire est ainsi traitée au cas par cas.

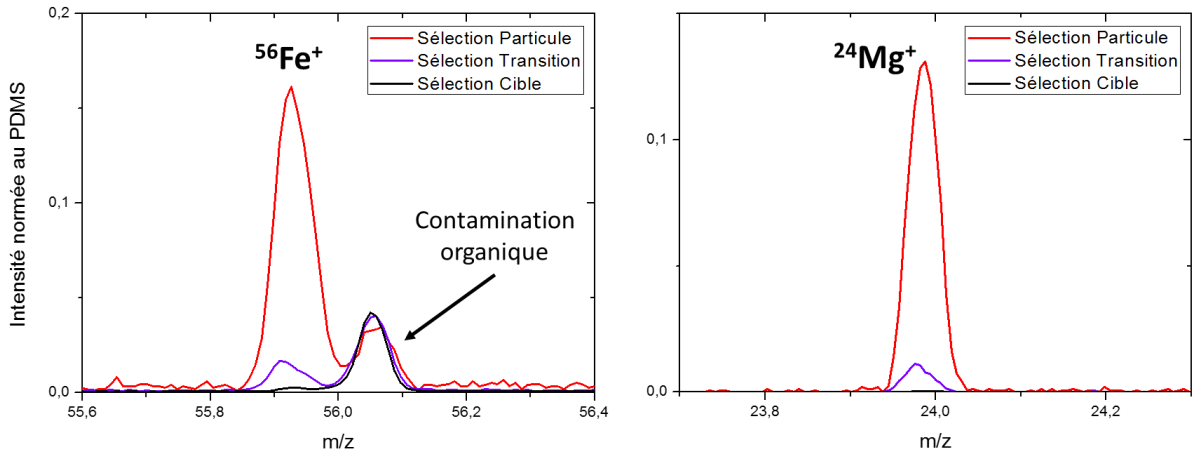


Figure 81 : Signal du fer $^{56}Fe^+$ (m/z = 55,93) et du magnésium $^{24}Mg^+$ (m/z = 23,99), pour les trois sélections de spectres de masse. Chaque sélection est normée au signal de $Si(CH_3)_3^+$ (m/z = 73,05) provenant du PDMS.

- *Modification de comportement des pics aux masses nominales 27, 28 et 29 u*

Le comportement de $^{28}Si^+$ (m/z = 27,98), par rapport aux deux hydrocarbures aux masse nominales inférieures $C_2H_3^+$ (m/z = 27,02) et supérieures $C_2H_5^+$ (m/z = 29,04), diffère fortement entre la sélection de spectres sur la particule et celle sur la cible. La Figure 82 illustre ce changement de comportement. Dans le cas de la sélection sur la particule, l'ion $^{28}Si^+$ domine les deux hydrocarbures. Ces derniers, sur la sélection de la cible, ont une intensité supérieure. Cette observation s'explique d'une part par la contribution cométaire de $^{28}Si^+$ qui s'ajoute à celle déjà présente sur la cible provenant du PDMS. D'autre part, les hydrocarbures $C_2H_3^+$ et $C_2H_5^+$ de la cible proviennent en grande partie de la fragmentation du PDMS. Ainsi, la sélection des spectres de masse sur la particule, dont l'intensité du PDMS est faible, aura également une intensité faible pour ces deux hydrocarbures (comme nous le verrons au cours du Chapitre 5, la contribution organique provenant des particules cométaires est très faible aux rapports m/z supérieurs à 15). La sélection correspondant à la transition particule-cible n'a pas été représentée pour des raisons de clarté, son cas est intermédiaire à ceux de la Figure 82.

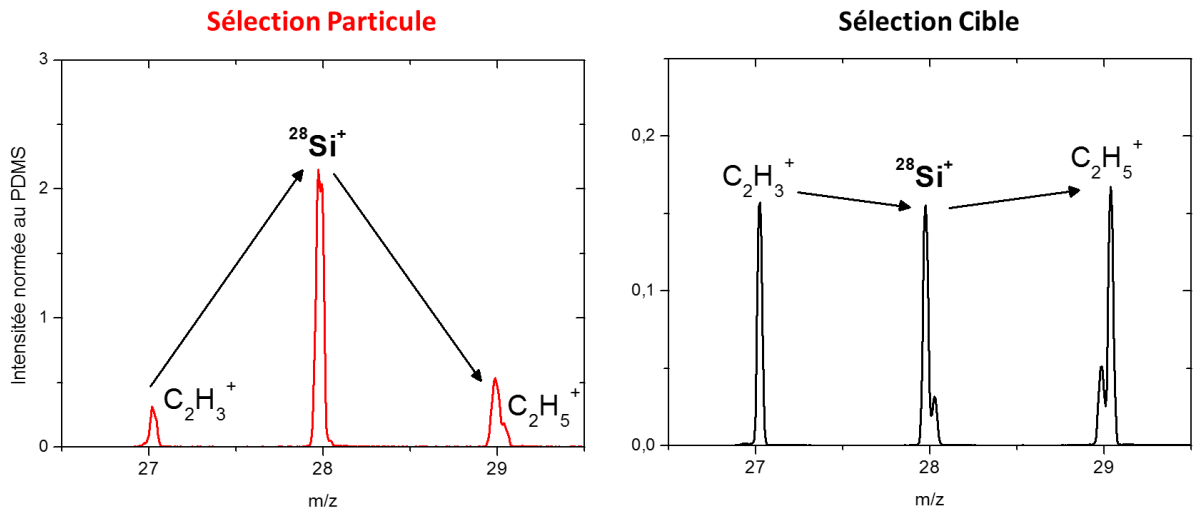


Figure 82 : Illustration du changement de comportement de $^{28}Si^+$ (m/z = 27,98) par rapport aux hydrocarbures $C_2H_3^+$ (m/z = 27,02) et $C_2H_5^+$ (m/z = 29,04) pour la sélection de spectres de masse sur la particule, et celle sur la cible. Chaque sélection est normée au signal de $Si(CH_3)_3^+$ (m/z = 73,05) provenant du PDMS.

- *Modification de comportement des pics aux masses nominales 12 à 15 u*

Le comportement des pics compris entre 11,5 < m/z < 15,5 sur la Figure 83 est relativement similaire à la situation précédente. Le fragment CH_3^+ (m/z = 15,02) est principalement issu de la fragmentation du PDMS. Ainsi, pour la sélection de spectres sur la particule et faiblement contaminé par le PDMS, l'intensité de CH_3^+ diminue par rapport aux trois autres pics de cette région. La domination de C^+ (m/z = 12,00) par rapport à CH^+, CH_2^+ et CH_3^+ pour la sélection de spectres sur la particule provient d'une importante contribution cométaire du carbone. Pour des raisons de clarté et pour faire ressortir les deux types de comportement, l'échelle en ordonnée de la sélection sur la cible (spectre noir) n'est pas identique à celle de la sélection sur la particule (spectre rouge).

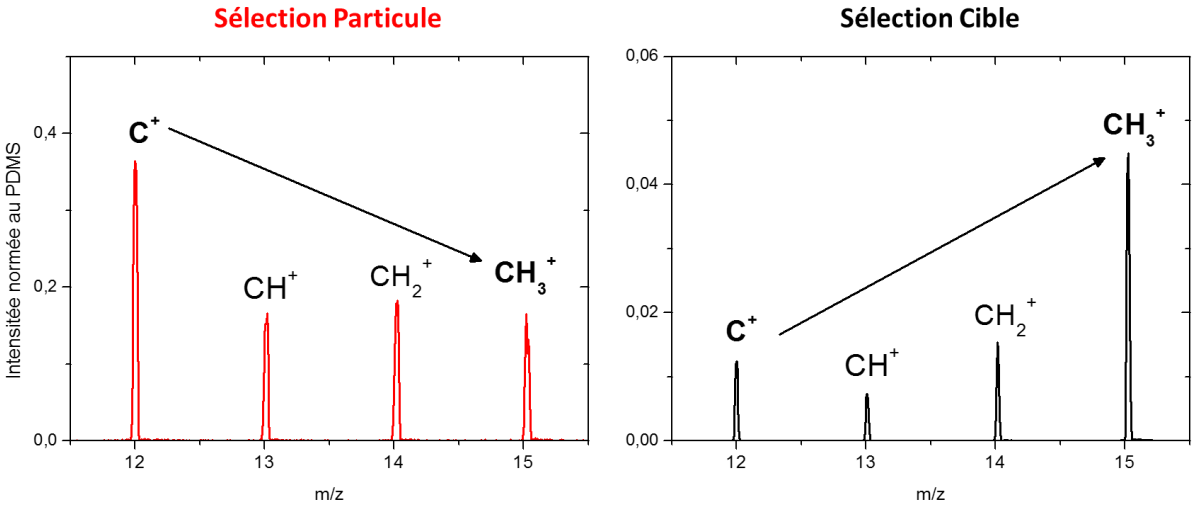


Figure 83 : Illustration du changement de comportement de C^+ (m/z = 12,00) par rapport à CH_3^+ (m/z = 15,02) pour la sélection de spectres de masse sur la particule, et celle sur la cible. Chaque sélection est normée au signal de $Si(CH_3)_3^+$ (m/z = 73,05) provenant du PDMS.

- *Cartographie du signal cométaire*

Lorsque la classification des spectres est effectuée, il est possible de représenter le signal cométaire, de transition et de la cible, en fonction des coordonnées d'analyse de chaque spectre. La Figure 84 illustre cette cartographie, dont l'emplacement du signal cométaire rouge de la particule Kenneth, concorde avec les coordonnées indiquées sur l'image de la particule.

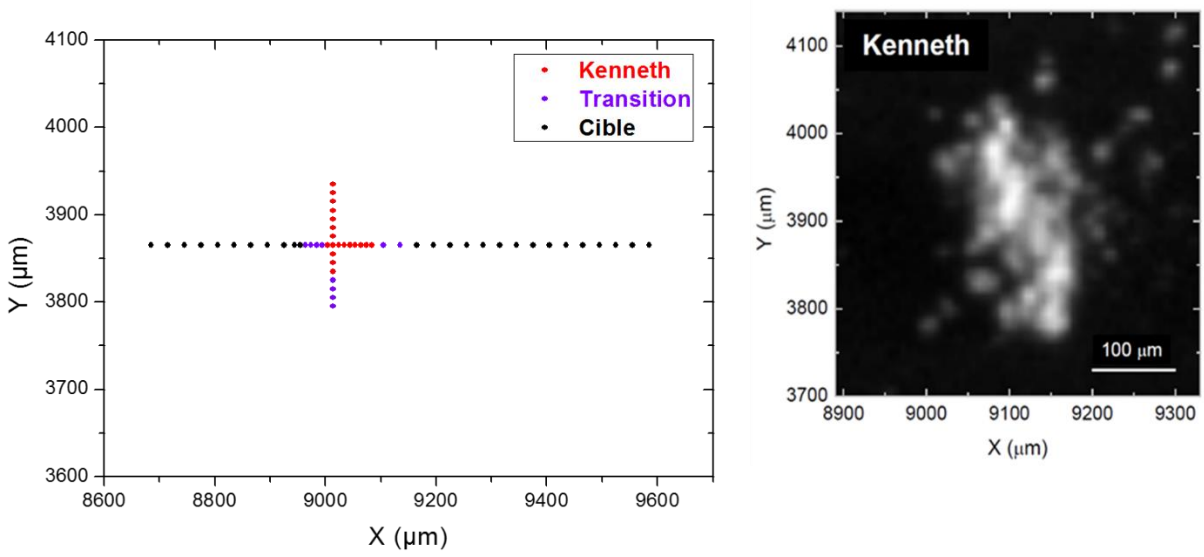


Figure 84 : Cartographie du signal cométaire en fonction des coordonnées de la particule Kenneth.

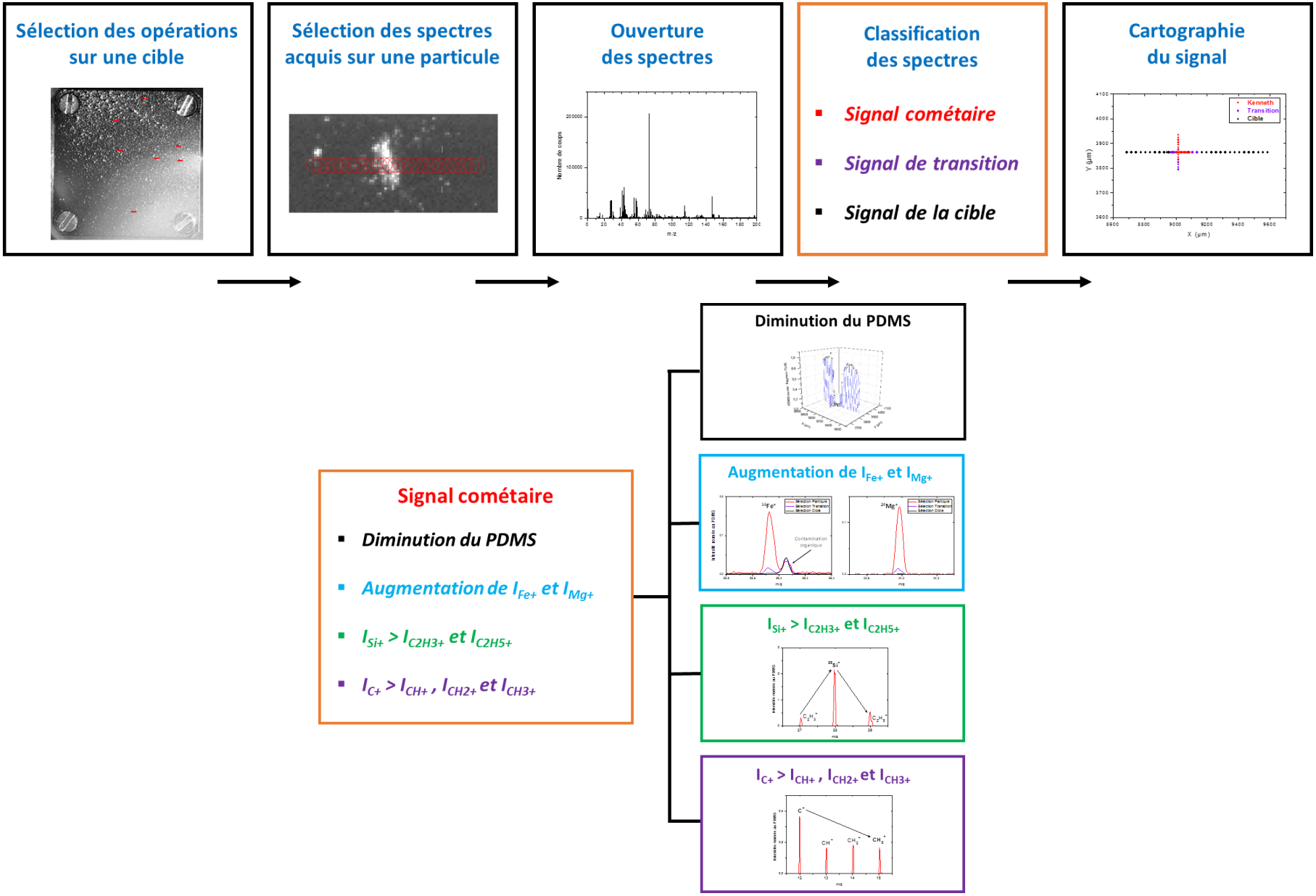


Figure 85 : Organigramme synthétisant les différentes étapes de la méthodologie de l'analyse des spectres de masse d'ions secondaires positifs acquis par l'instrument COSIMA XM. « I » représente l'intensité du signal des ions secondaires.

3.5.2 Quantification

3.5.2.1 Correction des interférences en masse

Un second aspect du traitement des données de l'instrument COSIMA consiste à quantifier les éléments identifiés au sein des spectres de masse cométaires. Toutefois, cette quantification est confrontée à l'un des problèmes majeurs en TOF-SIMS, les interférences en masse. Quatre types d'interférences sont rencontrés dans les spectres de masse : les interférences isobariques des nucléides de différents éléments, les hydrures, les oxydes et les hydroxydes et les hydrocarbures (Stephan 2001). La résolution en masse de COSIMA ($m/\Delta m_{50\%}$ = 1400 à m/z = 100) permet, pour une masse nominale donnée, la séparation du pic d'hydrocarbure qui possède un défaut de masse positif, des ions monoatomiques dont le défaut de masse est négatif. Les oxydes et les hydroxydes pourraient interférer dans les spectres de masse, mais leur présence n'a pas été (à ce jour) démontrée. Les deux interférences en masse principales, rencontrées sur le modèle de vol COSIMA, sont les interférences des nucléides isobares et les hydrures.

- *Interférences des nucléides isobares* : Les isotopes de plusieurs éléments peuvent être présents à une même masse nominale, c'est par exemple le cas de $^{48}Ti^+$ (m/z = 47,948) et $^{48}Ca^+$ (m/z = 47,953), ou $^{54}Cr^+$ (m/z = 53,939) et $^{54}Fe^+$ (m/z = 53,940).

- *Hydrures* : Les ions d'hydrures à la surface des cibles proviennent d'hydrocarbures et d'atomes hydrogène adsorbés (Stephan 2001). Ils forment des hydrures tels que MgH^+, SiH^+ et FeH^+, qui peuvent interférer avec des isotopes du même élément ou d'autres éléments, c'est le cas de $^{25}Mg^+$ (m/z = 24,986) avec $^{24}MgH^+$ (m/z = 24,992), et $^{54}FeH^+$ (m/z = 54,947) avec $^{55}Mn^+$ (m/z = 54,938).

Lorsque les abondances élémentaires sont déterminées, des corrections sont apportées afin de prendre en compte ces deux types d'interférences. La Figure 86 est un organigramme qui a été utilisé pour l'attribution des éléments de l'hydrogène au cobalt, cette figure provient d'une adaptation de Stephan (2001). Pour chaque masse nominale, il est indiqué la ou les contributions des éléments au signal, et éventuellement en cas d'interférence en masse, comment la ou les résoudre. Dans le cas de l'aluminium $^{27}Al^+$ à m/z = 26,98, une interférence en masse est signalée avec $^{26}MgH^+$ (m/z = 26,99) que l'instrument COSIMA ne peut résoudre. Malgré tout, il est possible de déterminer le signal de $^{26}MgH^+$ afin de le déduire du signal total « $^{27}Al^+ + {}^{26}MgH^+$ » et d'obtenir le signal des ions secondaires de $^{27}Al^+$ nécessaire à sa quantification. Pour cela, il est nécessaire dans un premier temps de déterminer le rapport $^{24}MgH/^{24}Mg$. L'hydrure ^{24}MgH interfère avec ^{25}Mg, cependant, en utilisant les abondances isotopiques des éléments du système solaire établies par Lodders (2010), on a dans le cas du magnésium : ^{24}Mg = 78,992 % ; ^{25}Mg = 10,003 % ; et ^{26}Mg = 11,005 %.

On obtient ainsi :

$$\frac{^{24}MgH^+}{^{24}Mg^+} = \frac{^{24}MgH^+ + {}^{25}Mg^+}{^{24}Mg^+} - \frac{^{25}Mg}{^{24}Mg}$$

$^{25}Mg / {}^{24}Mg$ = 0,127 et « $^{24}MgH^+ + {}^{25}Mg^+$ » le signal total (ces deux interférences ne sont pas résolues).

Le rapport MgH/Mg déterminé, il est alors possible de résoudre l'équation afin de déterminer la contribution de $^{26}MgH^+$ et donc d'obtenir la contribution seule de $^{27}Al^+$.

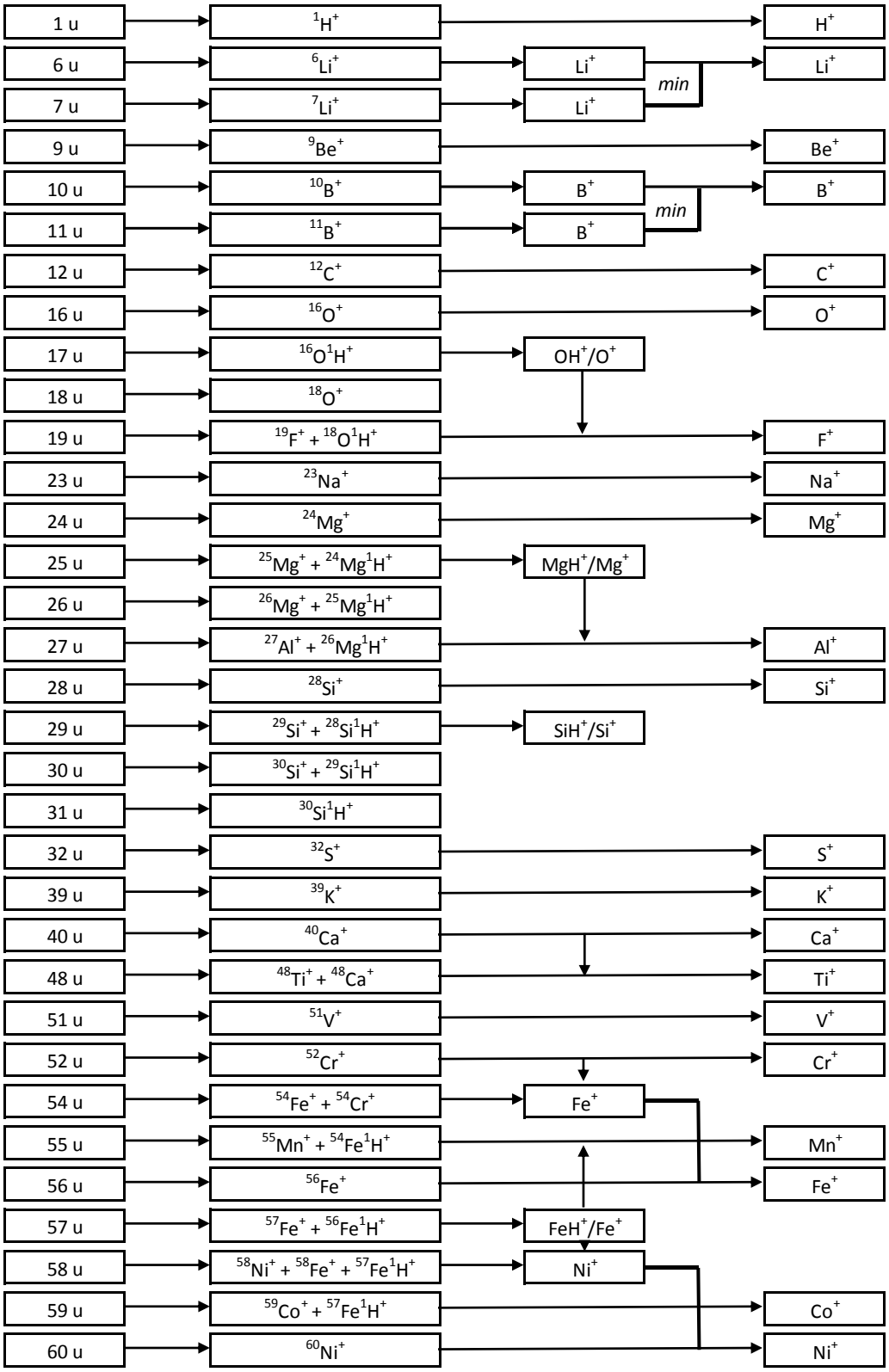


Figure 86 : Organigramme permettant l'attribution des pics et la détermination des abondances des ions secondaires positifs pour les éléments de l'hydrogène au nickel. « Min » signifie que pour les deux isotopes considérés ($^{6}Li^{+}$ et $^{7}Li^{+}$ par exemple) l'ion dont l'intensité est minimale doit être utilisé pour corriger d'éventuelles interférences (avec $^{6}LiH^{+}$ par exemple). Cette figure est adaptée de Stephan (2001).

3.5.2.2 Correction du signal cométaire

Une fois que la correction provenant des interférences en masse a été appliquée, une seconde correction est à apporter. Les analyses effectuées sur une particule cométaire sont séparées en trois types de spectres de masse : les spectres dominés par le signal cométaire, ceux par le signal de cible et les spectres dominés par un signal de transition particule-cible. Les spectres de masse dominés par le signal cométaire, et dont la sélection a été présentée précédemment, sont utilisés pour déterminer les abondances des éléments. Toutefois, pour ces spectres de masse d'ions secondaires *dominés par le signal cométaire*, et pour lesquels la majorité du signal provient donc de la comète, une fraction provient malgré tout de la cible.

Afin d'extraire entièrement le signal cométaire du spectre, une procédure établie par D. Baklouti (IAS) a été appliquée au traitement des données[15]. Celle-ci consiste à effectuer deux sélections de spectres de masse acquis sur une même particule, les spectres dont le signal est dominé par la comète, la *sélection ON*, et les spectres dont le signal est dominé par la cible, la *sélection OFF*. Ces sélections sont effectuées à l'aide de la méthodologie décrite précédemment. Pour chacune d'entre elles, les spectres sont additionnés et normés au signal de l'ion $Si(CH_3)_3^+$ (m/z = 73,05), dont la valeur est obtenue en ajustant le pic par une gaussienne. Ce fragment provenant du PDMS a été sélectionné comme élément de normalisation pour deux raisons. Tout d'abord, cet ion domine la majorité des spectres de masse d'ions secondaires positifs. On peut donc émettre l'hypothèse que la contribution principale du signal non-cométaire provient du PDMS. De plus, le PDMS est constitué des éléments Si, O, C et H (Figure 65), afin de quantifier correctement le signal cométaire provenant de ces éléments, il est nécessaire de soustraire la contribution provenant du PDMS. Lorsque ces deux sélections ON et OFF sont normés, on soustrait la contribution OFF à la contribution ON pour l'intensité d'un pic donné E^+ selon l'équation suivante :

$$I_{E^+} = I_{E^+_{ON}} - \left(I_{E^+_{OFF}} \times \frac{I_{PDMS\ 73^+_{ON}}}{I_{PDMS\ 73^+_{OFF}}} \right)$$

I_{E^+} est l'intensité de l'élément après correction et dont la quantification est recherchée, $I_{E^+_{ON}}$ et $I_{E^+_{OFF}}$ les intensités de l'élément dans les sélections ON et OFF respectivement, $I_{PDMS\ 73^+_{ON}}$ et $I_{PDMS\ 73^+_{OFF}}$ sont les intensités de l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05 provenant du PDMS dans les sélections ON et OFF respectivement.

Afin d'illustrer le résultat de la correction apportée, cette méthodologie est appliquée à la particule Umeka, dont les sélections de spectres de masse ON et OFF sont présentées dans la Figure 87. La sélection ON de la particule Umeka (b) présente les caractéristiques d'un spectre de masse cométaire, mais est dominée en intensité par un fragment du PDMS à m/z = 73,05. La sélection OFF de la particule Umeka (c) provient de spectres de masse acquis sur la cible. Le spectre de masse résultant de la correction décrite ci-dessus est le spectre (d). On observe que les fragments provenant du PDMS ne sont plus présents, le spectre de masse est dominé par les ions $^{28}Si^+$ (m/z = 27, 98) et $^1H^+$ (m/z = 1,01). Les effets de matrice SIMS provenant de la contamination à la surface de la cible sont fréquents en analyse TOF-SIMS (Henkel and Gilmour 2014). Le PDMS pourrait ainsi artificiellement augmenter ou supprimer le signal des pics dont l'origine est cométaire et compliquer la quantification du signal des éléments.

Cependant, certaines particules analysées par COSIMA sont très peu contaminées en PDMS. C'est le cas de la particule Atika. La sélection de spectre ON est présentée sur la Figure 87a. On peut observer que l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05 est quasiment absent du spectre de masse. L'analyse de la particule Atika a tout d'abord été effectuée dans le mode négatif. Cette analyse a entrainé la pulvérisation de la surface de la particule. En effet, les photographies acquises par le microscope optique COSISCOPE

[15] Cette procédure a été établie par D. Baklouti (IAS). Je l'ai appliqué pour le traitement des spectres présentés dans le cadre de cette thèse.

indiquent que plus de la moitié de la hauteur de la particule a diminuée après l'analyse en mode négatif (voir les images de la particule Atika en ANNEXE D). L'analyse en mode positif a été effectuée juste après celle en mode négatif. Ainsi, une nouvelle surface fraichement exposée de la particule Atika, non contaminée, a été analysée. Il est intéressant de noter la ressemblance de la signature globale entre le spectre de masse de la particule Atika, pour lequel aucune correction n'a été effectuée, et la signature du signal corrigé de la particule Umeka (d). Cette ressemblance valide la méthodologie de la correction apportée au signal cométaire, ainsi que l'origine cométaire du signal intense de $^{28}Si^{+}$.

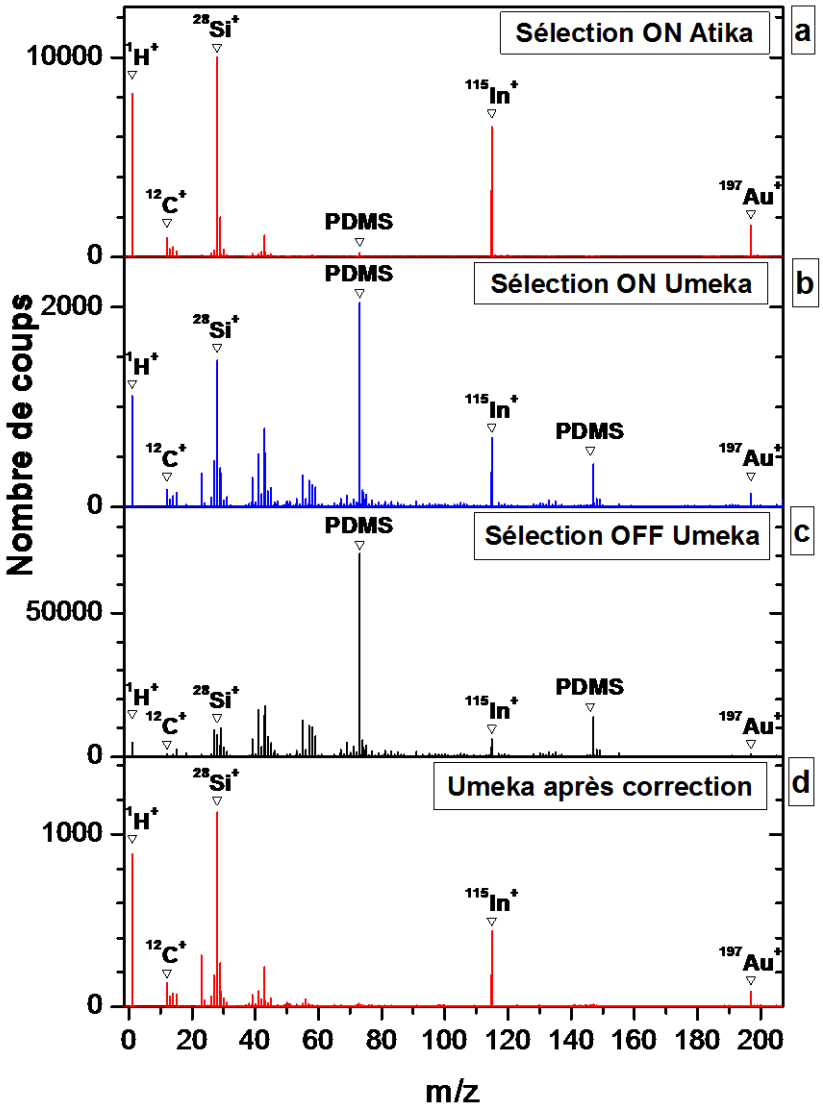


Figure 87 : Application de la correction pour soustraire la contribution non cométaire du signal. Les spectres de masse d'ions secondaires positifs ont été acquis par l'instrument de vol, et sont présentés entre 0 < m/z < 210. Le spectre (a) est la sélection ON de la particule Atika, (b) la sélection ON sur la particule Umeka, (c) la sélection OFF de la particule Umeka, et (d) le spectre de masse Umeka après correction. Les deux fragments principaux du PDMS sont $Si(CH3)_3^+$ (m/z = 73,05) et $Si_2O(CH_3)_5^+$ (m/z = 147,07). Le nombre de spectre sélectionné est indiqué dans le Tableau 38 (§ 5.2.1.1.).

3.5.2.3 Facteurs de sensibilité relatives

Lorsque les corrections, décrites ci-dessus, ont été effectuées au signal des ions émis par l'élément, il est nécessaire, afin d'établir la quantification de cet élément, d'appliquer un facteur RSF (*Relative Sensitivity Factor*) issu de la calibration. Les RSFs utilisés pour la quantification des éléments dans le cadre de ces travaux, par rapport à l'élément de référence (le silicium pour le carbone et l'oxygène, et le fer pour les autres éléments), sont présentés dans le Tableau 18. La majorité des RSFs

proviennent de la calibration effectuée par l'analyse de 33 minéraux différents avec le modèle de référence RM (Krüger et al. 2015). Les incertitudes reflètent la dispersion des mesures au sein de ces différents échantillons. Le carbure de silicium SiC a été analysé ultérieurement avec le RM. Les éléments Mg, Si et Fe ont un RSF provenant de la calibration d'une olivine San Carlos terrestre se trouvant sur l'une des cibles de COSIMA à bord de l'instrument de vol. Cette calibration interne sera discutée dans le chapitre suivant (§ 4.4.1). Les RSF (C, Si), RSF (Mg, Fe) et RSF (Si, Fe) ont été calculées en utilisant la moyenne géométrique des mesures de calibrations faites sur le carbure de silicium et l'olivine San Carlos, respectivement. Les écarts type à 1 sigma ont été calculés à partir de ces mesures.

Elément	RSF	Erreur +	Erreur -	Standard	Instrument
C/Si	0,025	0,007	0,005	Carbure de silicium	Calibration **RM**
O/Si	12,2 (*)	1,1	1,1	Forstérite	Calibration **RM**
Na/Fe	18	35	12	Krüger et al. (2015)	Calibration **RM**
Mg/Fe	1,6	0,2	0,2	Olivine San Carlos	Calibration **XM**
Al/Fe	1,8	2,8	1,1	Krüger et al. (2015)	Calibration **RM**
Si/Fe	3,3	1,2	0,9	Olivine San Carlos	Calibration **XM**
K/Fe	27	24	13	Krüger et al. (2015)	Calibration **RM**
Ca/Fe	3,9	3,0	1,7	Krüger et al. (2015)	Calibration **RM**
Cr/Fe	1,5	0,9	0,6	Krüger et al. (2015)	Calibration **RM**
Mn/Fe	2	0,4	0,3	Krüger et al. (2015)	Calibration **RM**
Fe	≡ 1			Olivine San Carlos	Calibration **XM**

Tableau 18 : Relative Sensitivity Factors (RSF) des éléments dont la quantification a été effectuée. (*) Le RSF (O, Si) a été déterminé par D. Baklouti (IAS) à partir de spectres de masse d'ions secondaires négatifs d'une forstérite analysée sur le modèle de référence COSIMA.

3.6 Description des échantillons utilisés

Plusieurs types d'échantillons ont été utilisés dans le cadre de ces travaux : des échantillons organiques et inorganiques, des échantillons extraterrestres, des échantillons de matière organique synthétisés en laboratoire et des particules cométaires. Les analyses de ces échantillons ont été effectuées sur le modèle COSIMA de vol, de référence ou de laboratoire. Ces échantillons ont été analysés par différentes personnes, dont les noms seront précisés dans le chapitre suivant. La liste de particules cométaires (Tableau 21) est issue d'une sélection restreinte de particules, dont les analyses dans le mode positif ont montré un signal cométaire fort et une contamination en PDMS faible (voir la méthodologie du traitement des données § 3.5). Cette liste n'est donc pas exhaustive et résulte d'une sélection des particules analysées par l'instrument COSIMA.

3.6.1 Echantillons organiques

Les 29 molécules organiques du Tableau 19 ont été analysées sur le modèle de laboratoire OM de COSIMA à Orléans. Celles-ci sont classées en fonction des atomes les constituant, ainsi la famille « CH » regroupe les molécules composées de carbone et d'hydrogène. De plus, la masse indiquée correspond à la masse exacte des principaux isotopes (^{12}C, ^{1}H, ^{14}N, ^{32}S et ^{16}O) composant les molécules. La famille chimique HAP est l'acronyme d'Hydrocarbure Aromatique Polycyclique. Cette liste n'est pas exhaustive de l'ensemble des molécules organiques analysées sur l'instrument COSIMA OM (qui est, pour la majorité des molécules, détaillée dans Le Roy, Bardyn, et al. (2015)), mais résulte d'une sélection utilisée dans le cadre de ces travaux qui seront présentés dans le chapitre suivant.

Famille	Famille chimique	Molécule	Formule brute	Masse exacte (u)	Fournisseur	Pureté (%)
CH	Alcane	Eicosane	$C_{20}H_{42}$	282,329	Aldrich	99
CH	Alcane	Hexatriacontane	$C_{36}H_{74}$	506,579	Aldrich	99
CH	HAP	Pyrène	$C_{16}H_{10}$	202,078	Prolabo	95
CH	HAP	Anthacène	$C_{14}H_{10}$	178,078	Prolabo	97
CH	HAP	Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$	178,078	British Drug Houses	> 95
CH	HAP	Coronène	$C_{24}H_{12}$	300,094	Fluka	97
CHN	Pyrimidine	2-aminopyrimidine	$C_4H_5N_3$	95,0483	Acros Organics	99
CHN	Pyrimidine	4-aminopyrimidine	$C_4H_5N_3$	95,0483	Alfa Aesar	98
CHN	Base azotée	Adénine	$C_5H_5N_5$	135,055	Aldrich	99
CHN	Imidazole	Imidazole	$C_3H_4N_2$	68,0374	Avocado	99
CHN	Amine	Hexaméthylènetétramine	$C_6H_{12}N_4$	140,106	Fluka biochemika	> 99,5
CHN	Amine	Tétradécanamine	$C_{14}H_{31}N$	213,246	Aldrich	95
CHS	Sulfure	Sulfure tétradécyle	$C_{28}H_{58}S$	426,426	Aldrich	*inconnue*
CHS	Sulfure	Sulfure octadécyle	$C_{36}H_{74}S$	538,551	Aldrich	*inconnue*
CHOS	Acide carboxylique	Acide mercaptoundécanoïque	$C_{11}H_{22}O_2S$	218,124	Aldrich	95
CHO	Acide carboxylique	Acide glycolique	$C_2H_4O_3$	76,0160	Acros Organics	99
CHO	Acide carboxylique	Acide Mellitique	$C_{12}H_6O_{12}$	341,986	Aldrich	99
CHO	Alcool	Glycérol	$C_3H_8O_3$	92,0473	(*)	≥ 99
CHO	Ether	Polyoxyméthylène	$(CH_2O)_n$		Prolabo	> 99
CHNO	Base azotée	Cytosine	$C_4H_5N_3O$	111,043	Alfa Aesar	98
CHNO	Base azotée	Guanine	$C_5H_5N_5O$	151,049	Aldrich	98
CHNO	Base azotée	Hypoxanthine	$C_5H_4N_4O$	136,039	Aldrich	> 99
CHNO	Pyrimidine	Isocytosine	$C_4H_5N_3O$	111,043	Acros Organics	99
CHNO	Base azotée	Thymine	$C_5H_6N_2O_2$	126,043	Fluka	97
CHNO	Base azotée	Uracile	$C_4H_4N_2O_2$	112,027	Acros Organics	99
CHNO	Purine	Xanthine	$C_5H_4N_4O_2$	152,033	Aldrich	> 99
CHNO	Acide carboxylique	Acide α-cyano-4-hydroxycinnamique	$C_{10}H_7NO_3$	189,043	Aldrich	≥ 98
CHNO	Amide	Formamide	CH_3NO	45,0215	(*)	> 99
CHNO	Amide	Hydantoïne	$C_3H_4N_2O_2$	100,027	Aldrich	98

Tableau 19 : Liste des molécules organiques analysées sur l'instrument COSIMA OM et utilisés dans ce manuscrit. (*) Le gycérol et le formamide ont été fournis par l'Institut de Chimie Organique et Analytique à Orléans, les informations concernant le fournisseur n'ont pas été communiquées.

3.6.2 Echantillons inorganiques

Le carbure de silicium et une olivine ont été utilisés comme standard de calibration pour la quantification du carbone, du magnésium, du silicium et du fer.

- *Carbure de silicium*

Le carbure de silicium SiC a été analysé sur le modèle de référence de COSIMA au MPS. Le composé provient de la compagnie Aldrich et a pour pureté 97,5 %.

- *Olivine*

Une olivine San Carlos, de formule générale $(Mg,Fe)_2SiO_4$, a été déposée sur la cible de noir d'or 3C2 au sein du modèle de vol de COSIMA en 2002 et également sur une cible d'or du modèle de référence. Cette olivine provient du CSNSM (Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière) à Orsay.

3.6.3 Echantillons extraterrestres

Les échantillons extraterrestres analysés sur l'instrument de référence COSIMA ont été utilisés afin de compléter la calibration de la composante organique. Aux molécules organiques, simples et pures, analysées sur le modèle de laboratoire, viennent s'ajouter des échantillons naturels, dont la matière organique les constituant est complexe, et mélangée à des minéraux. Les météorites, les IOMs (Insoluble Organic Matter) extraites des météorites par traitement HF/HCl, et une micrométéorite ultracarbonée (UCAMM) collectée en Antarctique qui ont été utilisées dans ces travaux, sont présentées dans le Tableau 20.

Type	Echantillon	Date et lieu d'origine	Classe	Provenance
Météorite	Allende	1969, Chihuahua, Mexique	CV3	NMW, Vienne, Autriche
	Lancé	1872, Centre, France	CO3,5	
	Murchison	1969, Victoria, Australie	CM2	
	Renazzo	1824, Emilia-Romagna, Italie	CR2	
	Tieschitz	1878, Olomoucky, République Tchèque	H/L3,6	
IOM	GRO 95502	1995, Antarctique	L3,2	MNHN, Paris *(1)*
	Orgueil	1864, Midi-Pyrénées, France	CI1	IPAG, Grenoble *(2)*
	Murchison	1969, Victoria, Australie	CM2	IPAG, Grenoble *(2)*
UCAMM	DC06-05-94	2006, Antarctique		Collection CONCORDIA du CSNSM, Orsay

Tableau 20 : Liste des échantillons extraterrestres analysés sur l'instrument de référence COSIMA et utilisés dans ces travaux de thèse. Sources : The Meteoritical Society ; (1) : (Piani, Remusat, and Robert 2012) ; (2) : (Orthous-Daunay 2011).

3.6.4 Echantillon de matière organique synthétisée en laboratoire

Un échantillon analogue à la matière organique cométaire et synthétisés en laboratoire par un procédé type Fischer-Tropsch a été analysé sur le modèle de référence COSIMA RM. Cet échantillon a été synthétisé par J. Nuth au laboratoire du Goddard Space Flight Center à Washington (Etats-Unis). Le composé organique a été synthétisé à partir de gaz de CO, N_2 et H_2, exposés sur une surface de silicate de fer à 600°C pendant 6 heures (Nuth, Johnson, and Manning 2008).

3.6.5 Particules cométaires

Les particules cométaires sélectionnées et utilisées dans le cadre des travaux de ce manuscrit sont présentées dans le Tableau 21. Les morphologies de ces particules proviennent de la classification proposée par Langevin et al. (2016). La période de collecte et l'aire de ces particules sont également indiquées.

Particule	Cible de collecte	Morphologie	Aire (10^4 µm²)	Période de collecte
Bonin	1CD	Agglomérats lâches	2,14	31 juillet - 1 août 2015
Devoll	1CD	Amas liés	0,53	31 juillet - 1 août 2015
Umeka	1CD	Amas liés	0,74	3 - 4 juillet 2015
André	1CF	Amas liés	2,62	9 - 14 janvier 2015
Elly	1CF	Agglomérats lâches	1,36	24 - 25 janvier 2015
Hase	1CF	Agglomérats lâches	1,64	24 - 25 janvier 2015
Isbert	1CF	Agglomérats lâches	2,80	28 - 29 janvier 2015
Alicia	1CF	Agglomérats lâches	1,86	16 - 20 décembre 2014
Uli	1CF	Particule compacte	1,66	20 - 27 décembre 2014
Atika	1CF	Amas liés	1,86	16 - 20 décembre 2014
Juliette	1D2	Amas liés	1,49	23 - 29 octobre 2015
Fadil	1D2	Amas liés	0,88	16 - 18 novembre 2015
Karen	2CD	Amas fragmentés	5,49	25 - 26 juillet 2015
Jean-Pierre	2CF	Amas fragmentés	9,50	24 - 25 janvier 2015
Jessica	2CF	Amas fragmentés	23,2	26 - 27 janvier 2015
Lari	2CF	Amas fragmentés	1,96	24 - 25 janvier 2015
Kenneth	2D1	Agglomérats lâches	2,78	11 - 12 mai 2015
Roberto	2D1	Amas fragmentés	0,41	11 - 12 mai 2015
David	2D1	Amas fragmentés	3,04	11 - 12 mai 2015
Jakub	2D1	Amas fragmentés	8,43	11 - 12 mai 2015
Enako	2D1	Amas fragmentés	0,69	11 - 12 mai 2015
Stefane	2D2	Agglomérats lâches	0,69	17 - 18 janvier 2016
Juvenal	3C7	Particule compacte	0,69	1 - 9 mars 2015
Matt	3CF	Agglomérats lâches	2,80	24 - 25 janvier 2015
Kerttu	3D0	Particule compacte	8,84	18 - 24 octobre 2014
Sachi	3D1	Particule compacte	0,45	11 - 12 mai 2015

Tableau 21 : Liste et caractéristiques des particules cométaires collectées par COSIMA et discutées dans ce manuscrit. Les différents types de morphologie proviennent de la classification de Langevin et al. (2016).

3.7 Outils d'acquisition et d'analyse des spectres de masse

3.7.1 *Pipeline* COSIMA

Plusieurs outils informatiques ont été conçus pour répondre aux besoins spécifiques du traitement de données COSIMA. Cette plateforme est accessible pour les membres de l'équipe COSIMA et porte le nom de *pipeline COSIMA*. Trois de ces outils ont été utilisés dans le cadre de cette thèse : la calibration et la somme des spectres de masse, et l'ajustement des pics. Ces outils ont été développés par J. Paquette et O. Stenzel (MPS).

3.7.1.1 Calibration et somme des spectres de masse

Les données délivrées par l'instrument COSIMA nécessitent en premier lieu une conversion du temps de vol des ions secondaires positifs et négatifs en un rapport m/z. La calibration des spectres de masse d'ions secondaires positifs peut être effectuée à l'aide de certains ions particuliers, tels que $^{1}H^{+}$, $^{12}C^{+}$, $Si(CH_3)_3^{+}$, $^{115}In^{+}$ et $^{197}Au^{+}$, qui sont présents dans la plupart des spectres de masse mesurés et dont le temps de vol est à peu près connu. Les calibrations des spectres de masse du modèle de vol et du modèle de référence sont effectuées via la pipeline COSIMA. La somme de spectres de masse sélectionnés – de deux à plus de cinq cents – est réalisable une fois les spectres de masse calibrés. Ces sommes s'avèrent indispensables dans la recherche d'éléments dont l'intensité est faible. Par exemple, dans le cas du chrome $^{52}Cr^{+}$ (m/z = 51,94), le pic est identifié de manière univoque lorsque plusieurs dizaine de spectres de masse cométaires sont additionnés.

3.7.1.2 Ajustement et intégration des pics

L'ajustement des pics est particulièrement nécessaire lorsqu'une quantification est recherchée. L'outil « Peak Fit » disponible sur la pipeline COSIMA utilise un algorithme Levenberg – Marquardt (Denis and Schabel 1996) pour ajuster un pic par une gaussienne dans un intervalle m/z donné. Entre une et quatre gaussiennes peuvent être ajustées sur un pic ou un ensemble de pic qui se juxtaposent, la forme du ou des pic(s) est également modifiable. La sélection du nombre de gaussiennes était déterminée au cas par cas. Le résultat final est un nombre de coup correspondant à l'intégral du pic ajusté.

3.7.2 Logiciel de corrélation

La recherche de corrélation entre certains pics au sein des spectres de masse d'ions secondaires, positifs et négatifs, s'est avérée utile. Les particules analysées par le modèle de vol produisent des spectres de masse, dont le signal consiste souvent en un mélange de deux composantes, l'une est cométaire, et l'autre résulte de la cible sur laquelle les particules ont été collectées, telles que le PDMS et l'indium. Un outil corrélant des pics en fonction du rapport m/z ou à un temps de vol donné présente trois avantages :

- Une indication concernant l'appartenance des pics à la composante cométaire. Certains ions, présents dans les spectres de masse d'ions positifs des particules analysées, ont une origine cométaire connue. C'est le cas de $^{56}Fe^{+}$ (m/z = 55,93) et de $^{24}Mg^{+}$ (m/z = 23,99) qui sont absents de la contamination des cibles de noir d'or. Ainsi, les pics corrélés à ces éléments peuvent également posséder une origine cométaire. Inversement, il est aussi possible de chercher les pics anti-corrélés à un ion provenant de la contamination, tel que le fragment de PDMS $Si(CH_3)_3^{+}$ (m/z = 73,05).

- Une indication sur la nature de la composition des particules cométaires. Lorsque certains pics du spectre de masse sont définis comme ayant une origine cométaire, l'outil de corrélation peut rechercher d'éventuels liens entre ces ions. C'est le cas des ions inorganiques cométaires constituant les minéraux. La corrélation de certains éléments spécifiques peut permettre d'affiner leur composition et donc leur nature minéralogique.

- Une indication sur la présence de motifs répétitifs. La présence de polymère est recherchée au sein des particules cométaires, c'est le cas du polyoxyméthylène, ou POM. Les polymères sont constitués de motifs monomères répétés. Le monomère a une masse bien définie, dont la répétition de cet écart en masse au sein du spectre peut être mise en lumière grâce à un outil de corrélation.

Le logiciel de corrélation a été développé sous Labview par N. Fray (LISA), il détermine le coefficient de corrélation linéaire r entre deux masses données. Lorsque ce coefficient est compris entre $0,5 < r < 1,0$ les deux masses sont fortement *corrélées*, et inversement entre $-1,0 < r < -0,5$ fortement *anti-corrélées*.

3.8 Conclusion

L'un des objectifs de l'instrument COSIMA est de caractériser et quantifier la composition chimique des particules de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko. Au cours de la mission Rosetta, COSIMA a analysé de nombreuses particules cométaires. La méthodologie de traitement des spectres de masse d'ions secondaires positifs a été appliquée aux particules cométaires analysées.

La caractérisation du signal de la composante organique cométaire s'est appuyée sur un travail de calibration. Ces travaux ont été réalisés sur les instruments de référence (RM) et de laboratoire (OM) de COSIMA.

Le chapitre suivant présentera les spectres de masse de référence des échantillons utilisés au cours de ces travaux de thèse. Ces composés comprennent des molécules organiques pures, des minéraux et des analogues de la matière organique cométaire. Ces derniers inclus des échantillons extraterrestres, tels que des météorites carbonées, une micrométéorite ultracarbonée et de la matière organique insoluble extraite de météorite. Un analogue de la matière organique cométaire synthétisé en laboratoire par des réactions type Fischer-Tropsch a également été étudié.

4 Calibrations

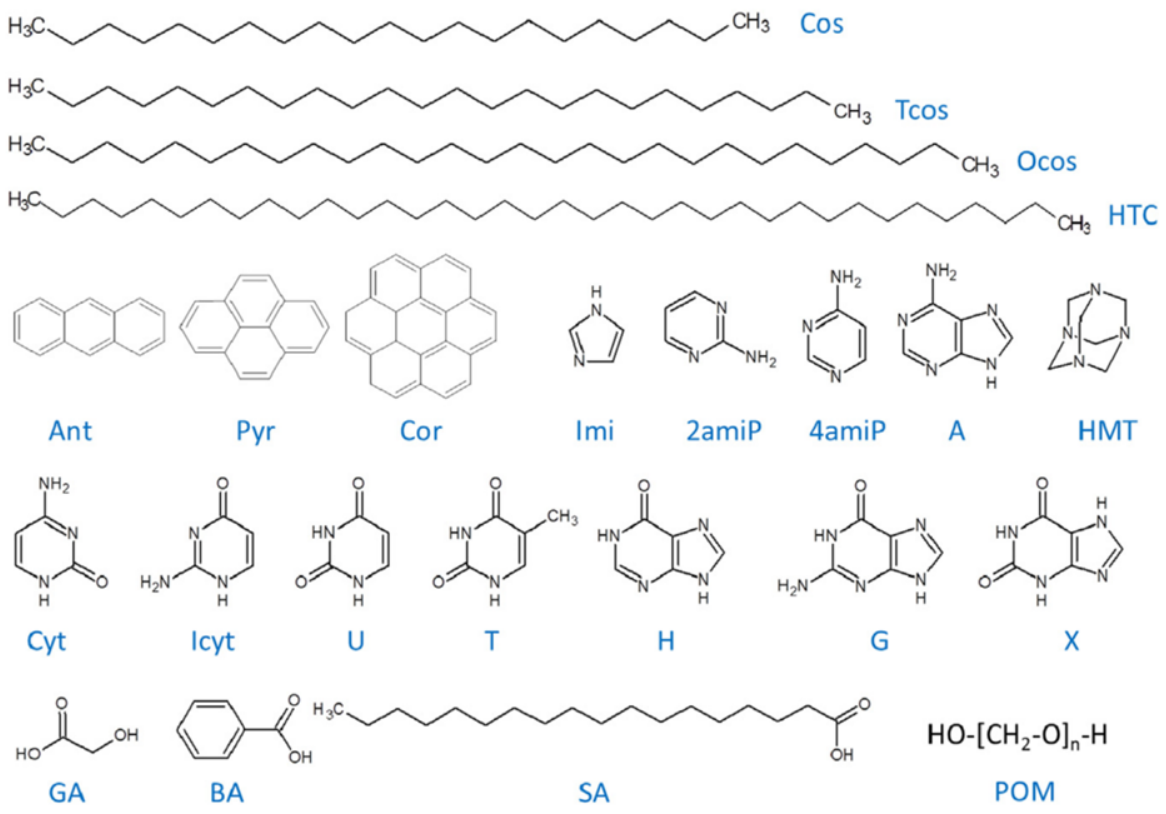
Le traitement des spectres de masse cométaires acquis par l'instrument COSIMA s'appuie sur un travail de calibration. La phase de croisière de la sonde Rosetta fût une période productive pour ce travail. Afin d'appuyer et de confirmer l'interprétation des données collectées, il ne fût pas interrompu pendant la phase d'escorte de la comète. Ce travail, plus que nécessaire, perdurera plusieurs années après la fin de la mission Rosetta. Il consista à analyser une large variété de composés sur les modèles de référence et de laboratoire de COSIMA pour constituer une bibliothèque de spectres de masse de référence. Ces composés incluent des molécules organiques, des minéraux et des analogues de particules cométaires tels que des météorites carbonées, une micrométéorite ultracarbonée et de la matière organique insoluble extraite de météorites. Des analogues de matière organique cométaire synthétisés en laboratoire ont également été étudiés. Les spectres de masse de référence acquis ont pour objectif de faciliter la caractérisation et la quantification de la phase organique et inorganique des spectres de masse cométaires. Les différentes calibrations utilisées au cours de mon travail de thèse seront présentées dans ce chapitre.

4.1 Calibration des molécules organiques

La majorité des molécules organiques présentes dans la bibliothèque de spectres de masse de référence de COSIMA a été analysée sur le modèle de laboratoire, COSIMA OM. Ces travaux de calibration ont essentiellement été réalisés avant le 6 août 2014 (date du rendez-vous de la sonde Rosetta avec la comète 67P/C-G) et donc avant le commencement des analyses de particules cométaire par l'instrument COSIMA XM (Le Roy 2011; Le Roy et al. 2012; Le Roy, Bardyn, et al. 2015).

4.1.1 Choix des molécules organiques

La sélection des molécules organiques analysées sur le modèle de laboratoire COSIMA a été effectuée selon plusieurs critères. Tout d'abord, à partir des résultats concernant la composition des particules de la comète 1P/Halley mesurée par les spectromètres de masse PIA, PUMA 1 & 2, respectivement à bord des sondes Giotto, Vega 1 & 2. Ces premières analyses *in situ* de la poussière cométaire ont permis à Kissel and Krueger (1987) de proposer la détection d'un grand nombre de molécules organiques, tels que l'adénine ou le benzène (voir § 2.1). Les incertitudes liées à la détection spécifique de ces molécules sont néanmoins importantes. Les auteurs ont également proposé une classification reposant sur les atomes constituants ces molécules : les familles « CH », « CHN », « CHO » et « CHNO ». Les composés appartenant à cette dernière famille sont ainsi constitués d'atome de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène. Le spectromètre de masse CIDA à bord de la sonde Stardust a également analysé des particules *in situ* provenant de la comète 81P/Wild 2. Ces résultats ont indiqué que les poussières étaient riches en matière organique, plus spécifiquement en composés azotés et possiblement en composés soufrés (Kissel et al. 2004). La sélection des molécules organiques a aussi été effectuée au vu des molécules détectées dans les analogues d'échantillons naturels de matière organique cométaire que sont les chondrites carbonées (Botta and Bada 2002; Cottin et al. 2015), ou encore d'analogues synthétisés en laboratoire (Despois and Cottin 2005). Enfin, des molécules organiques ont été sélectionnées pour leur structure spécifique et leur fonction chimique. La Figure 88 présente les molécules organiques utilisées dans le cadre des travaux de calibration de la composante organique de l'instrument COSIMA menés par Le Roy, Bardyn, et al. (2015). Ces molécules appartiennent à quatre familles (CH, CHO, CHN et CHNO) et possèdent des structures variées telles que des longues chaines linéaires saturées, des cycles aromatiques ou encore une structure polymérique.



Famille CH

Cos	Eicosane
Tcos	Tétracosane
Ocos	Octacosane
HTC	Hexatriacontane
Ant	Anthracène
Pyr	Pyrène
Cor	Coronène

Famille CHNO

Cyt	Cytosine
ICyt	Isocytosine
U	Uracile
T	Thymine
H	Hypoxanthine
G	Guanine
X	Xanthine

Famille CHN

Imi	Imidazole
2amiP	2-aminopyrimidine
4amiP	4-aminopyrimidine
A	Adénine
HMT	Hexaméthylènetétramine

Famille CHO

GA	Acide glycolique
BA	Acide benzoïque
SA	Acide stéarique
POM	Polyoxyméthylène

Figure 88 : Liste des molécules organiques utilisées pour les travaux de calibration de la composante organique pour l'instrument COSIMA (Le Roy, Bardyn, et al. 2015).

4.1.2 Stratégie d'interprétation des spectres de masse de molécules organiques pures

Bien qu'il n'ait jamais été attendu de trouver des molécules organiques à l'état pur, mais plutôt des mélanges complexes, la bibliothèque de spectres de référence a été établie à partir d'espèces chimiques pures. L'objectif étant de comprendre et caractériser leur mode de fragmentation et dégager des lois générales relatives aux différentes familles chimiques avec un instrument aux propriétés similaires à l'instrument COSIMA de vol.

Les molécules organiques ont été analysées sur le modèle de laboratoire OM dans le mode positif et négatif de l'instrument. Les résultats discutés dans ce manuscrit reposent essentiellement sur les spectres de masse d'ions secondaires positifs. La fragmentation des molécules sera ainsi discutée pour le mode positif de l'instrument dans la partie suivante. Une fois acquis, les spectres de masse sont étudiés afin d'établir les motifs de fragmentations propre à la molécule, voire à sa famille chimique. Plus de 75 % des molécules analysées (Le Roy, Bardyn, et al. 2015) dans le mode positif de l'instrument sont caractérisées par la présence de l'ion pseudo-moléculaire $[M+H]^+$ pour lequel M est la masse exacte de la molécule et H un atome d'hydrogène (m/z = 1,01). La protonation[16] de la molécule neutre engendre la formation d'un ion, généralement plus stable, qui sera plus facilement détecté par l'instrument (Spool 2004).

Cette stabilité peut être observée dans les spectres de masse par l'intensité dominante de l'ion pseudo-moléculaire de la molécule comme l'illustre la Figure 89. La cytosine ($C_4H_5N_3O$) a pour masse exacte M = 111,04 $g.mol^{-1}$ et son ion pseudo-moléculaire $[M+H]^+$ est situé à m/z = 112,05. Le pic associé à cet ion est six fois plus intense que le deuxième pic de plus haute intensité au sein du spectre à m/z = 69,05 ($C_3H_5N_2^+$). Ce dernier provient de la fragmentation de l'ion pseudo-moléculaire $[(M+H) - COHN]^+$. De plus, des adduits $[M+Au]^+$ et des dimères $[2M+H]^+$ peuvent également être observés dans le spectre de masse d'ions secondaires positifs. Les ions issus de la fragmentation ou de la recombinaison sont ainsi des signatures spécifiques de la molécule organique analysée (voir la thèse de Le Roy (2011) pour l'attribution des pics du spectre de masse issus de la fragmentation de la cytosine entre 0 < m/z < 420).

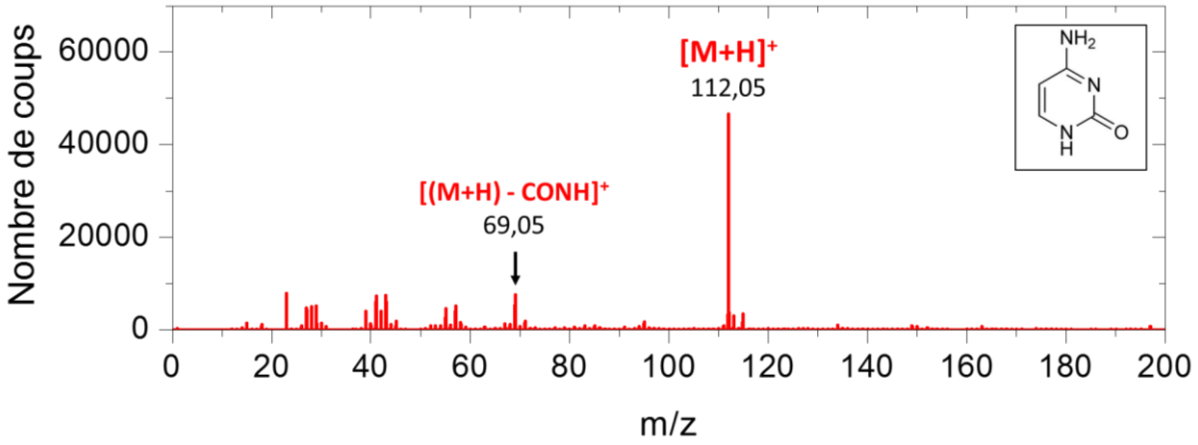


Figure 89 : Spectre de masse d'ions secondaires positifs de la cytosine ($C_4H_5N_3O$) entre 0 < m/z < 200. Ce spectre a été acquis par L. Le Roy le 10 juin 2009 sur le modèle de laboratoire OM de COSIMA. La durée d'acquisition est de 25 minutes.

Une fois les fragmentations de la molécule identifiées au sein du spectre de masse, celles-ci peuvent être comparées à d'autres molécules organiques de la même famille chimique et/ou constituées de structure(s) similaire(s). L. Le Roy a ainsi analysé et étudié les spectres de masse de 16 molécules organiques pures au cours de ses travaux de thèse (Le Roy 2011). Une méthodologie d'interprétation des spectres de masse a été mise en place et des marqueurs spécifiques proposés, tels que la recherche de composés azotés ou de structures polymériques, en vue de la future interprétation des spectres de masse cométaires. La bibliothèque de spectres de masse de référence de molécules organiques de COSIMA a par la suite été complétée par l'apport de nouvelles familles chimiques, les alcanes (Bardyn 2013) et les hydrocarbures polycycliques aromatiques.

[16] La protonation d'une molécule, d'un ion ou d'un atome résulte de l'ajout d'un proton $^1H^+$.

Les travaux publiés par Le Roy, Bardyn, et al. (2015) dressent les caractéristiques spectrales des familles chimiques analysées dans le mode positif et négatif de l'instrument COSIMA OM. Les outils développés en vue de la caractérisation de la composante organique cométaire au sein des spectres de masse sont également présentés. Ces derniers sont :

- *Stratégie de détermination de l'ion pseudo-moléculaire*
  Des différences en masse, ΔM, spécifiques peuvent permettre de déterminer la présence de l'ion pseudo-moléculaire. Par exemple, $\Delta M = M_{Au} - M_H = 195{,}96$ résulte de la différence des ions $[M+H]^+$ et $[M+Au]^+$ et / ou $[2M+H]^+$ et $[2M+Au]^+$.

- *Indicateur de structure polymérique*
  Un logiciel a été développé afin de rechercher la répétition d'écarts en masse entre les pics d'intensité notable pour un spectre de masse donnée. La présence de polyoxyméthylène (POM) au sein des spectres de masse peut ainsi être recherchée à l'aide de cet outil (Le Roy et al. 2012).

- *Indicateur de structure linéaire et aromatique*
  Une distinction entre la présence d'une longue chaine aliphatique et d'un cycle aromatique au sein d'un composé a été proposée à l'aide des rapports ioniques suivants : I_{C2H-}/I_{CH2-} en fonction de I_{C2-}/I_{CH2-} avec CH_2^- (m/z = 14,02), C_2^- (m/z = 24,00) et C_2H^- (m/z = 25,01). La figure est présentée en ANNEXE E.

- *Droite de calibration pour la quantification du rapport élémentaire N/C*
  Une droite de calibration a été proposée en vue de la quantification du rapport élémentaire N/C. Celle-ci repose sur le rapport d'intensité des ions secondaires négatifs CN^- (m/z = 26,00) et C_2^- (m/z = 24,00). La figure est présentée en ANNEXE F.

4.1.3 Recherche d'une droite de calibration pour le rapport élémentaire H/C

Dans la continuité de ces travaux, j'ai cherché à établir une méthode de calibration destinée à estimer le rapport élémentaire H/C de la matière organique analysée par l'instrument COSIMA. Les droites de calibration, proposées ci-dessous, ont été établies postérieurement à la publication des travaux de calibration de la composante organique (Le Roy, Bardyn, et al. 2015).

Les 29 molécules organiques utilisées sont listées dans le Tableau 22, celles-ci appartiennent à différentes familles chimiques et ont été analysées entre 2009 et 2015 sur l'instrument COSIMA OM. Ces molécules ont été sélectionnées pour la qualité de leur spectre de masse ainsi que pour la répétabilité des mesures. Plusieurs rapports ioniques ont été testés, dans le mode positif et négatif de l'instrument. Le rapport ionique I_{CH+}/I_{C+} s'est révélé être le plus intéressant en terme de corrélation avec le rapport élémentaire H/C. Toutes les molécules organiques analysées produisent les deux ions C^+ (m/z = 12,00) et CH^+ (m/z = 13,01) en intensité variable. Aucune soustraction n'a été effectuée au signal de l'échantillon. La procédure de nettoyage des cibles et de dépôt des molécules organiques mise en place par Le Roy (2011) a permis une diminution de l'ordre de 90 % des ions issus de la fragmentation du PDMS et de 64 % de ceux provenant des phtalates. De plus, la signature spectrale provenant de ces molécules organiques couvre le signal de la cible (Le Roy 2011; Le Roy, Bardyn, et al. 2015). La contribution des ions C^+ et CH^+ devrait donc provenir majoritairement des molécules organiques mesurées.

Deux types de rapports H/C ont été envisagés. Dans un premier cas, l'ensemble des atomes d'hydrogène et de carbone constituant la molécule organique ont été pris en compte : H_{tot}/C. Dans un deuxième cas, seuls les atomes d'hydrogène liés à un atome de carbone ont été sélectionnés, ainsi que l'ensemble des atomes de carbone : $H_{liés\ à\ C}/C$. Les valeurs de ces deux rapports sont indiquées pour les molécules du Tableau 22, elles varient entre 0 et 2,1 pour $H_{liés\ à\ C}/C$ et entre 0,50 et 3,0 pour H_{tot}/C. Pour une molécule donnée ces deux rapports peuvent également fortement varier. C'est le cas de l'acide mellitique ($H_{liés\ à\ C}/C = 0$ et $H_{tot}/C = 0{,}5$) pour lequel les 6 atomes d'hydrogène sont liés aux atomes d'oxygène.

Les droites de régression linéaire ont été tracées avec les deux rapports H/C. Le coefficient de régression linéaire obtenu avec le rapport $H_{liés\ à\ C}/C$ est meilleur ($R^2 = 0,74$) qu'avec le rapport H_{tot}/C ($R^2 = 0,63$). Le rapport ionique I_{CH+}/I_{C+} pourrait donc être plus sensible à la structure de la molécule organique.

Les deux régressions obtenues sont présentées sur la Figure 90. Les barres d'erreur des rapports ioniques correspondent à l'écart type. Ces droites de calibration pourront être utilisées dans la caractérisation de la composante organique cométaire.

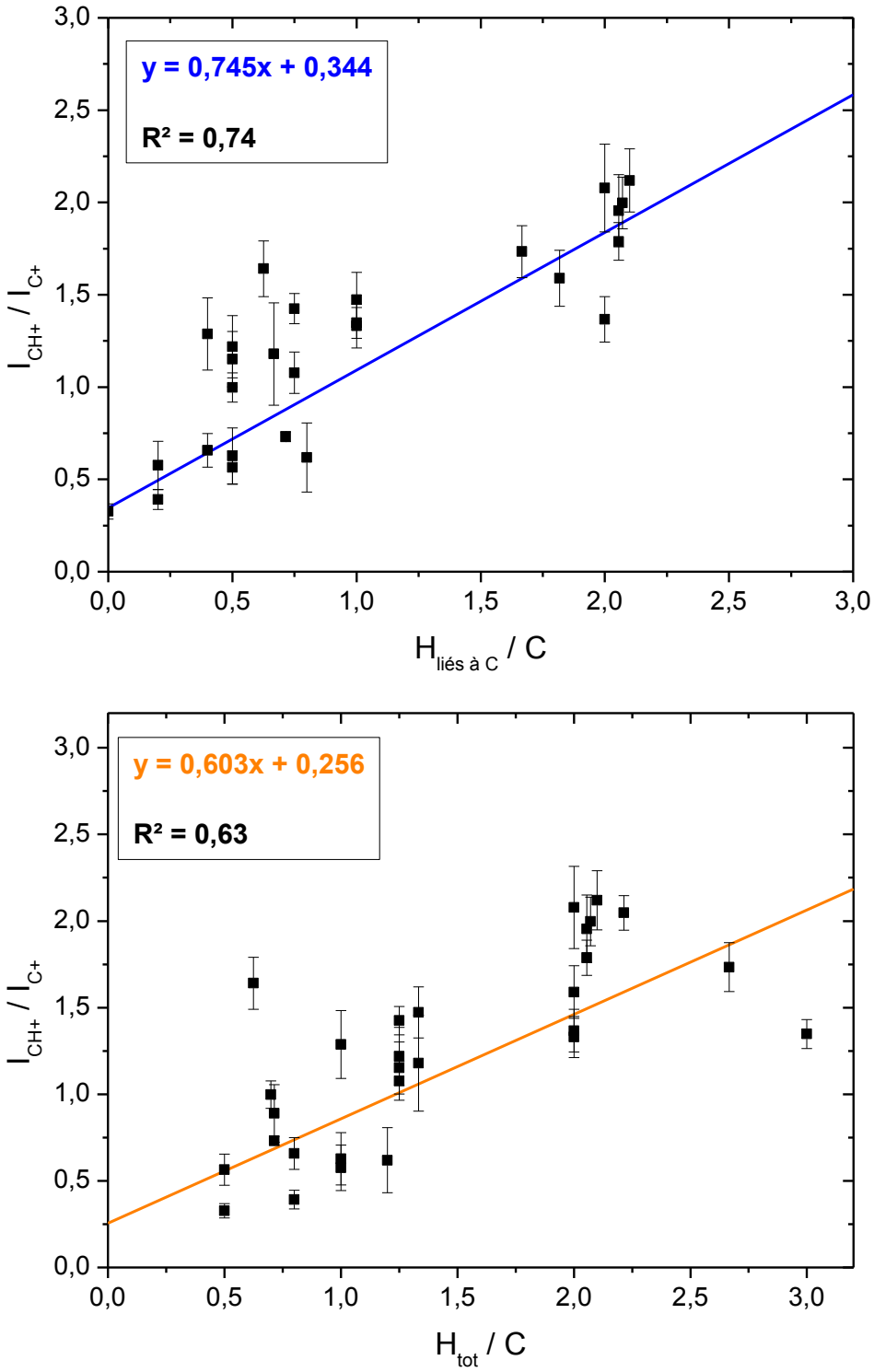


Figure 90 : Droites de calibration de l'intensité du signal des ions secondaires positifs de l'ion CH^+ (m/z = 13,01) par rapport à l'ion C^+ (m/z = 12,00) par rapport (en bleu) au nombre d'atomes d'hydrogène lié à un atome de carbone ($H_{liés\ à\ C}$) sur le nombre d'atome de carbone (C) et par rapport (en orange) au nombre d'atomes d'hydrogène total (H_{tot}) sur le nombre d'atome de carbone (C).

Famille	Famille chimique	Molécule	Formule brute	H_{tot}/C	$H_{liés\ à\ C}/C$	Opérateur	Date d'analyse
CH	Alcane	Eicosane	$C_{20}H_{42}$	2,1	2,1	A. Bardyn	5 mars 2013 ; 26 avril 2013
CH	Alcane	Hexatriacontane	$C_{36}H_{74}$	2,1	2,1	A. Bardyn	25 avril 2013
CH	HAP	Pyrène	$C_{16}H_{10}$	0,63	0,63	A. Guillemet	15 mars 2012
CH	HAP	Anthracène	$C_{14}H_{10}$	0,71	0,71	N. El Mossaoui	19 mars 2012
CH	HAP	Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$	0,71	0,71	J. Daoudi & G. Ledain	22 avril 2013
CH	HAP	Coronène	$C_{24}H_{12}$	0,50	0,50	A. Guillemet	29 mars 2013
CHN	Pyrimidine	2-aminopyrimidine	$C_4H_5N_3$	1,3	0,75	L. Le Roy	3 juin 2009 ; 5 juin 2009
CHN	Pyrimidine	4-aminopyrimidine	$C_4H_5N_3$	1,3	0,75	L. Le Roy	27 avril 2010
CHN	Purine	Adénine	$C_5H_5N_5$	1,0	0,40	L. Le Roy	11 juin 2009 ; 27 & 28 mai 2009
CHN	Imidazole	Imidazole	$C_3H_4N_2$	1,3	1,0	F. Marcadon	23 juillet 2010
CHN	Amine	Hexaméthylènetétramine	$C_6H_{12}N_4$	2,0	2,0	L. Le Roy	11 mars 2011 ; 8 juin 2011
CHN	Amine	Tétradécanamine	$C_{14}H_{31}N$	2,2	2,1	A. Bardyn	4 février 2015
CHS	Sulfure	Sulfure tétradécyle	$C_{28}H_{58}S$	2,1	2,1	A. Bardyn	17 mars 2015
CHS	Sulfure	Sulfure octadécyle	$C_{36}H_{74}S$	2,1	2,1	A. Bardyn	18 mars 2015
CHOS	Acide carboxylique	Acide mercaptoundécanoïque	$C_{11}H_{22}O_2S$	2,0	1,8	A. Bardyn	18 mars 2015
CHO	Acide carboxylique	Acide glycolique	$C_2H_4O_3$	2,0	1,0	L. Le Roy	24 mars 2011
CHO	Acide carboxylique	Acide Mellitique	$C_{12}H_6O_{12}$	0,50	0,0	F. Kruczkiewicz	11 & 21 mai 2015
CHO	Alcool	Glycérol	$C_3H_8O_3$	2,7	1,7	F. Kruczkiewicz	16 juin 2015
CHO	Ether	Polyoxyméthylène	$(CH_2O)_n$	2,0	2,0	L. Le Roy	3 juin 2010
CHNO	Pyrimidine	Cytosine	$C_4H_5N_3O$	1,3	0,50	L. Le Roy	10 juin 2009
CHNO	Purine	Guanine	$C_5H_5N_5O$	1,0	0,20	L. Le Roy	9 juin 2009
CHNO	Purine	Hypoxanthine	$C_5H_4N_4O$	0,80	0,40	F. Marcadon	7 & 8 juillet 2010
CHNO	Pyrimidine	Isocytosine	$C_4H_5N_3O$	1,3	0,50	F. Marcadon	21 juillet 2010
CHNO	Pyrimidine	Thymine	$C_5H_6N_2O_2$	1,2	0,80	L. Le Roy & F. Marcadon	25 mars 2010 ; 21 & 24 juin 2010
CHNO	Pyrimidine	Uracile	$C_4H_4N_2O_2$	1,0	0,50	L. Le Roy & F. Marcadon	18 mars 2010 ; 28 juin 2010
CHNO	Purine	Xanthine	$C_5H_4N_4O_2$	0,80	0,20	F. Marcadon	30 juin 2010
CHNO	Acide carboxylique	Acide α-cyano-4-hydroxycinnamique	$C_{10}H_7NO_3$	0,70	0,50	F. Kruczkiewicz	30 avril 2015
CHNO	Amide	Formamide	CH_3NO	3,0	1,0	F. Kruczkiewicz	1 & 2 juin 2015
CHNO	Amide	Hydantoïne	$C_3H_4N_2O_2$	1,3	0,67	F. Kruczkiewicz	28 mai 2015

Tableau 22 : Liste des molécules organiques analysées sur le modèle de laboratoire et utilisées dans ce manuscrit. Certaines de ces analyses ont été effectuées avec l'aide de C. Briois et L. Thirkell (LPC2E).

4.2 Calibration des échantillons extraterrestres

4.2.1 Echantillons extraterrestres

L'analyse d'échantillons extraterrestres est complémentaire aux travaux de calibration qui ont été effectués à partir de molécules organiques simples et de minéraux (Le Roy, Bardyn, et al. 2015; Krüger et al. 2015). Les météorites et les micrométéorites sont des échantillons naturels constitués de matière organique, en quantité variable, mélangée à une matrice minérale (Weisberg, McCoy, and Krot 2006; Dobrică et al. 2012). La matière organique insoluble (IOM) extraite de météorites possède une structure très complexe (Derenne and Robert 2010). Ces trois types d'échantillons extraterrestres ont été considérés comme de potentiels analogues naturels à la matière organique cométaire et ont été analysés sur le modèle de référence, COSIMA RM (Tableau 23). A la différence des molécules présentées dans la section précédente, il s'agit de mélanges complexes, qui peuvent s'approcher, dans une certaine mesure, de la réalité de l'analyse de la matière organique cométaire. Il s'est avéré que ces analyses ont effectivement servi de support à la caractérisation de la composante organique des particules cométaires analysées par COSIMA (les résultats seront exposés dans le chapitre suivant). Plus particulièrement, les spectres de masse des ions secondaires positifs de ces échantillons extraterrestres ont permis de caractériser la phase organique cométaire en phase solide sur les particules de la comète. Comme nous le verrons dans le prochain chapitre, traitant concrètement des mesures de spectres de la matière cométaire, c'est le comportement des pics C^+, CH^+, CH_2^+ et CH_3^+ respectivement présents à m/z = 12,00 ; m/z = 13,01 ; m/z = 14,02 et m/z = 15,02, qui sera considéré comme une signature caractéristiques du signal organique cométaire.

Les spectres de masse d'échantillons provenant des météorites Allende, Lancé, Murchison, Renazzo et Tieschitz, de la micrométéorite ultracarbonée (UCAMM) DC06-05-94 et de trois IOMs extraites des météorites GRO 95502, Orgueil et Murchison ont été étudiés. Le nombre de spectres de masse d'ions secondaires positifs sélectionné sur l'échantillon et sur la cible est précisé dans le Tableau 23. Les quatre cibles d'or sur lesquelles les dépôts de ces échantillons ont été effectués sont présentées sur la Figure 91.

	Echantillon	Cible	Date d'analyse	Opérateur	Spectre(s) sur l'échantillon	Spectre(s) sur la cible
Météorites	Allende	4B7	31/03/2013	M. Hilchenbach	8	6
					5	6
					4	6
	Lancé	4B7	31/03/2013	M. Hilchenbach	6	1
	Murchison	4B7	31/03/2013	M. Hilchenbach	9	1
	Renazzo	4E1	23/07/2013	H. Krüger	24	3
	Tieschitz	4E1	22/07/2013	H. Krüger	14	3
UCAMM	DC06-05-94	48A	28/11/2011	M. Hilchenbach	15	3
IOM	GRO 95502	4DC	14/06/2013	H. Krüger	6	2
	Orgueil	4DC	14/06/2013	H. Krüger	4	5
	Murchison	4DC	14/06/2013	H. Krüger	1	13

Tableau 23 : Informations sur les échantillons extraterrestres analysés sur le modèle de référence RM. Le nombre de spectres de masse sélectionnés sur l'échantillon et sur la cible est également précisé.

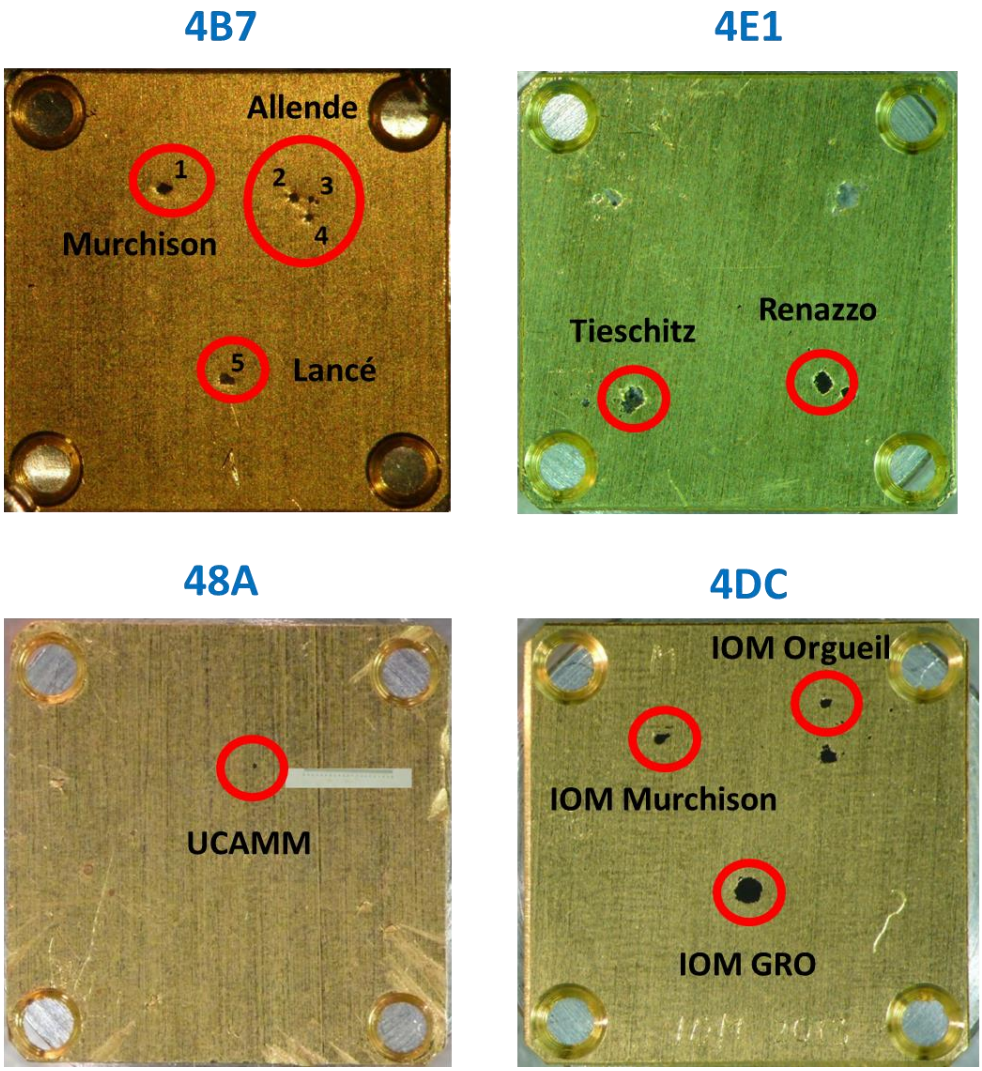


Figure 91 : Cibles d'or COSIMA RM avec les dépôts des météorites Allende, Lancé et Murchison (cible 4B7), Renazzo et Tieschitz (cible 4E1), de la micrométéorite ultracarbonée (UCAMM, cible 48A) et des IOM extraites des météorites de GRO 95502, Orgueil et Murchison (cible 4DC). Les quatre cibles ont pour dimensions 10 x 10 mm² et ont été analysées par le modèle de référence RM.

4.2.2 Météorites et micrométéorites

4.2.2.1 Météorites

Le contenu en carbone des cinq météorites analysées par le modèle de référence COSIMA RM est indiqué dans le Tableau 24. Toutes ces météorites sont des chondrites carbonées, à l'exception de Tieschitz, et sont caractérisées par des teneurs en carbone relativement élevées (la classe des chondrites carbonées CI est la plus riche en carbone avec 5 % en masse).

La sélection des spectres de masse d'ions secondaires positifs de ces météorites a été réalisée grâce au signal dominant des ions provenant de la matrice minérale des météorites, tels que $^{24}Mg^+$ (m/z = 23,99), $^{40}Ca^+$ (m/z = 39,96) et/ou $^{56}Fe^+$ (m/z = 55,93). Les sélections des spectres de masse météoritiques et celles provenant de la cible ont été normées au signal de l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05 provenant de la fragmentation du PDMS. Par souci de clarté, seuls les spectres de masse des météorites analysées les plus riches en carbone, Murchison et Renazzo, seront présentés par la suite. Les spectres de masse des trois autres météorites, Allende, Lancé et Tieschitz, sont placés en ANNEXE G.

Météorite	Classe	Carbone (% en masse)
Murchison	CM2	2,10 ± 0,39
Renazzo	CR2	1,44
Lancé	CO3,5	0,46
Allende	CV3	0,27 ± 0,05
Tieschitz	H/L3,6	0,16 ± 0,11

Tableau 24 : Contenu en masse du carbone au sein des cinq météorites analysées par le modèle de référence COSIMA RM. Source : Metbase (1997). Lorsque plusieurs analyses sont disponibles, la moyenne géométrique a été effectuée et l'écart type est indiqué.

La Figure 92 présente les sélections en rouge des spectres de masse d'ions secondaires positifs établis sur la météorite Murchison (spectre a) et sur la météorite Renazzo (spectre b) entre 0 < m/z < 200. Les spectres en noirs sont les sélections du signal provenant de chacune des cibles. Les sélections météoritiques sont dominées par des ions provenant de minéraux : $^{24}Mg^+$, $^{40}Ca^+$ et $^{56}Fe^+$ pour Murchison, $^{23}Na^+$, $^{24}Mg^+$ et $^{56}Fe^+$ pour Renazzo. Les autres signatures du spectre de masse les plus importantes en termes d'intensité sont situées pour m/z < 60. Les ions organiques les plus intenses, au sein des sélections de Murchison et Renazzo, proviennent des fragments de type hydrocarbures $C_2H_3^+$ (m/z = 27,02) et $C_2H_5^+$ (m/z = 29,04) (Figure 93). Ces ions sont néanmoins quatre fois plus faibles en intensité par rapport à l'ion dominant le spectre ($^{40}Ca^+$ pour Murchison et $^{23}Na^+$ pour Renazzo). D'autres ions organiques de plus faibles intensités sont visibles par rapport à la sélection de la cible (voir Le Roy (2011) pour l'attribution détaillée de tous les ions organiques et non organiques du spectre de masse de la météorite Murchison entre 0 < m/z < 150).

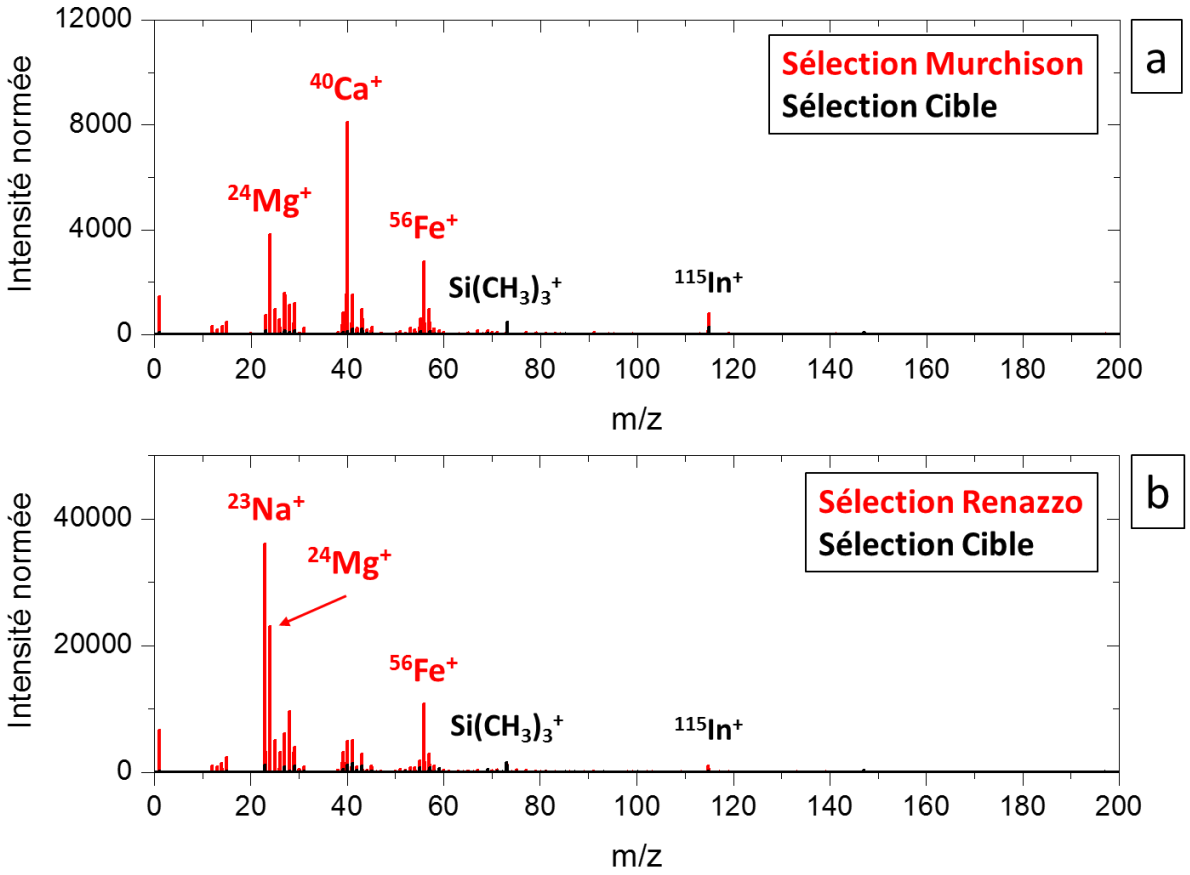


Figure 92 : Sélection des spectres de masse d'ions secondaires positifs pour 0 < m/z < 200 de la météorite Murchison (a) et de la météorite Renazzo (b), ainsi que leur sélection respective de spectre sur la cible. Les quatre sélections sont normées à l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05.

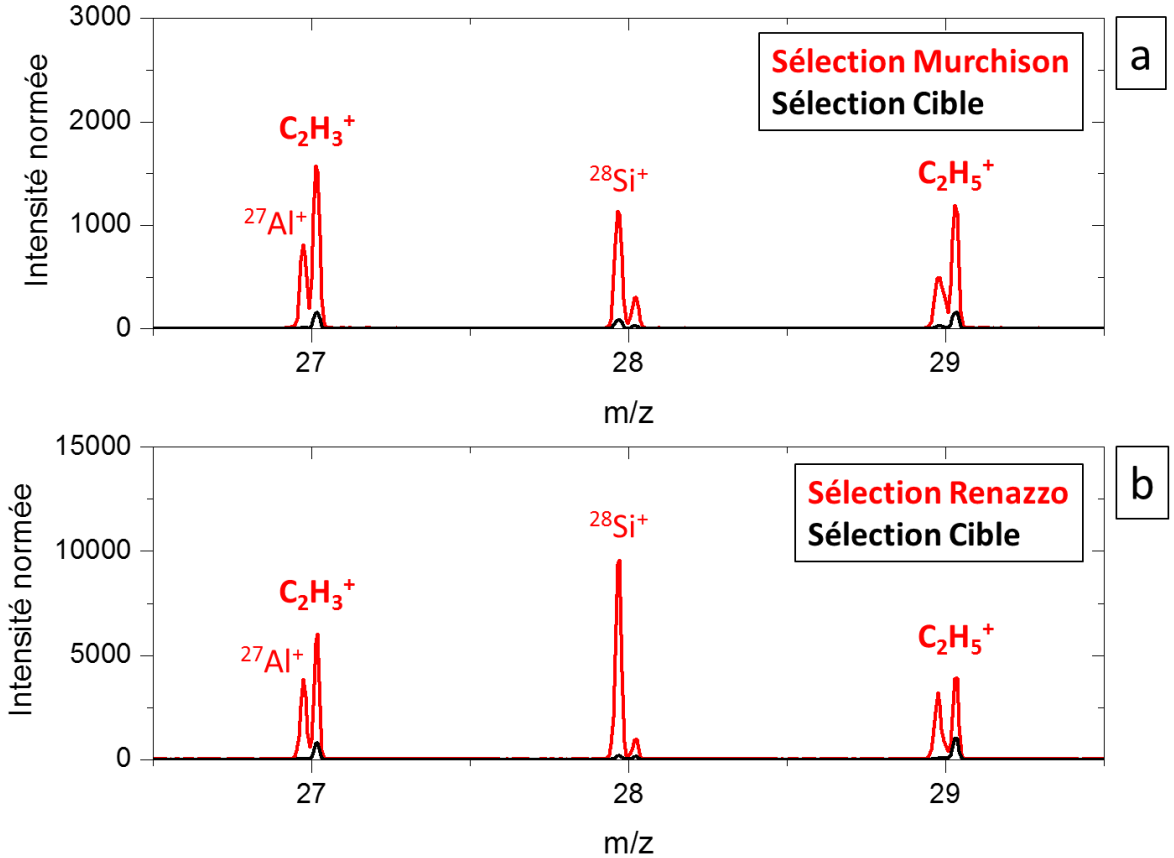


Figure 93 : Sélection des spectres de masse d'ions secondaires positifs pour 26,5 < m/z < 29,5 de la météorite Murchison (a) et de la météorite Renazzo (b), ainsi que leur sélection respective de spectre sur la cible. Les quatre sélections sont normées à l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05.

La série des ions C^+, CH^+, CH_2^+ et CH_3^+, respectivement présente à m/z = 12,00 ; 13,01 ; 14,02 et 15,02 sur les sélections météoritiques et sur les cibles, est présentée sur la Figure 94. On peut observer que les intensités respectives de ces ions sont conservées entre la sélection sur la météorite et celle sur la cible, à savoir pour Murchison (a) et sa cible (b) $I_{CH+} < I_{CH2+} < I_{C+} < I_{CH3+}$, pour Renazzo (c) et sa cible (d) $I_{C+} \approx I_{CH+} < I_{CH2+} < I_{CH3+}$.

Les spectres de masse des ions secondaires positifs des météorites Murchison et Renazzo sont ainsi dominés par les ions provenant de la phase minérale. La composante organique est présente sur toute la gamme de masse (0 < m/z < 200) mais les pics organiques dont le signal est le plus intense sont situés pour des rapports m/z plus faibles (m/z < 60). Ces résultats sont également observés pour les météorites Allende, Lancé et Tieschitz (ANNEXE G).

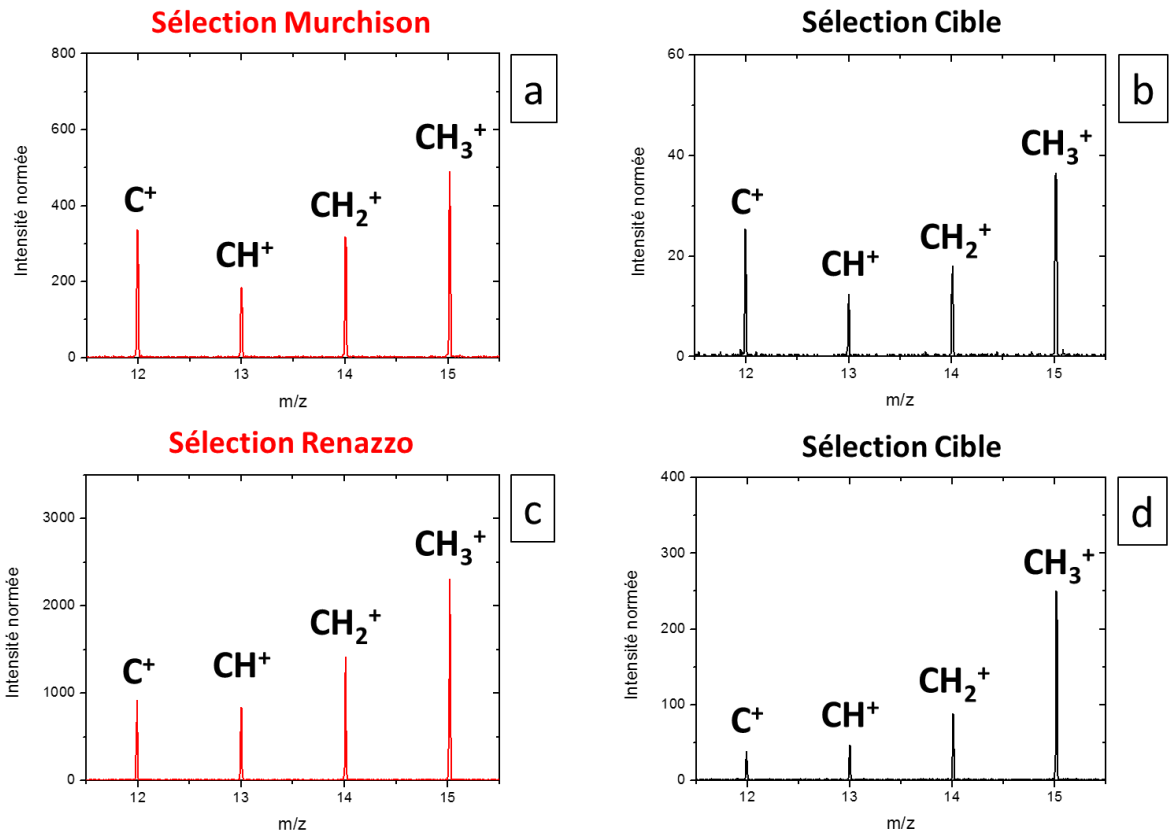


Figure 94 : Spectres de masse d'ions secondaires positifs entre 11,5 < m/z < 15,5 pour la sélection sur la météorite Murchison (a), la météorite Renazzo (c) et leur sélection sur la cible respectivement (b) et (d). Les quatre sélections sont normées à l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05.

4.2.2.2 Micrométéorites ultracarbonées

Si les météorites les plus « riches » en carbone sont constituées jusqu'à 5 % en masse de carbone, les micrométéorites ultracarbonées, ou UCAMM (UltraCarbonaceous Antarctic MicroMeteorite), collectées en Antarctique sont dominées par la composante organique avec des teneurs en masse de carbone dont les limites inférieures sont comprises entre 25 et 94 % (Dobrica 2010; Bardin 2015). L'UCAMM DC06-05-94 analysée sur le modèle de référence de COSIMA contient 49 % en masse de carbone (Bardin 2015).

La sélection des spectres de masse d'ions secondaires positifs de l'UCAMM et de la cible est présentée sur la Figure 95, entre 0 < m/z < 200. A la différence des météorites, le spectre de masse de l'UCAMM est dominé par des ions organiques, les plus intenses sont à situés m/z = 59,05 et à m/z = 41,04. Ce dernier est l'hydrocarbure $C_3H_5^+$. Deux ions organiques peuvent être à l'origine du pic à m/z = 59,05 : $CH_5N_3^+$ (m/z = 59,048) et $C_3H_7O^+$ (m/z = 59,050). La résolution en masse de COSIMA n'est pas suffisante pour les discriminer, cependant l'outil de corrélation indique que cet ion est très fortement corrélé (r > 0,95) aux pics des ions de rapports m/z = 57,046 et m/z = 45,042. Ces pics peuvent être attribués respectivement à $C_2H_5N_2^+$ et $CH_5N_2^+$. Au vu de ces corrélations, il est ainsi possible de proposer que l'ion $CH_5N_3^+$ soit le pic dominant du spectre de masse. Cette UCAMM a pour teneur en azote N/C (at/at) = $0{,}05\ ^{+0{,}05}_{-0{,}02}$ (Dartois et al. 2013).

Les ions des éléments monoatomiques tels que $^{23}Na^+$ (m/z = 22,99), $^{24}Mg^+$ (m/z = 23,99), $^{28}Si^+$ (m/z = 27,98), $^{39}K^+$ (m/z = 38,96), $^{40}Ca^+$ (m/z = 39,96), $^{52}Cr^+$ (m/z = 51,94) et $^{56}Fe^+$ (m/z = 55,93) sont également présents, mais leurs intensités sont entre 8 et 270 fois inférieures par rapport à l'ion $CH_5N_3^+$ dominant le spectre de masse.

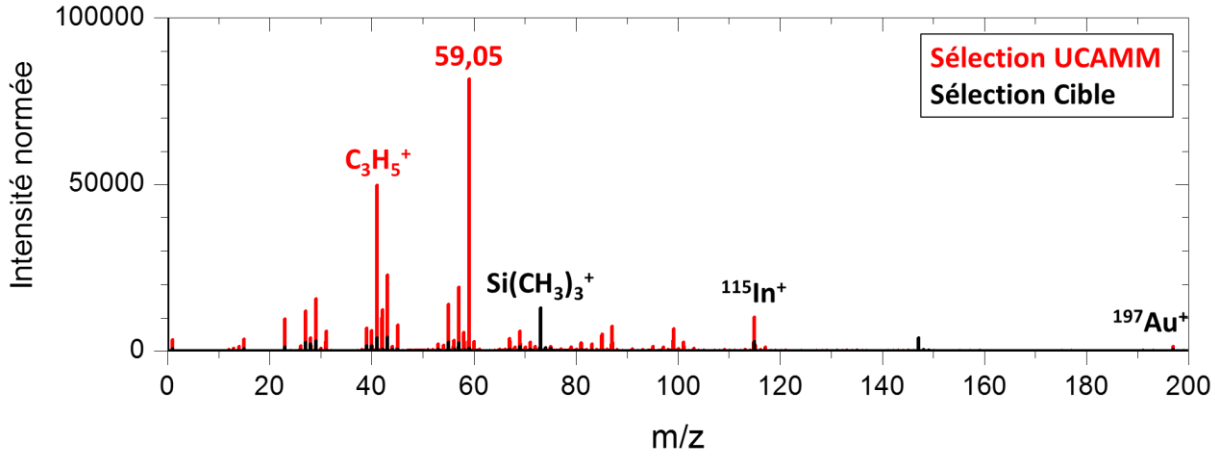


Figure 95 : Sélection des spectres de masse d'ions secondaires positifs sur l'UCAMM (spectre en rouge) et sur la cible (spectre en noir). Ces deux sélections ont été normées à l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05.

La série des ions C^+, CH^+, CH_2^+ et CH_3^+ sur les sélections de l'UCAMM et de la cible est présentée sur la Figure 96. On peut observer que les intensités respectives de ces ions sont conservées entre les deux sélections : $I_{C+} < I_{CH+} < I_{CH2+} < I_{CH3+}$.

La sélection des spectres de masse des ions secondaires positifs de l'UCAMM est ainsi dominée par la phase carbonée qui la compose majoritairement. La composante organique est présente sur toute la gamme de masse (0 < m/z < 200) mais les pics organiques dont le signal est le plus intense sont situés pour des rapports m/z < 100.

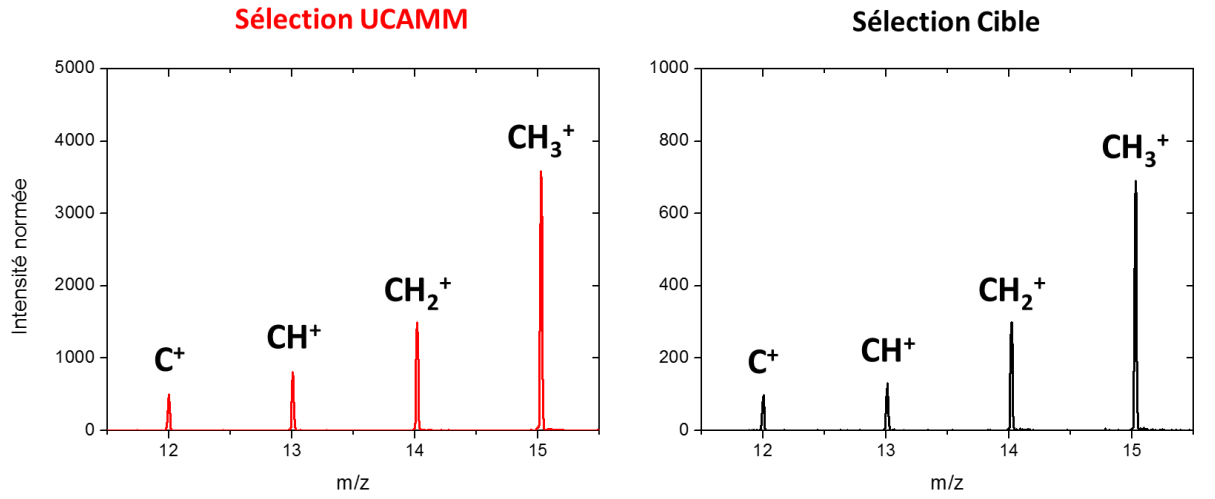


Figure 96 : Spectres de masse d'ions secondaires positifs entre 11,5 < m/z < 15,5 pour la sélection sur l'UCAMM (spectre en rouge) et sur la cible (spectre en noir).

4.2.2.3 Recherche d'une droite de calibration pour le rapport élémentaire C/Si

L'un des objectifs de COSIMA est de détecter la matière carbonée présente au sein des particules de la comète 67P/Chruryumov-Gerasimenko, de la caractériser et également de la quantifier. Le rapport élémentaire C/Si (at/at) est un indicateur de la quantité de matière organique par rapport à la matrice minérale (Si provient majoritairement des silicates qui sont une composante majoritaire de la phase minérale). A partir des analyses des météorites et de la micrométéorite ultracarbonée présentées auparavant, j'ai cherché à établir une droite de calibration pour mesurer le rapport élémentaire C/Si dans les particules cométaires. Les valeurs du rapport élémentaire C/Si pour les échantillons de la bibliothèque de références ont été obtenues d'après la base de données Metbase (1997). Les valeurs du rapport ionique I_{C+}/I_{Si+} ont été mesurées à partir des spectres de masse. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 25. Le rapport élémentaire C/Si montre incontestablement la très forte teneur en carbone de l'UCAMM (C/Si = 14 ± 9) par rapport aux météorites carbonées (0,02 < C/Si < 0,4). Les trois dépôts de la météorite Allende sur la cible 4B7 (Figure 91) ont été analysés, les trois rapports ioniques I_{C+}/I_{Si+} sont bien reproductibles (Tableau 25).

	Echantillon	**C/Si (at/at)**	**I_{C+}/I_{Si+}**
Météorites	Allende	0,04 ± 0,01	0,33 ± 0,06 0,34 ± 0,06 0,34 ± 0,07
	Lancé	0,07	0,29 ± 0,02
	Murchison	0,4 ± 0,1	0,27 ± 0,02
	Renazzo	0,2	0,081 ± 0,010
	Tieschitz	0,02 ± 0,01	0,060 ± 0,017
UCAMM	DC06-05-94	14 ± 9	0,27 ± 0,02

Tableau 25 : Valeur des rapports élémentaires C/Si des météorites et micrométéorites, ainsi que les rapports ioniques C^+/Si^+ calculés à partir des spectres de masse d'ions secondaires positifs. Les rapports élémentaires C/Si des météorites proviennent de la base de données Metbase (1997), et celui de l'UCAMM d'une communication privée avec C. Engrand (2016)[17].

La Figure 97 présente les résultats des rapports élémentaires C/Si des météorites et de l'UCAMM en fonction de leur rapport ionique calculé à partir des spectres de masse mesurés par le modèle de référence COSIMA RM. Ces résultats montrent une absence de corrélation entre ces rapports et ne pourront donc pas être utilisés pour quantifier l'abondance de carbone dans les particules cométaires. Une recherche de corrélation a également été effectuée avec les rapports C/Mg et C/Fe. Les résultats sont présentés sur les Figure 98a et Figure 98b respectivement.

L'absence de corrélation entre le carbone, et un élément provenant des minéraux (Si, Mg ou Fe), peut provenir de la très faible teneur en carbone des météorites comparée à leur phase minérale. L'hétérogénéité présente au sein même de ces échantillons pourrait également expliquer l'absence de corrélation. Les rapports C^+/Mg^+ et C^+/Fe^+ des trois dépôts de la météorite Allende présentent en effet de fortes variations (0,05 à 0,10 et 0,6 à 0,13 respectivement). Des analyses par microscopie électronique à balayage seront effectuées sur ces échantillons météoritiques, au NMW à Vienne, afin d'en mesurer la composition atomique. En fonction du résultat de ces analyses, il pourra être intéressant d'effectuer une nouvelle sélection de spectres de masse de région plus homogène, au sein des échantillons de ces météorites.

[17] L'analyse par microsonde électronique de l'UCAMM a permis de déterminer le rapport Si/C (at/at) = 0,07 ± 0,13. L'erreur étant donnée pour 2σ. Afin d'encadrer la valeur du rapport C/Si = 14, les extrema de Si/C ont été calculés, soit 0 et 0,2 (la valeur négative a été mise à 0). 5 est donc la valeur minimale au rapport C/Si = 14. L'incertitude indiquée dans le Tableau 25 est donc à considérer comme une limite inférieure.

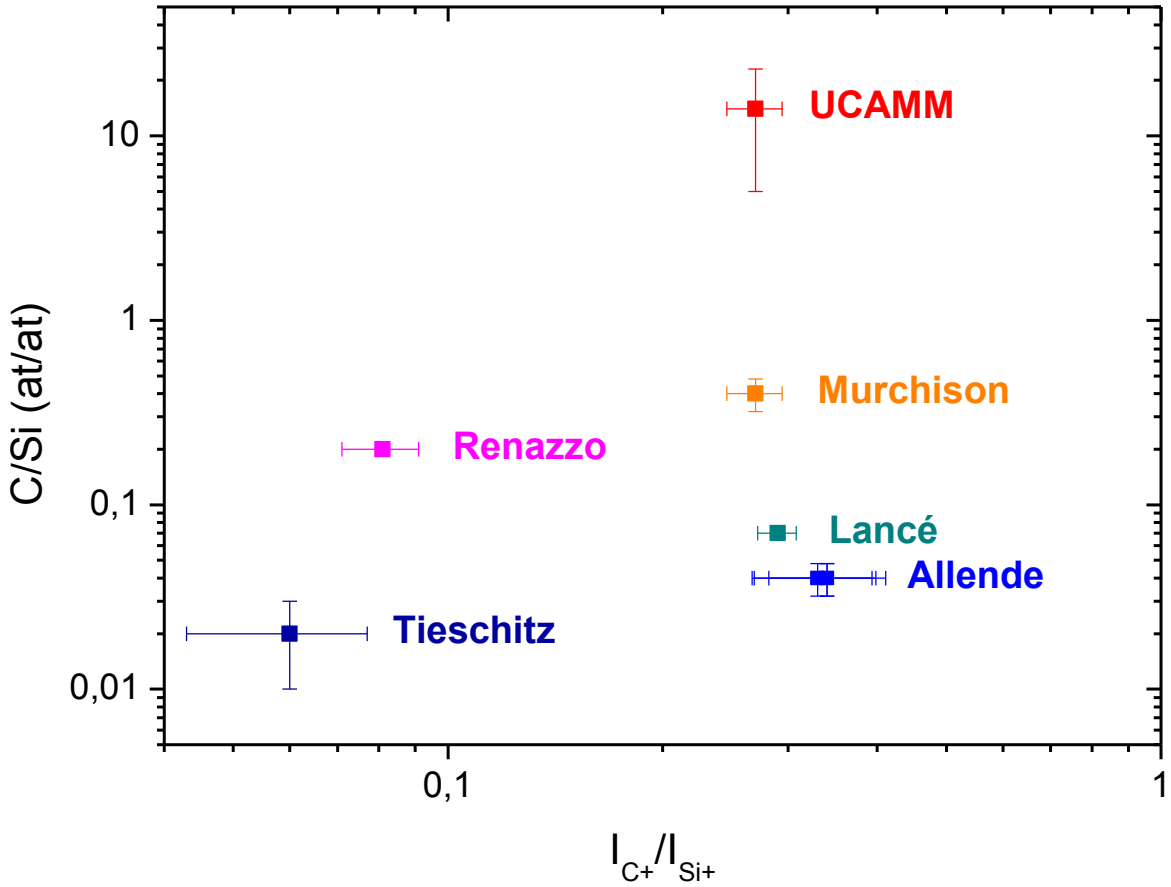


Figure 97 : Recherche d'une droite de calibration entre le rapport élémentaire C/Si (at/at) et le rapport ionique I_{C+}/I_{Si+} des météorites et UCAMM analysés sur le modèle de référence COSIMA. Les abscisses et les ordonnées sont en échelles log.

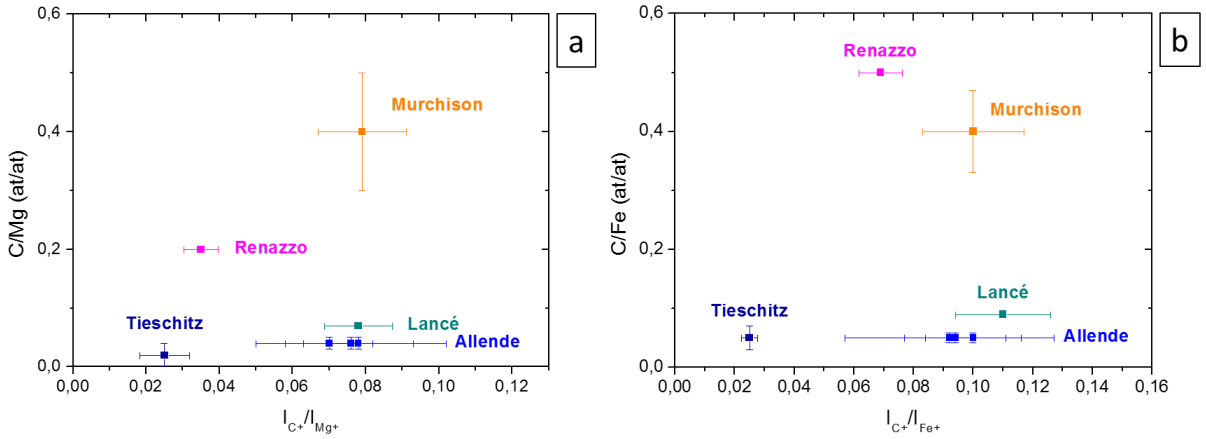


Figure 98 : Recherche d'une droite de calibration entre (a) le rapport élémentaire C/Mg (at/at) et le rapport ionique I_{C+}/I_{Mg+}, (b) le rapport élémentaire C/Fe (at/at) et le rapport ionique I_{C+}/I_{Fe+} des météorites et UCAMM analysés sur le modèle de référence COSIMA.

4.2.3 Matière organique insoluble

Le contenu en carbone des trois échantillons de matière organique insoluble (IOM) analysé par le modèle de référence COSIMA est indiqué dans le Tableau 26.

IOM	Carbone (% en masse)
Orgueil	67,0 ± 0,7
Murchison	66,5 ± 0,6
GRO 95502	61,2

Tableau 26 : Contenu en masse du carbone au sein de la matière organique insoluble (IOM) extraite de trois météorites. Source : Alexander et al. (2007).

La Figure 99 présente les sélections de spectres de masse en rouge sur l'IOM Orgueil (a), l'IOM Murchison (b), l'IOM GRO 95502 (c). Les spectres en noir sont les sélections sur les cibles de chacun de ces échantillons. Les six sélections ont été normées à l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05. On peut remarquer que les spectres de masse d'ions secondaires positifs des IOMs Orgueil et Murchison sont très similaires, dans le sens où le signal du spectre est dominé par les ions $^{28}Si^+$ (m/z = 27,98), C^+ (m/z = 12,00) et H^+ (m/z = 1,01). Le spectre de masse de l'IOM GRO 95502 est dominé par des ions provenant d'éléments inorganiques tels que $^{28}Si^+$ (m/z = 27,98), $^{24}Mg^+$ (m/z = 23,99), $^{52}Cr^+$ (m/z = 51,94), $^{27}Al^+$ (m/z = 26,98) et $^{56}Fe^+$ (m/z = 55,93).

Ces trois IOMs ont été extraites des météorites par dissolution des minéraux par les acides HF-HCl (Kerridge, Chang, and Shipp 1987). Des ions de type $C_xF_y^+$ provenant de cette technique d'extraction sont présents dans leurs spectres de masse et absents de la sélection sur la cible. La Figure 100 présente deux de ces ions : CF^+ (m/z = 31,00) et CF_3^+ (m/z = 69,00). La contribution de ces ions à une masse nominale donnée peut être distinguée de la contribution organique. Il faut noter aussi que les extractions des IOMs de ces trois météorites n'ont pas été effectuées dans les mêmes laboratoires : celles des météorites Orgueil et Murchison ont été réalisées à l'IPAG (Orthous-Daunay 2011) et celle de GRO 95502 au MNHN (Piani, Remusat, and Robert 2012). Cela pourrait expliquer les différences observées, en terme de diversité des ions inorganiques, au sein des spectres de masse des IOMs et donc de la déminéralisation effectuée sur ces météorites.

Afin de déterminer l'abondance du silicium au sein des IOMs (l'ion $^{28}Si^+$ domine les trois spectres de masse sur la Figure 99), des analyses par microsonde électronique ont été effectuées, par M. Fialin et C. Engrand à Jussieu, sur les échantillons des IOMs Orgueil et Murchison provenant du même lot de déminéralisation des météorites mesuré ici, mais n'ayant quant à eux pas été analysés par TOF-SIMS avec l'un des modèles de COSIMA. Les résultats pour le rapport élémentaire du carbone par rapport au silicium dans ces deux IOMs sont C/Si (at/at) = 1610,70 ± 1400,89 pour l'IOM Orgueil et C/Si (at/at) = 859,43 ± 522,22 pour l'IOM Murchison. Ces données proviennent de la moyenne de 67 et 56 analyses respectivement et d'une erreur à 2σ. Le fait que les spectres de masse d'ions secondaires positifs soient dominés par l'ion $^{28}Si^+$ ne serait donc pas corrélé à une abondance élevée de silicium (non dissoute des minéraux de la météorite) mais à une meilleure ionisation par rapport au carbone. De nouvelles analyses par microsonde électronique sont prévues sur les trois échantillons d'IOMs qui seront également analysés par l'instrument de référence COSIMA.

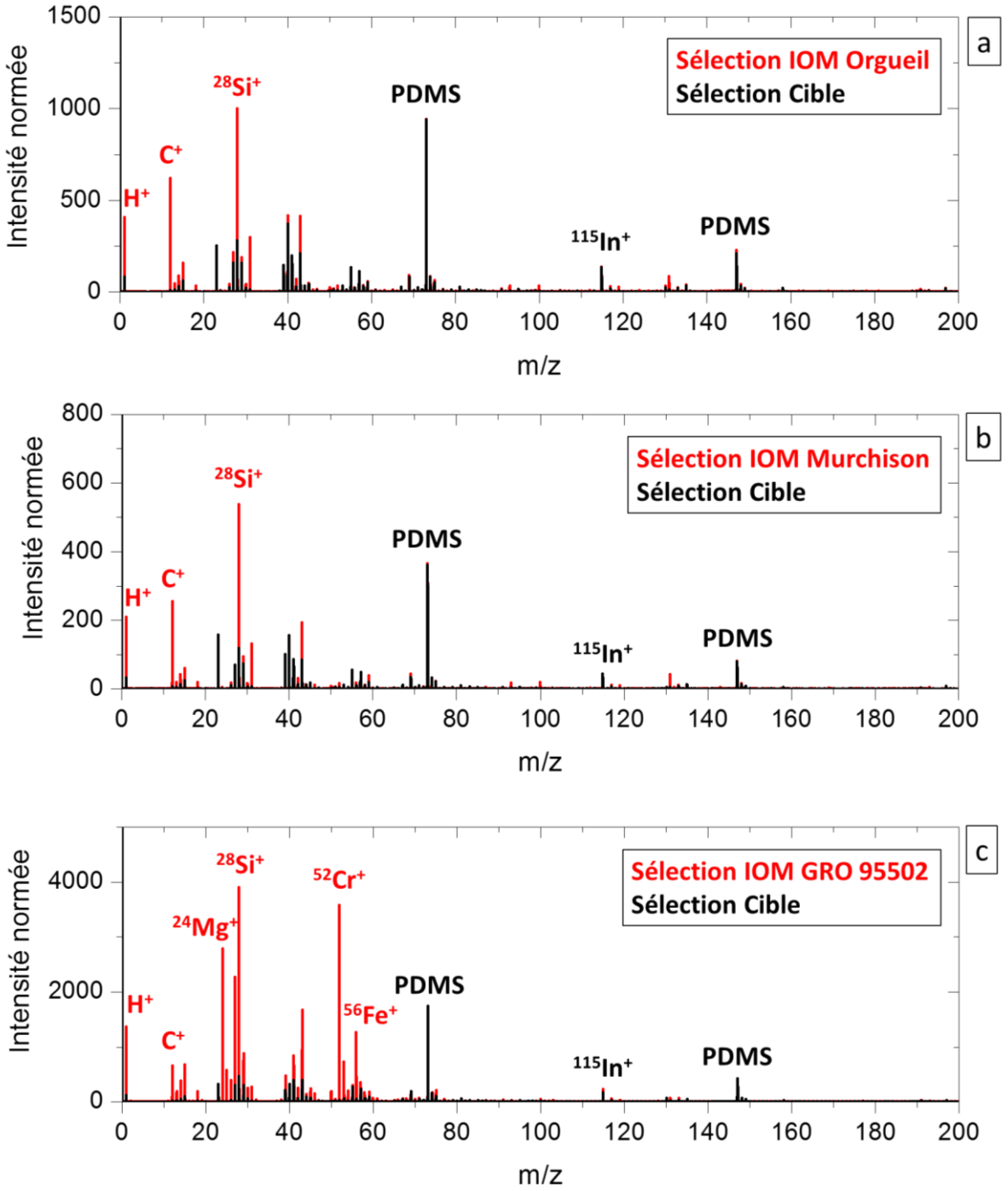


Figure 99 : Spectres de masse d'ions secondaires positifs entre 0 < m/z < 200 pour la sélection sur l'IOM Orgueil (a), l'IOM Murchison (c), l'IOM GRO 95502 (e) et leur sélection sur la cible. Pour des raisons de clarté, les ions $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05 et $Si_2O(CH_3)_5^+$ à m/z = 147,07 issus de la fragmentation du PDMS ont été nommés « PDMS ». Les six sélections sont normées à l'ion $Si(CH_3)_3^+$.

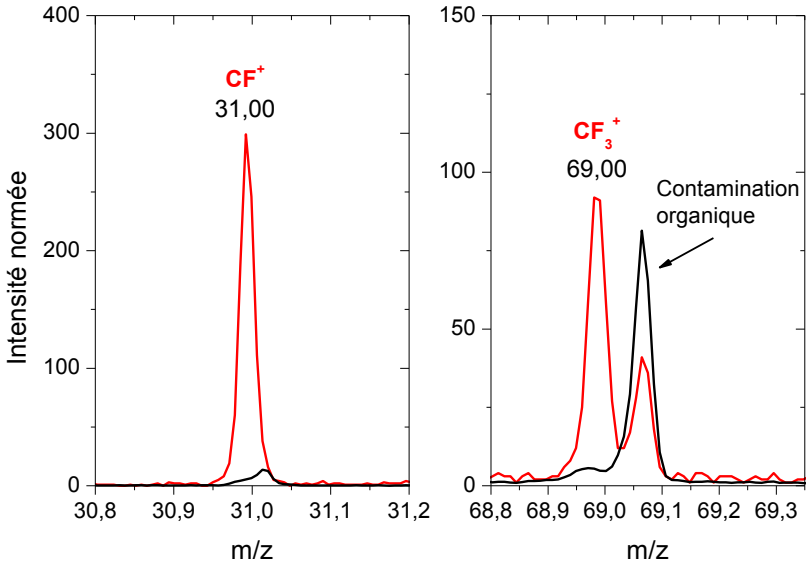


Figure 100 : Spectres de masse des sélections sur l'IOM Orgueil (en rouge) et sur la cible (en noir) entre 30,8 < m/z < 31,2 et 68,8 < m/z < 69,35. Les deux sélections sont normées à l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05.

Le signal lié à la présence de matière organique est très limitée au sein des spectres de masse de ces trois IOMs (Figure 99). Seuls les ions organiques suivants ont été identifiés : C^+ (m/z= 12,00), CH^+ (m/z = 13,01), CH_2^+ (m/z = 14,02), CH_3^+ (m/z = 15,02) et $C_2H_3^+$ (m/z = 27,02). Un pic à la masse m/z = 43,00 pourrait également être un ion organique, mais la résolution en masse de COSIMA n'est pas suffisante pour distinguer lequel de ces ions est présent entre $Si(CH_3)^+$ (m/z = 43,000), $HNCO^+$ (m/z = 43,006) et $C_2H_3O^+$ (m/z = 43,018). L'ion $Si(CH_3)^+$ est fréquemment observé dans les spectres de masse contaminé par le PDMS et provient de sa fragmentation. Le signal de cet ion est en effet présent dans la sélection des spectres provenant de la cible des trois IOMs. L'ion H^+ à m/z = 1,01 est également identifié, celui-ci provient sans doute aussi de la matière organique.

Les séries des ions C^+, CH^+, CH_2^+ et CH_3^+ respectivement présents à m/z = 12,00, m/z = 13,01, m/z = 14,02 et m/z = 15,02 sur les sélections des IOMs et des cibles sont présentées sur la Figure 101. Les intensités au sein de chaque série diffèrent grandement entre les IOMs et le signal de leur cible, en particulier pour les IOMs Orgueil (a) et Murchison (c). En effet, pour ces échantillons, le pic C^+ à m/z =12,00 domine en intensité la série des quatre ions. Pour ces deux IOMs on a les intensités décroissantes suivantes $I_{C+} > I_{CH3+} > I_{CH2+} > I_{CH+}$, contrairement au signal de leur cible (spectres b et d) $I_{CH3+} > I_{CH2+} > I_{CH+} > I_{C+}$. Les rapports d'intensité des ions C^+ et CH_3^+ des IOMs et de leur cible sont indiqués dans le Tableau 27. L'intensité de l'ion C^+ est environ 4 fois supérieure à celle de CH_3^+ pour les IOMs Orgueil et Murchison et de même intensité pour l'IOM GRO 95502. Au contraire, sur la sélection des spectres dont le signal provient de la cible, l'intensité de l'ion C^+ est entre 4 et 6 fois inférieure à celle de l'ion CH_3^+. Ce changement de comportement ($I_{C+} > I_{CH3+}$) des ions organiques C^+, CH^+, CH_2^+ et CH_3^+ est inhabituel dans les spectres de masse de référence acquis sur les échantillons de calibration de l'instrument par les modèles de référence et de laboratoire de COSIMA. Cette particularité a retenu notre attention et sera discutée au vu des résultats des spectres de masse provenant des particules cométaires.

	$(I_{C+}/I_{CH3+})_{IOM}$	$(I_{C+}/I_{CH3+})_{Cible}$
Orgueil	3,9	0,18
Murchison	4,0	0,25
GRO 95502	1,0	0,16

Tableau 27 : Rapport des intensités de C+ (m/z = 12,00) sur CH3+ (m/z = 15,02) dans les sélections de spectres sur les trois IOMs ainsi que sur leur sélections respective des cibles.

En résumé, les spectres de masse des ions secondaires positifs des IOMs Orgueil et Murchison sont dominés par l'ion $^{28}Si^+$, le nombre de pics organiques est très limité et ces derniers sont situés à m/z < 50. Ces spectres de masse sont également caractérisés par un très fort signal de l'ion C^+. L'IOM GRO 95502 possède un spectre de masse dominé par des ions provenant de minéraux, cela suggère que la déminéralisation de la matrice minérale de la météorite est incomplète. Des analyses par microsonde électronique permettront de valider cette hypothèse. L'augmentation de l'ion C^+ par rapport aux ions CH^+, CH_2^+ et CH_3^+ est plus faible que celle observée pour les IOMs Orgueil et Murchison, mais elle respecte la même tendance. De plus, les pics organiques de l'IOM GRO 95502 sont également présents pour des valeurs de m/z < 50.

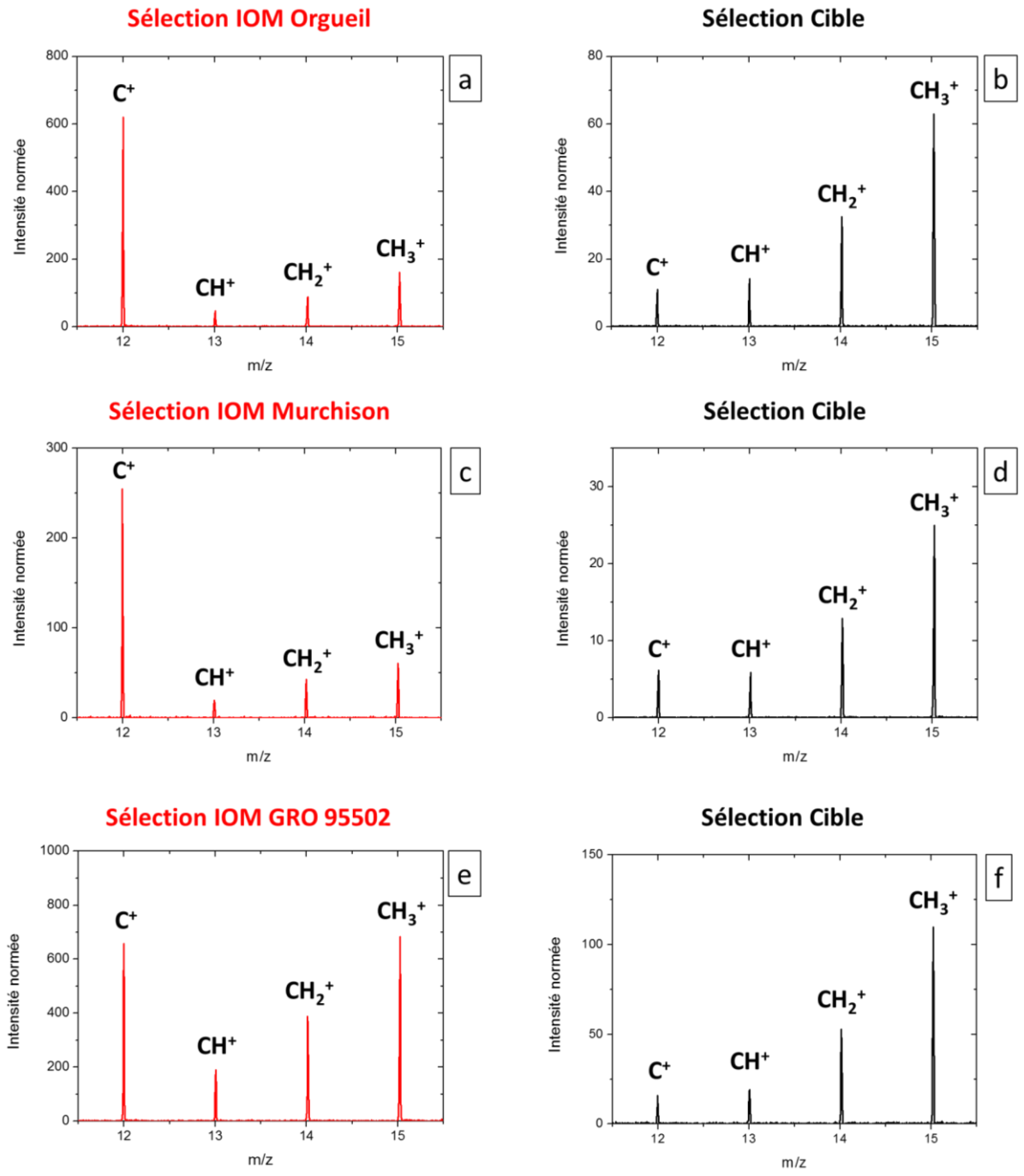


Figure 101 : Spectres de masse d'ions secondaires positifs entre 11,5 < m/z < 15,5 pour la sélection sur l'IOM Orgueil (a), l'IOM Murchison (c), l'IOM GRO 95502 (e) et leur sélection sur la cible respectivement (b), (d) et (f). Les six sélections sont normées à l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05.

4.3 Calibration d'un analogue de matière organique cométaire synthétisé en laboratoire

Les spectres de masse de référence acquis sur des analogues d'échantillons naturels de matière organique cométaire (météorites carbonées, micrométéorite ultracarbonée et IOMs) ont été complétés par un analogue de matière organique cométaire synthétisé en laboratoire.

Nuth, Johnson, and Manning (2008) ont proposé que des molécules organiques complexes aient pu se former dans la région interne et chaude de la nébuleuse proto solaire (voir la discussion § 1.3.1.1.2). Des réactions de type Fischer-Tropsch formeraient dans un premier temps une couche carbonée à la surface des grains de silicates. Cette couche organique servirait ensuite de catalyseur dans les réactions de type Fischer-Tropsch pour former de nouvelles couches de matière organique. Selon les auteurs, ces réactions de formation auto-entretenues pourraient être à l'origine de la matière organique macromoléculaire contenue au sein des météorites, mais aussi des comètes.

Un échantillon de matière organique synthétisé en laboratoire par des réactions de type Fischer-Tropsch a été analysé sur le modèle de référence de COSIMA. Deux grains issus de la même synthèse de matière organique ont été fournis par J. Nuth (NASA). Les informations concernant le nombre de spectres de masse d'ions secondaires positifs sélectionnés, la cible d'or sur laquelle les échantillons ont été déposés et leur date d'analyse sont présentées dans le Tableau 28. Ces deux grains ont une taille de l'ordre de 10 x 100 µm², ils seront nommés par la suite grain 1 et grain 2.

Echantillon	Cible	Date d'analyse	Opérateur	Spectre échantillon	Spectre cible
Grain 1	528	4 juin 2016	M. Hilchenbach	8	10
Grain 2				8	10

Tableau 28 : Informations concernant les analyses des échantillons de matière organique synthétisés en laboratoire par un procédé type Fischer-Tropsch (Nuth, Johnson, and Manning 2008).

La Figure 102 présente les sélections des spectres de masse d'ions secondaires positifs des deux grains carbonés synthétisés en laboratoire par un procédé type Fischer-Tropsch (spectres en rouge). Les sélections de leur cible respectives sont les spectres en noir. On peut observer que les sélections sur les deux grains sont dominées en intensité par des ions inorganiques : $^{23}Na^+$ (m/z = 22,99) et $^{40}Ca^+$ (m/z = 39,96). Des ions inorganiques de plus faible intensité sont également présents dans les deux sélections, tels que $^{24}Mg^+$ (m/z = 23,99), $^{27}Al^+$ (m/z = 26,98), $^{28}Si^+$ (m/z = 27,98), $^{39}K^+$ (m/z = 38,96), $^{52}Cr^+$ (m/z = 51,94) ou $^{56}Fe^+$ (m/z = 55,94). Les ions organiques les plus intenses au sein des sélections proviennent des fragments de type hydrocarbures $C_2H_3^+$ (m/z = 27,02) et $C_2H_5^+$ (m/z = 29,04) et sont présentés sur la Figure 103. Ces ions sont néanmoins respectivement 6 et 11 fois plus faibles en intensité pour le grain 1 que l'ion $^{23}Na^+$ dominant le spectre de masse et 2 et 3 fois plus faibles pour le grain 2.

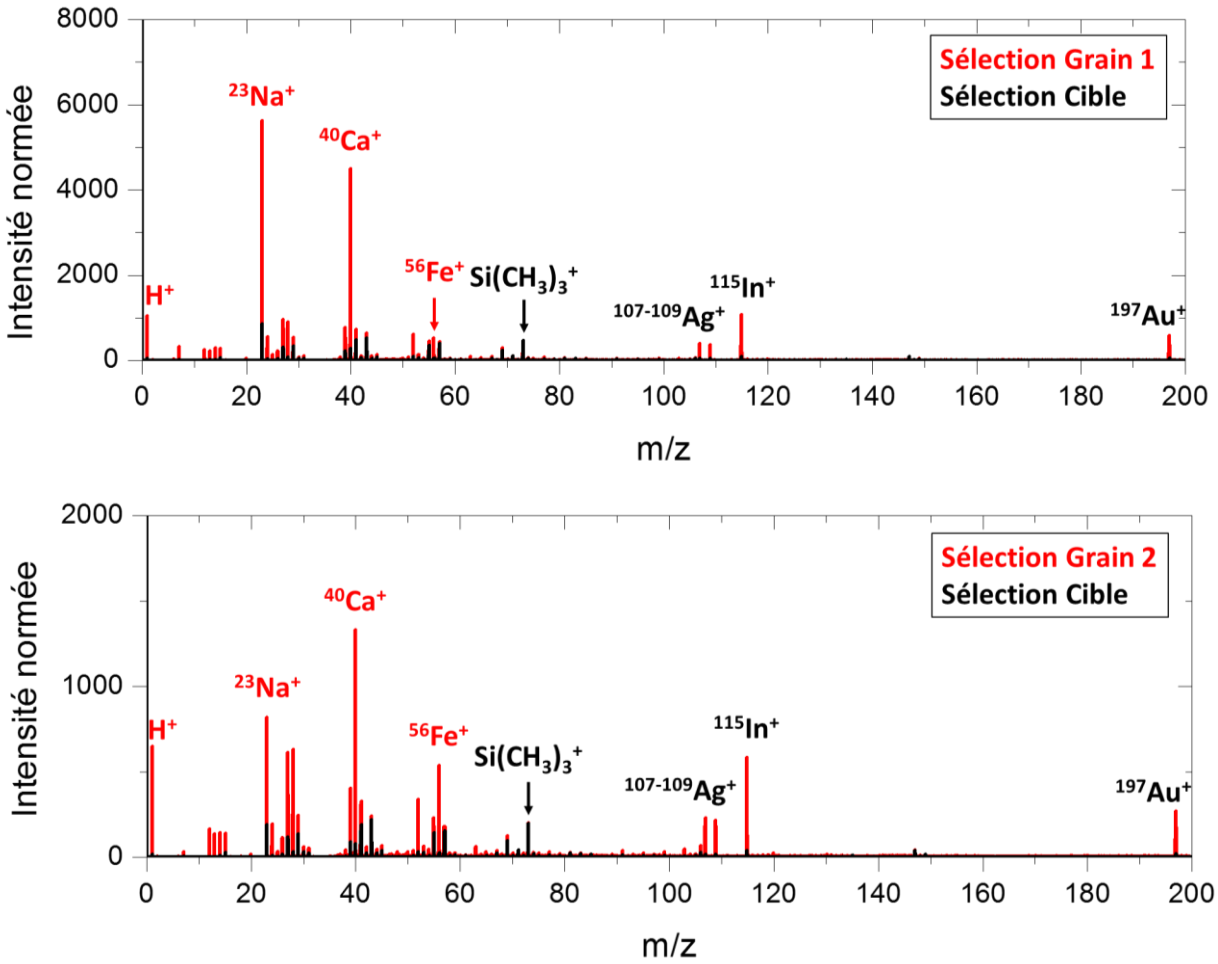


Figure 102 : Sélection des spectres de masse d'ions secondaires positifs pour 0 < m/z < 200 des grains 1 et 2 (spectres en rouge) et de leur cible (spectres en noir). « $^{107\text{-}109}Ag^+$ » correspond aux ions $^{107}Ag^+$ (m/z = 106,91) et $^{109}Ag^+$ (m/z = 108,91). Les sélections sont normées à l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05.

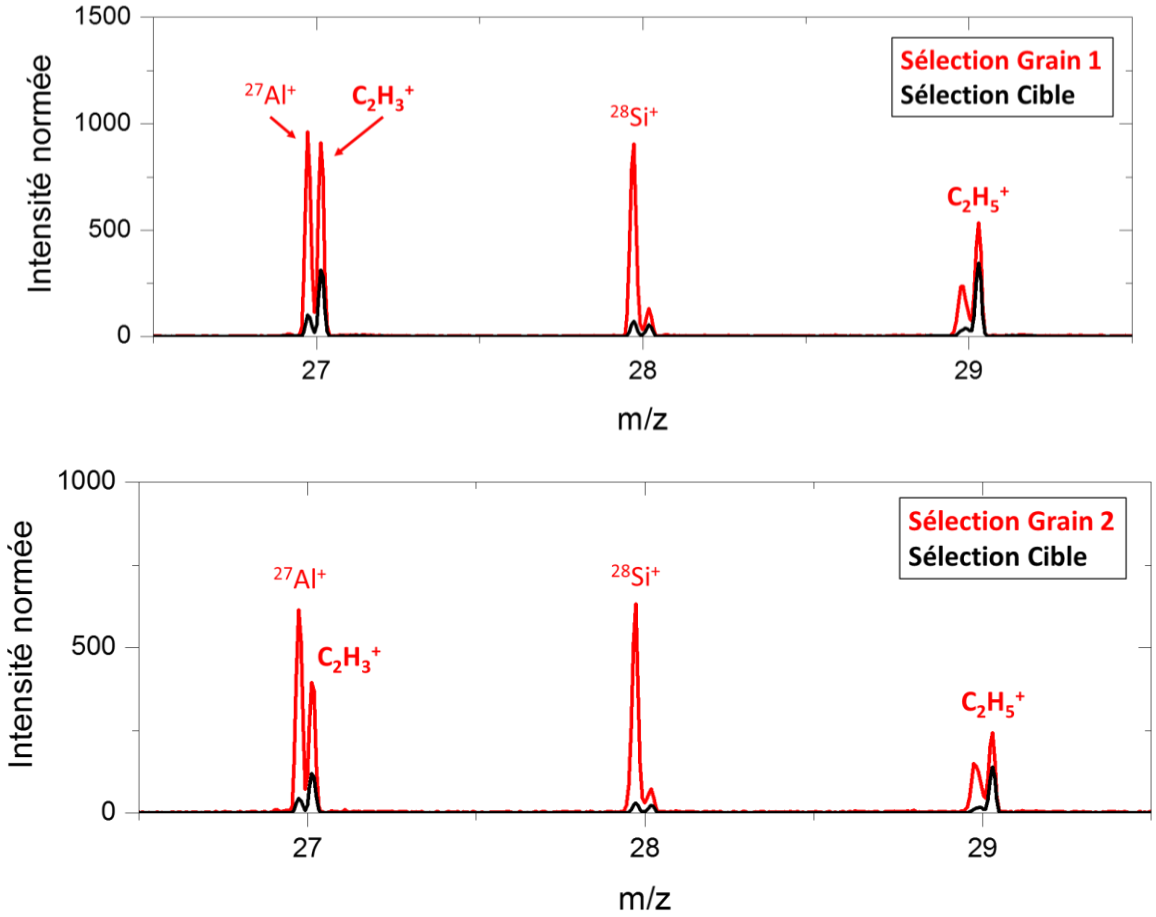


Figure 103 : Sélection des spectres de masse d'ions secondaires positifs pour 26,5 < m/z < 29,5 des grains 1 et 2 (spectres en rouge) et de leur cible (spectres en noir). Les sélections sont normées à l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05.

La série des ions C^+, CH^+, CH_2^+ et CH_3^+ sur les sélections des grains 1 et 2 et de leur cible respective est présentée sur la Figure 104. On peut observer que les intensités respectives de ces ions varient entre le grain et la cible, mais aussi entre les deux sélections de grains. Pour la sélection de spectres sur la cible, on a dans les deux cas : $I_{C+} < I_{CH+} < I_{CH2+} < I_{CH3+}$. Pour la sélection de spectres sur le grain 1, on observe $I_{CH+} < I_{C+} < I_{CH3+} < I_{CH2+}$ et sur le grain 2, $I_{CH+} < I_{CH3+} < I_{CH2+} < I_{C+}$. Le comportement de la série d'ions sur les deux grains est plutôt inhabituel par rapport aux spectres de masse de référence acquis sur les échantillons de calibration par les instruments COSIMA RM et OM. En effet, les quatre ions de la série ont une intensité assez proche les uns des autres. L'ion CH_2^+ à m/z = 14,02 domine la série du grain 1 et l'ion C^+ la série du grain 2.

Les spectres de masse de l'analogue de matière organique cométaire sont dominée en intensité par les ions $^{23}Na^+$ et $^{40}Ca^+$. D'autres ions inorganiques sont également présents et nombreux dans la signature des deux grains. Ceci suggère que l'analogue de matière organique soit contaminé. Cette contamination en éléments inorganique pourrait provenir du transfert de l'échantillon sur la cible d'or COSIMA. Une contamination pendant la réaction de formation de l'échantillon est également envisageable. En effet, les premières couches de composés carbonés sont formées sur une surface en fer (simulant le grain silicaté). Les éléments inorganiques pourraient ainsi provenir de cette surface. Toutefois, l'abondance des éléments contenus dans les grains carbonés analysés par COSIMA n'est pas connue. Il serait néanmoins intéressant de connaitre la teneur en carbone des deux grains par rapport aux éléments inorganiques, probablement issus d'une contamination.

Les pics organiques sont présents à m/z < 60. Ces derniers sont peu nombreux et de faibles intensités par rapport aux ions inorganiques. Cependant, le comportement de la série des quatre ions (C^+, CH^+, CH_2^+ et CH_3^+) sur l'échantillon organique est inhabituel dans les spectres de masse de référence acquis sur les instruments COSIMA OM et RM.

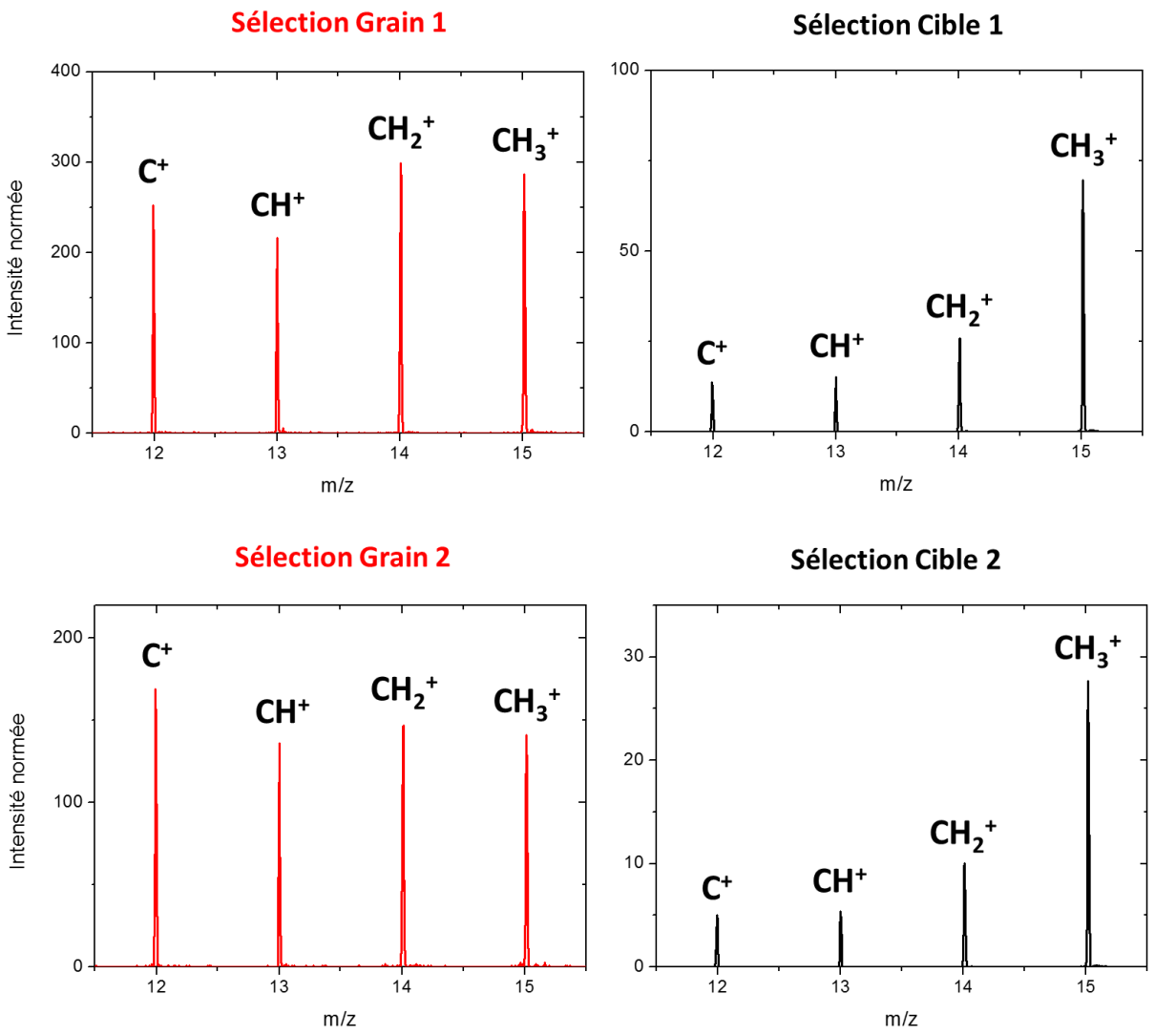


Figure 104 : Sélection des spectres de masse d'ions secondaires positifs pour 12,5 < m/z < 15,5 des grains 1 et 2 (spectres en rouge) et de leur cible 1 et 2 respective (spectres en noir). Les sélections sont normées à l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05.

4.4 Quantification des abondances élémentaires avec COSIMA

La quantification des éléments détectés dans les spectres de masse des particules cométaires figure parmi les objectifs de l'instrument COSIMA. Afin d'établir cette quantification, il est nécessaire d'appliquer un facteur RSF issu de la calibration (voir § 3.1.6 et § 3.5.2.3). Les standards utilisés doivent posséder une structure et une composition chimique les plus proches possibles des particules cométaires analysées. Les conditions analytiques doivent également être similaires. La majorité des RSFs a été déterminée à l'aide de minéraux analysés sur le modèle de référence, COSIMA RM (Krüger et al. 2015). Toutefois, deux échantillons supplémentaires ont été utilisés pour quantifier : le magnésium, le silicium, le fer et le carbone. Il s'agit d'une olivine et de carbure de silicium. Ces deux échantillons seront présentés dans les parties suivantes. Le choix de ces échantillons et la sélection des spectres de masse seront plus particulièrement discutés.

4.4.1 Olivine

4.4.1.1 Contexte

Une même olivine a été déposée sur deux cibles d'or et analysée par les modèles COSIMA de vol et de référence. Ces mesures permettent d'une part de comparer les spectres de masse d'un échantillon identique entre ces deux instruments COSIMA, et d'autre part de contrôler les trois facteurs RSFs - Mg, Si et Fe - issus de la calibration des composés inorganiques (Krüger et al. 2015) pour quantifier les éléments détectés dans les particules cométaires. La Figure 105 est une photographie acquise par COSISCOPE de la cible de noir d'or 3C2 à bord du modèle de vol COSIMA, sur laquelle se trouvent deux dépôts d'olivine. Ces dépôts ont été effectués sur Terre, avant intégration de l'instrument sur la sonde Rosetta.

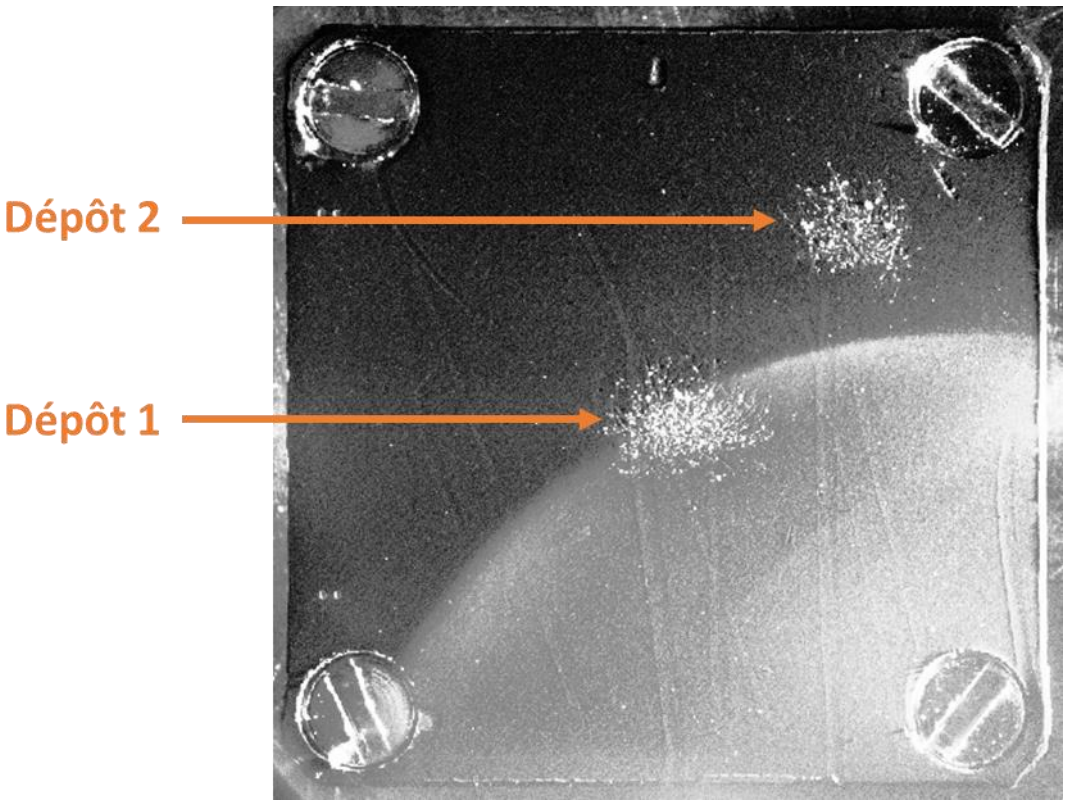


Figure 105 : Image de la cible de noir 3C2 (à bord du modèle de vol COSIMA XM) sur laquelle deux dépôts d'olivine ont été effectués.

4.4.1.2 Analyses

4.4.1.2.1 Instrument de vol

Le dépôt 1 de l'olivine (Figure 105) se trouve dans l'instrument de vol et a été analysé à quatre reprises : en 2002 à Schwetzingen en Allemagne, alors que l'instrument COSIMA XM n'était pas encore intégré à la sonde Rosetta, et trois fois pendant la période d'analyse des particules cométaires par COSIMA XM. La méthodologie appliquée au traitement des données de l'olivine, dans le mode positif, est très semblable à celle mise en place pour les particules cométaires (§ 3.5.1). L'olivine est principalement constituée d'oxygène, de magnésium, de silicium et de fer. L'oxygène est électronégatif et possède donc une intensité très faible dans les spectres de masse d'ions secondaires positifs, le signal de silicium peut quant à lui provenir de l'olivine mais aussi du PDMS, ces deux éléments ne sont donc pas de bons indicateurs dans la première étape du traitement des données. Le magnésium et le fer sont au contraire présents dans le signal des spectres de l'olivine et absents de celui de la cible, ces éléments peuvent donc tracer le signal du minéral au sein des spectres de masse. La classification des spectres de masse dont le signal des ions secondaires positifs est dominé par l'olivine est effectuée selon deux critères :

- Une intensité élevée des ions $^{24}Mg^+$ (m/z = 23,99) et $^{56}Fe^+$ (m/z = 55,93).
- Une intensité faible des fragments provenant du PDMS, dont l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05 est le plus intense.

Cette méthodologie est appliquée pour l'analyse de l'olivine dans le mode positif le 3 février 2016, est présentée sur la Figure 106. Le spectre de masse (a) présente l'ion $^{24}Mg^+$ à m/z = 23,99. Les spectres de masse en rouge sont ceux pour lesquels le signal du magnésium est le plus intense, en vert moins intense, et en noir, gris et violet le signal de $^{24}Mg^+$ est nul. Cette première étape permet ainsi d'attribuer les spectres en rouge et en vert au signal de l'olivine. Afin de confirmer cette sélection, le spectre (b) compris entre 55,75 < m/z < 56,35 permet d'observer l'ion $^{56}Fe^+$ à m/z = 55,93. Son intensité est relativement faible au regard de la contamination organique présente juste à côté de celui-ci. On remarque néanmoins, une légère augmentation de l'intensité des spectres en rouge à l'emplacement du fer. De plus, le pic de contamination organique est le plus intense pour les spectres en noir et en gris, ce qui semble conforter que ces spectres sont dominés par le signal de la cible. Le spectre (c) est compris entre 27,80 < m/z < 28,20 et présente les ions $^{28}Si^+$ (m/z = 27,98) et $C_2H_4^+$ (m/z = 28,03). Comme indiqué précédemment, les ions de silicium peuvent avoir deux origines, l'olivine et la contamination en PDMS. On observe que ce sont les sélections en noir et en gris dont l'intensité domine. Le spectre (d) montre l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05 qui est issu de la fragmentation du PDMS. Cet ion est dominé en intensité par les spectres de masse en noir et en gris.

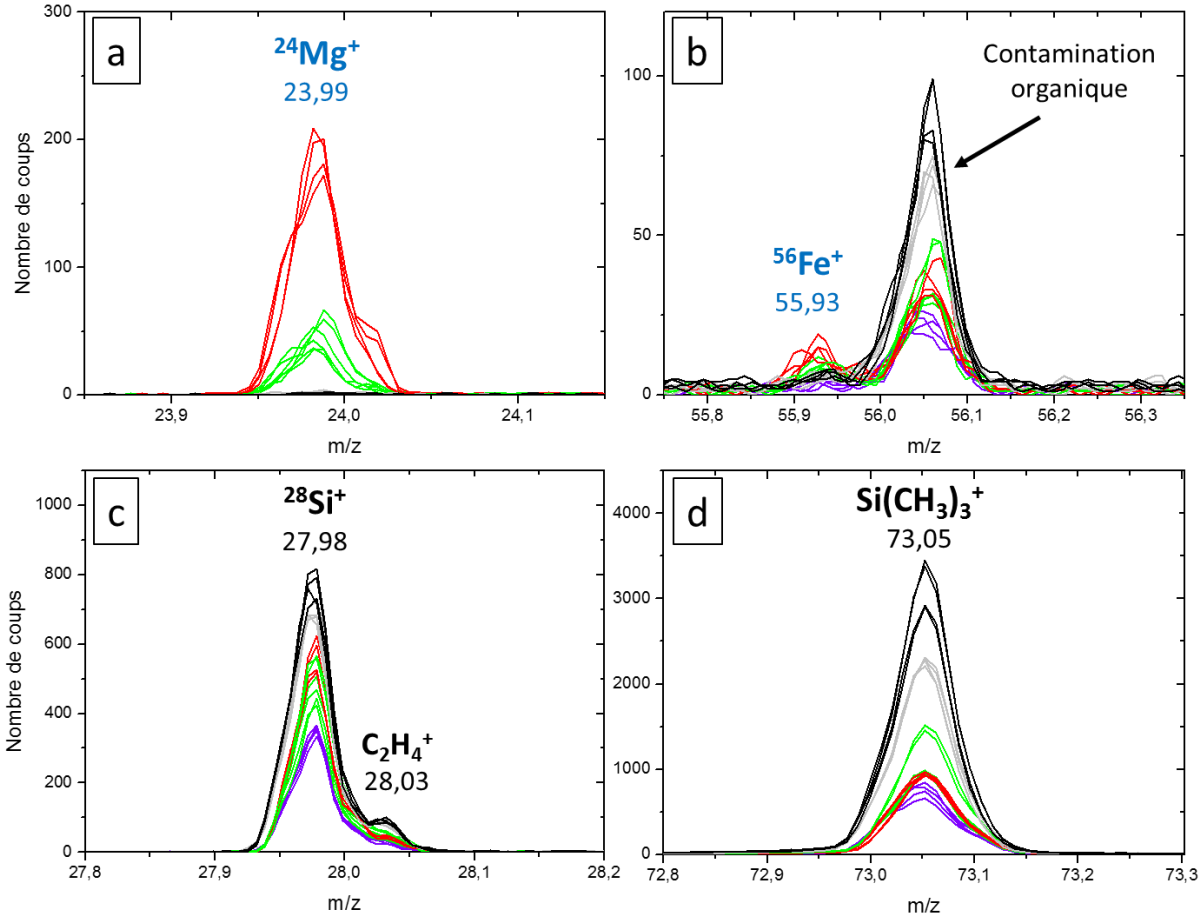


Figure 106 : Spectres de masse mesurés sur l'olivine et sur la cible pour (a) 23,85 < m/z < 24,15 ; (b) 55,75 < m/z < 56,35 ; (c) 27,80 < m/z < 28,20 ; et (d) 72,80 < m/z < 73,3. Les couleurs des spectres correspondent aux attributions suivantes : en rouge le signal fort de l'olivine, en vert le signal faible de l'olivine, en noir le signal fort de la cible, en gris le signal faible de la cible, et en violet le signal émanant de la cible mais présentant un comportement étrange. La durée d'acquisition de chaque spectre est de 2,5 minutes.

La méthodologie a permis d'établir une classification des spectres de masse en cinq groupes :

- Le signal du spectre est **largement dominé par l'olivine**. L'intensité de l'ion de magnésium est forte, une augmentation est notable pour l'ion de fer, et les fragments issus de la contamination en PDMS sont de faible intensité.
- Le signal du spectre est **faiblement dominé par l'olivine**. Une augmentation de l'intensité des ions de magnésium et du fer est observée, mais celle-ci est moins importante que pour la sélection précédente. L'intensité du PDMS est environ 1,5 fois supérieure par rapport à la sélection précédente.
- Le signal du spectre est **largement dominé par la cible**. Le signal des ions de magnésium et du fer est nul, et l'intensité des ions provenant du PDMS très élevée (plus de 3 fois supérieure par rapport à la sélection des spectres rouges dominés par le signal de l'olivine).
- Le signal du spectre est **faiblement dominé par la cible**. Le signal des ions de magnésium et du fer est nul, mais l'intensité des ions provenant du PDMS est moins élevée que la sélection précédente.
- Le signal du spectre est **dominé par la cible mais présente un comportement étrange**. Le signal des ions de magnésium et du fer est nul, le signal de ces spectres de masse ne peut donc pas provenir de l'olivine. Néanmoins, le signal de l'ion $Si(CH_3)_3^+$ provenant de la contamination en PDMS présente une intensité faible, comparable à celle observé pour les sélections des spectres dominés par le signal de l'olivine (Figure 106d). Ce type de comportement est inhabituel et n'est pas expliqué à ce jour.

La Figure 107 présente la somme des quatre spectres de masse provenant du premier groupe pour laquelle le signal du spectre est largement dominé par l'olivine, entre 0 < m/z < 200. L'ion d'indium (m/z = 114,90) provenant de la source d'ions primaire domaine le spectre, ainsi que le fragment de PDMS à m/z = 73,05. La contamination en PDMS est ainsi encore fortement présente dans le spectre de masse de l'olivine (les ions $^{24}Mg^{+}$ sont quatre fois moins intenses que le fragment de PDMS dominant). Avant d'effectuer le calcul des facteurs RSFs de Mg, Si et Fe, il sera donc indispensable de soustraire la contribution des ions provenant de la cible, notamment dans le cas du silicium pour lequel plusieurs sources contribuent à son signal.

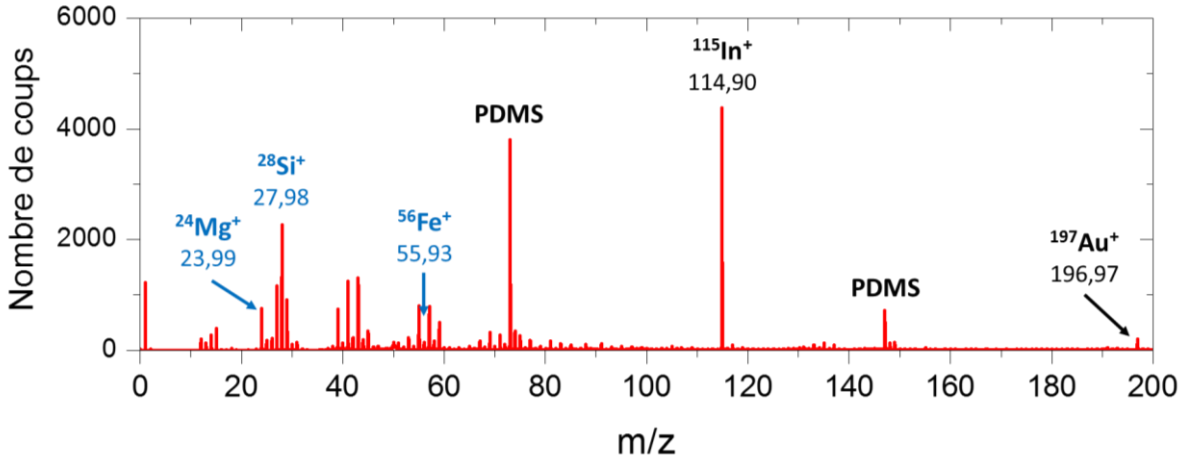


Figure 107 : Somme des quatre spectres de masse, dont le signal est largement dominé par celui de l'olivine, entre 0 < m/z < 200. Les ions $^{24}Mg^{+}$, $^{28}Si^{+}$ et $^{56}Fe^{+}$ en bleu sont les composants majoritaires de l'olivine. Les ions légendés en noir proviennent du signal de la cible (contamination en PDMS et l'or) et des ions primaires d'indium. Les deux fragments du PDMS sont $Si(CH_3)_3^{+}$ à m/z = 73,05 et $Si_2O(CH_3)_5^{+}$ à m/z = 147,07. La durée d'acquisition totale de cette somme de spectre est de 10 minutes.

Lorsque la sélection des spectres est effectuée, il est toujours intéressant de la confronter aux photographies des analyses sur la cible afin d'en vérifier la cohérence. La Figure 108 illustre de deux manières les 11 positions d'analyse réalisées sous la forme d'une line scan sur le dépôt 1 de l'olivine. Tout d'abord en reliant les spectres de chaque sélection, représentée par les différentes couleurs, à leurs coordonnées sur la cible, et d'autre part, en associant ces sélections à leur localisation par rapport au dépôt d'olivine. On peut ainsi observer que le signal des spectres dominé par l'olivine (rouge et vert) correspond à la zone de l'échantillon, et le signal fortement dominé par la cible (noir) à la zone la plus éloignée du dépôt d'olivine. Les photographies acquises par le microscope optique COSISCOPE constituent ainsi une étape essentielle dans l'analyse des spectres de masse.

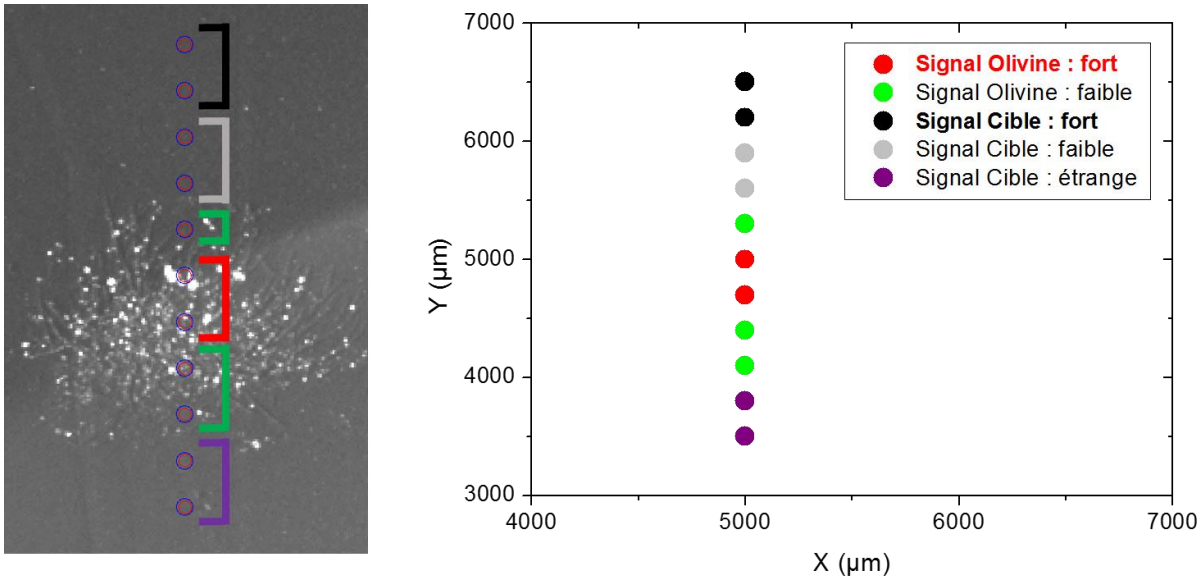


Figure 108 : Localisation du signal de l'olivine déterminé par les spectres de masse d'ions secondaires positifs, et comparaison avec l'image du dépôt 1 de l'olivine. Les coordonnées indiquent la position de l'olivine sur la cible de dimensions 10 x 10 mm².

Les quatre séquences d'analyse effectuées sur le dépôt de l'olivine ont été étudiées dans l'objectif de sélectionner les meilleurs spectres de masse acquis sur l'olivine. Cette sélection finale est par la suite utilisée dans le calcul des facteurs RSFs. Le Tableau 29 résume les résultats de cette sélection. Deux dates d'analyses ont été retenues, le 3 février et le 10 juin 2016, car les spectres de masse répondaient à trois critères : un signal émanant de l'olivine caractérisé par des intensités fortes des ions de magnésium et de fer, ainsi qu'une intensité faible des ions de PDMS. De plus, les analyses doivent aussi contenir des spectres de masse acquis sur la cible, ce qui n'est pas le cas pour celle effectuée le 1er octobre 2015 pour laquelle l'ensemble des spectres proviennent du dépôt de l'olivine. Il est indispensable de sélectionner des spectres sur l'échantillon et sur la cible afin de pouvoir les comparer, et dans le cas d'une quantification de pouvoir soustraire la contribution provenant de la cible. En effet, la contamination n'est pas forcément répartie de façon homogène sur l'ensemble de la cible, et les résultats sont bien meilleurs lorsque j'ai pu soustraire un signal de contamination voisin de la particule. Le nombre de spectres de masse sélectionnés pour les deux analyses est indiqué dans le Tableau 30.

Date des analyses	Signal de l'olivine		Signal de la cible
	Intensité forte de Mg^+ et Fe^+	Intensité faible du PDMS	
13 juin 2002	oui	non	oui
1er octobre 2015	oui	oui	non
3 février 2016	oui	oui	oui
10 juin 2016	oui	oui	oui

Tableau 29 : Informations sur les quatre analyses effectuées sur le dépôt 1 de l'olivine se trouvant sur la cible de noir d'or 3C2 au sein de l'instrument de vol COSIMA.

Date d'analyse	Nombre de spectres sur l'olivine	Nombre de spectres sur la cible
3 février 2016	4	4
10 juin 2016	4	22

Tableau 30 : Sélections des spectres de masse acquis sur l'olivine et sur la cible pour les deux dates d'analyse.

4.4.1.2.2 Instrument de référence

L'olivine a également été analysée sur l'instrument de référence de COSIMA, le 25 mars 2016, durant la même période que les analyses effectuées sur l'olivine du XM. La méthodologie présentée précédemment pour classer les spectres de masse a été appliquée à ces analyses. La Figure 109 présente la sélection des spectres dont le signal est dominé par l'olivine (en rouge) et la sélection dominée par le signal de la cible (en noir). Pour des raisons de clarté, les spectres appartenant à chaque sélection ont été additionnés et normés au signal de l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05. On observe que les ions $^{24}Mg^+$ à m/z = 23,99 et $^{56}Fe^+$ à m/z = 55,93 sont présents uniquement pour la sélection des spectres en rouge sur l'olivine (Figure 109 (a) et (b) respectivement). La normalisation à $Si(CH_3)_3^+$ permet de voir que l'intensité de l'ion $^{28}Si^+$ (m/z = 27,98) est plus élevée pour la sélection des spectres sur l'olivine que celle effectuée sur la cible (Figure 109c). Néanmoins, la contamination organique est importante pour ces deux sélections (Figure 109 (b) et (c)), celle-ci ne provient pas seulement du PDMS, l'intensité de l'ion $C_2H_4^+$ aurait dans ce cas été plus faible que l'intensité de $^{28}Si^+$ pour la sélection en rouge sur l'olivine (Figure 109c).

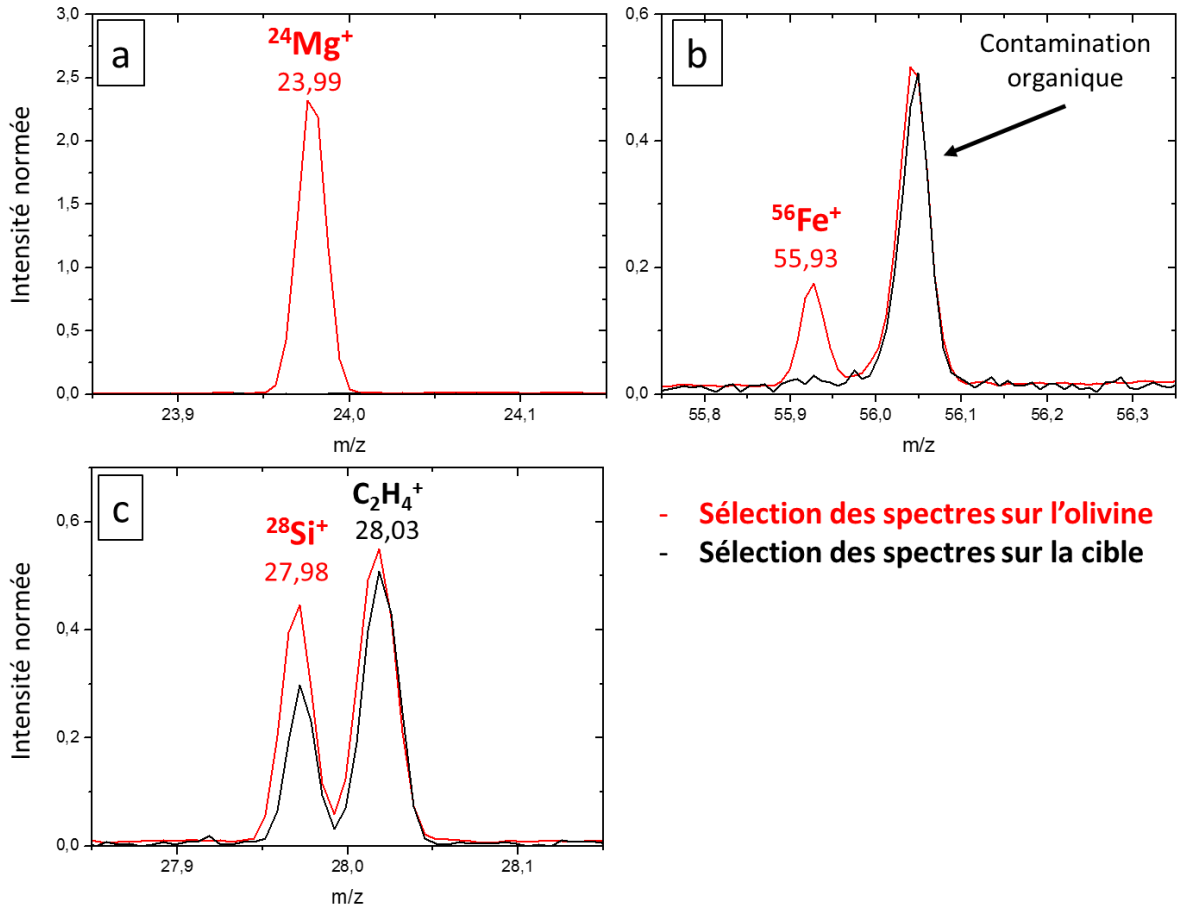


Figure 109 : Sélection des spectres de masse acquis sur l'olivine (rouge) et sur la cible (noir) pour (a) 23,85 < m/z < 24,15, (b) 55,75 < m/z < 56,35 et (c) 27,85 < m/z < 28,1. Les deux sélections de spectres ont été normées au signal du fragment de PDMS $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05.

4.4.1.3 Détermination des facteurs de sensibilité relatives

La composition élémentaire de l'olivine étant connue et les rapports ioniques pouvant être obtenus par les spectres de masse mesurés sur l'olivine, il est ainsi possible de déterminer le facteur RSF des trois éléments constituant majoritairement l'olivine : le magnésium, le silicium et le fer. La formule pour calculer le RSF, en considérant le fer comme élément de référence, est la suivante :

$$RSF\ (E, Fe)\ =\ \frac{(I_{E^+}/I_{Fe^+})_{Olivine}}{(E/Fe)_{Olivine}}$$

L'élément E est le magnésium ou le silicium, I représente l'intensité du signal intégré des ions secondaires positifs de E et de Fe, après la correction apportée afin d'enlever la contribution du signal de la cible, et E/Fe est le rapport élémentaire provenant de la composition de l'olivine.

Les abondances des éléments majeurs constituant l'olivine ont été mesurées de façon absolue par une sonde électronique et sont indiqués dans le Tableau 31. L'ion d'oxygène est préférentiellement présent dans les spectres de masse d'ions secondaires négatifs, il n'a donc pas été considéré pour cette quantification.

Elément	O	Mg	Si	Fe
at%	57,40	24,72	14,73	2,83

Tableau 31 : Composition des éléments majeurs de l'olivine San Carlos mesurée par une sonde électronique. Source : documentation interne à l'équipe COSIMA.

Le Tableau 32 indique les moyennes géométriques des RSF (Mg, Fe) et RSF (Si, Fe) calculées à partir de la même olivine, mais mesurées par le modèle de vol (XM) et le modèle de référence (RM) de COSIMA. A titre de comparaison les moyennes géométriques des RSFs provenant de la calibration de tout un ensemble de minéraux (Krüger et al. 2015) mesurés sur le modèle de référence sont indiquées, ainsi que leurs valeurs minimales et maximales entre parenthèses. Les incertitudes des valeurs de calibration reflètent la dispersion des mesures au sein des échantillons mesurés : 18 minéraux différents ont été utilisés pour calculer le RSF (Mg, Fe), et 12 pour le RSF (Si, Fe). Les incertitudes des RSFs de l'olivine reflètent l'erreur sur la répétition des mesures.

	RSF (E, Fe)			
Echantillon	**Olivine**	**Olivine**	**Minéraux *(1)***	
Instrument	Modèle de vol - XM	Modèle de référence - RM	Modèle de référence - RM	
Mg	$1{,}6\ ^{+0{,}2}_{-0{,}2}$	$1{,}6\ ^{+0{,}2}_{-0{,}2}$	$2{,}0\ ^{+1{,}4}_{-0{,}8}$	(0,9 – 5,9)
Si	$3{,}3\ ^{+1{,}2}_{-0{,}9}$	$0{,}18\ ^{+0{,}02}_{-0{,}02}$	$0{,}53\ ^{+0{,}35}_{-0{,}21}$	(0,20 – 1,1)

Tableau 32 : Valeurs des RSF (Mg, Fe) et RSF (Si, Fe) correspondant aux moyennes géométriques calculées à partir de la même olivine par le modèle de vol et le modèle de référence. Les valeurs de la moyenne géométrique provenant de la calibration effectuée sur 18 minéraux pour le magnésium, et 12 minéraux pour le silicium sont indiquées, ainsi que entre parenthèses les valeurs minimales et maximales. (1) : (Krüger et al. 2015). Les incertitudes proviennent de l'écart type 1σ, dans le cas des olivines elles reflètent l'erreur sur la répétition des mesures ; pour les incertitudes de la calibration, l'erreur reflète la dispersion des RSFs entre les différents minéraux.

Le RSF (Mg, Fe) est identique pour l'olivine San Carlos analysée par le modèle de vol et par celui de référence. Au contraire, le RSF (Si, Fe) diffère fortement entre les analyses effectuées par les deux instruments, la valeur obtenue à partir du XM est en moyenne 18 fois supérieure par rapport à celle du RM. La composition étant identique, cette différence provient donc du rapport ionique Si^+/Fe^+, supérieur dans le cas des mesures sur l'instrument de vol. Deux cas peuvent ainsi être envisagés : (i) l'intensité du fer est plus faible par rapport au silicium, (ii) l'intensité du silicium est plus importante que celle du fer, par rapport aux rapports ioniques du modèle de référence. La valeur du facteur RSF (Mg, Fe) est identique sur les deux instruments, ce qui exclut la première hypothèse. L'intensité du silicium est donc responsable des différences observées entre les deux instruments. On peut également noter que le facteur RSF (Si, Fe) de l'olivine mesurée sur le modèle de référence est en accord avec la valeur minimale provenant de la calibration issue de plusieurs minéraux, également mesurés sur le modèle de référence de COSIMA.

La Figure 110 présente les deux sélections de spectres sur l'olivine, mesurées par le modèle de référence RM (« Olivine - RM » en bleu cyan) et par le modèle de vol XM (« Olivine - XM » en bleu) de COSIMA, entre $23,5 < m/z < 29,5$. Une sélection de spectres de masse sur la particule cométaire Kenneth[18] est également représentée. Cette sélection de spectre de masse est représentative de l'ensemble des particules analysées. On peut observer que le rapport ionique Mg^+/Si^+ diffère entre les deux sélections « Olivine - RM » et « Olivine - XM », environ 5 et 0,3 respectivement. Dans le cas de la particule Kenneth, on a $Mg^+/Si^+ \approx 0,2$. Le comportement du ratio ionique Mg^+/Si^+ cométaire est plus proche de celui de l'olivine mesurée que l'instrument de vol, que sur celui de référence. Des résultats similaires sont observés pour le ratio ionique Fe^+/Si^+. La structure de surface des composés analysés serait à l'origine du comportement des ratios Mg^+/Si^+ et Fe^+/Si^+ (Bardyn et al. Submitted). Les spectres de masse des silicates cristallins présentent un signal de Si^+ plus faible que celui du cation principal (ici Mg^+). Au contraire, le spectre de masse positif des silicates partiellement amorphes est dominé par le signal de Si^+. Ainsi, « l'olivine - RM » aurait une surface cristalline et « l'olivine - XM » une surface partiellement amorphe. Il a également été proposé que la surface des particules cométaires de 67P analysées par COSIMA soit partiellement amorphe (Bardyn et al. Submitted).

Au vu de cette similarité, et du fait que l'« Olivine - XM » et les particules cométaires aient été analysées par un instrument identique, COSIMA XM, durant la même période et avec de même réglages instrumentaux, le standard sélectionné est « Olivine - XM ». Les facteurs RSF calculés à partir de cet échantillon ont été utilisés pour quantifier les abondances élémentaires cométaires du magnésium, du silicium et du fer.

[18] La particule cométaire Kenneth a été mesurée sur l'instrument de vol, COSIMA XM. La sélection des spectres, ainsi que l'interprétation des résultats seront l'objet du Chapitre 5.

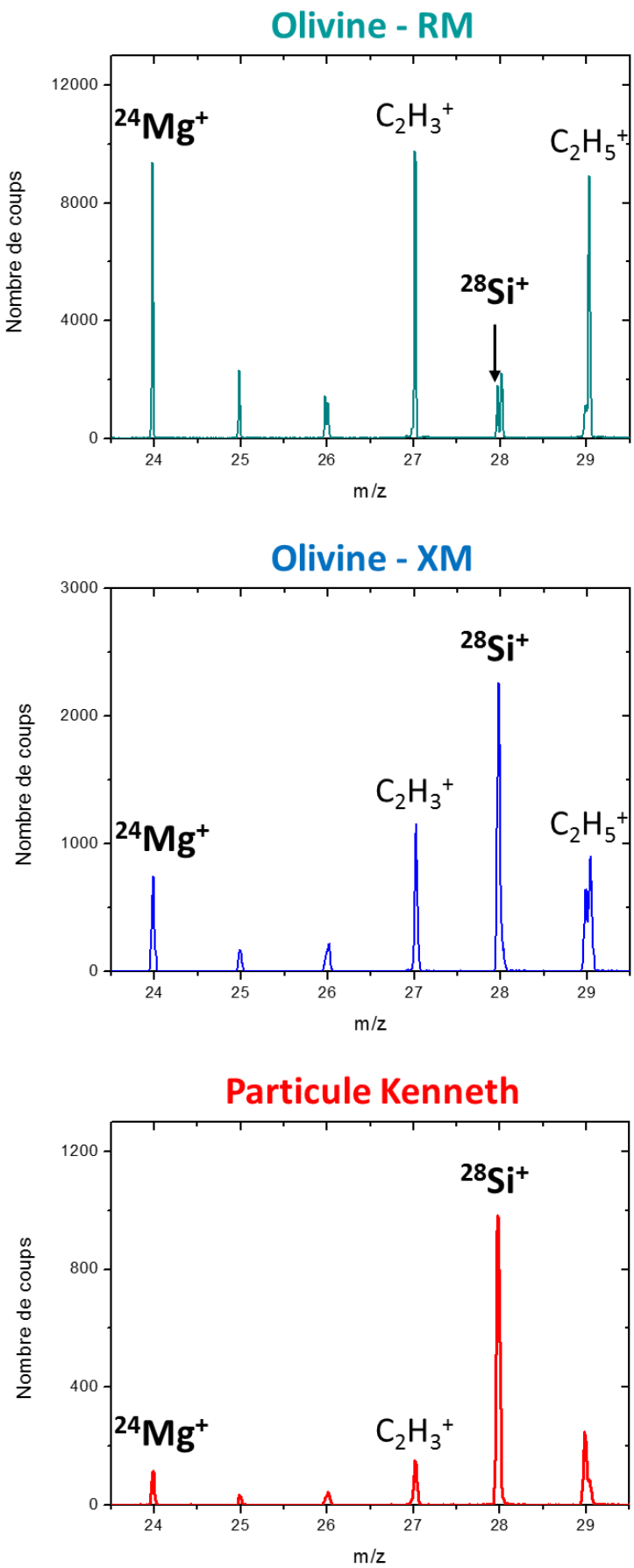


Figure 110 : Sélection des spectres de masse acquis sur l'olivine et mesurés sur le modèle RM et XM, ainsi que sur la particule cométaire Kenneth mesurée sur le modèle XM, entre 23,5 < m/z < 29,5. Le signal provenant de la cible n'a pas été soustrait aux spectres de masse sélectionnés.

4.4.2 Carbure de silicium

Du carbure de silicium (SiC) a été analysé sur une cible d'or par le modèle de référence RM afin de calculer le facteur RSF nécessaire à la quantification du carbone des particules cométaires. Ce composé est un calibrant fréquemment employé en TOF-SIMS pour quantifier des rapports C/Si (Stephan 2001). La Figure 111 présente les deux sélections de spectres de masse d'ions secondaires positifs mesurés sur le carbure de silicium SiC (spectre en rouge) et sur la cible (spectre en noir). L'augmentation du signal de l'ion $^{28}Si^+$ (m/z = 27,98) par rapport aux spectres acquis sur la cible a permis de sélectionner les spectres dominés par SiC. Cet ion domine en effet le spectre de masse de cette sélection. L'ion C^+ reste quant à lui relativement faible en intensité, ce qui reflète une ionisation bien moins efficace pour ce dernier que pour Si. Pour chacune des sélections (Tableau 33), les spectres de masse ont été additionnés et normés au signal de l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05. Ce fragment issu du PDMS ne domine pas le spectre de masse (Figure 112), les pics de contaminations proviennent essentiellement d'hydrocarbures C_xH_y pour m/z < 100, cependant, afin d'appliquer une méthodologie identique à celle utilisée pour traiter les données provenant du modèle de vol, les deux sélections ont été normées à l'ion $Si(CH_3)_3^+$.

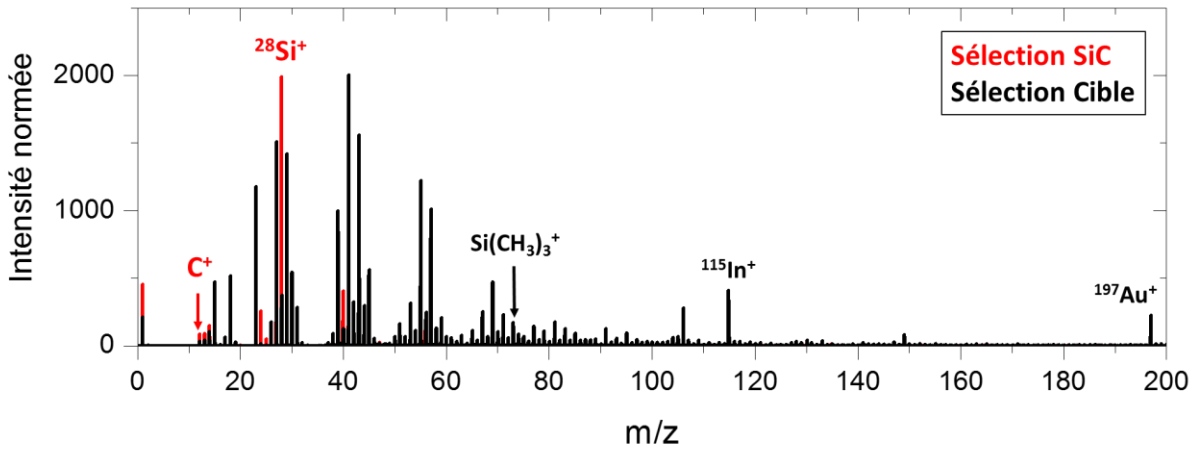


Figure 111 : Spectres de masse des ions secondaires positifs entre 0 < m/z < 200 pour la sélection du carbure de silicium (en rouge) et la sélection du signal de la cible (en noir). Ces deux sélections ont été normées à l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05 provenant de la fragmentation du PDMS.

	Nombre de spectres sélectionnés	Date d'analyse	Opérateur
Sélection SiC	8	25 mars 2016	H. Fischer
Sélection Cible	22		

Tableau 33 : Sélection des spectres de masse effectuée lors de l'analyse du carbure de silicium sur le modèle de référence.

La Figure 112 présente les deux sélections de spectres pour des gammes de masse proche de l'ion $^{28}Si^+$ (26,5 < m/z < 29,5 pour les spectres (a) et (b)) et de l'ion C^+ (11,5 < m/z 15,5 pour les spectres (c) et (d)). On peut ainsi observer que le signal de l'ion $^{28}Si^+$ sur le spectre (a) de la sélection sur SiC est plus de six fois supérieure à celui provenant de la sélection sur la cible (spectre (b)) et que le signal de C^+ (spectre (c)) est deux fois supérieur à celui présent sur le spectre (d) de la cible.

La contribution du signal de la cible a été soustraite à celle de SiC, selon la méthodologie présentée dans le chapitre précédent, afin de déterminer le facteur RSF dont la moyenne géométrique des spectres sélectionnés et l'écart type sont les suivants :

$$RSF\ (C, Si)\ =\ 0{,}025\ ^{+0{,}007}_{-0{,}005}$$

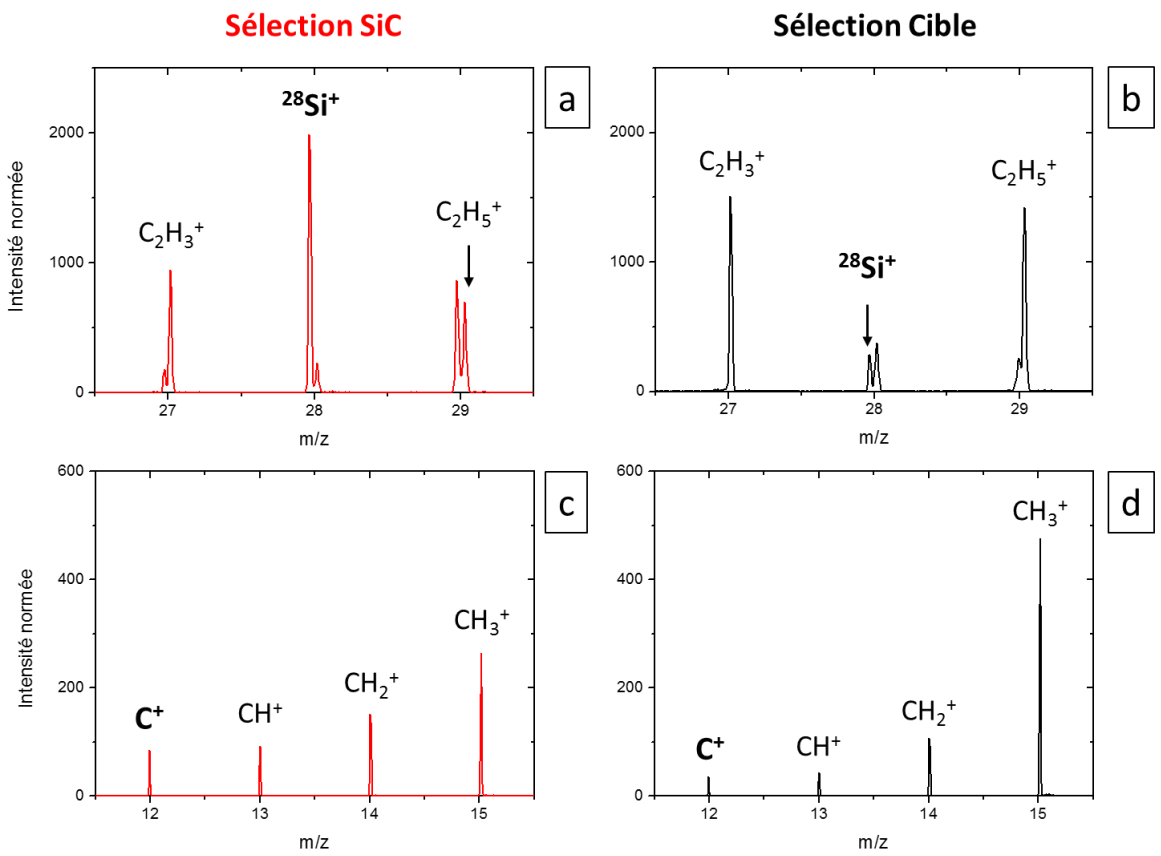


Figure 112 : Spectres de masse d'ions secondaires positifs de la sélection sur le SiC (en rouge) et sur la cible (en noir). Les spectres (a) et (b) sont compris entre 27,5 < m/z < 29,5 et les spectres (c) et (d) entre 11,5 < m/z < 15,5. Les deux sélections sont normées à l'ion $Si(CH_3)_3^+$.

4.5 Conclusion

Les spectres de masse de référence des échantillons utilisés au cours de ces travaux de thèse ont été présentés. Ils seront utilisés pour caractériser la composante organique cométaire des particules analysées dans l'environnement cométaire. Ils serviront également à quantifier les abondances des éléments détectés dans ces dernières.

Le chapitre suivant présentera les résultats de l'analyse de la composante organique des particules de la comète 67P/C-G. La caractérisation de la matière organique, ainsi que la quantification de certains éléments identifiés, dont le carbone, seront exposées. Ces résultats seront discutés et comparés à plusieurs objets astrophysiques. La dernière partie de ce chapitre traitera de la recherche d'un composé spécifique : le polyoxyméthylène.

5 Caractérisation et quantification de la composante organique des particules cométaires

Ce chapitre est consacré à l'analyse de la matière organique contenue au sein des particules de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (67P/C-G). La caractérisation et la quantification de la composante organique réfractaire constitue l'un des principaux objectifs de l'instrument COSIMA.

Dans une première partie, la détection de la composante organique au sein des spectres de masse d'ions secondaires positifs sera présentée à l'aide de deux particules cométaires, Kenneth et Juliette. Ces particules sont représentatives de l'ensemble des particules analysées par l'instrument COSIMA au cours de la mission Rosetta. Cette matière organique a ensuite été caractérisée à l'aide des travaux de calibration discutés dans le chapitre précédent.

Par la suite, une partie de ce chapitre traitera de l'aspect quantitatif de la matière organique contenue dans les particules cométaires. L'abondance de carbone par rapport à la matrice minérale a été déterminée pour une sélection de particules cométaires. Des corrélations ont été recherchées entre le rapport élémentaire C/Si de ces particules et plusieurs de leurs caractéristiques telles que la morphologie ou la date de collecte par l'instrument COSIMA. Enfin, l'abondance en carbone des particules de la comète 67P/C-G a été comparée à celle de différents échantillons extraterrestres, à savoir les comètes, les chondrites carbonées, les UCAMM et les CP-IDPs.

Finalement, une dernière partie sera consacrée à la recherche d'un composé spécifique dans les particules de la comète 67P/C-G : le polyoxyméthylène, ou POM. Le contexte cométaire lié à ce polymère sera introduit. Les spectres de référence du POM ont permis d'établir des signatures spectrales caractéristiques de ce polymère (Le Roy et al. 2012; Le Roy, Bardyn, et al. 2015). Ces signatures et la stratégie mise en place pour le détecter seront présentées, puis appliquées aux spectres de masse des particules cométaires collectées par l'instrument COSIMA.

5.1 Détection et caractérisation de la composante organique cométaire

Les résultats présentés ci-après ont fait l'objet de la publication suivante : ***High-molecular-weight organic matter in the particles of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko***. Fray N., Bardyn A., Cottin H., Altwegg K., Baklouti D., Briois C., Colangeli L., Engrand C., Fischer H., Glasmachers A., Grün E., Haerendel G., Henkel H., Höfner H., Hornung K., Jessberger E.K., Koch A., Krüger H., Langevin Y., Lehto H., Lehto K., Le Roy L., Merouane S., Modica P., Orthous-Daunay F.-R., Paquette J., Raulin F., Rynö J., Schulz R., Silén J., Siljeström S., Steiger W., Stenzel O., Stephan T., Thirkell L., Thomas R., Torkar K., Varmuza K., Wanczek K.-P., Zaprudin B., Kissel J. and Hilchenbach M. (2016), *Nature*, 538(7623): 72-74.

5.1.1 Détection

Les deux particules cométaires Kenneth et Juliette ont été collectées par l'instrument COSIMA sur les cibles de noir d'or 2D1 et 1D2 respectivement. Les photographies des particules acquises par COSISCOPE sont présentées sur la Figure 113 et leurs caractéristiques dans le Tableau 34. La sélection des spectres de masse d'ions secondaires positifs sur les particules et sur leur cible respective a été

effectuée selon la méthodologie présentée dans le paragraphe § 3.5.1, le nombre de spectres sélectionnés est indiqué dans le Tableau 35 et leurs coordonnées par rapport à la cible de collecte sur la Figure 113.

Particules	Morphologie	Aire (10^4 µm²)	Période de collecte	Date d'analyse
Kenneth	Agglomérats lâches	2,78	11 - 12 mai 2015	18 juin 2015 ; 2 juillet 2015
Juliette	Amas liés	1,49	23 - 29 octobre 2015	18 novembre 2015

Tableau 34 : Caractéristiques des particules cométaires Kenneth et Juliette.

	Kenneth	Cible	Juliette	Cible
Nombre de spectres de masse d'ions secondaires positifs sélectionnés[19]	10	8	12	6

Tableau 35 : Nombre de spectres de masse d'ions secondaires positifs des sélections Kenneth, Juliette et leur cible respectives.

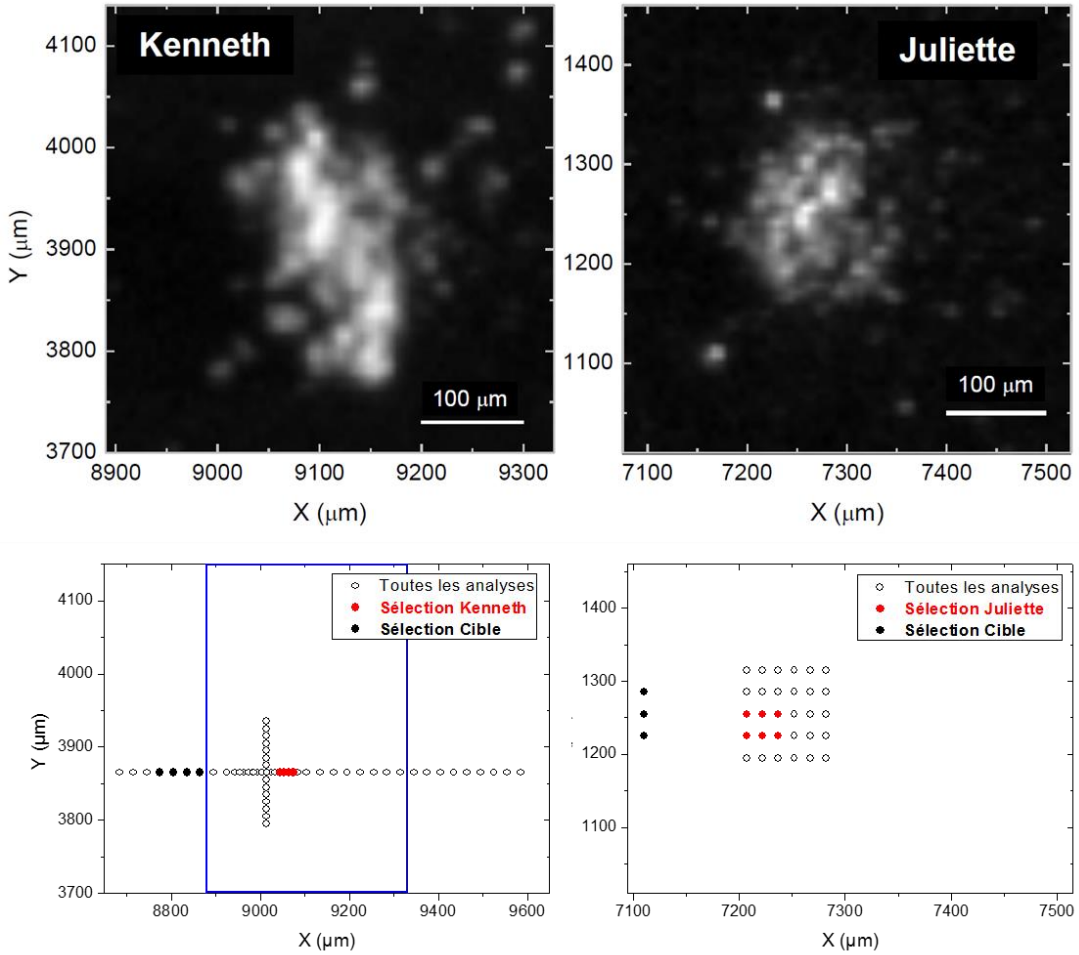


Figure 113 : Photographies acquises par COSISCOPE des particules Kenneth et Juliette sur les cibles de noir d'or 2D1 et 1D2 respectivement. Les coordonnées indiquées correspondent à l'emplacement des particules sur les cibles de dimension 10 x 10 µm². L'emplacement des sélections de spectres de masse sur les particules Kenneth et Juliette (en rouge) et sur les cibles (en noir) par rapport à toutes les analyses effectuées sur celles-ci est également indiqué. Le rectangle bleu correspond aux coordonnées de la photographie de la particule Kenneth. Les deux photographies proviennent de Fray et al. (2016).

[19] Pour chaque analyse TOF-SIMS effectuée par COSIMA, deux spectres de masse sont acquis l'un après l'autre aux coordonnées identiques. Ainsi pour la particule Juliette, 6 positions ont été sélectionnées sur la particule, soit 12 spectres de masse d'ions secondaires positifs (Figure 113).

La Figure 114 présente les deux sélections de spectres de masse d'ions secondaires positifs des particules Kenneth et Juliette (en rouge) et de leur cible respective (en noir) entre 0 < m/z < 800. On peut distinguer deux zones dans les spectres de masse en fonction du fragment de PDMS le plus intense $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05 :

- ***0 < m/z < 73*** : Cette zone spectrale est dominée en intensité par les pics des sélections cométaires (en rouge), tels que H^+ à m/z = 1,01 et $^{28}Si^+$ à m/z = 27,98. Tous les pics d'origine cométaire, organique et non organique, ont été identifiés dans cette gamme de masse.

- ***73 < m/z < 800*** : Cette zone spectrale est dominée par les ions issus de la fragmentation du PDMS ($Si(CH_3)_3^+$, $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2^+$ et $(CH_3)_3Si[OSi(CH_3)_2]_2^+$ respectivement présents à m/z = 73,05, m/z = 147,07 et m/z = 221,08), ainsi que les signatures émanant de la cible $^{115}In^+$ (m/z = 114,90) et $^{197}Au^+$ (m/z = 196,97). Aucun pic d'origine cométaire n'a été identifié dans cette gamme de masse.

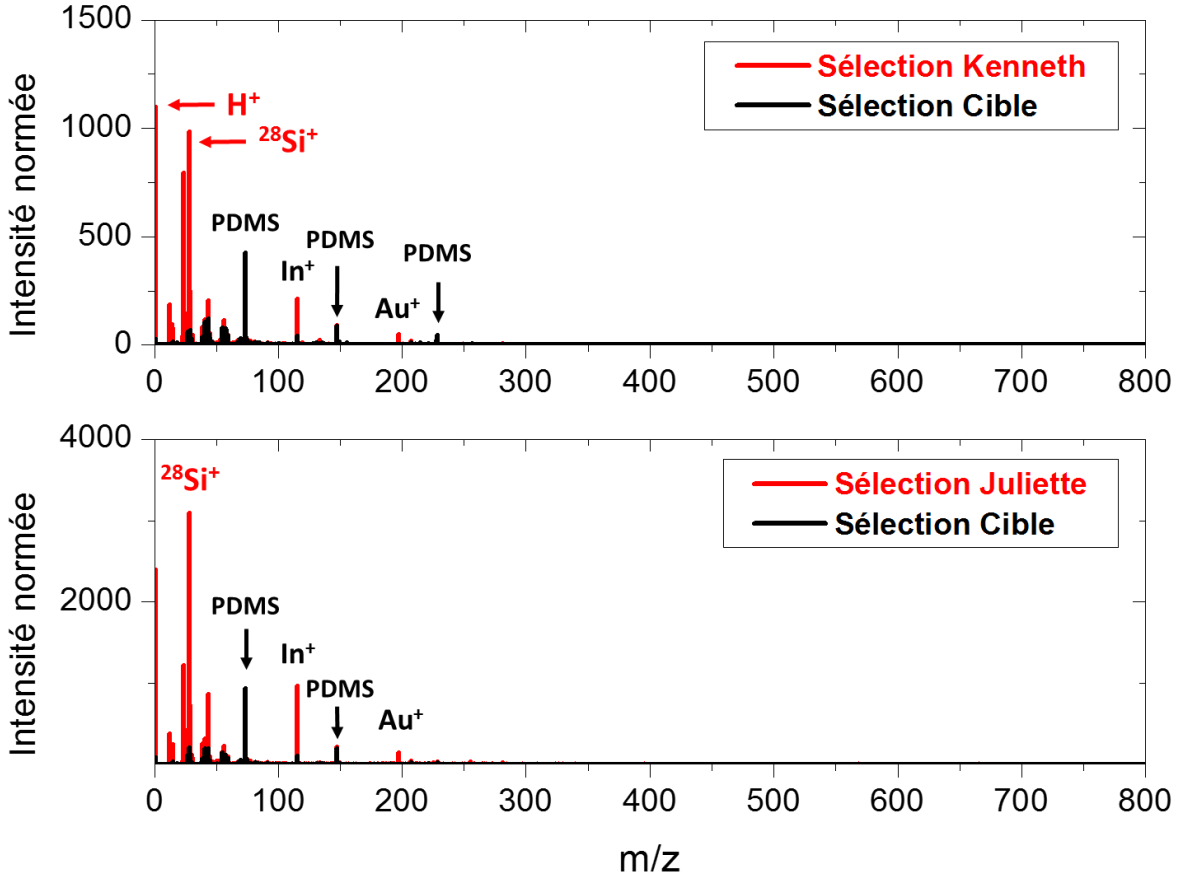


Figure 114 : Spectres de masse d'ions secondaires positifs entre 0 < m/z < 800 des sélections sur les particules Kenneth et Juliette (en rouge) et sur leur cible respective (en noir). Par soucis de clarté, les ions issus de la fragmentation du PDMS, $Si(CH_3)_3^+$ (m/z = 73,05), $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2^+$ (m/z = 147,07) et $(CH_3)_3Si[OSi(CH_3)_2]_2^+$ (m/z = 221,08) sont indiqués par « PDMS ». Les sélections sont normées au signal de l'ion $Si(CH_3)_3^+$.

Les ions organiques d'origine cométaire des particules Kenneth et Juliette ont été identifiés pour des rapports m/z inférieurs à 50. La Figure 115 présente la détection de ces pics dans le mode positif de l'instrument, à l'exception de H^+. Six ions ont été formellement identifiés (Tableau 36) : H^+, C^+, CH^+, CH_2^+, CH_3^+ et $C_2H_3^+$. L'ion à l'origine du pic à m/z = 43,00 n'a pas encore pu être formellement identifié. Ce pic est situé à côté de l'hydrocarbure $C_3H_7^+$ (m/z = 43,06) qui est issu de la signature de la cible (Figure 115). Trois ions peuvent être à l'origine du pic à m/z = 43,00 : $Si(CH_3)^+$ (m/z = 43,000), $HNCO^+$ (m/z = 43,006) et $C_2H_3O^+$ (m/z = 43,018). La résolution en masse de l'instrument COSIMA n'est pas suffisante pour déterminer lequel de ces ions produit le signal observé dans les spectres de masse des particules cométaires. L'ion $Si(CH_3)^+$ est issu de la fragmentation du PDMS, celui-ci est responsable du signal du pic dans la sélection des spectres sur la cible (Figure 115). L'intensité du pic sur les particules laisse donc penser que d'autres ions, cette fois ci d'origine cométaire, entrent en jeu dans la formation de ce pic.

m/z	1,01	12,00	13,01	14,02	15,02	27,02	43,00
Ion identifié	**H+**	**C^+**	**CH^+**	**CH_2^+**	**CH_3^+**	**$C_2H_3^+$**	*non identifié*

Tableau 36 : Identification des ions émis par la matière organique cométaire dans les sélections de spectres de masse d'ions secondaires positifs.

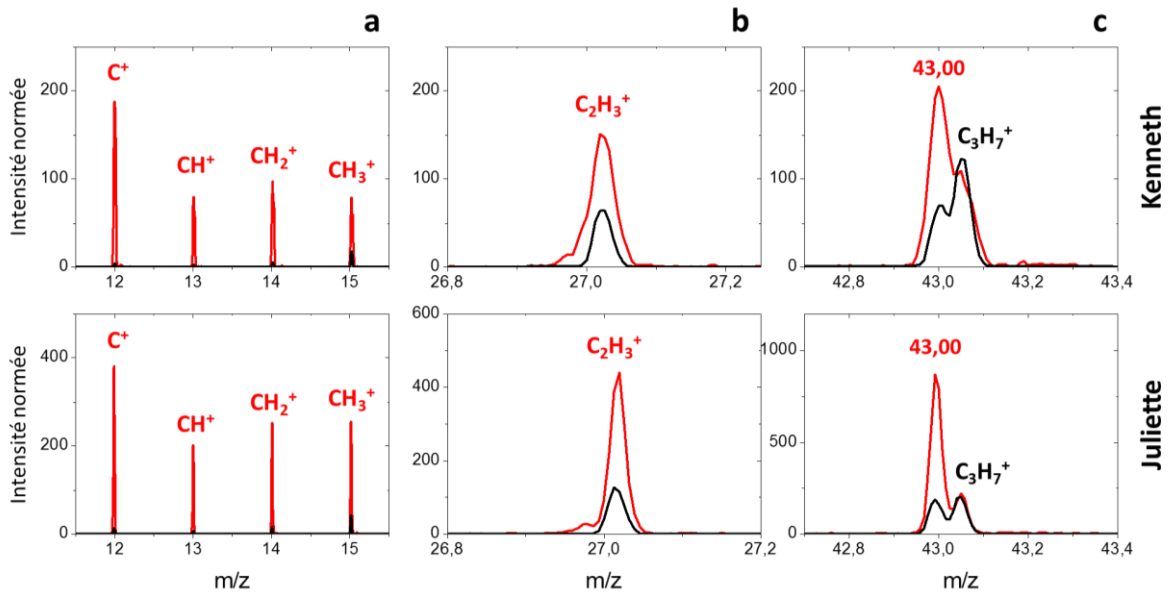


Figure 115 : Spectres de masse d'ions secondaires positifs des sélections sur les particules Kenneth et Juliette (en rouge) et de leur cible respective (en noir) entre (a) 11,5 < m/z < 15,5, (b) 26,8 < m/z < 27,2 et (c) 42,75 < m/z < 43,4. Les sélections sont normées au signal de l'ion $Si(CH_3)_3^+$.

On peut noter sur la Figure 115 que les ions organiques d'origine cométaire détectés (en rouge) sont également présents dans la sélection des spectres de masse de la cible (en noir). Cependant, la normalisation des spectres au signal émanant de la contamination de la cible ($Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05) montre une augmentation du signal pour les sélections sur les particules Kenneth et Juliette de ces six ions organiques.

Pour les analyses opérées sur les deux particules à différentes coordonnées, la Figure 116 présente des cartes des valeurs ioniques $C^+/73^+$, c'est-à-dire le signal de l'ion C^+ à m/z = 12,00 normé au signal du PDMS $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05. Pour toutes les analyses effectuées à côté de la particule, le rapport ionique $C^+/73^+$ est inférieur à 0,10. Dans cette situation, le signal du carbone à m/z = 12,00 provient de la cible. Ce rapport augmente à plus de 0,50 lorsque les analyses sont effectuées sur la particule.

L'augmentation du rapport $C^+/73^+$ sur les particules Kenneth et Juliette indique d'une part que le signal de la contamination en PDMS diminue, mais aussi qu'une fraction du signal de C^+ est cométaire.

De plus, une caractéristique propre au signal cométaire a été identifiée. La configuration de la série des ions C^+, CH^+, CH_2^+, CH_3^+ est modifié lorsque le signal provient majoritairement de la particule (en rouge) ou de la cible (en noir) (Figure 117). En effet, dans le cas des spectres des particules Kenneth et Juliette le pic C^+ à m/z = 12,00 domine la série des quatre ions ; dans le cas des sélections sur les cibles le pic CH_3^+ à m/z = 15,02 domine la série. A titre d'exemple, le rapport ionique C^+/CH_3^+ est de 2,4 sur la sélection de spectres de la particule Kenneth et de 0,24 sur la sélection de la cible (Tableau 37).

La configuration de la série C^+, CH^+, CH_2^+, CH_3^+ sur la cible est ordinaire, à savoir que l'ion CH_3^+ domine la série des quatre ions. En effet, pour toutes les analyses de blanc[20] effectuées sur les modèles de vol, de référence et de laboratoire de l'instrument COSIMA, l'ion CH_3^+ domine en intensité. Cet ion peut provenir de la fragmentation du PDMS présent à la surface de la cible, mais aussi d'hydrocarbures qui constituent une source de contamination courante en TOF-SIMS. Au contraire, la configuration de cette série d'ions sur la sélection des spectres cométaires a été très rarement observée dans les spectres de calibration. Cette particularité sera discutée lors de la caractérisation de la composante organique cométaire.

Finalement, un dernier point majeur dans la détection de la composante organique cométaire concerne le fait que les particules Kenneth et Juliette soient représentatives des particules collectées et analysées. La signature organique observée dans les spectres de masse de l'ensemble des particules analysées par l'instrument COSIMA est similaire (l'ANNEXE G présente les spectres de masse d'ions secondaires positifs de quelques particules cométaires supplémentaires). De plus, cette composante organique est systématiquement observée avec des ions constituants la phase minérale des particules, tels que $^{24}Mg^+$, $^{28}Si^+$ et $^{56}Fe^+$ (l'abondance de ces éléments sera calculée plus loin dans ce chapitre, dans une partie concernant la quantification des éléments cométaires).

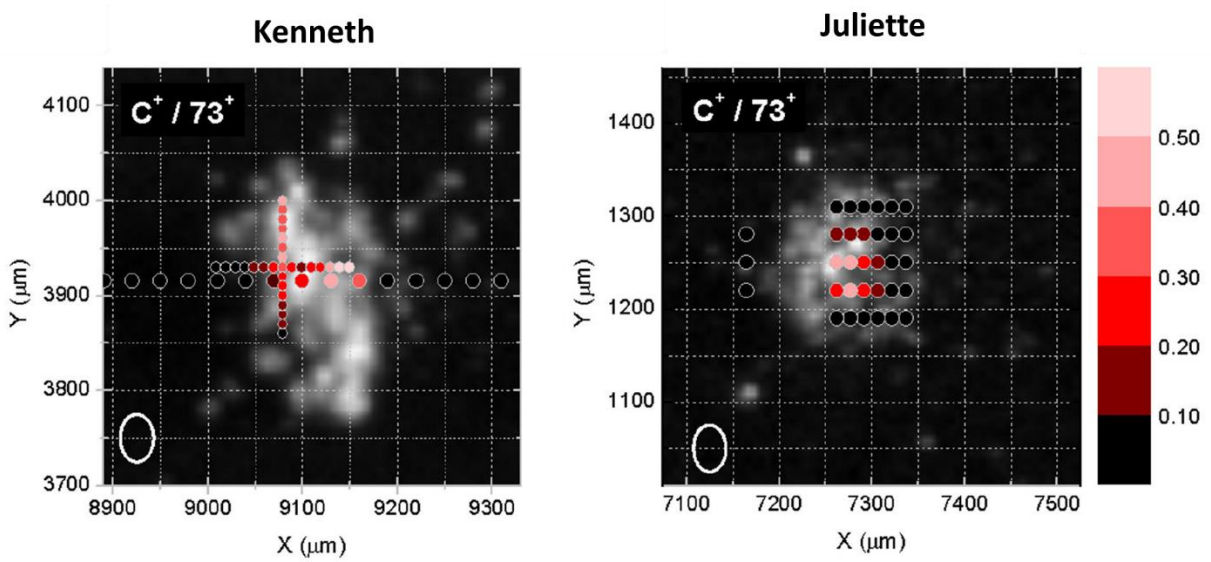


Figure 116 : Distribution spatiale du signal des ions secondaires positifs du carbone des particules Kenneth et Juliette. L'échelle de couleur indique la valeur du rapport $C^+/73^+$, c'est-à-dire l'intensité des ions C^+ et $Si(CH_3)_3^+$ respectivement présents à m/z = 12,00 et m/z = 73,05. L'ellipse blanche en bas à gauche des images indique la taille du faisceau des ions primaires d'indium (35 x 50 µm²). Cette figure est adaptée de Fray et al. (2016).

[20] Un blanc est une analyse TOF-SIMS réalisée sur la cible à côté de l'échantillon étudié ou avant le dépôt de celui-ci. Le signal du spectre de masse d'un blanc provient donc de la surface de la cible.

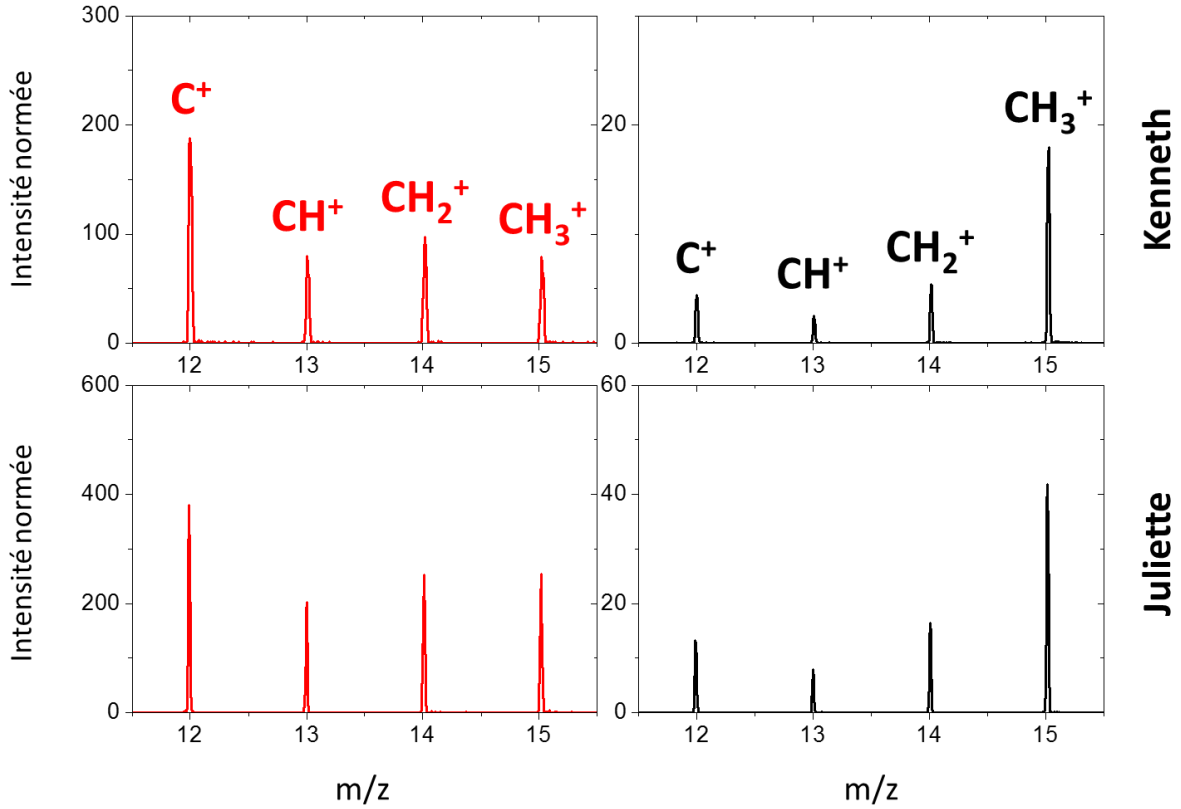


Figure 117 : Spectres de masse d'ions secondaires positifs entre 11,5 < m/z < 15,5 pour la sélection sur les particules Kenneth et Juliette (en rouge) et sur leur cible respective (en noir). Les quatre pics proviennent des ions suivants : C^+ (m/z = 12,00), CH^+ (m/z = 13,01), CH_2^+ (m/z = 14,02) et CH_3^+ (m/z = 15,02). Les sélections sont normées au signal de l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05.

Rapport ionique	Kenneth	Cible	Juliette	Cible
I_{C+} / I_{CH+}	2,4	1,8	1,9	1,7
I_{C+} / I_{CH2+}	1,9	0,80	1,5	0,86
I_{C+} / I_{CH3+}	2,4	0,24	1,5	0,34

Tableau 37 : Rapports ioniques pour les sélections de spectres de masse des particules Kenneth et Juliette et de leur cible respective. La contribution provenant du signal de la cible n'a pas été soustraite au signal cométaire des particules.

La détection de la composante organique cométaire au sein des particules analysées par l'instrument COSIMA peut être résumée selon ces points :

- Toutes les particules analysées sont constituées en partie de matière organique dont l'origine est cométaire ;
- Le signal de cette matière organique est détectable à ce jour uniquement à m/z < 50 ;
- Le signal de la composante organique cométaire provient des ions H^+ (m/z = 1,01), C^+ (m/z = 12,00), CH^+ (m/z = 13,01), CH_2^+ (m/z = 14,02), CH_3^+ (m/z = 15,02) et $C_2H_3^+$ (m/z = 27,02). Un ion organique d'origine cométaire à m/z = 43,00 a été détecté mais reste à identifier ;
- La série des ions C^+, CH^+, CH_2^+ et CH_3^+ présente un comportement distinctif pour les spectres acquis sur les particules (l'ion C^+ domine la série) de ceux acquis sur la cible (l'ion CH_3^+ domine la série) ;
- Le signal de la matière organique cométaire est systématiquement accompagné du signal des ions constituants la phase minérale, tels que $^{24}Mg^+$, $^{28}Si^+$ et $^{56}Fe^+$.
- Toutes les particules cométaires analysées au cours de la mission Rosetta présentent les caractéristiques spectrales des points décrits ci-dessus.

5.1.2 Caractérisation

La caractérisation de la composante organique des particules de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko a été effectuée à l'aide des travaux de calibrations menés sur les modèles de référence et de laboratoire de l'instrument COSIMA. Les spectres de masse d'ions secondaires positifs de plusieurs types d'échantillons organiques ont été présentés dans le Chapitre 4 :

- *des molécules organiques pures* dont la structure chimique est bien définie et le poids moléculaire est relativement faible (§ 4.1) ;

- *des météorites* dont la composante organique est mélangée à une matrice minérale dominante en masse (§ 4.2.2.1) ;

- *une micrométéorite ultracarbonée (UCAMM)* dont la matière organique est majoritaire en masse, sous une forme complexe et mélangée à une matrice minérale (§ 4.2.2.2) ;

- *de la matière organique insoluble (IOM)* extraite de météorites et dont la matière organique présente une structure chimique complexe (§ 4.2.3) ;

- *des analogues de matière organique cométaire* synthétisés en laboratoire à l'aide d'un procédé type Fischer-Tropsch (§ 4.3).

L'échantillon organique présentant la meilleure similarité avec la composante organique identifiée dans les particules cométaires est la matière organique insoluble extraite des météorites. En effet, comme pour les particules cométaires, les spectres de masse d'ions secondaires positifs de l'IOM extraite des chondrites carbonées Orgueil et Murchison sont caractérisés par des ions organiques présents à m/z < 50. Ces ions organiques sont H^+, C^+, CH^+, CH_2^+, CH_3^+, $C_2H_3^+$ et un ion organique à m/z = 43,00. De plus, la série des ions C^+, CH^+, CH_2^+ et CH_3^+ est également dominée par l'ion C^+ à m/z = 12,00.

La comparaison des spectres de masse d'ions secondaire positifs des particules cométaires Kenneth et Juliette avec les IOMs des météorites Orgueil et Murchison est présentée sur la Figure 118. Les similitudes discutées ci-dessus, telles qu'un signal fort de C^+ et la coexistence des ions organiques avec des ions constituant la phase minérale (par exemple $^{28}Si^+$ et $^{56}Fe^+$) sont visibles sur les sélections des particules cométaires et des IOMs. La ressemblance entre les spectres de masse des particules et des IOMs suggère que le carbone soit lié à de grandes structures macromoléculaires. La matière organique cométaire serait ainsi de haut poids moléculaire.

La Figure 119 illustre également la similitude entre le signal spectral des particules Kenneth et Juliette et des IOMs Orgueil et Murchison. La série des ions C^+, CH^+, CH_2^+ et CH_3^+ provenant des quatre sélections sur les échantillons (en rouge) est dominée par le signal de C^+ à m/z = 12,00. Au contraire, les sélections sur les cibles (en noir) sont dominées par le signal de CH_3^+.

On peut cependant noter que les rapports CH_x^+/C^+ des particules cométaires sont plus élevés que ceux des IOMs. Cette observation laisse à penser que le contenu en hydrogène des particules cométaires est plus élevé que celui des IOMs[21].

[21] Le rapport élémentaire H/C de ces IOMs est de $(H/C = 0{,}673 \pm 0{,}014)_{IOM\ Orgueil}$ et $(H/C = 0{,}588 \pm 0{,}016)_{IOM\ Murchison}$ (Alexander et al. 2007).

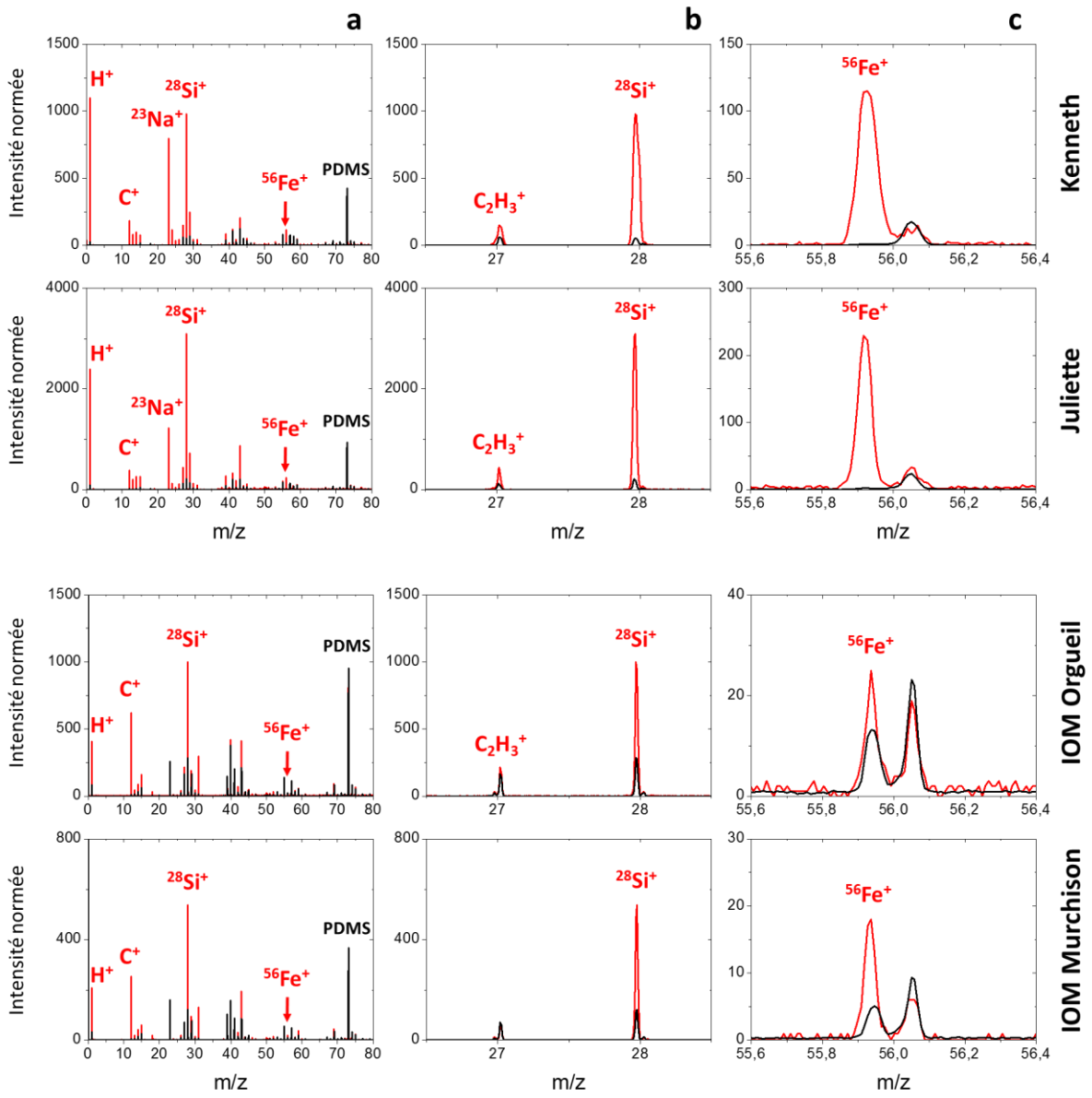


Figure 118 : Spectres de masse d'ions secondaires positifs de deux particules cométaires, Kenneth et Juliette, et de deux IOMs, Orgueil et Murchison. Les spectres en rouge sont les sélections sur l'échantillon et en noir sur la cible. Les trois panneaux sont compris entre (a) 0 < m/z < 80, (b) entre 26,5 < m/z < 28,5 et (c) entre 55,6 < m/z < 56,4. Les sélections sont normées au signal de l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05.

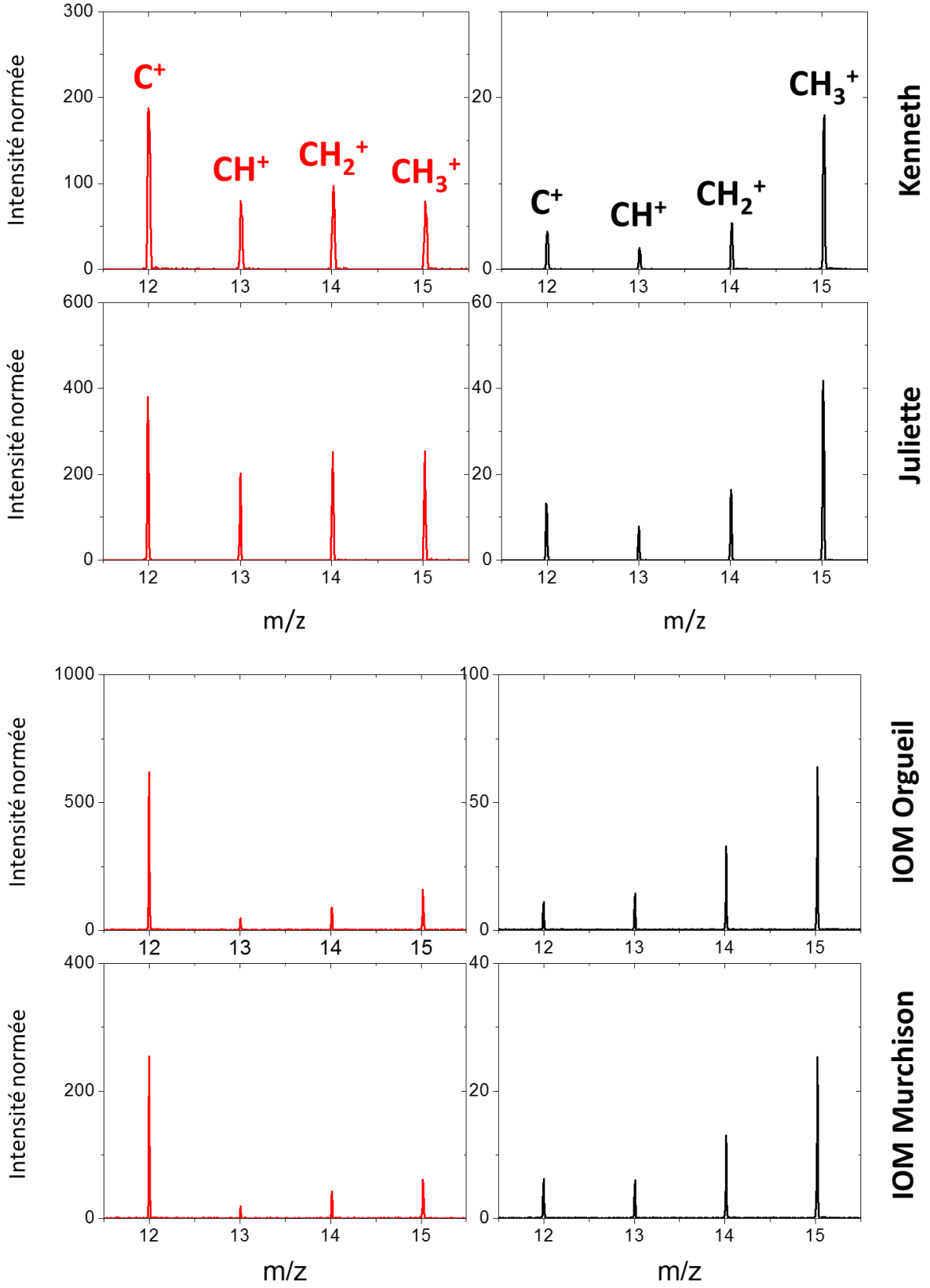


Figure 119 : Spectres de masse d'ions secondaires positifs de deux particules cométaires, Kenneth et Juliette, et de deux IOMs, Orgueil et Murchison. Les spectres en rouge sont les sélections sur l'échantillon et en noir sur la cible. Les spectres sont compris entre 11,5 < m/z < 15,5 et sont normés au signal de l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05. Les ions présents sont C^+ (m/z = 12,00), CH^+ (m/z = 13,01), CH_2^+ (m/z = 14,02) et CH_3^+ (m/z = 15,02).

5.1.3 Discussion

La composante organique détectée dans les particules de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (67P/C-G) présente des similitudes avec la matière organique insoluble (IOM) extraite des météorites chondritiques carbonées. En effet, les spectres de masse des IOMs d'Orgueil et de Murchison sont, à ce jour, les meilleurs analogues parmi tous les spectres acquis dans le cadre des précédentes calibrations effectuées sur les modèles de référence et de laboratoire de COSIMA. De ce fait, la matière organique cométaire serait de haut poids moléculaire et sous une forme macromoléculaire.

Ce résultat est compatible avec les analyses effectuées par le spectromètre VIRTIS à bord de l'orbiteur Rosetta (§ 2.6.2.3). Celles-ci indiquent que la surface de la comète est riche en composés organiques réfractaires et polyaromatiques (Capaccioni et al. 2015; Quirico et al. 2016).

Il est intéressant de comparer la signature organique des spectres de masse d'ions positifs d'un échantillon de la météorite de Murchison (§ 4.2.2.1) et de l'IOM extraite de cette météorite (§ 4.2.3). Des similitudes sont notées. En effet, dans les deux cas, les ions organiques dominant en intensité sont de faibles valeurs m/z : C^+ à m/z = 12,00 pour l'IOM et $C_2H_3^+$ à m/z = 27,02 pour la météorite. Cette observation laisse à penser que l'analyse par l'instrument COSIMA de matière organique complexe, mélangée ou non à une matrice minérale, favorise l'émission de petits fragments.

La matière organique au sein de la météorite Murchison est majoritairement sous la forme d'IOM (environ 70 % (Pizzarello, Cooper, and Flynn 2006)) et d'une fraction mineure de matière organique soluble (SOM). De nombreuses molécules ont été détectées dans cette SOM (Sephton 2002) telles que des acides carboxyliques, des acides aminés et des hydrocarbures aromatiques et linéaires (la composition est donnée dans le Tableau 2 § 1.3.1.1.1). Ces molécules, de faible poids moléculaire (comparé à celui de l'IOM) et dont la structure chimique est définie, ne sont pas identifiées dans le spectre de masse de l'échantillon de la météorite Murchison. Cependant, des ions organiques sont observés sur une grande gamme de masse ($0 < m/z < 200$). Puisque la signature organique de l'IOM est uniquement présente à $m/z < 50$ (§ 4.2.3), les ions organiques de rapport m/z supérieurs à 50 pourraient provenir de la fragmentation de la SOM. La structure chimique des molécules constituant la SOM est moins complexe que celle de l'IOM. Ainsi, l'analyse par COSIMA de cette matière organique engendrerait l'émission de fragments plus lourds ($0 < (m/z)_{fragment} < 200$) dans le cas de la SOM (Le Roy, Bardyn, et al. 2015) que pour l'IOM ($(m/z)_{fragment} < 50$).

De plus, la configuration de la série des ions C^+, CH^+, CH_2^+ et CH_3^+ diffère entre le spectre de la météorite de Murchison et celui de l'IOM. Dans le cas de la météorite l'ion CH_3^+ domine la série et dans le cas de l'IOM c'est l'ion C^+. Ainsi, malgré une quantité massique d'IOM trois fois supérieure à celle de la SOM, l'une des signatures propres à l'IOM – C^+ domine la série des quatre ions – est absente du spectre de la météorite Murchison. Cette observation souligne d'une part la complexité de l'analyse de mélange de matière organique par COSIMA. Et d'autre part, le fait que même si la SOM est moins abondance, elle masquerait la signature de l'IOM aux faibles valeurs m/z, par des effets d'interférences.

Des molécules organiques pures, telles que celles constituant la SOM, ont été analysées et caractérisées lors des travaux de calibration menés sur le modèle de laboratoire de COSIMA (Le Roy 2011; Le Roy, Bardyn, et al. 2015). Des stratégies d'analyse ont également été préparées en vue d'établie leur présence dans les particules cométaires (voir le § 4.1.2). Mais ces petites molécules n'ont pas été détectées à ce jour dans les spectres de masse des poussières cométaires acquis par COSIMA. Le carbone de la phase organique solide semble être uniquement lié à ces grandes structures macromoléculaires organiques analogues à l'IOM des chondrites carbonées évoquées plus haut.

Néanmoins, une multitude de molécules organiques ont d'ores et déjà été détectées dans la phase gazeuse de la coma de 67P/C-G par l'expérience ROSINA (§ 2.6.2.2.1 et §2.6.2.2.2). Les instruments COSAC et Ptolemy à bord de Philae ont également reporté la détection de molécules organiques volatiles à la surface du noyau cométaire (§ 2.6.2.1.2 et § 2.6.2.1.3). Ces molécules proviennent principalement de la sublimation des glaces à la surface ou dans le sous-sol du noyau cométaire.

L'absence de telles molécules dans les particules solides analysées par COSIMA pourrait suggérer l'existence de deux réservoirs de matière organique distincts au sein de la comète 67P/C-G. L'un serait constitué de matière organique complexe et réfractaire de haut poids moléculaire et le second de molécules organiques volatiles de faible poids moléculaire.

En 1986, l'analyse *in situ* des particules solides de la comète 1P/Halley avait dévoilé une composition riche en matière organique (Kissel, Brownlee, et al. 1986; Kissel, Sagdeev, et al. 1986). Selon Fomenkova, Chang, and Mukhin (1994) 60 % du carbone des particules de 1P/Halley est inclus dans une matière organique complexe (voir la Figure 16 § 2.1). Ces derniers résultats sont en accord avec la présence de macromolécules au sein des particules de 67P/C-G.

Toutefois, les molécules organiques proposées par Kissel and Krueger (1987) dans les particules solides de 1P/Halley, telles que l'adénine ou le toluène, ne sont pas identifiées dans les particules de 67P/C-G. Il est important de rappeler que les particules de la comète 1P/Halley ont été collectées à de très hautes vitesses (entre 68 et 79 $km.s^{-1}$) par les sondes spatiales. De telles vitesses pourraient avoir engendré la fragmentation des macromolécules en ions de poids moléculaires plus faibles. Cependant, ces suggestions sont spéculatives puisqu'il n'est pas possible, à ce jour, de reproduire en laboratoire des vitesses aussi élevées.

Les particules de la comète 81P/Wild 2 collectées par la mission Stardust ont été amenées sur Terre pour être analysées en laboratoire. Néanmoins, la composante organique des particules a été altérée lors de leur collecte à de hautes vitesses (environ 6 $km.s^{-1}$), rendant très difficile la détection et la caractérisation de la matière organique (voir la discussion § 2.4). La comparaison avec les données obtenues par l'instrument COSIMA sur la caractérisation de la composante organique n'est donc pas réalisable.

La matière carbonée au sein des IDPs et des micrométéorites ultracarbonées collectées en Antarctique, les UCAMMs, est complexe et de haut poids moléculaire. Une origine cométaire a été proposée pour les CP-IDPs et les UCAMMs (voir les discussions § 1.3.2 et § 1.3.3.2). Une phase organique macromoléculaire dans les particules de 67P/C-G serait ainsi en accord avec la nature du carbone de ces échantillons extraterrestres collectés sur Terre. Toutefois, la signature spectrale de l'UCAMM analysée sur le modèle de référence de COSIMA diffère de celle des particules cométaires. Ces différences suggèrent une origine et/ ou une évolution de la matière organique différente. Cependant, une seule UCAMM a été analysée par COSIMA et il a été montré (Engrand et al. 2015) que la nature de leur composante organique varie d'une UCAMM à une autre (voir la discussion § 1.3.3.2). L'analyse d'UCAMMs supplémentaires sera donc nécessaire afin de tirer des conclusions quant à leurs similitudes et différences avec les particules de la comète 67P/C-G. L'analyse de CP-IDPs serait également extrêmement intéressante. Cependant, au vu de leur très petite taille (environ 10 µm), leur analyse sur COSIMA s'avérera difficile. La taille du faisceau d'ions primaires de COSIMA étant d'environ 40 µm, aucun CP-IDPs n'a à ce jour été analysée sur les modèles de référence et de laboratoire.

Enfin, les analogues de matériaux carbonés synthétisés en laboratoire par procédé de type Fischer-Tropsch (§ 4.3) ne présentent pas les mêmes signatures spectrales que les particules cométaires de 67P/C-G. Nuth, Johnson, and Manning (2008) ont proposé que ce processus ait participé à la formation de matière carbonée dans les régions internes de la nébuleuse solaire. Ces composés organiques auraient par la suite été transportés dans les régions externes du système solaire. Les auteurs proposent que ce procédé soit à envisager dans la formation de la composante organique cométaire. L'absence de similitude entre les spectres cométaires et ces analogues de matériaux carbonés n'appuie pas cette hypothèse.

Un autre analogue de matière organique cométaire, synthétisé en laboratoire (appelé parfois « yellow stuff » (Greenberg 1982)), a été analysé sur l'instrument COSIMA. Cet échantillon a été synthétisé sur le dispositif OREGOC[22] et analysé durant la thèse de L. Le Roy (Le Roy 2011). Un mélange de gaz (H_2O, CH_3OH et NH_3) a été photolysé par rayonnement UV, à basse température (environ 20 K) pendant près de 39 heures. Les glaces formées ont par la suite été réchauffées jusqu'à 315 K. Le résidu organique formé a été analysé par l'instrument COSIMA OM. Les spectres de masse de ce résidu sont présentés

[22] OREGOC est l'acronyme suivant : ORigine et Evolution des Glaces et des composés Organiques Cométaires. Le dispositif est localisé au LISA.

dans Le Roy (2011) et en ANNEXE I. Une molécule spécifique est clairement identifiée dans les spectres de masse d'ions secondaires positifs : l'hexaméthylènetétramine ($C_6H_{12}N_4$). Ce composé a donc été considéré comme un marqueur chimique spécifique de ce type de résidu. Or, les signatures de la composante organique cométaire diffèrent nettement. Il n'est pas possible d'exclure que le matériau macromoléculaire détecté dans les particules de la comète 67P/C-G puisse avoir une origine par synthèse à partir de mélanges de glaces irradiés. Néanmoins, les doses d'énergie utilisées traditionnellement pour synthétiser le résidu, dans le cadre du dispositif OREGOC (Briani et al. 2013) et dans d'autres expériences de ce genre (Vinogradoff et al. 2011), ne sont pas similaires à celles qui ont été rencontrées par la matière organique contenue dans les particules de 67P/C-G. Il a été démontré que de très fortes doses de rayonnement peuvent altérer le « yellow stuff » synthétique et le faire évoluer vers un matériau moins riche en hydrogène et en hétéroatomes comme O et N (Jenniskens et al. 1993; Greenberg et al. 1995). Le résidu se transforme progressivement depuis une phase réfractaire soluble vers une phase insoluble (De Marcellus et al. 2016).

La matière organique insoluble extraite des chondrites carbonées est à ce jour le meilleur analogue avec la matière organique réfractaire contenue dans les particules de 67P/C-G. Ces similitudes pourraient suggérer que la matière organique réfractaire ait une origine commune pour ces deux échantillons. Actuellement, il n'y a pas de consensus concernant le lieu de formation de l'IOM. Celle-ci pourrait provenir de la nébuleuse solaire (Nuth, Johnson, and Manning 2008; Ciesla and Sandford 2012) ou du milieu interstellaire (Alexander et al. 2008) (voir la discussion § 1.3.1.1.2). Toutefois, l'abondance élémentaire d'hydrogène par rapport au carbone (rapport H/C) semble être plus importante dans les particules de 67P/C-G comparée aux IOMs issues des chondrites carbonées. Les processus (métamorphisme thermique et altération aqueuse) qu'aurait subi le corps parent des chondrites pourraient provoquer la diminution du rapport H/C dans les IOMs (Alexander et al. 2007; Bonnet et al. 2015). Le noyau cométaire devrait avoir été préservé de ces processus, ainsi un rapport H/C plus élevé au sein des particules cométaires pourrait suggérer que la composante organique cométaire serait plus primitive que celle de l'IOM extraite des chondrites.

5.2 Quantification

5.2.1 Sélection des spectres de masse cométaires

5.2.1.1 Approche utilisée

L'instrument COSIMA a acquis environ 35 000 spectres de masse d'ions secondaires positifs et négatifs au cours de la mission Rosetta (août 2014 – septembre 2016). La sélection des spectres de masse est un point critique de l'analyse des données COSIMA. La méthodologie appliquée pour différencier les spectres de masse d'ions secondaires positifs dominés par le signal de la particule, de ceux dominés par le signal de la cible, a été exposée dans le paragraphe § 3.5.1. Afin de quantifier les éléments provenant des particules de la comète 67P/Churyumov-Gerasimeko, la sélection des spectres de masse peut être effectuée selon plusieurs approches complémentaires :

- *Sélectionner les spectres de masse position par position pour une particule donnée.*
  Cette approche est particulièrement intéressante pour rechercher des variations spatiales dans la composition de la particule. La taille du faisceau d'ions primaires étant de 35 x 50 µm², seules les variations spatiales supérieures à cette taille pourront être identifiées. La correspondance spatiale de certains ions entre les spectres de masse d'ions secondaires positifs et négatifs acquis sur une même particule peut également être recherchée. C'est le cas des ions $^{56}Fe^{+}$ et $^{32}S^{-}$ dont la correspondance pourrait confirmer la présence suspectée de sulfures de fer au sein des particules cométaires.

- *Sélectionner l'ensemble des spectres de masse pour une particule donnée.*
  Cette sélection peut être considérée comme une composition moyenne de la particule cométaire analysée. La comparaison entre plusieurs particules peut ainsi être effectuée.

- *Sélectionner les spectres de masse de plusieurs particules.*
  Cette approche consiste à effectuer des sélections très larges de plusieurs centaines de spectres de masse, en considérant plusieurs particules collectées sur une ou des cibles différentes mais de même nature (la signature spectrale de la cible de noir d'or et de la cible d'argent ou de noir d'argent étant différente, il convient de les différencier). Ces très larges sélections de spectres de masse peuvent refléter une composition moyenne et globale des particules cométaires.

Certains ions ont de plus une probabilité d'ionisation plus faible, c'est le cas de $^{52}Cr^{+}$, $^{55}Mn^{+}$ ou $^{58}Ni^{+}$, comparés à l'ion $^{23}Na^{+}$. L'addition de plusieurs spectres de masse sur une ou plusieurs particules diminue le rapport du signal sur bruit des spectres, il devient alors possible de détecter de nouveaux ions d'origine cométaire. Afin d'illustrer ce principe deux sélections de spectre de masse sont considérées dans la Figure 120. Dans le premier cas, 2 spectres de masse ont été sommés et proviennent d'une même position d'analyse sur la particule Kenneth (spectre en bleu). Dans le second cas, 494 spectres de masse ont été additionnés et proviennent de 25 particules différentes (spectre violet). La détection de l'ion $^{52}Cr^{+}$ à m/z = 51,94 est impossible lorsque la statistique du spectre de masse est faible tandis qu'elle devient envisageable pour une large sélection de spectres de masse.

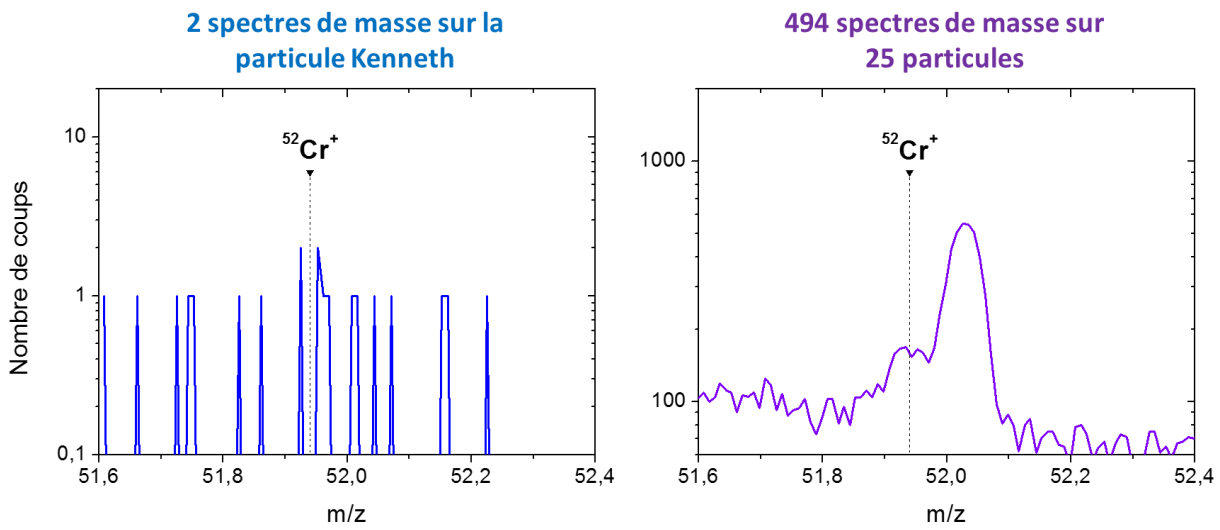


Figure 120 : Spectres de masse d'ions secondaires positifs entre 51,6 < m/z < 52,4 pour deux sélections différentes. L'emplacement du rapport m/z de l'ion $^{52}Cr^{+}$ (m/z = 51,94) est indiqué. Les ordonnées sont en échelle logarithmique.

Sept éléments (Na, Mg, Al, Si, Ca, Mn et Fe) ont déjà été quantifiés dans neuf particules collectées par COSIMA et analysées entre septembre et octobre 2014 (Schulz et al. 2015; Hilchenbach et al. 2016). Les travaux qui seront présentés ci-après ont été menés, après le rétablissement de l'instrument et la reprise des analyses cométaires en mai 2015. Les 25 particules que j'ai sélectionné recouvrent tous les types de morphologies (Langevin et al. 2016) et les dates de collection sont comprises sur une longue période de temps (décembre 2014 à janvier 2016). Les 494 spectres de masse d'ions secondaires positifs provenant de ces 25 particules permettront également d'effectuer la première étude de la composition chimique globale des poussières de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko. Le nombre de spectres de masse sélectionné pour chaque particule est indiqué dans le Tableau 38, les caractéristiques des particules sont présentées dans le Tableau 39.

Ces études constituent une première étape dans l'analyse des données de l'instrument COSIMA, ainsi de nombreux critères ont été appliqués dans la sélection des spectres de masse, afin que seul le meilleur signal cométaire soit considéré. Ces critères sont les suivants :

- Toutes les particules sélectionnées ont été collectées sur des cibles de noir d'or. En effet, la contamination en éléments tels que Na, Al, K et Ca est importante sur les cibles d'argent et de noir d'argent, elle peut interférer avec la contribution cométaire de ces éléments et donc dans leur quantification.

- La qualité des spectres de masse doit être la meilleure possible avec un bruit de fond faible et une forme des pics gaussienne. Les analyses effectuées entre septembre et octobre 2014 n'ont donc pas été considérées.

- Pour tous les spectres de masse sélectionnés sur les particules, des analyses ont également été effectuées à côté de celle-ci. Les spectres de masse de référence sur la cible sont indispensables dans l'attribution du signal provenant de la composante cométaire.

- Seuls les spectres de masse les moins contaminés en PDMS, par rapport aux spectres de masse de référence, ont été considérés.

- Tous les spectres de masse sélectionnés sur les particules montrent une claire contribution cométaire, à savoir une augmentation du signal des ions du magnésium et du fer par rapport aux spectres de masse de référence.

La somme des 494 spectres de masse représente une signature moyenne du signal des 25 particules cométaires analysées par l'instrument COSIMA. Toutefois, les 50 spectres sélectionnés sur la cible (Tableau 38) ne correspondent pas à l'addition des sélections effectuées sur la cible pour les 25 particules, mais à une sélection réalisée sur 5 cibles de noir d'or avant leur première exposition aux poussières cométaires. Ces spectres de masse représentent donc une signature moyenne du signal des cibles de noir d'or.

Particule		Nombre de spectres sélectionnés	
		sur la particule	*sur la cible*
Alicia	Al.	16	2
André	An.	2	2
Atika	At.	30	2
Bonin	B.	8	8
David	Da.	30	14
Devoll	De.	2	14
Elly	El.	6	2
Enako	En.	10	8
Fadil	F.	2	4
Hase	H.	8	4
Isbert	I.	2	4
Jakub	Ja.	60	24
Jean-Pierre	JP.	6	8
Jessica	Je.	20	20
Juliette	Jul.	12	6
Juvenal	Juv.	12	10
Karen	Ka.	204	6
Kenneth	Ke.	14	8
Lari	L.	2	2
Matt	M.	10	4
Roberto	R.	20	80
Sachi	Sa.	2	4
Stefane	St.	2	8
Uli	Ul.	10	2
Umeka	Um.	4	14
"Sélection comète"		494	50

Tableau 38 : Sélection des spectres de masse d'ions secondaires positifs sur les 25 particules sélectionnées et sur leurs cibles. La « sélection comète » résulte de la somme des spectres de masse sur les 25 particules, pour la sélection sur la cible voir les explications dans le texte.

Particule	Cible de collecte	Morphologie	Aire (10^4 µm²)	Période de collecte	Dates d'analyse
Bonin	1CD	Agglomérats lâches	2,14	31 juillet - 1 août 2015	21 août 2015 ; 10 septembre 2015
Devoll	1CD	Amas liés	0,53	31 juillet - 1 août 2015	16 octobre 2015
Umeka	1CD	Amas liés	0,74	3 - 4 juillet 2015	21 août 2015 ; 10 septembre 2015
André	1CF	Amas liés	2,62	9 - 14 janvier 2015	17 décembre 2015
Elly	1CF	Agglomérats lâches	1,36	24 - 25 janvier 2015	17 décembre 2015
Hase	1CF	Agglomérats lâches	1,64	24 - 25 janvier 2015	17 décembre 2015
Isbert	1CF	Agglomérats lâches	2,8	28 - 29 janvier 2015	17 décembre 2015
Alicia	1CF	Agglomérats lâches	1,86	16 - 20 décembre 2014	11 décembre 2015
Uli	1CF	Particule compacte	1,66	20 - 27 décembre 2014	29 janvier 2016
Atika	1CF	Amas liés	1,86	16 - 20 décembre 2014	17 décembre 2015 ; 3 février 2016
Juliette	1D2	Amas liés	1,49	23 - 29 octobre 2015	18 novembre 2015
Fadil	1D2	Amas liés	0,88	16 - 18 novembre 2015	26 novembre 2015
Karen	2CD	Amas fragmentés	5,49	25 - 26 juillet 2015	5 août 2015 ; 17 & 30 sept. 2015 ; 26 février 2016
Jean-Pierre	2CF	Amas fragmentés	9,5	24 - 25 janvier 2015	8 janvier 2016 ; 4 février 2016
Jessica	2CF	Amas fragmentés	23,2	26 - 27 janvier 2015	7 janvier 2016 ; 4 février 2016
Lari	2CF	Amas fragmentés	1,96	24 - 25 janvier 2015	1 janvier 2016
Kenneth	2D1	Agglomérats lâches	2,78	11 - 12 mai 2015	18 juin 2015 ; 2 juillet 2015
Roberto	2D1	Amas fragmentés	0,41	11 - 12 mai 2015	18 juin 2015 ; 2 juillet 2015
David	2D1	Amas fragmentés	3,04	11 - 12 mai 2015	13 juin 2015 ; 23 décembre 2015
Jakub	2D1	Amas fragmentés	8,43	11 - 12 mai 2015	21 mai 2015 ; 13 juin 2015
Enako	2D1	Amas fragmentés	0,69	11 - 12 mai 2015	18 juin 2015
Stefane	2D2	Agglomérats lâches	0,69	17 - 18 janvier 2016	11 février 2016
Juvenal	3C7	Particule compacte	0,69	1 - 9 mars 2015	13 novembre 2015
Matt	3CF	Agglomérats lâches	2,8	24 - 25 janvier 2015	13 janvier 2016 ; 5 février 2016
Sachi	3D1	Particule compacte	0,45	11 - 12 mai 2015	2 décembre 2015

Tableau 39 : Liste des particules cométaires sélectionnées en vue d'une quantification des éléments. Les caractéristiques des particules ainsi que les dates de collecte et d'analyse sont également indiquées. Le nombre de spectres correspond à la sélection effectuée sur les particules.

5.2.1.2 Le cas de la particule Karen

La particule Karen a été analysée à plus de quatre reprises par l'instrument COSIMA. Du fait de la grande taille de cette particule (5,49 x 10^4 µm²) au regard du faisceau d'ion primaire l'analysant (35 x 50 µm²), les spectres de masse sont majoritairement dominés par le signal de la particule. 204 spectres de masse d'ions secondaires positifs ont été sélectionnés sur la particule Karen à différents emplacements. La particule Karen est un amas fragmenté. La photographie acquise par COSISCOPE et présentée sur la Figure 121 laisse entrevoir la multitude de sous-composants constituant la particule. Cette sélection de 204 spectres de masse est conséquente par rapport aux autres particules du Tableau 38 dont les sélections varient entre 2 et 60 spectres. Cependant, la sélection des 494 spectres de masse ne doit pas être considérée comme provenant de 25 contributions différentes (c'est-à-dire 25 particules dont le signal résultant serait dominé par la particule Karen) mais comme 247 positions d'analyses cométaires différentes[23]. En effet, la signature globale des spectres de masse cométaires est considérée, dans le cadre de cette estimation, comme étant similaire pour toutes les particules analysées par l'instrument COSIMA.

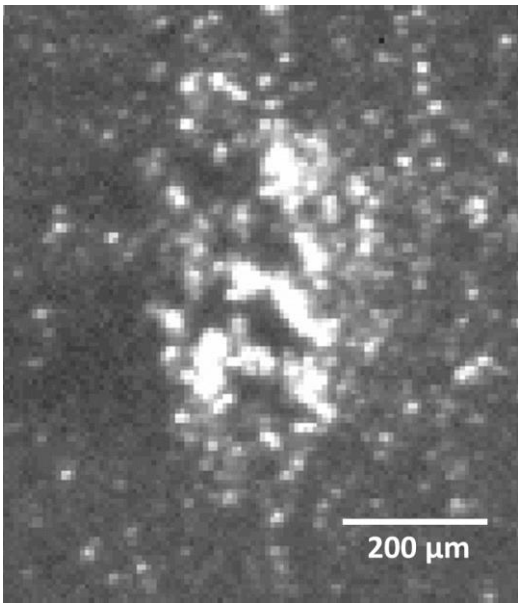


Figure 121 : Photographie de la particule Karen acquise par COSISCOPE le 19 août 2015. La résolution est de 10 µm (Langevin et al. 2016). La particule a été collectée sur la cible de noir d'or 2CD.

[23] Rappel : pour chaque analyse à une position donnée sur la cible, deux spectre de masse d'ions secondaires sont acquis l'un après l'autre d'une durée de 2,5 minutes chacun. Il en résulte un spectre de masse d'une durée de 5 minutes pour chaque emplacement analysé par l'instrument COSIMA.

5.2.1.3 Signature globale des spectres de masse cométaires

Un résultat inattendu des données obtenues par l'instrument COSIMA est la ressemblance globale de tous les spectres de masse acquis sur les particules cométaires et ce pendant les deux années de la mission Rosetta. La Figure 122 illustre deux sélections de spectres : la « sélection comète » résulte de la somme des 494 spectres de masse sélectionnés sur les 25 particules et la « sélection Kenneth » de 14 spectres de masse. Les 24 autres particules sélectionnées dans le cadre de ces travaux ont un spectre de masse similaire à celui de la particule Kenneth. On peut noter la similitude des deux sélections en rouge, les pics cométaires dont l'intensité dominent le spectre sont $^{28}Si^+$ (m/z = 27,98), H^+ (m/z = 1,01), $^{23}Na^+$ (m/z = 22,99) et C^+ (m/z = 12,00). Sur la Figure 123 ces deux sélections sont présentées pour l'ion $^{56}Fe^+$ (m/z = 55,94) et pour la série C^+, CH^+, CH_2^+ et CH_3^+ entre 11,5 < m/z < 15,5. Le signal cométaire du fer est dominant dans les deux sélections et absent du signal de la cible en noir. De plus, le pic de l'ion C^+ à m/z = 12,00 domine la série et son intensité est environ deux fois supérieure à celle de l'ion CH_3^+ (m/z = 15,03). Toutefois, ces sélections sont similaires mais non identiques, ainsi les rapports ioniques varient tels que $(I_{Na+}/I_{Si+})_{\text{sélection comète}} \approx 0,8$ et $(I_{Na+}/I_{Si+})_{\text{sélection Kenneth}} \approx 0,4$. Ces différences seront visibles lors de la quantification des éléments et de la comparaison des compositions d'une particule à une autre.

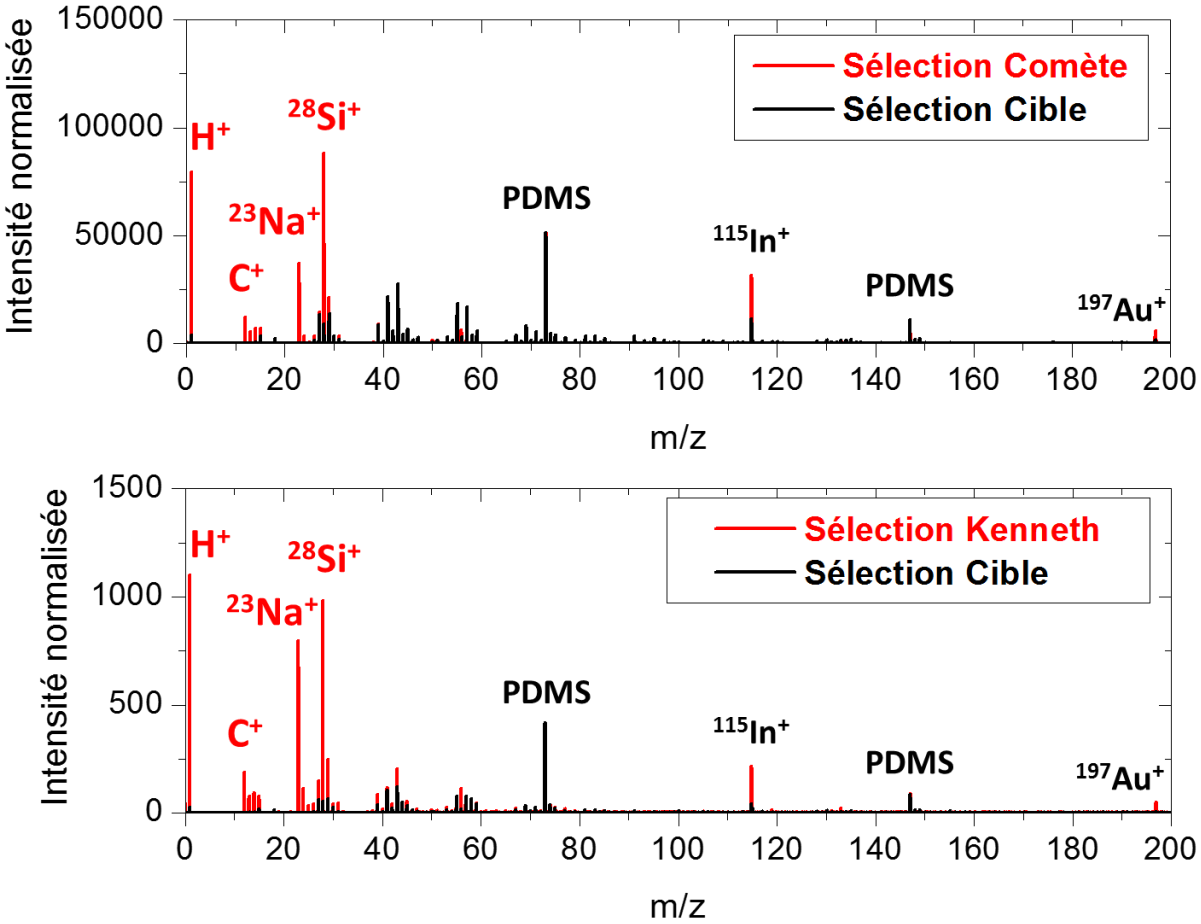


Figure 122 : Spectres de masse d'ions secondaires positifs entre 0 < m/z < 200 pour la sélection « Comète » (les 494 spectres de masse sélectionnés sur 25 particules) et la sélection sur la particule Kenneth. Les sélections sur les cibles sont également présentes en noir et normées à l'intensité de l'ion $Si(CH_3)_3^+$ issu de la fragmentation du PDMS.

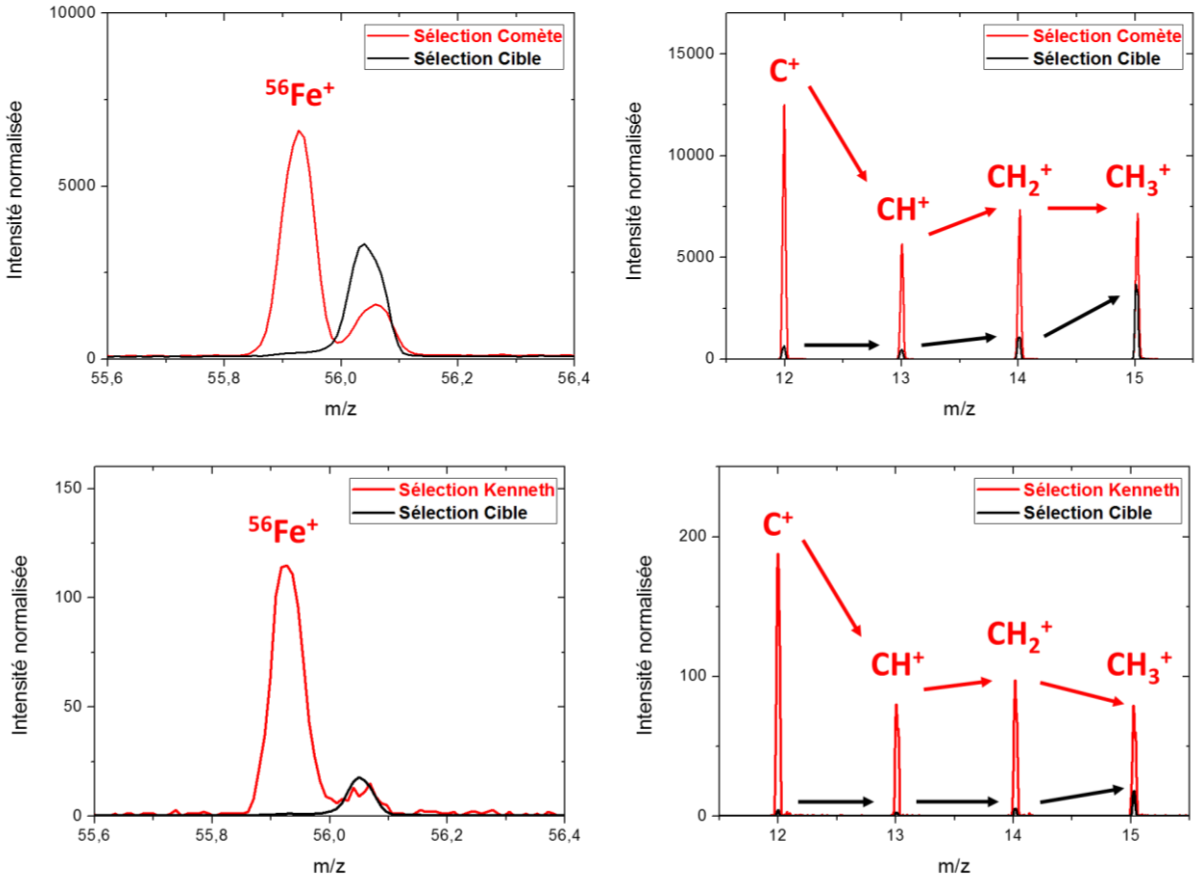


Figure 123 : Spectres de masse d'ions secondaires positifs entre 55,6 < m/z < 56,4 et entre 11,5 < m/z < 15,5 pour la sélection « Comète » (les 494 spectres de masse sélectionnés sur 25 particules) et la sélection sur la particule Kenneth. Les sélections sur les cibles sont également présentes en noir et normées à l'intensité de l'ion $Si(CH_3)_3^+$ issu de la fragmentation du PDMS.

5.2.2 Eléments détectés

5.2.2.1 Sélection large

Un total de 21 ions (ils seront nommés par la suite éléments) a été détecté dans la sélection provenant de la somme des 494 spectres de masse. Ces éléments sont classés en deux catégories dans le Tableau 40 : les éléments dont le facteur RSF nécessaire à leur quantification a été déterminé sur le modèle de référence ou le modèle de vol de l'instrument COSIMA (Tableau 18 § 3.5.2.3), et les éléments dont le facteur RSF n'a à ce jour pas été déterminé. De nouvelles calibrations sur le modèle de référence seront nécessaires pour déterminer les facteurs RSFs manquants. Les éléments appartenant à ce dernier groupe ne seront donc pas quantifiés dans le cadre de ce manuscrit.

Pour les 21 éléments présents dans le Tableau 40 le nombre de coups provenant de l'ajustement des pics après correction des interférences en masse (voir § 3.5.2.1) est indiqué, ainsi que le nombre de coups résultant après la correction du signal cométaire (voir la méthodologie § 3.5.2.2). En vue de la quantification du signal cométaire provenant du carbone et de l'hydrogène, les ions C^+ (m/z = 12,00) et H^+ (m/z = 1,01) ont respectivement été sélectionnés en tant que contributeurs majoritaires au signal ionique comparés aux ions CH^+, CH_2^+, CH_3^+ et $C_2H_3^+$ qui participent également, mais dans une moindre mesure, au signal cométaire de carbone et d'hydrogène.

La Figure 124 présente deux cas de figure pour l'ajustement des pics. Dans un premier cas, le pic considéré n'est pas à proximité d'autre pic, aucune séparation des contributions n'est donc nécessaire. C'est le cas de l'ion $^{12}C^+$ mais aussi de $^{1}H^+$, $^{7}Li^+$, $^{11}B^+$ $^{23}Na^+$ et $^{24}Mg^+$. Dans un second cas, l'élément détecté est proche d'un hydrocarbure issu du signal de la cible, comme pour $^{56}Fe^+$ (m/z = 55,94) dont la

séparation avec $C_4H_8^+$ (m/z = 56,06) est montrée sur la Figure 124. Cette situation est rencontrée pour tous les autres éléments du Tableau 40. L'ajustement cumulatif (en bleu cyan) résultant des deux ajustements de $^{56}Fe^+$ (en bleu) et $C_4H_8^+$ (en orange) est en accord avec le spectre de masse de la sélection comète (en rouge). L'ajustement des pics pour les éléments dont la quantification sera effectuée est en ANNEXE J.

Facteur RSF connu			*Facteur RSF non-mesuré*		
Elément	**Nombre de coups total**	**Nombre de coups après correction du signal cométaire**	**Elément**	**Nombre de coups total**	**Nombre de coups après correction du signal cométaire**
C	83303	78769	H	513267	484785
Na	255482	253300	Li	28	28
Mg	32020	31973	B	40	31
Al	5496	5496	O	920	825
Si	647619	574682	F	2022	1813
K	13081	10081	S	1544	1448
Ca	4179	3743	Ti	136	136
Cr	704	704	V	189	189
Mn	1559	1559	Ni	4324	4324
Fe	51222	50316	Co	455	455
			Cu	598	522

Tableau 40 : Liste des éléments détectés dans la sélection des 494 spectres de masse d'ions secondaires positifs. Le nombre de coups provient de l'ajustement des pics après correction des interférences en masse et le nombre de coups après correction du background est appliqué en fonction de l'ion $Si(CH_3)_3^+$ issu de la fragmentation du PDMS.

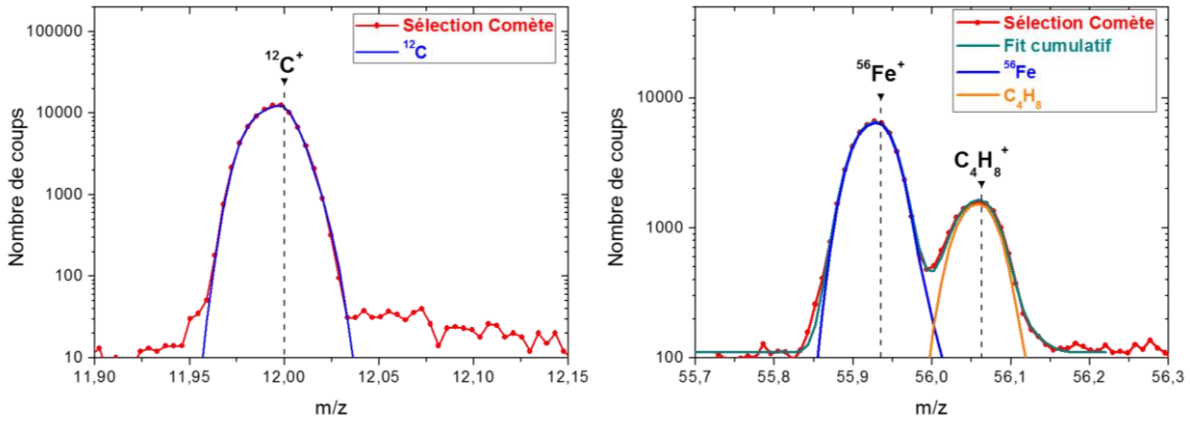


Figure 124 : Exemple de l'ajustement des pics sur le spectre de masse d'ions secondaires positifs des 494 spectres de masse (sélection comète en rouge). Les ions $^{12}C^+$ (m/z = 12,00) et $^{56}Fe^+$ (m/z = 55,94) sont ajustés en bleu, l'hydrocarbure $C_4H_8^+$ (m/z = 56,06) en orange et l'ajustement (fit) cumulatif des deux ions $^{56}Fe^+$ et $C_4H_8^+$ en bleu cyan.

5.2.2.2 Sélection particule par particule

Les éléments détectés dans chacune des 25 particules sélectionnées (Tableau 38 et Tableau 39) sont moins nombreux que pour la sélection des 494 spectres de masse discutée ci-dessus. En effet, les particules sélectionnées (à l'exception de la particule Karen) ont un nombre de spectres de masse sélectionnés moins conséquent, ce qui résulte en un nombre de coups total du spectre plus faible.

Les éléments suivants ont été identifiés quasiment systématiquement dans toutes les sélections de spectres de masse des 25 particules : H, C, Na, Mg, Al, Si, K, Ca et Fe. Les variations de composition d'une particule à une autre seront discutées dans le cas du rapport élémentaire C/Si.

5.2.3 Quantification des éléments

5.2.3.1 Azote et oxygène

Les facteurs RSF utilisés pour quantifier les éléments ont été présentés dans le Tableau 18 (§ 3.5.2.3). Toutefois, il convient de souligner que la quantification de deux éléments, l'azote et l'oxygène, provient respectivement des travaux de N. Fray (LISA) et D. Baklouti (IAS).

L'abondance d'azote relative au carbone (N/C) a pu être déterminée par une droite de calibration effectuée à l'aide d'échantillons extraterrestres (4 météorites, 1 UCAMM et 3 IOMs) mesurés sur le modèle de référence de COSIMA. Le rapport ionique I_{CN-} / I_{C2-} mesuré dans les spectres de masse d'ions secondaires négatifs de ces échantillons a été tracé en fonction de leur rapport élémentaire N/C. Cette droite de calibration s'inscrit dans la continuité du travail effectué avec les molécules organiques analysées sur le modèle de laboratoire à Orléans (Le Roy, Bardyn, et al. 2015). N. Fray a sélectionné 27 particules cométaires pour lesquelles le rapport I_{CN-} / I_{C2-} a été mesurée. Une correction a été apportée aux signaux ioniques afin de soustraire la contribution provenant de la cible. La méthodologie appliquée est similaire à celle utilisée dans ce manuscrit (voir § 4.4.1.3). Par la suite, l'abondance N/C a été calculée à partir de la droite de calibration (Fray et al. en préparation). Le rapport N/C utilisé dans ce manuscrit est le suivant :

$$N/C = 0{,}035 \pm 0{,}011$$

La valeur du rapport N/C provient de la moyenne de 27 particules cométaires et l'incertitude de l'écart type à 1σ.

L'abondance d'oxygène relative au silicium (O/Si) a également été déterminée à partir de spectres de masse d'ions secondaires négatifs. D. Baklouti a sélectionné 16 particules cométaires et a calculé les rapports ioniques I_{18O}-/I_{28Si-} pour l'ensemble de ces particules. Le signal cométaire a été corrigé, par rapport à celui de la cible, à l'aide d'analyses multivariées[24]. Le facteur RSF (O, Si) a été calculé par D. Baklouti à l'aide d'une forstérite (Mg_2SiO_4) mesurée sur le modèle de référence de COSIMA (Tableau 18 § 3.5.2.3). Cet échantillon a été sélectionné au vu du signal de l'ion $^{28}Si^+$ qui présente un comportement similaire à celui des particules cométaires (voir la discussion sur la sélection de l'olivine comme standard de calibration §4.4.1.3).

Ce facteur RSF a ainsi été appliqué aux rapports ioniques cométaires. Le rapport O/Si utilisé dans ce manuscrit est le suivant :

$$O/Si = 5{,}5 \pm 0{,}5$$

La valeur du rapport O/Si provient de la moyenne de 16 particules cométaires et l'incertitude reflète les variations du rapport élémentaire mesuré au sein des particules (Bardyn et al. Submitted).

Les particules sélectionnées pour calculer les rapports N/C (27 particules) et O/Si (16 particules) ont été collectées et analysées à différentes dates sur des cibles de noir d'or. De plus, tous les types de morphologies (Langevin et al. 2016) sont représentées. Ces deux rapports peuvent ainsi être considérés comme des valeurs moyennes représentatives de l'ensemble des particules collectées par l'instrument COSIMA.

[24] L'analyse multivariée utilisée par D. Baklouti (IAS) est la NMF (Non-negative Matrix Factorization). La NMF décompose le signal en deux composantes. L'une correspond à la contribution de la cible et l'autre à la contribution des particules cométaires. Dans le mode négatif, les résultats obtenus pour le traitement du signal cométaire par (i) l'utilisation de la méthode NMF et (ii) la méthode de normalisation-soustraction (similaire à celle appliqué dans le mode positif § 4.4.1.3) sont similaires.

5.2.3.2 Résultats

5.2.3.2.1 Composition globale des particules cométaires

La sélection des 494 spectres de masse provenant de 25 particules cométaires a permis la détection de 21 éléments. Parmi eux, 12 éléments ont été quantifiés grâce à l'application de facteurs RSF déterminés au préalable par la mesure d'échantillons de référence spécifiques sur le modèle de référence et sur le modèle de vol de COSIMA. Cette quantification est relative à un élément de référence. Le silicium est communément utilisé comme référence dans la composition des cosmomatériaux tels que les météorites, les micrométéorites, les IDPs et les comètes. A noter également que les facteurs RSF du carbone et de l'oxygène ayant permis la quantification de ces éléments sont relatifs au silicium. Toutefois, le silicium est le troisième élément majoritaire dans la composition des particules, les rapports relatifs au silicium sont pour tous les autres éléments faibles. L'utilisation du fer comme élément de référence est donc plus judicieuse dans la représentation graphique de ces abondances élémentaires.

La composition chimique globale des particules cométaires est présentée dans le Tableau 41. Les abondances des éléments sont relatives au silicium pour le carbone et l'oxygène et au fer pour les autres éléments. On peut tout d'abord observer que les deux éléments dominants la composition des particules sont le carbone ($C/Si = 5{,}5\,^{+1{,}4}_{-1{,}2}$) et l'oxygène ($O/Si = 5{,}5\,^{+0{,}5}_{-0{,}5}$). Les autres éléments majoritaires[25] et relatifs au fer sont par ordre décroissants : le silicium, le fer, l'azote, le magnésium et le sodium. Les éléments minoritaires incluent l'aluminium, le calcium, le manganèse, le chrome et le potassium.

Elément	67P/C-G	Erreur -	Erreur +
C/Si	5,5	1,2	1,4
O/Si	5,5	0,5	0,5
C/Fe	19	9	12
N/Fe	0,66	0,53	0,62
O/Fe	19	7	9
Na/Fe	0,28	0,18	0,56
Mg/Fe	0,40	0,04	0,06
Al/Fe	0,061	0,037	0,095
Si/Fe	3,5	0,9	1,3
K/Fe	0,0074	0,0035	0,0069
Ca/Fe	0,019	0,008	0,015
Cr/Fe	0,0093	0,0035	0,0062
Mn/Fe	0,015	0,003	0,003
Fe	≡ 1		

Tableau 41 : Abondance relative des éléments par rapport au silicium. Les erreurs proviennent de l'incertitude des facteurs RSFs appliqués aux éléments pour les quantifier.

La représentation graphique de ces abondances est présentée dans la Figure 125, les éléments ont été normés au fer. On peut noter que les abondances du carbone et de l'oxygène sont environ 20 fois supérieures à celle du fer.

La composition élémentaire des cosmomatériaux est généralement présentée à l'aide d'une double normalisation : à l'élément de référence et à l'abondance de l'élément considéré dans les chondrites

[25] La désignation majoritaire ou minoritaire d'un élément est arbitraire. Dans ce cas, l'élément E relatif au fer Fe est considéré comme majoritaire lorsque le rapport E/Fe est supérieur à 0,1. Les éléments dont le rapport est inférieur à 0,1 sont considérés comme minoritaires.

carbonées CI dont la composition chimique est proche de celle de la photosphère solaire (l'abondance de 40 éléments coïncide à 10 % près), à l'exception du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et des gaz rares (Lodders 2010). La Figure 126 présente les éléments normés au fer et à l'abondance des chondrites carbonées CI. Tous les éléments quantifiés dans les particules cométaires ont une abondance chondritique à un facteur trois près (représentée par la zone grise sur la Figure 126), exception faite pour le carbone. Celui-ci excède largement la composition chondritique par un facteur 20. L'abondance moyenne de l'azote par rapport au fer est en moyenne 10 fois supérieure à la valeur chondritique. La grande incertitude provient d'une part de la droite de calibration (Fray et al. en préparation), et d'autre part de la propagation des erreurs lors de la conversion du rapport élémentaire N/C en N/Fe et de la double normalisation à l'abondance des chondrites carbonées CI.

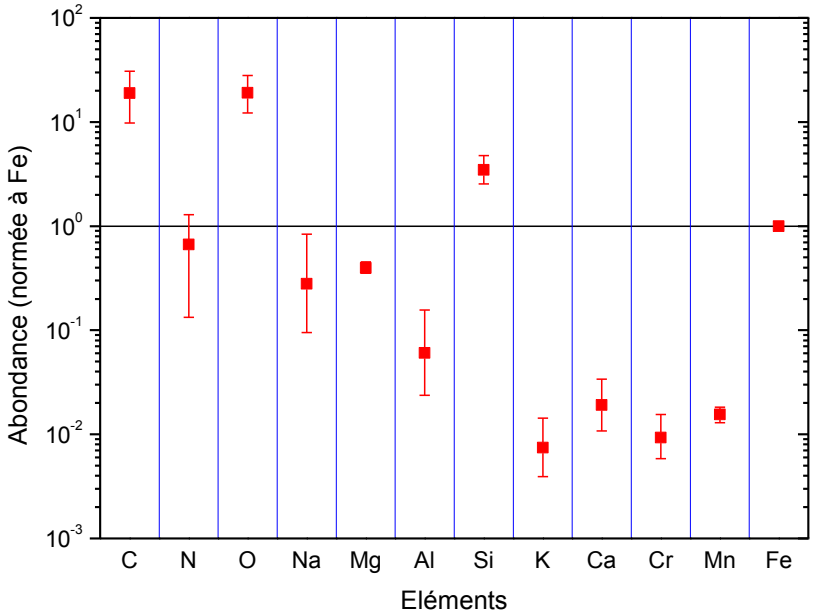


Figure 125 : Abondance des éléments relatif au fer. Les barres d'erreur proviennent de la variation des facteurs RSFs qui ont été appliqués pour quantifier les éléments.

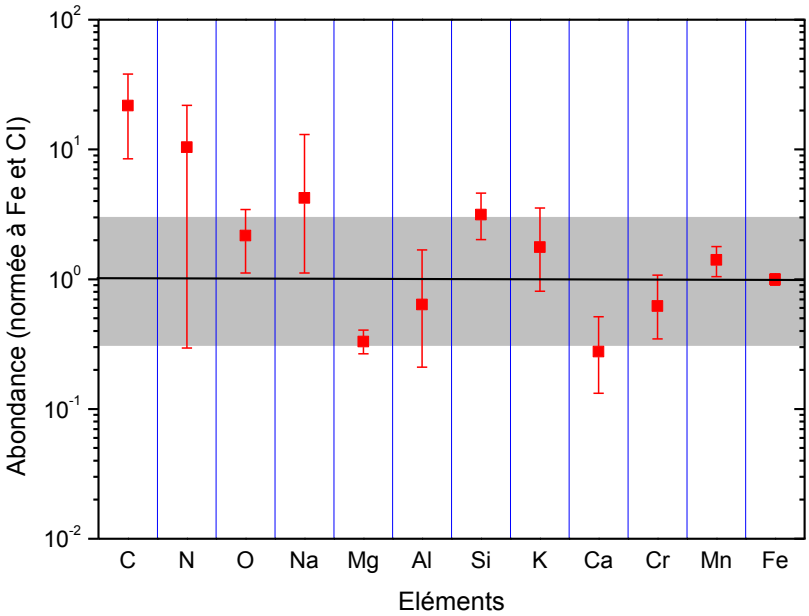


Figure 126 : Abondance des éléments relatifs au fer et à l'abondance des chondrites carbonnées CI (Lodders 2010). La zone grise correspond à un facteur trois de l'abondance des chondrites carbonées CI. Les barres d'erreur proviennent de la variation des facteurs RSFs qui ont été appliqués pour quantifier les éléments, ainsi l'incertitude associée aux abundances des chondrites CI.

Les particules analysées en début de mission (septembre à octobre 2014) ont également permis de quantifier certains éléments (Na, Mg, Al, Si, Ca, Mn et Fe). Ces résultats sont présentés dans deux articles à partir d'une sélection de particules (Schulz et al. 2015; Hilchenbach et al. 2016). Ces dernières ne sont pas incluent dans les travaux de ce manuscrit. En effet, en début de mission, le signal des spectres de masse n'était pas optimisé (voir la discussion § 3.4.2), ces spectres n'ont donc pas été sélectionnés.

Schulz et al. (2015) rapportent une abondance de sodium dans les particules égale jusqu'à 0,8 par rapport au magnésium, ce qui est en accord avec les résultats des travaux rapportés dans ce manuscrit.

Hilchenbach et al. (2016) présentent l'abondance élémentaire de 9 particules cométaires. La composition de ces particules concorde également avec les travaux présentés dans ce manuscrit, à l'exception du silicium et du manganèse. En effet, l'abondance du silicium (par rapport au fer et aux chondrites carbonées CI) des particules présente de très fortes variations (entre 3 et 100 pour les valeurs moyennes des 9 particules). A titre de comparaison la valeur moyenne obtenue à partir des 494 spectres de masse est de $3{,}1\ ^{+1{,}5}_{-1{,}1}$. Cette différence peut s'expliquer en grande partie par le choix du facteur RSF (Si, Fe) utilisé. En effet, Hilchenbach et al. (2016) utilise le facteur RSF déterminé dans le cadre des travaux de calibration des minéraux sur le modèle de référence COSIMA (Krüger et al. 2015). Le facteur RSF utilisé dans ce manuscrit provient de l'analyse d'une olivine par l'instrument de vol (voir la discussion § 4.4.1.3). La très forte abondance mesurée pour le manganèse (Mn/Fe ~ 70 x CI) par Hilchenbach et al. (2016) ne provient que d'une seule particule (Kathrin), ce qui pourrait expliquer la différence observée avec les résultats présentés dans ce manuscrit (Mn/Fe ~ 1,5 x CI).

5.2.3.2.2 Comparaison avec les données des missions cométaires passées

Des particules solides cométaires ont par le passé été analysées et leur composition élémentaire estimée. Ces deux comètes sont 1P/Halley dont l'analyse des poussières a été effectuée *in situ* par trois sondes spatiales en 1986 et la comète 81P/Wild 2 pour laquelle les particules ont été collectées *in situ* par la sonde Stardust puis amenées sur Terre en 2006 pour être analysées en laboratoire.

La Figure 127 présente la comparaison des abondances élémentaires des particules cométaires de 67P/C-G, 1P/Halley et 81P/Wild 2. Les éléments sont normés à l'abondance du fer et des chondrites carbonées CI (Lodders 2010). Les données des particules de la comète 1P/Halley proviennent de l'instrument PUMA-1 à bord de la sonde Vega 1 (Jessberger, Christoforidis, and Kissel 1988). La moyenne géométrique de l'abondance des éléments a été calculée à partir de 79 spectres de masse, séparés en quatre groupes et normés au magnésium. Les incertitudes résultent de l'écart type de ces groupes mais n'incluent pas les incertitudes liées aux facteurs RSF utilisés pour quantifier les éléments, celles-ci sont estimées à un facteur deux (Jessberger, Christoforidis, and Kissel 1988).

L'abondance élémentaire dans les particules de la comète 81P/Wild 2 a été déterminée à partir d'une compilation d'analyses effectuées en laboratoire sur les particules collectées dans l'aérogel (Flynn et al. 2006; Lanzirotti et al. 2008; Stephan et al. 2008; Ishii, Brennan, et al. 2008; Leroux, Rietmeijer, et al. 2008). La moyenne géométrique des valeurs issues de ces analyses et l'écart type ont été calculés (pour le sodium et le potassium seule une valeur était disponible, il n'a dont pas été possible de calculer l'écart type). La contamination en silice et en composés organiques présente dans l'aérogel dans lequel les particules cométaires ont été collectées (voir la discussion § 2.4) a exclu la quantification du carbone, de l'azote, de l'oxygène et du silicium. Ces éléments ne sont donc pas représentés dans la Figure 127.

Une comparaison des abondances estimées dans les comètes 1P/Halley, 81P/Wild 2 et 67P/Churyumov-Gerasimenko est présentée sur la Figure 127. On peut y voir que les valeurs sont cohérentes entre elles. En particulier pour les abondances moyennes en carbone, azote, oxygène et silicium relatives au fer et aux chondrites carbonées CI des particules de 67P/C-G et de 1P/Halley. Ces mesures ont été effectuées à 30 ans d'écart et proviennent d'analyses *in situ* de deux comètes. Les valeurs des abondances élémentaires moyennes des comètes sont indiquées dans le Tableau 42 et correspondent aux valeurs utilisées dans la Figure 127. Les deux éléments dominants ces abondances relatives sont le carbone, puis l'azote.

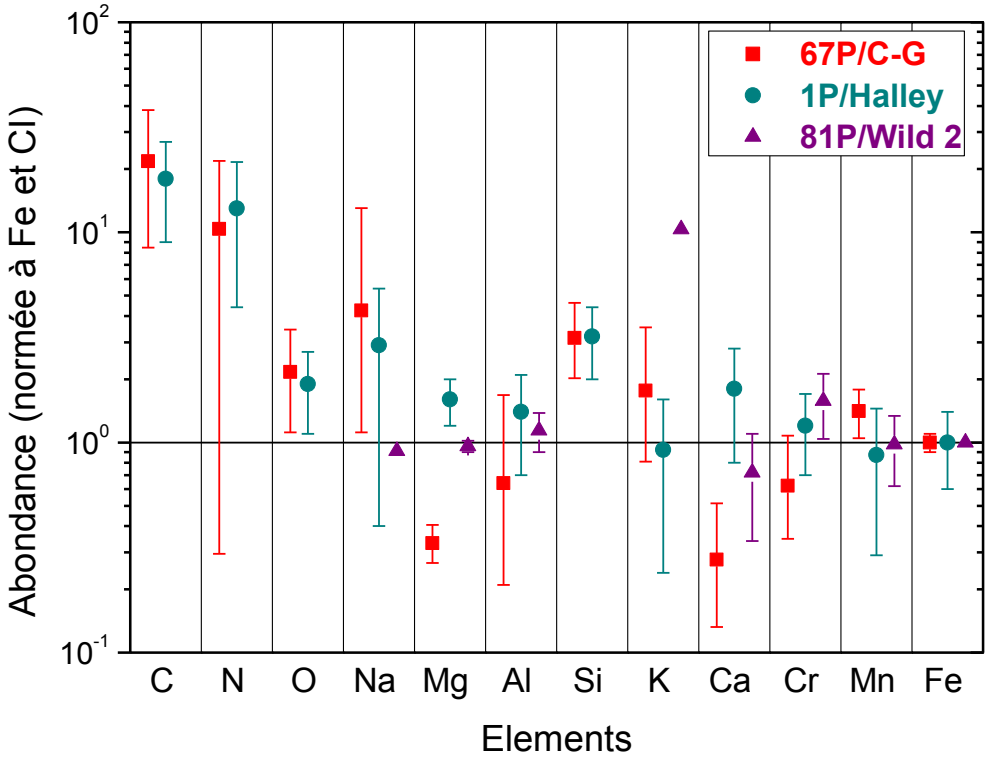


Figure 127 : Abondance des éléments relativement au fer et à l'abondance dans les chondrites carbonées CI de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (67P/C-G), 1P/Halley et 81P/Wild 2. Pour les barres d'erreur voir les explications données dans le texte. Les données de 67P/C-G proviennent des travaux présentés dans ce manuscrit, celles de 1P/Halley de Jessberger, Christoforidis, and Kissel (1988) et les données des particules de la comète 81P/Wild 2 collectées dans l'aérogel sont issues d'une compilations des articles suivants : Flynn et al. (2006); Lanzirotti et al. (2008); Stephan et al. (2008); Ishii, Brennan, et al. (2008); Leroux, Rietmeijer, et al. (2008). L'abondance des chondrites carbonées CI provient de Lodders (2010).

Elément E	67P/C-G	1P/Halley	81P/Wild 2
C	$22\,^{+16}_{-13}$	18 ± 9	--
N	$10\,^{+12}_{-10}$	13 ± 9	--
O	$2{,}2\,^{+1{,}3}_{-1{,}0}$	$1{,}9 \pm 0{,}8$	--
Na	$4{,}2\,^{+8{,}8}_{-3{,}1}$	$2{,}9 \pm 2{,}5$	0,91 (*)
Mg	$0{,}33\,^{+0{,}07}_{-0{,}06}$	$1{,}6 \pm 0{,}4$	$0{,}96 \pm 0{,}06$
Al	$0{,}64\,^{+1{,}00}_{-0{,}43}$	$1{,}4 \pm 0{,}7$	$1{,}1 \pm 0{,}2$
Si	$3{,}1\,^{+1{,}5}_{-1{,}1}$	$3{,}2 \pm 1{,}2$	--
K	$1{,}8\,^{+1{,}8}_{-1{,}0}$	$0{,}92 \pm 0{,}68$	10,33 (*)
Ca	$0{,}28\,^{+0{,}24}_{-0{,}14}$	$1{,}8 \pm 1{,}0$	$0{,}72 \pm 0{,}38$
Cr	$0{,}62\,^{+0{,}46}_{-0{,}27}$	$1{,}2 \pm 0{,}5$	$1{,}6 \pm 0{,}5$
Mn	$1{,}4\,^{+0{,}4}_{-0{,}4}$	$0{,}87 \pm 0{,}58$	$0{,}98 \pm 0{,}36$
Fe	$\equiv 1$	$\equiv 1$	$\equiv 1$

Tableau 42 : Abondance élémentaire relative au fer et aux chondrites carbonées CI des particules de la comète 67P/C-G, 1P/Halley et 81P/Wild 2. Les valeurs de 67P/C-G proviennent des travaux discutés dans ce manuscrit, les valeurs de 1P/Halley de Jessberger, Christoforidis, and Kissel (1988) et celles de 81P/Wild 2 de la compilation des travaux suivants : Flynn et al. (2006); Lanzirotti et al. (2008); Stephan et al. (2008); Ishii, Brennan, et al. (2008); Leroux, Rietmeijer, et al. (2008). L'abondance des chondrites carbonées CI provient de Lodders (2010). (*) seule une valeur était disponible, l'écart type n'a donc pas pu être calculé.

5.2.3.2.3 Pourcentage massique des éléments

Le pourcentage massique des éléments quantifiés a été calculé. Ces résultats sont préliminaires puisque dix éléments n'ont pas été quantifiés dans le cadre de cette thèse, par défaut de facteurs RSFs spécifiques à l'instrument COSIMA (voir la liste des éléments du Tableau 40). La détermination de ces facteurs RSF fera l'objet d'un travail de post-calibration à la mission Rosetta. Le soufre, en particulier, est suspecté d'être abondant au sein des particules cométaires et pourrait donc modifier la répartition massique actuelle des éléments.

Le Tableau 43 présente l'abondance massique pour trois sélections différentes : (i) les 12 éléments quantifiés dans le cadre de cette thèse sont considérés, (ii) à ces 12 éléments quantifiés, le soufre est ajouté, (iii) le soufre et le nickel sont ajoutés aux 12 éléments quantifiés. Dans une première approximation, une abondance solaire (Lodders 2010) a été considérée pour le soufre et le nickel. On peut remarquer que l'ajout du soufre modifie la répartition massique des éléments. En effet, il contribuerait à environ 2 % de la masse totale. Le nickel devrait être moins abondant que le soufre dans les particules cométaires, mais sa masse est relativement élevée comparée aux autres éléments. Toutefois, l'ajout du nickel ne modifie quasiment pas la répartition massique initiale. Ce dernier contribuerait à moins de 1 %.

La Figure 128 présente les abondances massiques préliminaires des éléments quantifiés dans les particules cométaires, ainsi que le soufre et le nickel en abondance solaire (Lodders 2010). Ces estimations montrent que les particules sont en moyenne constituées à 73 % en masse de carbone et d'oxygène. Le silicium est présent à 13 % en masse, le soufre 2,2 %, le fer 7,6 % et les 4,4 % restants regroupent les autres éléments du Tableau 43.

Afin d'obtenir une estimation du rapport minéral/organique, j'ai fait l'hypothèse que la totalité du carbone provient de la matière organique contenue dans les particules. La phase minérale inclut tous les autres éléments[26], à l'exception de l'azote. On peut donc estimer que les particules cométaires sont constituées à environ 30 % en masse de matière organique macromoléculaire et à 70% en masse d'une matrice minérale.

	Abondance massique (%)		
Eléments	**Eléments quantifiés** *Sans soufre, ni nickel*	**Eléments quantifiés** *Avec soufre & sans nickel*	**Eléments quantifiés** *Avec soufre & nickel*
C	32	31	31
N	1,3	1,3	1,3
O	43	42	42
Na	0,9	0,88	0,88
Mg	1,3	1,3	1,3
Al	0,23	0,22	0,22
Si	14	13	13
S	--	2,2	2,2
K	0,041	0,040	0,039
Ca	0,11	0,10	0,10
Cr	0,068	0,066	0,066
Mn	0,12	0,12	0,12
Fe	7,8	7,7	7,6
Ni	--	--	0,44

Tableau 43 : Pourcentage massique (i) des éléments quantifiés dans ce travail, (ii) en ajoutant le soufre avec une abondance solaire et (iii) en ajoutant le soufre et le nickel avec une abondance solaire.

[26] L'oxygène provient essentiellement des silicates, mais peut également être présent dans la matière organique.

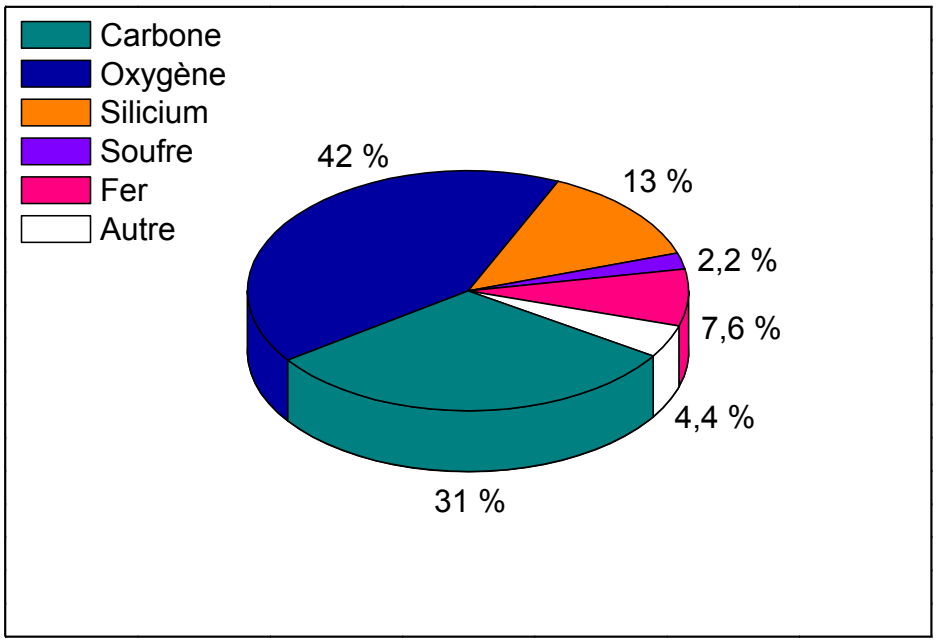


Figure 128 : Pourcentage massique des éléments quantifiés dans ce travail. Le regroupement « Autre » contient les éléments suivants : l'azote, le sodium, le magnésium, l'aluminium, le potassium, le calcium, le chrome, le manganèse et le nickel.

5.2.4 Le rapport élémentaire C/Si

Le rapport élémentaire C/Si des particules peut dans une première approximation représenter l'abondance de matière organique au sein des particules cométaires par rapport à la matrice minérale. Les variabilités de ce rapport ont été étudiées pour les 25 particules sélectionnées dans les travaux de ce manuscrit. Des corrélations ont également été recherchées entre ce rapport et différentes caractéristiques des particules telles que leur morphologie ou leur date de collecte sur les cibles de l'instrument COSIMA. Finalement, l'abondance élémentaire C/Si des particules de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko sera comparé à plusieurs objets du système solaire : la photosphère solaire, les particules de la comète 1P/Halley, les IDPs chondritiques et poreuse (CP-IDPs), les chondrites carbonées CI et les micrométéorites ultracarbonées (UCAMMs).

5.2.4.1 Variabilité du rapport élémentaire C/Si au sein des particules

Pour chacune des 25 particules sélectionnées, le rapport élémentaire C/Si a été calculé. Les résultats sont présentés dans le Tableau 44. La moyenne géométrique des différentes coordonnées d'analyse de la particule a été effectuée, l'incertitude indiquée dans le tableau correspond à l'écart type de ces valeurs. Les particules pour lesquelles une seule position, c'est à dire deux spectres de masse, a été sélectionné ne possèdent donc pas d'incertitude.

On peut observer que le rapport élémentaire C/Si varie au sein des particules étudiées entre 2,8 et 8,0. L'histogramme du rapport de ces particules est présenté sur la Figure 129, les valeurs sont distribuées approximativement selon une gaussienne dont la moyenne géométrique est $C/Si = 4{,}8 \pm 1{,}4$. A titre de comparaison, l'abondance moyenne de ce rapport déterminée à partir des 494 spectres de mase est de $C/Si = 5{,}5\,^{+1{,}4}_{-1{,}2}$. Les deux résultats sont cohérents au vu des incertitudes. Toutefois, la moyenne résultant des 25 particules du Tableau 44 est inférieure au rapport calculé à partir de la somme des 494 spectres de masse. Cette différence peut être expliquée par le nombre de spectres sélectionnés plus faible pour chaque particule, ce qui résulte en une statistique (le nombre de coups total du spectre) plus faible pouvant légèrement sous-estimer la contribution du carbone dont l'ionisation est moindre par rapport au silicium.

Particule	C/Si (at/at)	Particule	C/Si (at/at)
Alicia	3,5 ± 0,7	Jessica	6,6 ± 0,8
André	5,2	Juliette	5,0 ± 0,7
Atika	3,9 ± 0,5	Juvenal	5,6 ± 0,7
Bonin	3,8 ± 0,5	Karen	6,4 ± 1,9
David	6,2 ± 0,4	Kenneth	6,8 ± 0,6
Devoll	4,0	Lari	2,8
Elly	5,3 ± 0,4	Matt	8,0 ± 1,2
Enako	7,4	Roberto	2,8 ± 0,9
Fadil	3,5	Sachi	5,2
Hase	4,6 ± 0,3	Stefane	4,8
Isbert	3,7	Uli	5,0 ± 0,3
Jakub	3,7 ± 1,5	Umeka	5,6 ± 0,7
Jean-Pierre	6,2 ± 0,1		

Tableau 44 : Rapport élémentaire C/Si des particules cométaires sélectionnées. La moyenne géométrique a été calculée à partir des valeurs obtenues pour les spectres de masse sélectionnés pour chaque particule, l'incertitude correspond à l'écart type entre ces différentes valeurs.

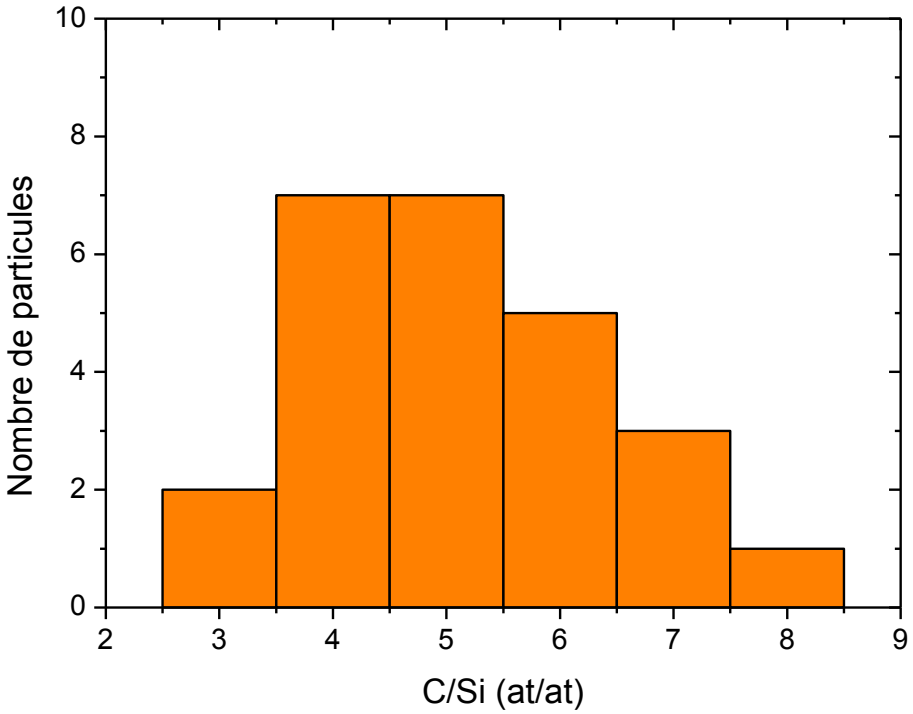


Figure 129 : Histogramme du rapport élémentaire C/Si des 25 particules cométaires sélectionnées.

5.2.4.2 Recherche de corrélation entre les particules

Des variations sont observées au sein de la composition des 25 particules cométaires étudiées. Le rapport élémentaires C/Si peut varier jusqu'à un facteur 3 d'une particule à une autre (Tableau 44). Des corrélations ont été recherchées entre ce rapport et des caractéristiques propres aux particules : la morphologie, la cible de collecte, la date d'analyse et le temps entre la collecte de la particule et sa première analyse.

5.2.4.2.1 Morphologie des particules et cible de collecte

Quatre types de morphologie ont été proposés par Langevin et al. (2016) pour décrire les particules cométaires collectées par l'instrument COSIMA : les particules compactes, les agglomérats lâches, les amas liés et les amas fragmentés (voir § 2.6.2.4 pour la description de ces morphologies).

La Figure 130 présente le rapport élémentaire C/Si des 25 particules du Tableau 44, ainsi que leur morphologie et leur cible de collecte. Aucune corrélation n'est observée entre ces deux caractéristiques et le rapport C/Si des particules cométaires.

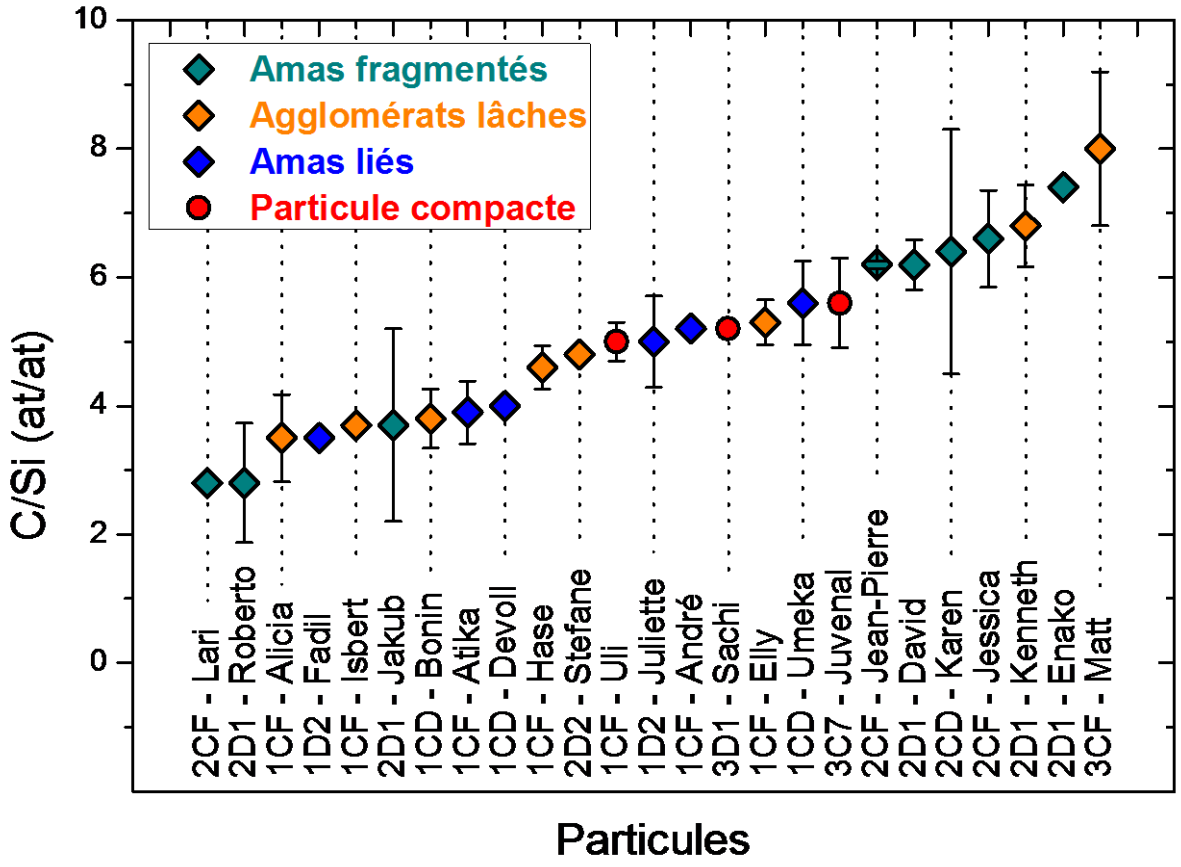


Figure 130 : Rapport élémentaire C/Si des particules cométaires pour lesquelles la cible de collecte et la morphologie sont indiqués.

5.2.4.2.2 Date de collecte des particules

Les particules de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko ont été collectées et analysées tout au long de la mission Rosetta, à savoir entre août 2014 et septembre 2016. Durant cette période, l'activité de la comète a évolué. En septembre 2014 le dégazage de la comète était d'environ 10^{25} molécules d'eau par seconde à 3,4 UA du Soleil (Biver et al. 2015). Entre 18 et 22 jours après le passage de la comète au périhélie (le 13 août 2015) à 1,24 UA du Soleil, le dégazage de la comète était d'environ 10^{28} molécules d'eau par seconde (Hansen et al. 2016).

A ce jour, l'origine des particules collectées par COSIMA ne peut être reliée à une région spécifique de la comète. De même, le temps entre l'éjection des particules de la comète et leur collecte sur les cibles de COSIMA n'est pas connu. Cependant, les variations en composition qui sont observées au sein des particules pourraient être corrélées à leur date de collecte et donc, en première approximation, à l'activité cométaire. La Figure 131 présente la recherche de corrélation entre l'abondance élémentaire du rapport C/Si calculé dans les 25 particules et leur date de collecte sur les cibles de l'instrument COSIMA entre novembre 2014 et mars 2016. La ligne en pointillé représente la date du périhélie de la comète (le 13 août 2015 à 1,24 UA du Soleil). On peut noter qu'aucune corrélation n'est observée.

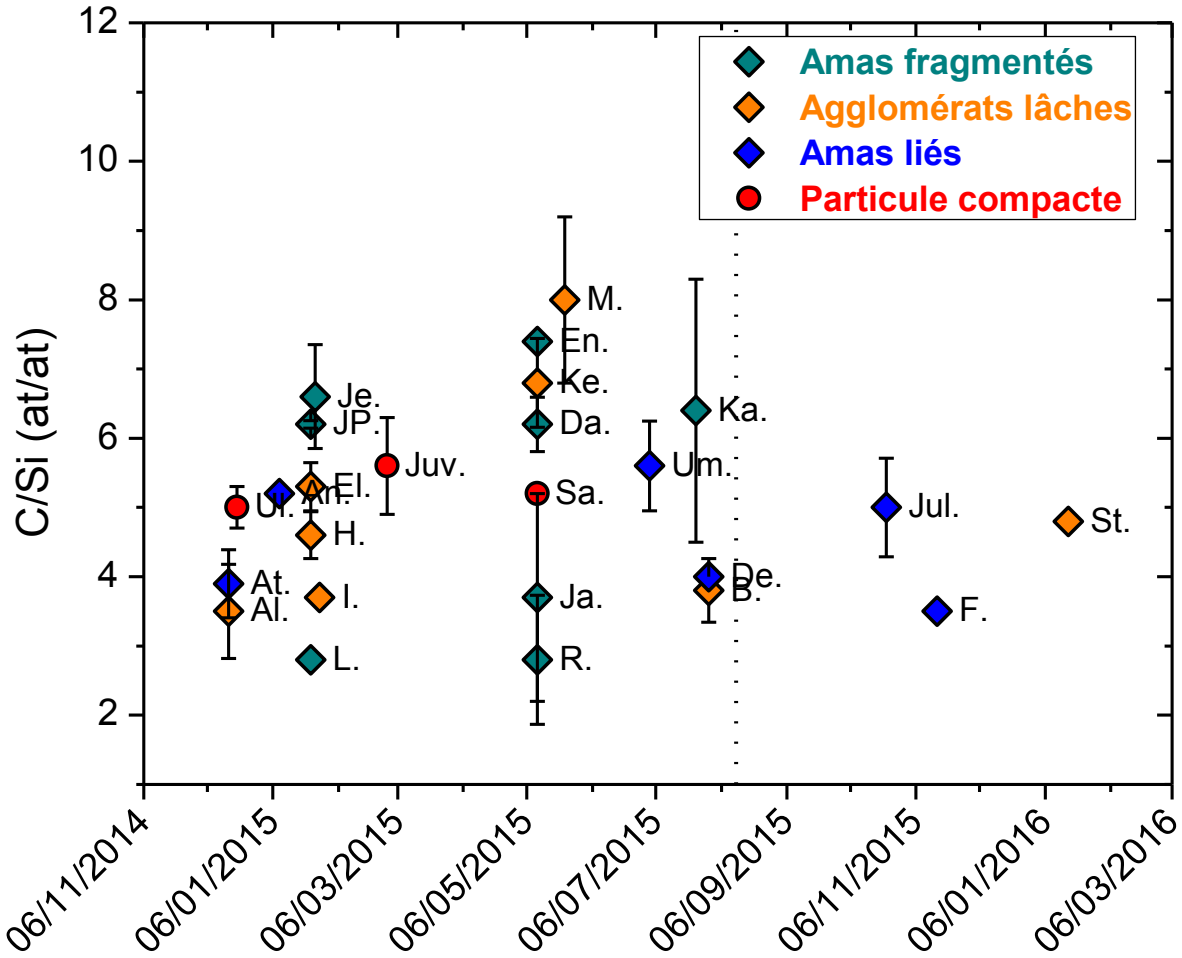


Figure 131 : Rapport élémentaire C/Si des particules cométaires en fonction de leur date de collecte. La morphologie de chaque particule est également indiquée. La ligne en pointillée correspond à la date du passage au périhélie de la comète.

5.2.4.2.3 Date d'analyse des particules

Enfin, un dernier type de corrélation a été recherchée avec le rapport élémentaire C/Si des 25 particules cométaires : le temps entre la collecte des particules sur les cibles COSIMA et leur première analyse par TOF-SIMS. La Figure 132 présente ces résultats. On peut remarquer deux groupes : les particules ayant été analysées « rapidement », soit entre 1 et 2 mois après leur collecte et les particules analysées plus tardivement, environ 1 année après leur collecte. L'abondance élémentaire du rapport C/Si ne présente pas de variation entre ces deux groupes. Ce résultat semble donc indiquer que la composition élémentaire et globale des particules n'évolue pas entre une analyse effectuée plusieurs semaines après la collecte d'une particule ou une année plus tard.

La composition élémentaire du rapport C/Si des 25 particules sélectionnées dans ces travaux n'est donc pas corrélée à la morphologie de la particule, à sa date de collecte ou au temps entre sa collecte et sa première analyse. L'absence de corrélation peut signifier deux choses, soit la composition en carbone relatif au silicium des particules est indépendante de la période de collecte et de la morphologie des particules, soit l'échantillonnage des particules n'est pas suffisamment important pour observer d'éventuelles corrélations. Des sélections beaucoup plus larges, environ une centaine de particules cométaires, pourront apporter des éléments de réponse.

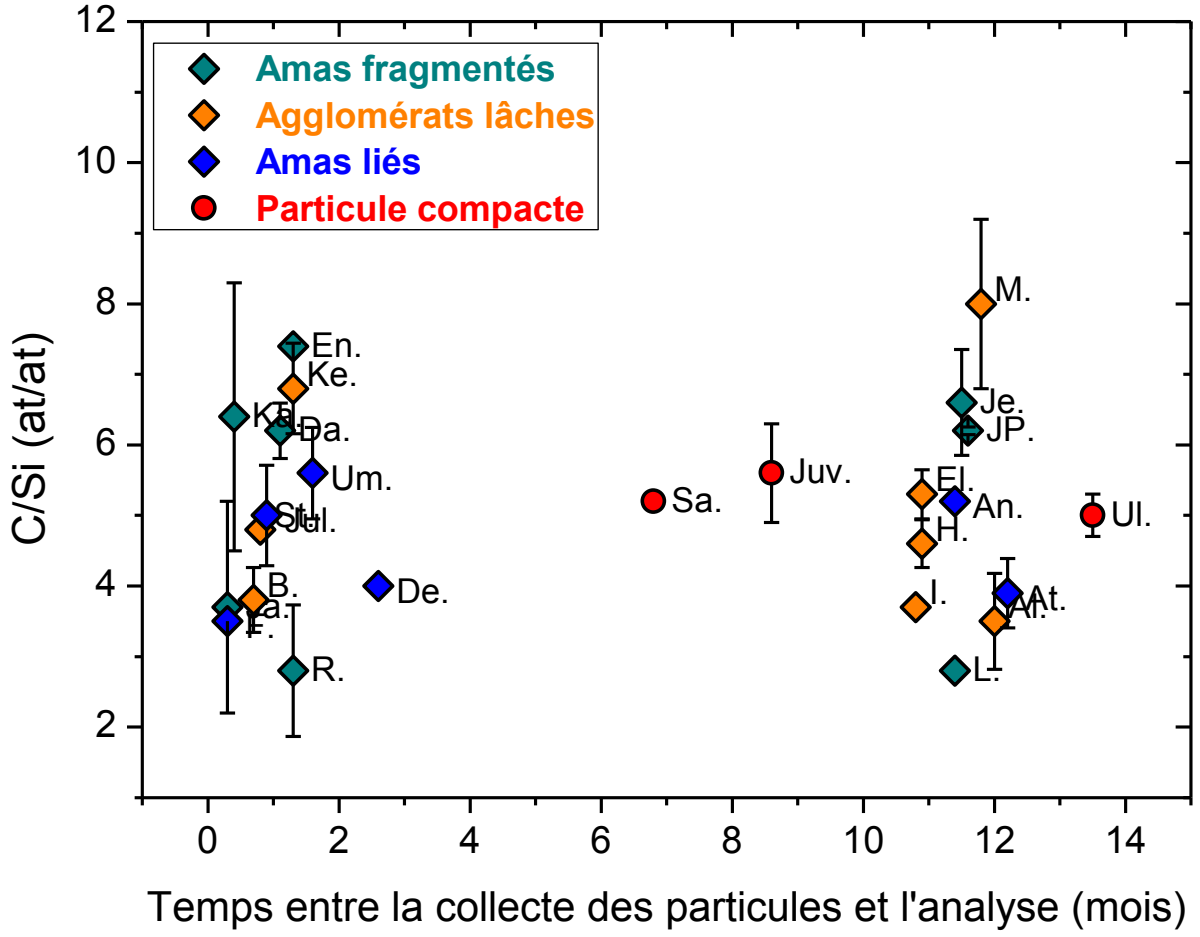


Figure 132 : Rapport élémentaire C/Si des particules cométaires en fonction du temps entre leur collecte et leur première analyse par l'instrument COSIMA. La morphologie de chaque particule est également indiquée.

5.2.4.3 Comparaison à des cosmomatériaux

La Figure 133 présente la comparaison du rapport élémentaire C/Si des particules de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (67P/C-G) avec quatre objets : la photosphère solaire (en noir), les particules de la comète 1P/Halley (en bleu cyan), les IDPs chondritiques et poreuses (en orange) et les chondrites carbonées CI (en bleu).

L'abondance relative du carbone dans les poussières de 67P/C-G est donnée d'une part pour la composition globale provenant de la sélection des 494 spectres de masse. Celle-ci est de $(C/Si = 5{,}5\,^{+1{,}4}_{-1{,}2})_{67P/C-G}$ et est indiquée par un carré rouge. Le rapport élémentaire C/Si est également indiqué, pour chacune des 25 particules sélectionnées, par des carrés au contour rouge (Tableau 44).

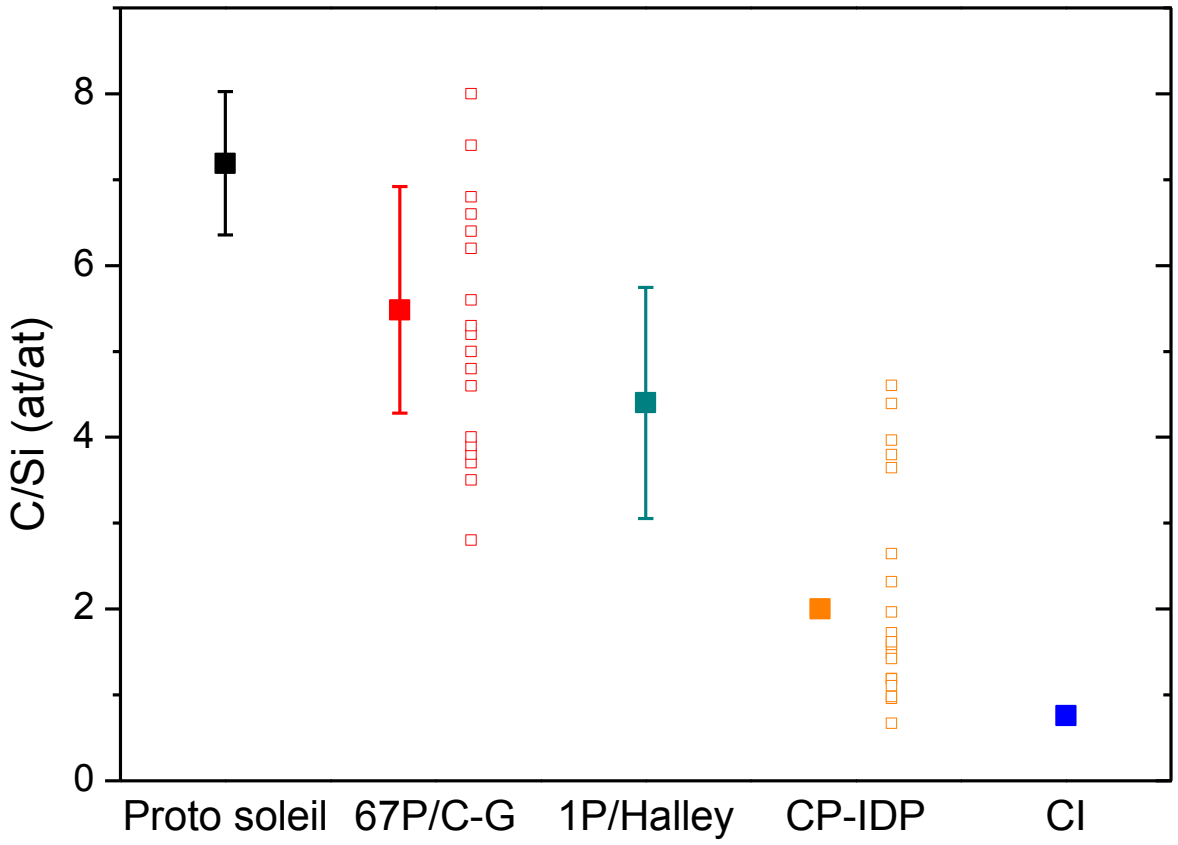


Figure 133 : Rapport élémentaire C/Si du proto Soleil, des particules cométaires de 67P/C-G et 1P/Halley, des IDPs chondritiques et poreuses (CP-IDP) et des chondrites carbonées CI. Les valeurs pour la photosphère solaire et les chondrites carbonées CI proviennent de Lodders (2010), la valeur pour 1P/Halley de Jessberger, Christoforidis, and Kissel (1988), la moyenne et les valeurs individuelles des 19 CP-IDPs proviennent de Thomas et al. (1993) et les valeurs pour la comète 67P/C-G sont issues des travaux présentés dans ce manuscrit. La moyenne provient de la sélection des 494 spectres de masse, la barre d'erreur du facteur RSF. Les valeurs individuelles proviennent des 25 particules cométaires sélectionnées.

- *Comparaison avec la photosphère solaire*

  Les abondances élémentaires du proto Soleil correspondent à celles présentes dans le système solaire lors de sa formation il y a 4,5 milliards d'années. Le rapport de carbone par rapport au silicium est de $C/Si = 7{,}19 \pm 0{,}83$ (Lodders 2010). La proximité du rapport C/Si, entre les particules de la comète 67P/C-G et le proto Soleil, indique que l'abondance de carbone cométaire a relativement peu évoluée depuis sa formation. La matière de 67P/C-G n'aurait donc pas subi d'altération thermique suffisante pour être appauvrie en cet élément.

- *Comparaison avec les particules de la comète 1P/Halley*
  L'abondance relative du carbone au sein des particules de la comète 1P/Halley est de $C/Si = 4{,}4 \pm 1{,}3$ (Jessberger, Christoforidis, and Kissel 1988). 1P/Halley et 67P/C-G sont les seules comètes pour lesquelles l'abondance en carbone a été calculée. Or, ces deux abondances sont très proches l'une de l'autre. Les analyses élémentaires des particules de la comète 67P/C-G viennent donc confirmer la forte teneur en carbone de ces petits corps.

- *Comparaison avec les IDPs chondritiques et poreuses*
  Une origine cométaire a été proposée pour certaines IDPs chondritiques et poreuses (CP-IDPs, voir la discussion § 1.3.2). L'abondance élémentaire de carbone relatif au silicium a été calculée pour 19 CP-IDPs (Thomas et al. 1993), l'abondance moyenne est de $C/Si = 2{,}0$. Les 19 valeurs de ces CP-IDPs sont comprises entre 0,67 et 4,6 (Figure 133).
  Au vu de la forte teneur en carbone de 5 CP-IDPs (C/Si > 3,0) Thomas et al. (1993) proposent que celles-ci proviennent de particules cométaires. Les abondances en carbone des particules de la comète 67P/C-G (2,8 < C/Si < 8,0) sont compatibles avec les valeurs des 5 CP-IDPs. Ces résultats semblent donc aller dans le sens de l'origine cométaire proposée par Thomas et al. (1993). Toutefois, si la valeur du rapport C/Si est proche entre ces deux objets, celle des CP-IDPs est en moyenne inférieure aux particules cométaires. Ce résultat laisse donc à penser que les CP-IDPs auraient subi des altérations thermiques, ayant pour conséquence une perte de carbone. Ces altérations pourraient avoir eu lieu, après l'éjection des particules de la comète, durant leur parcours vers la Terre et/ou lors de leur entrée dans la stratosphère terrestre.

- *Comparaison avec les chondrites carbonées CI*
  Les chondrites carbonées CI appartiennent à la classe de météorites les plus carbonées (Lodders 2010) avec une abondance relative de carbone $C/Si = 0{,}76 \pm 0{,}10$. Cependant, si leur composition chimique est proche de celle de la photosphère solaire pour la plupart de leurs éléments constitutifs, les éléments formant des composés volatils (H, C, N et O) sont sous abondants (§ 1.3.1). Les processus (thermique et altération aqueuse) qu'aurait subi le corps parent des chondrites pourraient être à l'origine de leur faible teneur en carbone.
  Les particules de la comète 67P/C-G ont une abondance en carbone environ 7 fois supérieure à celle des chondrites carbonées CI (Figure 133). Les particules cométaires seraient ainsi plus primitives que ces dernières. Ce résultat est en accord avec la caractérisation de la composante organique des particules de 67P/C-G, qui propose que la matière organique cométaire soit plus primitive que celle de l'IOM extraite des chondrites (§ 5.1.3).

- *Comparaison avec les micrométéorites ultracarbonées d'Antarctique*
  Les micrométéorites ultracarbonées collectées en Antarctique (UCAMMs) sont à ce jour les petits corps du système solaire les plus riches en carbone. L'UCAMM (DC94) analysée sur le modèle de référence de COSIMA et discutée dans ce manuscrit a une abondance relative de carbone de $C/Si = 14 \pm 9$. Toutefois certaines UCAMMs peuvent atteindre des rapports largement supérieurs, jusqu'à C/Si = 1000 (Bardin 2015).
  L'abondance relative du carbone des particules de 67P/C-G est entre 3 et 200 fois inférieure à celle des UCAMMs (pour des raisons de clarté, ces valeurs n'ont pas été incluses dans la Figure 133). Une origine cométaire a été proposée pour les UCAMMs. Au vu de leur très forte teneur en azote (0,05 < N/C (at) < 0,17 (Bardin 2015)), il a été proposé que la matière organique des UCAMMs se soient formées suite à l'irradiation par rayonnement cosmique galactique d'objets glacés transneptuniens riches en glaces de N_2 et CH_4 (Dartois et al. 2013). Toutefois, l'abondance en carbone et en azote des particules de 67P/C-G (N/C = 0,033 ± 0,011 (Fray en préparation)) est inférieure à celles des UCAMMs. Les signatures spectrales de l'UCAMM DC94 mesurée sur l'instrument COSIMA RM (§ 4.2.2.2) diffèrent également des particules cométaires analysées.
  Ces résultats suggèrent que les processus de formation de la matière organique, contenue dans les UCAMMs et dans les particules de 67P/C-G, ne sont pas les mêmes.

La matière organique cométaire présente des similarités avec la matière organique insoluble (IOM) extraite de météorites (§ 5.1.3 et (Fray et al. 2016)). Ces similitudes pourraient indiquer que la matière organique réfractaire ait une origine commune pour ces deux échantillons. Toutefois, le lieu de formation de l'IOM reste, à ce jour, non déterminé avec certitude. L'IOM pourrait provenir de la nébuleuse solaire (Nuth, Johnson, and Manning 2008; Ciesla and Sandford 2012) ou du milieu interstellaire (Alexander et al. 2008) (voir la discussion § 1.3.1.1.2).

5.3 Recherche de polyoxyméthylène

5.3.1 Problématique

Le polyoxyméthylène, ou POM, est un polymère de formule $(H_2CO)_n$. La présence de ce polymère est suspectée au sein des particules cométaires solides. En effet, une source distribuée de formaldéhyde (H_2CO) gazeux a été observée dans les environnements cométaires : la distribution radiale de la densité du formaldéhyde dans la coma ne peut uniquement provenir de la sublimation des glaces du noyau, une production supplémentaire de formaldéhyde est nécessaire (Meier et al. 1993).

La décomposition thermique du POM a été modélisée à l'aide de données expérimentales. Ce polymère pourrait être à l'origine de la deuxième source de formaldéhyde et ainsi expliquer la source distribuée observée pour la comète 1P/Halley (Cottin et al. 2004; Fray et al. 2004) et la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp) (Fray et al. 2006). La Figure 134 présente la densité volumique du formaldéhyde de la comète 1P/Halley en fonction de la distance de la sonde Giotto par rapport au noyau. Ces mesures ont été obtenues par l'analyseur électrostatique PICCA (Positive Ion Cluster Composition Analyzer) à bord de la sonde Giotto (Meier et al. 1993). Deux cas sont modélisés : le profil du formaldéhyde (en bleu) proviendrait uniquement de la sublimation des glaces cométaires, le profil du formaldéhyde (en rouge) de la sublimation des glaces ainsi que de la dégradation thermique du POM (4 % en masse). Ce dernier cas est en accord avec les données obtenues par l'instrument PICCA et par conséquent permettrait d'expliquer l'origine de la source distribuée de formaldéhyde (Fray et al. 2004).

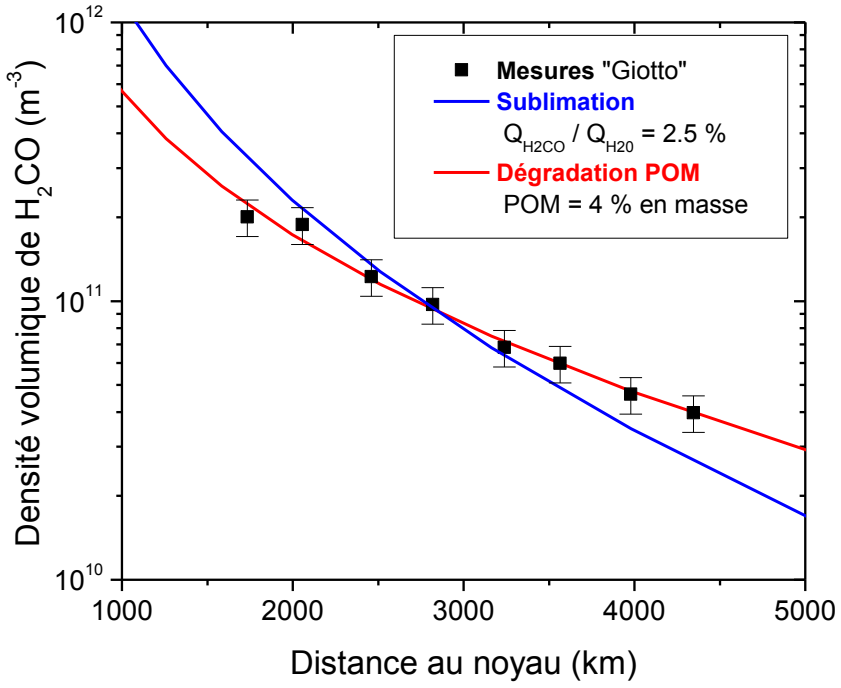


Figure 134 : Profil de densité volumique du formaldéhyde H_2CO de la comète 1P/Halley en fonction de la distance par rapport au noyau cométaire. Les mesures effectuées par l'instrument PICCA sont indiquées en noir. Les modélisations suivantes sont également indiquées : en bleu la sublimation du formaldéhyde des glaces du noyau et en rouge est ajoutée la contribution de formaldéhyde provenant de la décomposition thermique du POM. Source : N. Fray adapté de Fray et al. (2004).

Le POM n'a cependant jamais été formellement identifié dans les particules cométaires. Sa présence fut pour la première fois proposée dans la comète 1P/Halley par Huebner (1987) à l'aide des mesures de l'instrument PICCA. Les spectres de masse obtenus présentent des pics dont l'écart en masse est régulièrement séparé de 14 u et 16 u (Figure 135). L'auteur attribue ces motifs de répétition respectivement à $-CH_2-$ et -O- et propose que cette fragmentation provienne du polyoxyméthylène. Cependant, quelques années plus tard Mitchell et al. (1992) démontrent qu'il est possible d'obtenir un tel spectre de masse à partir d'un mélange de molécules organiques composées de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. La présence de POM au sein des particules éjectées par la comète 1P/Halley demeure ainsi incertaine.

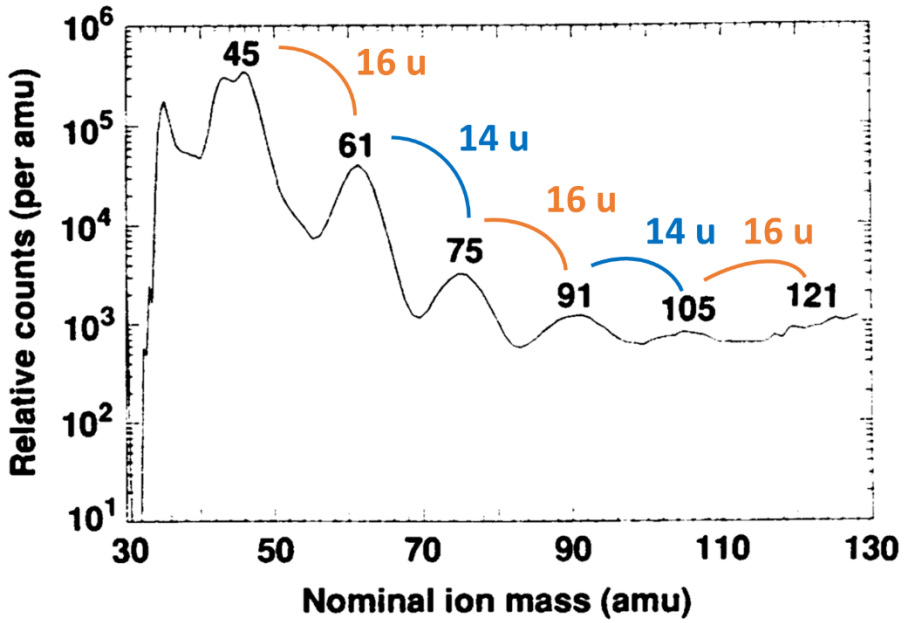


Figure 135 : Spectre de masse obtenu par l'instrument PICCA à bord de la sonde Giotto et réalisé dans la coma de 1P/Halley le 14 mars 1986 à une distance du noyau comprise entre 8200 km et 12600 km. Cette figure est adaptée de Huebner (1987).

Plus récemment, l'instrument Ptolemy à bord de l'atterrisseur Philae a obtenu un spectre de masse cométaire présentant un motif de distribution en masse régulier (Wright et al. 2015). La fragmentation du POM a également été proposée pour expliquer cette séquence (voir la discussion § 2.6.2.1.3).

La présence de polyoxyméthylène au sein des particules a ainsi été proposée pour la comète 1P/Halley visitée en 1986 par la sonde Giotto, pour la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp) et pour la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko sur laquelle Philae s'est posé le 12 novembre 2014.

5.3.2 Le polyoxyméthylène et le modèle de référence COSIMA

Des travaux de calibration ont été effectués sur les modèles de laboratoire et de référence en amont de la mission Rosetta afin de déterminer les signatures spectrales caractéristiques de ce polymère (Le Roy 2011; Le Roy et al. 2012). Le POM étant thermiquement instable, des études cinétiques de dégradation thermique du polymère ont également été effectuées (Le Roy et al. 2012). Les résultats de ces études ont montré qu'en vue de maximiser les chances de détection, l'instrument COSIMA devait analyser les particules cométaires une quinzaine de jour après leur collecte. De plus, la résolution en masse de COSIMA est supérieure à celle des instruments PICCA (3 u (Mitchell et al. 1992)) et Ptolemy (1 u (Wright et al. 2015)) qui ont précédemment proposé une identification du POM dans les particules cométaires. L'instrument COSIMA devait être à même de confirmer ou d'infirmer la présence de polyoxyméthylène au sein des spectres de masse des particules de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko.

5.3.2.1 Spectre de masse d'ions secondaires positifs

Les spectres de masse d'ions secondaires du POM présentent des signatures caractéristiques de la fragmentation d'un polymère dans le mode positif de l'instrument COSIMA (Le Roy 2011). Dans le cadre de la sélection des données traitées dans ce manuscrit, le POM a été fourni par Prolabo, possède une pureté supérieure à 99,5 % et a pour formule HO-$(H_2CO)_n$-H, où n est le nombre de monomère. Les analyses du POM ont été effectuées sur le modèle de référence de COSIMA par H. Krüger le 13 avril 2011. Une sélection de 15 spectres de masse d'ions secondaires positifs a été réalisée. La somme de ces spectres de masse est présentée dans la Figure 136 entre 0 < m/z < 200.

La fragmentation du polymère est caractérisée par la protonation de n monomères (H_2CO), telle que $[(H_2CO)_1 + H]^+$ (m/z = 31,02), $[(H_2CO)_2 + H]^+$ (m/z = 61,03) et $[(H_2CO)_3 + H]^+$ (m/z = 91,04). Six pics provenant d'ions $[(H_2CO)_n + H]^+$ sont présents sur le spectre de masse à m/z < 200 pour n compris entre 1 et 6 (Figure 136). Toutefois, il est possible d'observer cette fragmentation jusqu'à n = 13 (m/z = 391,15) mais leur détection devient difficile (~ 710 fois moins intense que le fragment dominant le spectre de masse $[(H_2CO)_2 + H]^+$), l'intensité des fragments commençant à décroitre pour n = 2.

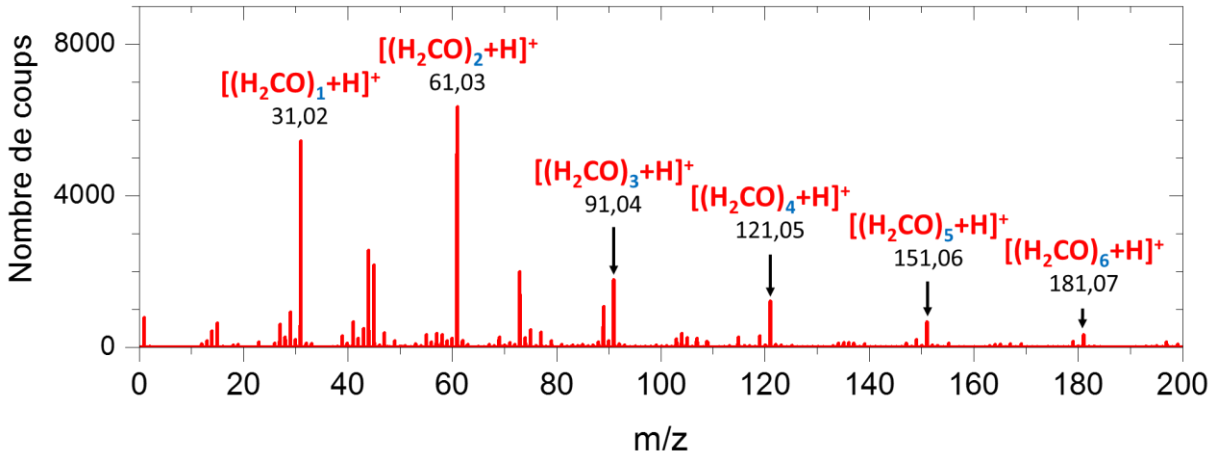


Figure 136 : Spectre de masse d'ions secondaires positifs du polyoxyméthylène, entre 0 < m/z < 200, et mesuré sur le modèle de référence COSIMA.

5.3.2.2 Corrélations

Un outil de corrélation (§ 3.7.2) a été utilisé sur la sélection des spectres de masse d'ions secondaires positifs du polyoxyméthylène. Les corrélations ont été effectuées pour les trois fragments protonés de plus forte intensité, à savoir $[(H_2CO)_1 + H]^+$, $[(H_2CO)_2 + H]^+$ et $[(H_2CO)_3 + H]^+$. De nombreux pics provenant de la fragmentation du POM possèdent un coefficient de corrélation supérieure à 0,90, en particulier pour $[(H_2CO)_2 + H]^+$ et $[(H_2CO)_3 + H]^+$ (14 et 16 pics respectivement). Ces corrélations sont des indicateurs spécifiques de la fragmentation du POM au sein des spectres de masse d'ions secondaires positifs. Les résultats de ces corrélations sont présentés sur la Figure 137 et l'identification des pics dans le Tableau 45.

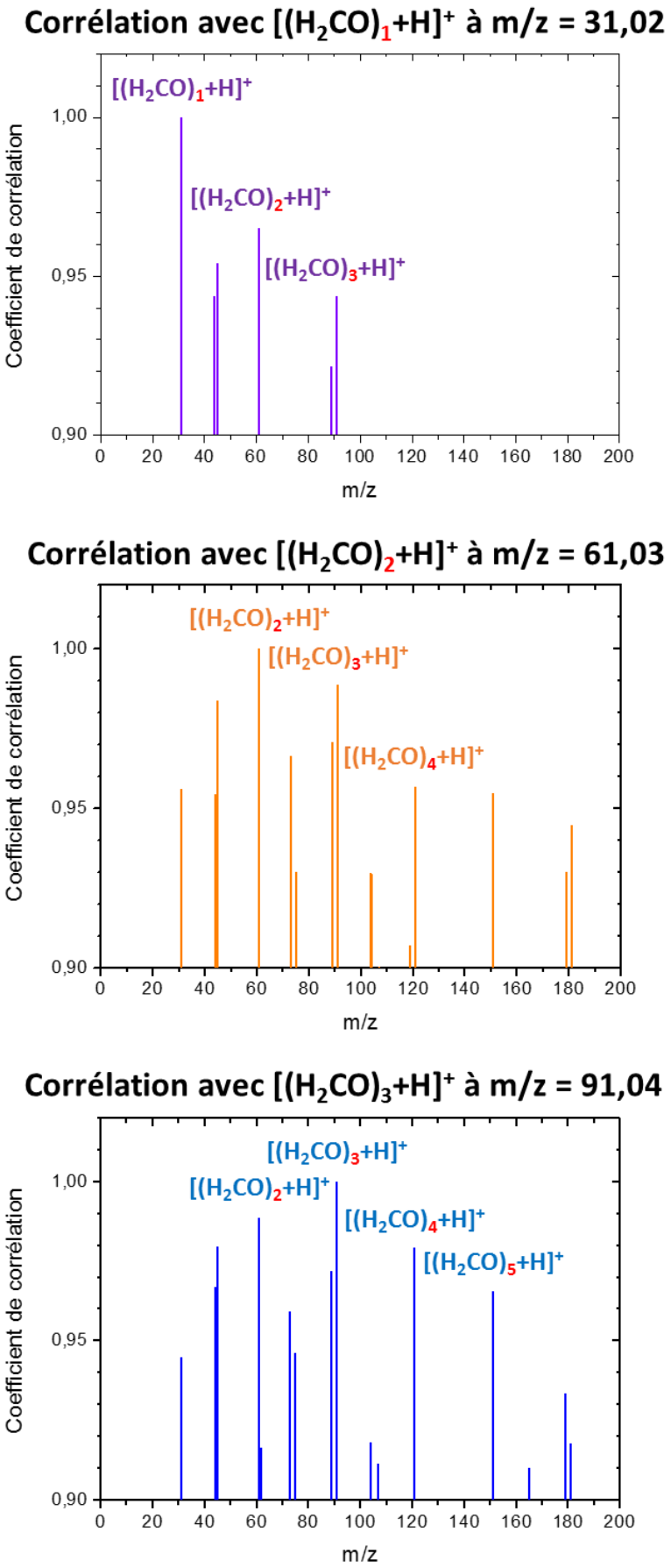


Figure 137 : Corrélation des pics sur le spectre de masse d'ions secondaires positifs du polyoxyméthylène avec les ions $[(H_2CO)_1 + H]^+$ (m/z = 31,02), $[(H_2CO)_2 + H]^+$ (m/z = 61,03) et $[(H_2CO)_3 + H]^+$ (m/z = 91,04). Pour des raisons de clarté seuls certains pics sont identifiés, le Tableau 45 liste la totalité des fragments présents pour r < 0,90 entre 0 < m/z < 200.

Formule brute	Fragment	m/z	Corrélation (r > 0,90)		
			$[(H_2CO)_1 + H]^+$	$[(H_2CO)_2 + H]^+$	$[(H_2CO)_3 + H]^+$
CH_3O^+	**$[(H_2CO)_1 + H]^+$**	**31,02**	x	x	x
$C_2H_4O^+$	$[(H_2CO)_2 - O]^+$	44,03	x	x	x
$C_2H_5O^+$	$[((H_2CO)_2 + H) - O]^+$	45,03	x	x	x
$C_2H_5O_2^+$	**$[(H_2CO)_2 + H]^+$**	**61,03**	x	x	x
$C_2H_6O_2^+$	$[(H_2CO)_2 + 2H]^+$	62,04			x
$C_3H_5O_2^+$	$[(H_2CO)_3 - OH]^+$	73,03		x	x
$C_3H_7O_2^+$	$[((H_2CO)_3 + H) - O]^+$	75,05		x	x
$C_3H_5O_3^+$	$[(H_2CO)_3 - H]^+$	89,02	x	x	x
$C_3H_7O_3^+$	**$[(H_2CO)_3 + H]^+$**	**91,04**	x	x	x
$C_4H_8O_3^+$	$[(H_2CO)_4 - O]^+$	104,05		x	x
$C_3H_7O_4^+$	$[(H_2CO)_4 - CH]^+$	107,03			x
$C_4H_7O_4^+$	$[(H_2CO)_4 - H]^+$	119,03		x	
$C_4H_9O_4^+$	**$[(H_2CO)_4 + H]^+$**	**121,05**		x	x
$C_5H_{11}O_5^+$	**$[(H_2CO)_5 + H]^+$**	**151,06**		x	x
$C_6H_{13}O_5^+$	$[((H_2CO)_6 + H) - O]^+$	165,08			x
$C_6H_{11}O_6^+$	$[(H_2CO)_6 - H]^+$	179,06		x	x
$C_6H_{13}O_6^+$	**$[(H_2CO)_6 + H]^+$**	**181,07**		x	x

Tableau 45 : Liste des fragments du POM détectés après corrélation (r > 0,90) avec l'ion $[(H_2CO)_1 + H]^+$ (m/z = 31,02), $[(H_2CO)_2 + H]^+$ (m/z = 61,03) et $[(H_2CO)_3 + H]^+$ (m/z = 91,04). Le symbole « x » indique que le fragment est présent dans les corrélations (r > 0,90).

5.3.2.3 Stratégie de recherche

Si du polyoxyméthylène est présent dans les particules éjectées par la comète 67P/C-G, il est tout à fait probable qu'il soit mélangé aux composantes organique et inorganique des particules. Les ions caractéristiques du POM seront alors mélangés au reste du signal cométaire, de plus faibles intensités, et donc, difficilement observables. Les corrélations présentent ainsi un intérêt notable. Les trois fragments $[(H_2CO)_1 + H]^+$, $[(H_2CO)_2 + H]^+$ et $[(H_2CO)_3 + H]^+$ ont un coefficient de corrélation supérieur à 0,90 avec plusieurs pics caractéristiques du POM pour 0 < m/z < 200 (Tableau 45). Ces corrélations vont être utilisées comme des indicateurs de la présence du polymère au sein du spectre de masse cométaire d'ions secondaires positifs.

5.3.3 Recherche de polyoxyméthylène au sein des particules cométaires

La corrélation des pics des spectres de masse cométaire avec les ions $[(H_2CO)_1 + H]^+$, $[(H_2CO)_2 + H]^+$ et $[(H_2CO)_3 + H]^+$ a été recherché. Deux approches ont été considérées pour sélectionner les spectres de masse : sélectionner les spectres de masse cométaires (i) sur une seule particule et (ii) sur plusieurs particules collectées à une même période et sur une même cible.

Dans les parties suivantes, la particule Juliette illustrera le premier cas. La sélection des spectres de masse cométaires de la cible 2D1 comporte 5 particules collectées à la même période, cette sélection illustrera la deuxième approche.

5.3.3.1 Particule Juliette

La particule Juliette (Figure 138) a été collectée sur la cible 1D2 entre le 23 et le 29 octobre 2015, et analysée le 18 novembre 2015, soit entre 20 et 26 jours après sa collecte par l'instrument COSIMA. Ce laps de temps est court, au regard des autres particules pour lesquelles il est en moyenne supérieure à un mois. Une sélection de 12 spectres de masse d'ions secondaires positifs a été effectuée sur la particule Juliette. Aucune soustraction n'a été réalisée. Cette sélection de spectres de masse est donc dominée par le signal cométaire, mais comporte également une part (non quantifiable) de signal provenant de la cible.

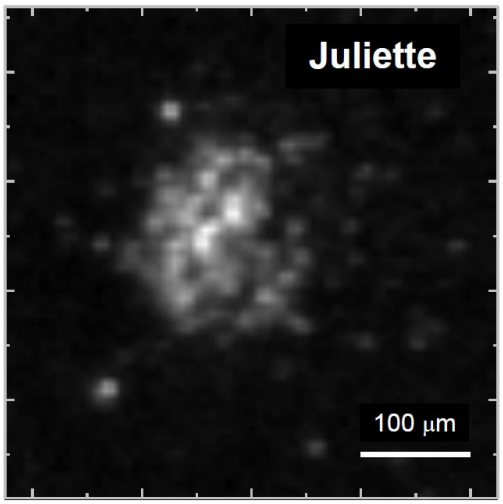


Figure 138 : Photographie de la particule Juliette acquise par COSISCOPE le 25 novembre 2015, et dont la résolution est de 10 µm (Langevin et al. 2016). Cette photographie résulte de la somme de deux photographies, obtenues avec des illuminations rasantes provenant de la droite et de la gauche de la cible. La particule Juliette a été collectée sur la cible de noir d'or 1D2 de dimension 10 x 10 mm².

Le spectre de masse d'ions secondaires positifs de la particule Juliette est présentée sur la Figure 139 pour 0 < m/z < 200. L'emplacement des ions $[(H_2CO)_n + H]^+$, où n est le nombre de monomère, est également indiqué sur la figure. On peut remarquer que ces ions ne sont pas visibles sur le spectre de masse au regard des autres pics. La deuxième étape dans la recherche de POM, consiste (i) à vérifier si les pics présents aux masses nominales 31, 61 et 91, correspondent aux masses exactes des ions $[(H_2CO)_1 + H]^+$, $[(H_2CO)_2 + H]^+$ et $[(H_2CO)_3 + H]^+$, puis (ii) de rechercher les corrélations éventuelles avec d'autres pics du spectre de masse.

La Figure 140 présente le spectre de masse d'ions secondaires positifs de la particule Juliette pour des gammes de valeurs m/z différentes. L'emplacement exact des trois fragments protonés du POM est également montré à titre indicatif. Les trois panneaux de droite présentent les résultats des corrélations effectuées sur la sélection des spectres de masse de la particule Juliette, pour m/z = 31,02, m/z = 61,03 et m/z = 91,04. On note tout d'abord que le rapport m/z des trois pics ne correspond pas à la masse exacte des ions $[(H_2CO)_1 + H]^+$, $[(H_2CO)_2 + H]^+$ et $[(H_2CO)_3 + H]^+$. De plus, les trois corrélations effectuées indiquent une absence de corrélation avec les ions caractéristiques de la fragmentation du POM, indiqués dans le Tableau 45.

La particule Juliette a été analysée assez rapidement après sa collecte. De plus, la température à l'intérieur de l'instrument COSIMA est de 283 K (Tableau 14 § 3.2.1.1). Si du POM est présent dans cette particule, celui-ci ne devrait pas s'être complètement dégradé (Le Roy et al. 2012). Cependant, au vu des éléments suivants : (i) l'absence des fragments caractéristiques du POM (Figure 139), (ii) le manque de concordance entre la valeur m/z des pics du spectre de masse et celle des ions $[(H_2CO)_1 + H]^+$, $[(H_2CO)_2 + H]^+$ et $[(H_2CO)_3 + H]^+$ (Figure 140) et (iii) l'absence de corrélations de ces ions avec les fragments caractéristiques du POM (Figure 140), on peut conclure que le polyoxyméthylène n'est pas présent, à un niveau détectable, au sein de la particule Juliette.

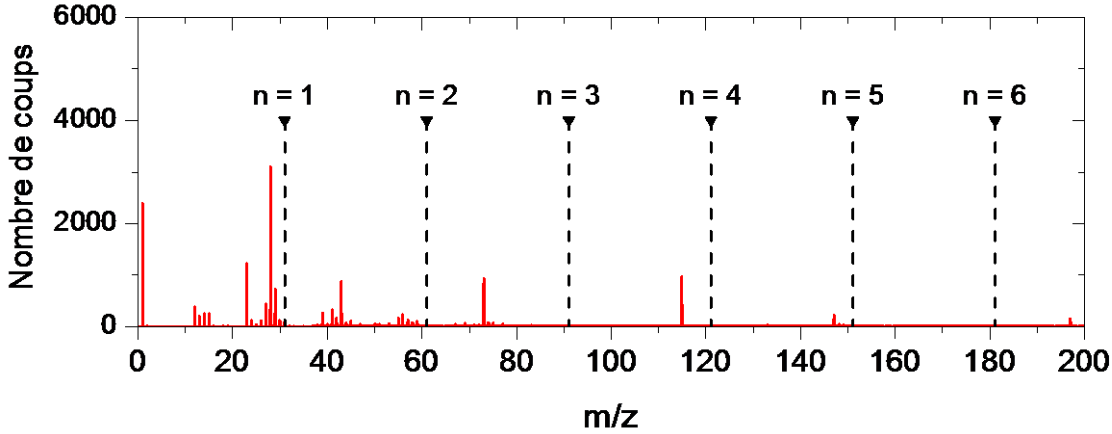


Figure 139 : Spectre de masse d'ions secondaires positifs sélectionné sur la particule Juliette entre 0 < m/z < 200. A titre indicatif l'emplacement exact des fragments protonés du POM est marqué, « n = 1 » équivaut à l'ion $[(H_2CO)_1 + H]^+$.

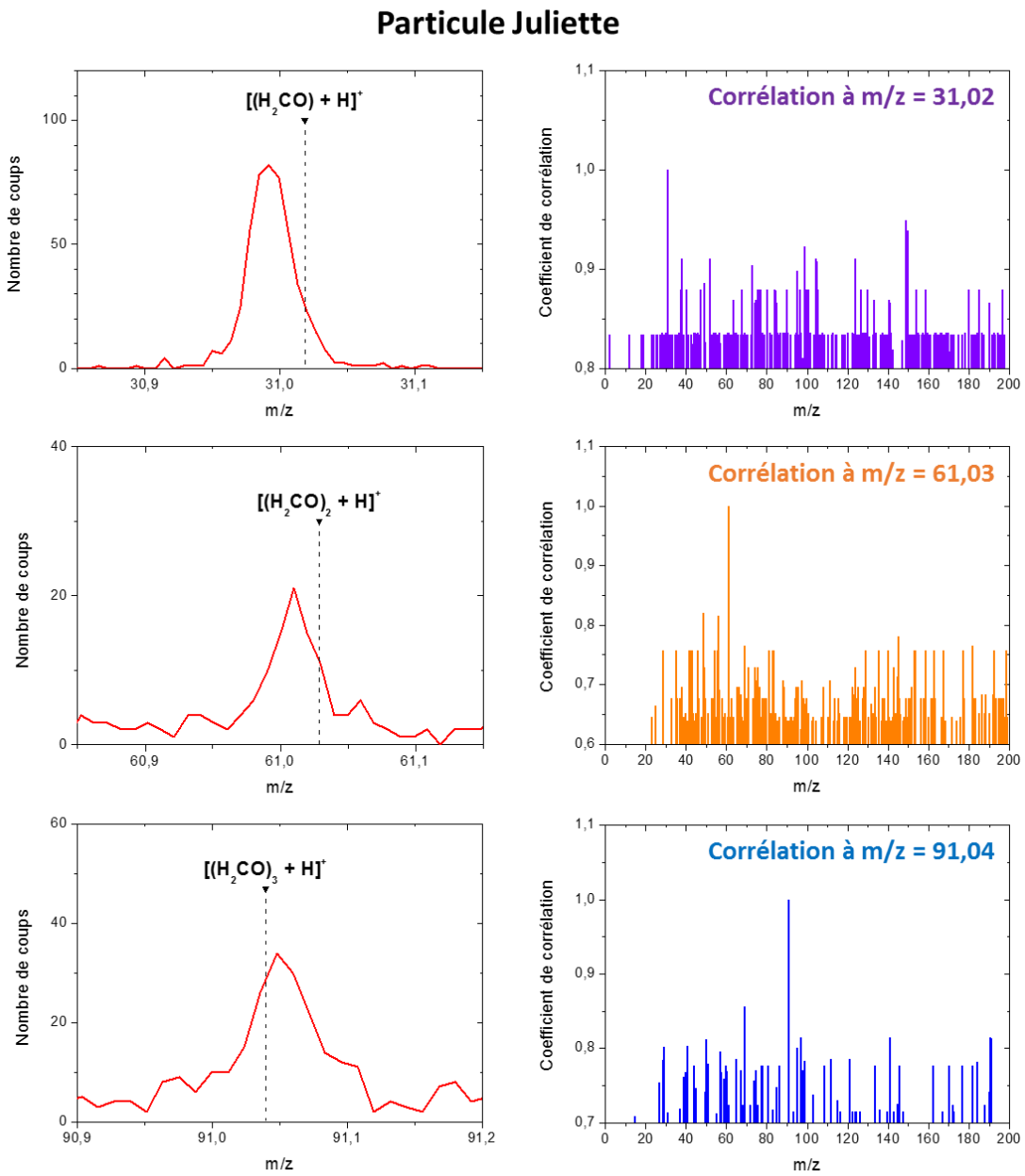


Figure 140 : Les trois panneaux de gauche sont les spectres de masse d'ions secondaires positifs de la particule Juliette sur lequelles est indiqué le rapport m/z des ions $[(H_2CO) + H]^+$ (m/z = 31,02), $[(H_2CO)_2 + H]^+$ (m/z = 61,03) et $[(H_2CO)_3 + H]^+$ (m/z = 91,04). Les trois panneaux de droite sont les résultats de la corrélation effectuée pour le rapport m/z indiqué avec un coefficient de corrélation débutant entre 0,6 et 0,8.

5.3.3.2 Particules de la cible 2D1

Les particules David, Enako, Jakub, Kenneth et Roberto (Figure 141) ont été collectées entre le 11 et le 12 mai 2015 sur la cible de noir d'or 2D1. Ces particules ont été analysées, au plus tôt, environ un mois après leur collecte. Les dates précises d'analyse sont indiquées dans le Tableau 39. Une sélection de 134 spectres de masse d'ions secondaires positifs a été réalisée. De même que pour la particule Juliette, aucune soustraction n'a été effectuée.

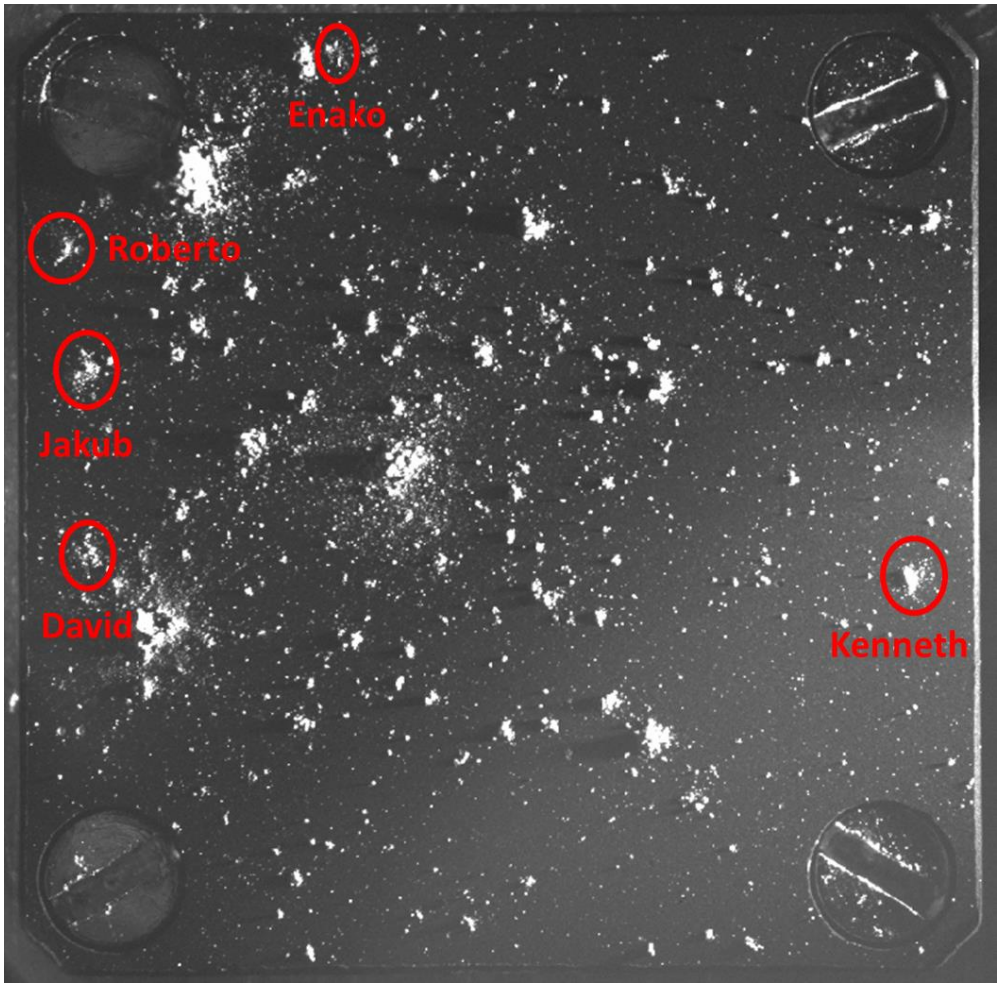


Figure 141 : Sélection des cinq particules cométaires collectées sur la cible de noir d'or 2D1 de dimension 10 x 10 mm².

La procédure de recherche de POM dans la particule Juliette a été appliquée de manière identique à la sélection de spectres des cinq particules de la cible 2D1. La Figure 142 présente la sélection des spectres de masse pour 0 < m/z < 200. On remarque que les ions $[(H_2CO)_n + H]^+$ ne sont pas visibles sur le spectre de masse, par rapport aux autres pics.

On observe sur Figure 143, que la valeur m/z du pic à la masse nominale 31 ne correspond pas à la masse exacte de l'ion $[(H_2CO)_1 + H]^+$. Toutefois, le centroïde des pics aux masses nominales 61 et 91 sont respectivement présents à m/z = 61,02 et m/z = 91,06, soit assez proches des masses exactes des ions $[(H_2CO)_2 + H]^+$ et $[(H_2CO)_3 + H]^+$. Les corrélations ont été recherchées, cependant, les résultats n'incluent pas les fragments caractéristiques du POM.

La recherche de POM, effectuée dans une sélection de spectres de masse plus large (134 spectres contre 12 pour la particule Juliette), mène à la conclusion que le polymère n'est pas présent, à un niveau détectable, dans ces particules.

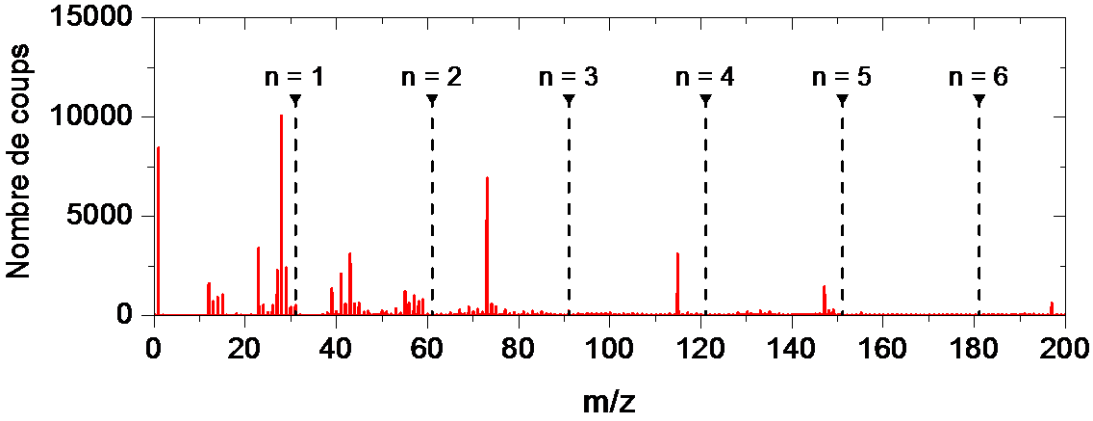


Figure 142 : Spectre de masse d'ions secondaires positifs sélectionné sur les cinq particules de la cible 2D1 entre 0 < m/z < 200. A titre indicatif l'emplacement exact des fragments protonés du POM est marqué, « n = 1 » équivaut à l'ion $[(H_2CO)_1 + H]^+$.

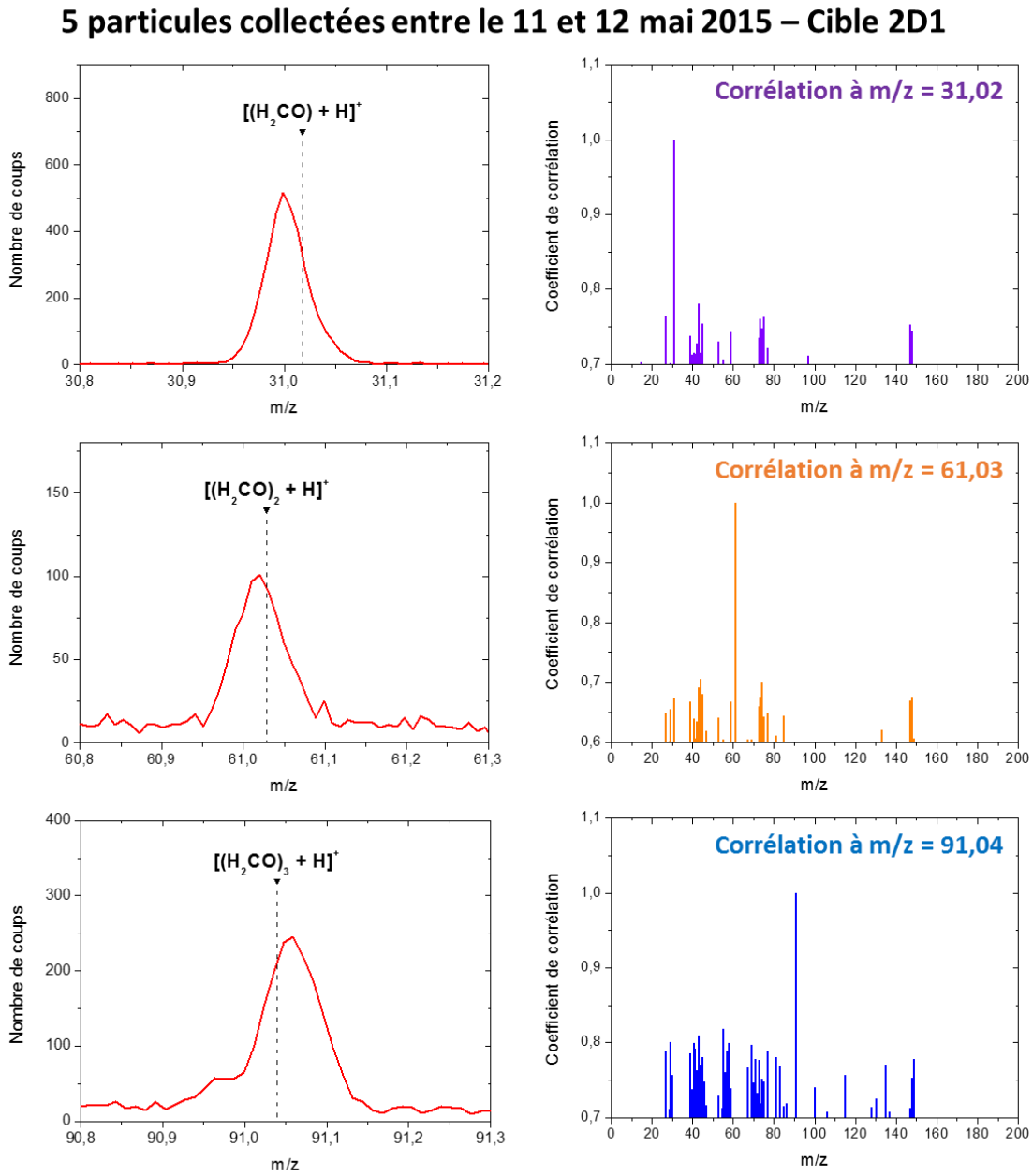


Figure 143 : Les trois panneaux de gauche sont les spectres de masse de la sélection des 5 particules de la cible 2D1. Il est indiqué la valeur m/z des ions $[(H_2CO) + H]^+$ (m/z = 31,02), $[(H_2CO)_2 + H]^+$ (m/z = 61,03) et $[(H_2CO)_3 + H]^+$ (m/z = 91,04). Les trois panneaux de droite sont les résultats de la corrélation effectuée pour la valeur indiquée.

5.3.4 Conclusion sur la recherche de polyoxyméthylène

Le polyoxyméthylène est un composé recherché dans les particules cométaires, sa présence permettrait de confirmer son rôle supposé dans la source distribuée de formaldéhyde observée dans certains environnements cométaires (Meier et al. 1993; Cottin et al. 2004; Fray et al. 2004). L'instrument Ptolemy à bord de l'atterrisseur Philae a proposé que le POM soit à l'origine des fragmentations observées au sein de son unique spectre de masse acquis (Wright et al. 2015). Les analyses préliminaires provenant de l'instrument ROSINA n'indiquent aucune source distribuée de formaldéhyde dans la coma de 67P/C-G (communication privée avec L. Le Roy, 2016). Cependant ces analyses proviennent de mesures effectuées alors que la sonde Rosetta se situait entre 8 et 250 km du noyau. La source distribuée cométaire de 1P/Halley discutée par Meier et al. (1993); Cottin et al. (2004); Fray et al. (2004) est observée entre 1000 et 5000 km. Il est donc envisageable, à une distance aussi proche du noyau, que la sublimation des glaces cométaires soit le mécanisme contrôlant la production de formaldéhyde mesurée par ROSINA.

Les travaux de calibration concernant les caractéristiques et les stratégies d'analyse du POM, par le spectromètre COSIMA, ont débuté il y a plusieurs années (Le Roy 2011; Le Roy et al. 2012; Le Roy, Bardyn, et al. 2015). L'instrument est ainsi à même d'identifier ce polymère au sein des spectres de masse. Cependant, les indicateurs qui ont été développés et appliqués à des données cométaires, notamment sur des particules « fraîchement » collectées, révèlent l'absence de polyoxyméthylène, dans les limites de détection instrumentales de COSIMA.

Si toutefois le POM était présent dans les particules cométaires collectées par COSIMA, plusieurs raisons peuvent expliquer sa non-détection. (i) La quantité massique serait trop faible dans les particules. (ii) Le polymère pourrait aussi s'être dégradé thermiquement avant l'analyse de la particule par COSIMA (avant ou après sa collecte par l'instrument). Enfin, il est possible que dans le cas de la comète 67P/C-G, le POM ne soit pas présent et que cette comète ne présente pas de source distribuée en formaldéhyde. Des travaux de calibration supplémentaires effectués sur le modèle de référence de COSIMA comprenant des mélanges de POM, à différente teneur, avec une matrice minérale et/ou une composante organique macromoléculaire pourraient permettre de mieux contraindre la détection ou non-détection de polyoxyméthylène dans les particules cométaires.

5.4 Conclusion

Cinq ions organiques d'origine cométaire ont été détectés et identifiés dans les particules cométaires : C^+ (m/z = 12,00), CH^+ (m/z = 13,01), CH_2^+ (m/z = 14,02), CH_3^+ (m/z = 15,02) et $C_2H_3^+$ (m/z = 27,02). La caractérisation de cette composante organique a été effectuée à l'aide de spectres de masse de calibration. La matière organique insoluble extraite des chondrites carbonées est, à ce jour, le meilleur analogue à la matière organique réfractaire contenue dans les particules de 67P/C-G. Ainsi, la matière organique cométaire serait de haut poids moléculaire et le carbone lié dans de grandes structures macromoléculaires.

Toutefois, l'abondance élémentaire d'hydrogène par rapport au carbone (rapport H/C) semble être plus importante dans les particules de 67P/C-G comparée aux IOMs issues des chondrites carbonées. Un rapport H/C plus élevé au sein des particules cométaires pourrait suggérer que la composante organique cométaire serait plus primitive que celle de l'IOM extraite des chondrites.

La quantification des éléments contenus dans les particules de la comète 67P/C-G a également été effectuée pour une large sélection de spectres de masse. Cette sélection est considérée comme représentative des particules analysées par COSIMA. Ainsi, l'abondance calculée peut être vue comme une abondance moyenne des particules cométaires.

Les éléments dont la quantification a été effectuée dans les particules cométaires sont les suivants : C, N, O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Cr, Mn et Fe. Dix éléments supplémentaires ont été détectés, cependant les facteurs RSF nécessaires à leur quantification ne sont pas à ce jour déterminés. Des travaux de

calibration futurs sur les modèles de référence et de laboratoire de COSIMA devront être envisagés. Parmi les éléments quantifiés, le carbone est parmi le plus abondant au sein des particules cométaires, avec les rapports atomiques suivants : $C/Si = 5{,}5\,^{+1{,}4}_{-1{,}2}$ et $C/Fe = 19\,^{+12}_{-9}$. Le carbone a de plus été estimé à hauteur de 30 % en masse dans les particules cométaires. Les structures macromoléculaires constitueraient donc à plus de 30 % en masse les particules de 67P/C-G, les 70 % restant proviendrait de la matrice minérale.

L'abondance en carbone a également été calculée pour 25 particules cométaires. Celles-ci ont été collectées sur une large période de temps par l'instrument COSIMA (plus d'une année) et sont de morphologie différente. Le rapport élémentaire C/Si de ces particules varie entre 2,8 et 8,0. Ces valeurs sont élevées, notamment par rapport aux chondrites carbonées CI, météorites riches en carbone ($C/Si = 0{,}76 \pm 0{,}10$).

Des corrélations ont été recherchées entre la variation en abondance carbonée des particules cométaires et différentes caractéristiques de celles-ci (date de collecte, morphologie, temps entre la collecte et l'analyse de la particule). Etonnamment, aucune corrélation n'a été établie. Une variation en composition aurait pu être envisagée en fonction de l'activité de la comète au cours des deux années de la mission Rosetta. La morphologie des particules proposée par Langevin et al. (2016) aurait également pu être un facteur de variation en composition. Toutefois, si des variations en abondance sont observées d'une particule à une autre, la signature globale des spectres de masse cométaire est semblable. A ce jour, les mêmes éléments sont détectés dans toutes les particules analysées et dans des proportions similaires. Ceci suggère une homogénéité au sein de la comète. Afin d'appuyer ce résultat, les particules sélectionnées dans ces travaux pourront être complétées par un plus grand nombre de particules dans le futur.

L'abondance relative en carbone des particules cométaires de 67P/C-G a été comparée à plusieurs objets du système solaire. Celle-ci est proche des mesures *in situ* dans les particules de la comète 1P/Halley. Ces deux comètes figurent ainsi parmi les objets les plus riches en carbone du système solaire, derrière les UCAMMs. De plus, la forte abondance en carbone de certaines CP-IDPs est compatible avec celle des particules de 67P/C-G et de 1P/Halley. Une similitude entre la morphologie des particules cométaires collectées par COSIMA et des IDPs, a d'ores et déjà, été soulignée (Langevin et al. 2016; Hilchenbach et al. 2016). Cette similitude et la forte abondance en carbone dans les deux classes de particules semblent donc aller dans le sens d'une origine cométaire de certaines CP-IDPs (Thomas et al. 1993). Cependant ces dernières auraient subi des processus d'irradiation plus importants. Cela pourrait expliquer l'abondance en carbone inférieure à celle des particules de 67P/C-G. Enfin, les abondances cométaires en carbone et azote sont inférieures à celles mesurées dans les UCAMMs. Les spectres de masse diffèrent également (§ 4.2.2.2). Ces différences suggèrent que la matière organique contenue dans les particules de 67P/C-G ne se soit pas formée par l'irradiation de corps glacés transneptuniens.

Il a été suggéré que la matière organique de la comète 67P/C-G et des chondrites carbonées ait une origine commune (§ 5.1.3). Toutefois, l'abondance en hydrogène étant plus élevée au sein des particules cométaires, la matière organique aurait été mieux conservée que celle des chondrites carbonées. L'abondance en carbone de ces deux objets a été comparée : les particules de 67P/C-G sont en moyenne 7 fois plus riches en carbone que les chondrites carbonées CI. Ce résultat appuie la discussion précédente, à savoir que la comète 67P/C-G aurait mieux préservé ces éléments les plus volatils et légers (le carbone et l'hydrogène) que les chondrites carbonées et serait donc plus primitive en ce sens.

Finalement, un composé spécifique a été recherché au sein des particules cométaires, le polyoxyméthylène. Cependant, les indicateurs développés et appliqués aux données cométaires n'ont pas permis de mener à son identification dans les particules analysées par COSIMA. Ces résultats indiquent que le polyoxyméthylène n'est pas présent dans les particules, à un niveau détectable.

Conclusion et perspectives

Mes travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre de la mission spatiale européenne Rosetta. Celle-ci a étudié la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (67P/C-G), du 6 août 2014 au 30 septembre 2016. Un ensemble de vingt-et-un instruments se trouvait sur l'atterrisseur Philae et l'orbiteur Rosetta. L'instrument COSIMA (COmetary Secondary Ions Mass Analyzer) était à bord de ce dernier. Le spectromètre de masse d'ions secondaires à temps de vol, COSIMA, a collecté des particules solides, éjectées du noyau de la comète par la sublimation des glaces cométaires, tout au long de la mission. Ces particules ont été analysées *in situ* par l'instrument pour déterminer leur composition chimique.

Au cours de cette thèse, j'ai contribué à caractériser la composante organique réfractaire contenue dans les particules cométaire, à l'aide du spectromètre de masse COSIMA. Pour cela, j'ai élaboré et appliqué une méthodologie afin d'analyser les spectres de masse cométaires, plus particulièrement dans le mode positif de l'instrument. Les spectres de masse d'ions secondaires positifs dominés par le signal cométaires, par rapport aux spectres acquis sur la cible, sont définis selon quatre indicateurs : (i) une diminution du signal de la contamination, principalement issue du PDMS, (ii) une augmentation du signal des ions $^{24}Mg^+$ et $^{56}Fe^+$, ainsi qu'une modification des intensités relatives (iii) entre l'ion $^{28}Si^+$ et les hydrocarbures $C_2H_3^+$ et $C_2H_5^+$, et (iv) entre la série des ions C^+, CH^+, CH_2^+ et CH_3^+. A l'aide de cette méthodologie, cinq ions organiques d'origine cométaire ont été détectés et identifiés dans les particules de 67P/C-G : C^+ (m/z = 12,00), CH^+ (m/z = 13,01), CH_2^+ (m/z = 14,02), CH_3^+ (m/z = 15,02) et $C_2H_3^+$ (m/z = 27,02).

A partir de ces identifications, j'ai participé à la caractérisation de la composante organique cométaire. Celle-ci a été effectuée à l'aide de spectres de masse de calibration acquis sur l'instrument de référence, COSIMA RM, et sur l'instrument de laboratoire, COSIMA OM. Les composés de référence, utilisés dans le cadre de cette thèse, incluent des molécules organiques pures et des analogues de matière organique cométaire. Parmi ces derniers, des échantillons naturels ont été étudiés (des météorites carbonées, une micrométéorite ultracarbonée, de la matière organique insoluble extraite de météorites), ainsi qu'un échantillon synthétisé en laboratoire à partir de réactions de type Fischer-Tropsch. La matière organique insoluble (IOM) extraite de chondrites carbonées est, à ce jour, le meilleur analogue à la matière organique réfractaire contenue dans les particules de 67P/C-G. Ainsi, la matière organique cométaire serait de haut poids moléculaire et le carbone lié dans de grandes structures macromoléculaires. Toutefois, l'abondance élémentaire d'hydrogène par rapport au carbone diffère entre ces deux classes d'objet. Le rapport H/C serait plus élevé dans les particules de 67P/C-G, que dans les IOMs issues des chondrites carbonées, suggérant que la composante organique cométaire est plus primitive.

Un second aspect du traitement des données a concerné la quantification des éléments contenus dans les particules cométaire, en particulier du carbone. Pour cela, j'ai effectué une large sélection de spectres de masse cométaires. Vingt-deux éléments ont été identifiés au sein de cette sélection, et douze quantifiés. J'ai ainsi déterminé que le carbone est l'un des éléments les plus abondants dans les particules cométaires, avec un rapport $\mathrm{C/Si} = 5{,}5\,^{+1{,}4}_{-1{,}2}$. La proximité entre ce rapport et celui du proto Soleil indique que l'abondance élémentaire en carbone de la comète 67P/C-G a été relativement bien conservée depuis sa formation. La matière cométaire n'aurait donc pas subit d'altération suffisante pour appauvrir le matériau constitutif du noyau en ses éléments les plus volatils, tels que le carbone et l'hydrogène. Le rapport C/Si des particules cométaires montre également que la matière organique macromoléculaire est prépondérante par rapport à la composante minérale. Les particules cométaires seraient ainsi constituées à 30 % en masse de matière organique.

L'abondance en carbone des particules de la comète 67P/C-G a été comparée à plusieurs catégories de cosmomatériaux : la comète 1P/Halley, des particules de poussière interplanétaires chondritiques et poreuses (CP-IDPs), des micrométéorites ultracarbonées (UCAMMs) et des chondrites carbonées CI. L'abondance élémentaire en carbone des particules de 67P/C-G est très proche de celle de 1PHalley, déterminée 30 ans plus tôt par l'instrument PUMA-1 à bord de la sonde Vega 1. Les données de l'instrument COSIMA viennent donc confirmer la forte teneur en carbone des particules cométaires. Les comètes figurent ainsi parmi les corps les plus riches en carbone du système solaire, derrière les UCAMMs. Celles-ci pourraient également avoir une origine cométaire. Néanmoins, plusieurs différences ont été observées. Les abondances en carbone et en azote peuvent atteindre des valeurs largement supérieures dans les UCAMMs (jusqu'à deux ordres de grandeur) par rapport aux particules de 67P/C-G. Une UCAMM a été analysée sur le modèle de référence, COSIMA RM. Les signatures spectrales obtenues sont différentes des particules cométaires analysées. Ces résultats suggèrent que le processus de formation et/ou d'évolution de la matière organique n'est pas identique. Toutefois, l'abondance et la nature de la composante organique varient au sein des UCAMMs. Il serait donc intéressant d'analyser de nouveaux échantillons sur le modèle de référence et/ou de laboratoire de COSIMA, afin de vérifier si ces variations sont aussi visibles dans les spectres de masse. L'abondance relative de carbone des particules de 67P/C-G a également été comparée à celle des CP-IDP. Certaines CP-IDPs ont une teneur en carbone proche, mais qui reste inférieure aux valeurs que j'ai mesuré dans les particules cométaires de 67P/C-G. Ce résultat semble donc aller dans le sens d'une origine cométaire pour certaines CP-IDPs. Néanmoins, ces dernières pourraient avoir subi des processus d'irradiation lors de leur parcours interplanétaire et/ou de chauffage durant leur entrée atmosphérique, ayant pour conséquence une perte de carbone. L'analyse de CP-IDPs sur le modèle de référence et/ou de laboratoire de COSIMA serait extrêmement enrichissante. La taille des CP-IDPs sera un critère déterminant pour leur analyse sur l'instrument COSIMA. Celle-ci devra être au minima de l'ordre de la taille du faisceau d'ions primaires de l'instrument (35 x 50 µm²).

Enfin, un composé spécifique a été recherché au sein des particules de 67P/C-G, le polyoxyméthylène. La présence de ce polymère permettrait de confirmer son rôle supposé dans la source distribuée de formaldéhyde observée dans certains environnements cométaires. Une identification de POM a été proposée par l'instrument Ptolemy, à bord de l'atterrisseur Philae, dans le cadre des analyses effectuées à la surface cométaire. A partir des travaux effectués sur la caractérisation du POM par les instruments de référence et de laboratoire COSIMA, et des indicateurs développés (Le Roy et al. 2012; Le Roy, Bardyn, et al. 2015), j'ai recherché les signatures du POM au sein des spectres de masse cométaires. Celles-ci n'ont pas été trouvées, ce qui indique que le POM n'est pas présent dans les particules analysées par l'instrument COSIMA, à un niveau détectable. Ces résultats pourraient également signifier que la comète 67P/C-G ne possède pas de source distribuée de formaldéhyde. Des travaux de calibration supplémentaires, sur le modèle de référence et/ou de laboratoire, de différentes teneurs de POM, mélangées à une matrice organique macromoléculaire et une phase minérale, seraient nécessaires afin de déterminer une limite de détection de POM dans les particules cométaires.

De nombreuses perspectives sont envisageables. A ce jour, la matière organique insoluble extraite de météorites carbonées est le meilleur analogue aux particules cométaires analysées. Il sera nécessaire d'analyser d'autres types d'échantillons naturels macromoléculaires, sur les modèles de référence et de laboratoire de COSIMA, en vue d'affiner la caractérisation proposée pour les particules cométaires. Il est d'ores et déjà prévu que de nouveaux analogues de matière organique cométaires soient synthétisés sur le dispositif expérimental OREGOC, au LISA. Des temps de photolyse plus long pourront par exemple être considérés, par rapport aux analogues précédents (Le Roy 2011). L'objectif sera de former un résidu analogue à la matière organique insoluble et de l'analyser sur les modèles de référence et/ou de laboratoire de COSIMA. Les caractéristiques spectrales de ces résidus seront ainsi comparées à celles des particules cométaires analysées par l'instrument de vol.

Ce travail de thèse a contribué à caractériser et à quantifier la composante organique contenue dans les particules cométaires. Néanmoins, de nombreux aspects restent encore à déterminer. En effet, des travaux de calibration futurs seront nécessaires en vue de calculer les facteurs de sensibilité relative manquants, tel que pour le soufre, afin de terminer le travail de quantification pour tous les éléments cométaires identifiés. J'ai entamé un travail pour quantifier le rapport élémentaire H/C à l'aide de droites de calibration. Celui-ci sera éventuellement à compléter à l'aide d'échantillons supplémentaires et à appliquer aux données cométaires.

En résumé, les travaux présentés dans ce manuscrit ont contribué à identifier, caractériser et quantifier la composante carbonée contenue dans les particules solides de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, à l'aide du spectromètre de masse COSIMA. Cet instrument a acquis une quantité de données gigantesques au cours des deux années qu'a duré la mission Rosetta. Les spectres de masse des particules cométaires analysées ont ainsi encore de nombreuses informations à nous dévoiler, pour les prochaines années à venir.

Bibliographie

A'Hearn, M. F., M. J. S. Belton, W. A. Delamere, L. M. Feaga, D. Hampton, J. Kissel, K. P. Klaasen, L. A. McFadden, K. J. Meech, H. J. Melosh, P. H. Schultz, J. M. Sunshine, P. C. Thomas, J. Veverka, D. D. Wellnitz, D. K. Yeomans, S. Besse, D. Bodewits, T. J. Bowling, B. T. Carcich, S. M. Collins, T. L. Farnham, O. Groussin, B. Hermalyn, M. S. Kelley, J. Y. Li, D. J. Lindler, C. M. Lisse, S. A. McLaughlin, F. Merlin, S. Protopapa, J. E. Richardson, and J. L. Williams. 2011. 'EPOXI at Comet Hartley 2', *Science*, 332: 1396-400.

A'Hearn, M. F., M. J. S. Belton, W. A. Delamere, J. Kissel, K. P. Klaasen, L. A. McFadden, K. J. Meech, H. J. Melosh, P. H. Schultz, J. M. Sunshine, P. C. Thomas, J. Veverka, D. K. Yeomans, M. W. Baca, I. Busko, C. J. Crockett, S. M. Collins, M. Desnoyer, C. A. Eberhardy, C. M. Ernst, T. L. Farnham, L. Feaga, O. Groussin, D. Hampton, S. I. Ipatov, J. Y. Li, D. Lindler, C. M. Lisse, N. Mastrodemos, W. M. Owen, J. E. Richardson, D. D. Wellnitz, and R. L. White. 2005. 'Deep Impact: Excavating comet Tempel 1', *Science*, 310: 258-64.

A'Hearn, M. F., L. M. Feaga, H. U. Keller, H. Kawakita, D. L. Hampton, J. Kissel, K. P. Klaasen, L. A. McFadden, K. J. Meech, P. H. Schultz, J. M. Sunshine, P. C. Thomas, J. Veverka, D. K. Yeomans, S. Besse, D. Bodewits, T. L. Farnham, O. Groussin, M. S. Kelley, C. M. Lisse, F. Merlin, S. Protopapa, and D. D. Wellnitz. 2012. 'Cometary volatiles and the origin of comets', *Astrophysical Journal*, 758: 8.

A'Hearn, M. F., R. L. Millis, D. G. Schleicher, D. J. Osip, and P. V. Birch. 1995. 'The ensemble properties of comets: Results from narrowband photometry of 85 comets, 1976-1992', *Icarus*, 118: 223-70.

Alexander, C. M. O., G. D. Cody, M. Fogel, and H. Yabuta. 2008. 'Organics in meteorites - Solar or interstellar?' in S. Kwok and S. Sandford (eds.), *IAU: Organic Matter in Space* (Cambridge Univ Press: Cambridge).

Alexander, C. M. O., M. Fogel, H. Yabuta, and G. D. Cody. 2007. 'The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71: 4380-403.

Alexander, C. M. O., S. S. Russell, J. W. Arden, R. D. Ash, M. M. Grady, and C. T. Pillinger. 1998. 'The origin of chondritic macromolecular organic matter: A carbon and nitrogen isotope study', *Meteoritics & Planetary Science*, 33: 603-22.

Altwegg, K., H. Balsiger, A. Bar-Nun, J. J. Berthelier, A. Bieler, P. Bochsler, C. Briois, U. Calmonte, M. Combi, J. De Keyser, P. Eberhardt, B. Fiethe, S. Fuselier, S. Gasc, T. I. Gombosi, K. C. Hansen, M. Hassig, A. Jackel, E. Kopp, A. Korth, L. Leroy, U. Mall, B. Marty, O. Mousis, E. Neefs, T. Owen, H. Reme, M. Rubin, T. Semon, C. Y. Tzou, H. Waite, and P. Wurz. 2015. '67P/Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter family comet with a high D/H ratio', *Science*, 347: 3.

Altwegg, Kathrin, Hans Balsiger, Akiva Bar-Nun, Jean-Jacques Berthelier, Andre Bieler, Peter Bochsler, Christelle Briois, Ursina Calmonte, Michael R. Combi, Hervé Cottin, Johan De Keyser, Frederik Dhooghe, Bjorn Fiethe, Stephen A. Fuselier, Sébastien Gasc, Tamas I. Gombosi, Kenneth C. Hansen, Myrtha Haessig, Annette Jäckel, Ernest Kopp, Axel Korth, Lena Le Roy, Urs Mall, Bernard Marty, Olivier Mousis, Tobias Owen, Henri Rème, Martin Rubin, Thierry Sémon, Chia-Yu Tzou, James Hunter Waite, and Peter Wurz. 2016. 'Prebiotic chemicals—amino acid and phosphorus—in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko', *Science Advances*, 2.

Anders, E. 1989. 'Pre-biotic organic matter from comets and asteroids', *Nature*, 342: 255-57.

Anders, E., and N. Grevesse. 1989. 'Abundances of the elements - Meteoritic and solar', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 53: 197-214.

Balsiger, H., K. Altwegg, and J. Geiss. 1995. 'D/H and 18O/16O ratio in the hydronium ion and in neutral water from in situ ion measurements in comet Halley', *Journal of Geophysical Research-Space Physics*, 100: 5827-34.

Bardin, N. 2015. 'Composition isotopique des éléments légers dans les micrométéorites ultracarbonées par spectrométrie de masse à émission ionique secondaire à haute résolution en masse, contribution à la connaissance des surfaces cométaires', Université Paris-Saclay & Université Paris Sud.

Bardyn, A. 2013. "Caractérisation de la matière organique par spectrométrie de masse à temps de vol : apport des alcanes à l'exploitation de la banque de données de COSIMA." In, edited by LISA.

Bardyn, A., D. Baklouti, H. Cottin, N. Fray, C. Briois, J. Paquette, O. Stenzel, C. Engrand, H. Fischer, K. Hornung, Y. Langevin, H. Lehto, L. Le Roy, S. Merouane, P. Modica, F. R. Orthous-Daunay, J. Rynö, R. Schulz, J. Silén, L. Thirkell, K. Varmuza, B. Zaprudin, J. Kissel, and M. Hilchenbach. Submitted. 'Carbon-rich dust in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko measured by COSIMA/Rosetta'.

Berger, E. L., T. J. Zega, L. P. Keller, and D. S. Lauretta. 2011. 'Evidence for aqueous activity on comet 81P/Wild 2 from sulfide mineral assemblages in Stardust samples and CI chondrites', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 75: 3501-13.

Bibring, J. P., Y. Langevin, J. Carter, P. Eng, B. Gondet, L. Jorda, S. Le Mouelic, S. Mottola, C. Pilorget, F. Poulet, and M. Vincendon. 2015. '67P/Churyumov-Gerasimenko surface properties as derived from CIVA panoramic images', *Science*, 349: 3.

Bibring, J. P., Mggt Taylor, C. Alexander, U. Auster, J. Biele, A. E. Finzi, F. Goesmann, G. Klingelhoefer, W. Kofman, S. Mottola, K. J. Seidensticker, T. Spohn, and I. Wright. 2015. 'Philae's first days on the comet', *Science*, 349: 493-93.

Biver, N., M. Hofstadter, S. Gulkis, D. Bockelee-Morvan, M. Choukroun, F. Lellouch, F. P. Schloerb, L. Rezac, W. H. Ip, C. Jarchow, P. Hartogh, S. Lee, P. von Allmen, J. Crovisier, C. Leyrat, and P. Encrenaz. 2015. 'Distribution of water around the nucleus of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko at 3.4 AU from the Sun as seen by the MIRO instrument on Rosetta', *Astronomy & Astrophysics*, 583: 7.

Bockelee-Morvan, D. 2011. 'An Overview of Comet Composition.' in J. Cernicharo and R. Bachiller (eds.), *Molecular Universe* (Cambridge Univ Press: Cambridge).

Bockelee-Morvan, D., U. Calmonte, S. Charnley, J. Duprat, C. Engrand, A. Gicquel, M. Hassig, E. Jehin, H. Kawakita, B. Marty, S. Milam, A. Morse, P. Rousselot, S. Sheridan, and E. Wirstrom. 2015. 'Cometary Isotopic Measurements', *Space Science Reviews*, 197: 47-83.

Bockelee-Morvan, D., D. Gautier, F. Hersant, J. M. Hure, and F. Robert. 2002. 'Turbulent radial mixing in the solar nebula as the source of crystalline silicates in comets', *Astronomy & Astrophysics*, 384: 1107-18.

Bockelee-Morvan, D., D. C. Lis, J. E. Wink, D. Despois, J. Crovisier, R. Bachiller, D. J. Benford, N. Biver, P. Colom, J. K. Davies, E. Gerard, B. Germain, M. Houde, D. Mehringer, R. Moreno, G. Paubert, T. G. Phillips, and H. Rauer. 2000. 'New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) - Investigating the link between cometary and interstellar material', *Astronomy & Astrophysics*, 353: 1101-14.

Bonnet, J. Y., E. Quirico, A. Buch, R. Thissen, C. Szopa, N. Carrasco, G. Cernogora, N. Fray, H. Cottin, L. Le Roy, G. Montagnac, E. Dartois, R. Brunetto, C. Engrand, and J. Duprat. 2015. 'Formation of analogs of cometary nitrogen-rich refractory organics from thermal degradation of tholin and HCN polymer', *Icarus*, 250: 53-63.

Boogert, A. C. A., P. A. Gerakines, and D. C. B. Whittet. 2015. 'Observations of the Icy Universe.' in S. M. Faber and E. VanDishoeck (eds.), *Annual Review of Astronomy and Astrophysics, Vol 53* (Annual Reviews: Palo Alto).

Borg, J., J. Chaumont, Y. Langevin, M. Maurette, and C. Jouret. 1980. "Solar wind radiation damage in lunar dust grains and the characterictics of the ancient solar wind." In *The ancient sun: Fossil*

record in the earth, moon and meteorites, 431-61. Boulder, CO: New York and Oxford, Pergamon Press.

Botta, O., and J. L. Bada. 2002. 'Extraterrestrial organic compounds in meteorites', *Surveys in Geophysics*, 23: 411-67.

Bradley, J. 2010. 'The Astromineralogy of Interplanetary Dust Particles.' in Thomas Henning (ed.), *Astromineralogy* (Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg).

Bradley, J. P. 2013. 'How and where did GEMS form?', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 107: 336-40.

Brasser, R., and A. Morbidelli. 2013. 'Oort cloud and Scattered Disc formation during a late dynamical instability in the Solar System', *Icarus*, 225: 40-49.

Briani, G., N. Fray, H. Cottin, Y. Benilan, M. C. Gazeau, and S. Perrier. 2013. 'HMT production and sublimation during thermal process of cometary organic analogs. Implications for its detection with the ROSETTA instruments', *Icarus*, 226: 541-51.

Briggs, D. 1983. 'Analysis of polymer surfaces by SIMS. 3-Preliminary results from molecular imaging microanalysis experiments', *Surface and Interface Analysis*, 5: 113-18.

Briggs, D., and M. J. Hearn. 1986. 'Interaction of ion-beams with polymers, with particular reference to SIMS', *Vacuum*, 36: 1005-10.

Brownlee, D. 2014. 'The Stardust Mission: Analyzing Samples from the Edge of the Solar System', *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 42: 179-205.

Brownlee, D. E. 1985. 'Cosmic dust - Collection and research', *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 13: 147-73.

———. 2016. 'Cosmic Dust: Building Blocks of Planets Falling from the sky', *Elements*, 12: 165-70.

Brownlee, D., P. Tsou, J. Aleon, C. M. O. Alexander, T. Araki, S. Bajt, G. A. Baratta, R. Bastien, P. Bland, P. Bleuet, J. Borg, J. P. Bradley, A. Brearley, F. Brenker, S. Brennan, J. C. Bridges, N. D. Browning, J. R. Brucato, E. Bullock, M. J. Burchell, H. Busemann, A. Butterworth, M. Chaussidon, A. Cheuvront, M. F. Chi, M. J. Cintala, B. C. Clark, S. J. Clemett, G. Cody, L. Colangeli, G. Cooper, P. Cordier, C. Daghlian, Z. R. Dai, L. D'Hendecourt, Z. Djouadi, G. Dominguez, T. Duxbury, J. P. Dworkin, D. S. Ebel, T. E. Economou, S. Fakra, S. A. J. Fairey, S. Fallon, G. Ferrini, T. Ferroir, H. Fleckenstein, C. Floss, G. Flynn, I. A. Franchi, M. Fries, Z. Gainsforth, J. P. Gallien, M. Genge, M. K. Gilles, P. Gillet, J. Gilmour, D. P. Glavin, M. Gounelle, M. M. Grady, G. A. Graham, P. G. Grant, S. F. Green, F. Grossemy, L. Grossman, J. N. Grossman, Y. Guan, K. Hagiya, R. Harvey, P. Heck, G. F. Herzog, P. Hoppe, F. Horz, J. Huth, I. D. Hutcheon, K. Ignatyev, H. Ishii, M. Ito, D. Jacob, C. Jacobsen, S. Jacobsen, S. Jones, D. Joswiak, A. Jurewicz, A. T. Kearsley, L. P. Keller, H. Khodja, A. L. D. Kilcoyne, J. Kissel, A. Krot, F. Langenhorst, A. Lanzirotti, L. Le, L. A. Leshin, J. Leitner, L. Lemelle, H. Leroux, M. C. Liu, K. Luening, I. Lyon, G. MacPherson, M. A. Marcus, K. Marhas, B. Marty, G. Matrajt, K. McKeegan, A. Meibom, V. Mennella, K. Messenger, S. Messenger, T. Mikouchi, S. Mostefaoui, T. Nakamura, T. Nakano, M. Newville, L. R. Nittler, I. Ohnishi, K. Ohsumi, K. Okudaira, D. A. Papanastassiou, R. Palma, M. E. Palumbo, R. O. Pepin, D. Perkins, M. Perronnet, P. Pianetta, W. Rao, F. J. M. Rietmeijer, F. Robert, D. Rost, A. Rotundi, R. Ryan, S. A. Sandford, C. S. Schwandt, T. H. See, D. Schlutter, J. Sheffield-Parker, A. Simionovici, S. Simon, I. Sitnitsky, C. J. Snead, M. K. Spencer, F. J. Stadermann, A. Steele, T. Stephan, R. Stroud, J. Susini, S. R. Sutton, Y. Suzuki, M. Taheri, S. Taylor, N. Teslich, K. Tomeoka, N. Tomioka, A. Toppani, J. M. Trigo-Rodriguez, D. Troadec, A. Tsuchiyama, A. J. Tuzzolino, T. Tyliszczak, K. Uesugi, M. Velbel, J. Vellenga, E. Vicenzi, L. Vincze, J. Warren, I. Weber, M. Weisberg, A. J. Westphal, S. Wirick, D. Wooden, B. Wopenka, P. Wozniakiewicz, I. Wright, H. Yabuta, H. Yano, E. D. Young, R. N. Zare, T. Zega, K. Ziegler, L. Zimmerman, E. Zinner, and M. Zolensky. 2006. 'Comet 81P/Wild 2 under a microscope', *Science*, 314: 1711-16.

Busemann, H., A. N. Nguyen, G. D. Cody, P. Hoppe, A. L. D. Kilcoyne, R. M. Stroud, T. J. Zega, and L. R. Nittler. 2009. 'Ultra-primitive interplanetary dust particles from the comet 26P/Grigg-Skjellerup dust stream collection', *Earth and Planetary Science Letters*, 288: 44-57.

Capaccioni, F., A. Coradini, G. Filacchione, S. Erard, G. Arnold, P. Drossart, M. C. De Sanctis, D. Bockelee-Morvan, M. T. Capria, F. Tosi, C. Leyrat, B. Schmitt, E. Quirico, P. Cerroni, V. Mennella, A. Raponi, M. Ciarniello, T. McCord, L. Moroz, E. Palomba, E. Ammannito, M. A. Barucci, G. Bellucci, J. Benkhoff, J. P. Bibring, A. Blanco, M. Blecka, R. Carlson, U. Carsenty, L. Colangeli, M. Combes, M. Combi, J. Crovisier, T. Encrenaz, C. Federico, U. Fink, S. Fonti, W. H. Ip, P. Irwin, R. Jaumann, E. Kuehrt, Y. Langevin, G. Magni, S. Mottola, V. Orofino, P. Palumbo, G. Piccioni, U. Schade, F. Taylor, D. Tiphene, G. P. Tozzi, P. Beck, N. Biver, L. Bonal, J. P. Combe, D. Despan, E. Flamini, S. Fornasier, A. Frigeri, D. Grassi, M. Gudipati, A. Longobardo, K. Markus, F. Merlin, R. Orosei, G. Rinaldi, K. Stephan, M. Cartacci, A. Cicchetti, S. Giuppi, Y. Hello, F. Henry, S. Jacquinod, R. Noschese, G. Peter, R. Politi, J. M. Reess, and A. Semery. 2015. 'The organic-rich surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko as seen by VIRTIS/Rosetta', *Science*, 347: 4.

Caselli, P., and C. Ceccarelli. 2012. 'Our astrochemical heritage', *Astronomy and Astrophysics Review*, 20: 68.

Chambers, J. 2006. 'Meteoritic diversity and planetesimal formation.' in D. S. lauretta and H. Y. McSween Jr. (eds.), *Meteorites and the early Solar System II*.

Choukroun, M., S. Keihm, F. P. Schloerb, S. Gulkis, E. Lellouch, C. Leyrat, P. von Allmen, N. Biver, D. Bockelee-Morvan, J. Crovisier, P. Encrenaz, P. Hartogh, M. Hofstadter, W. H. Ip, C. Jarchow, M. Janssen, S. Lee, L. Rezac, G. Beaudin, B. Gaskell, L. Jorda, H. U. Keller, and H. Sierks. 2015. 'Dark side of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko in Aug.-Oct. 2014 MIRO/Rosetta continuum observations of polar night in the southern regions', *Astronomy & Astrophysics*, 583: 10.

Chyba, C., and C. Sagan. 1992. 'Endogeneous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life', *Nature*, 355: 125-32.

Ciesla, Fred J., and Scott A. Sandford. 2012. 'Organic Synthesis via Irradiation and Warming of Ice Grains in the Solar Nebula', *Science*, 336: 452-54.

Clark, B. C., L. W. Mason, and J. Kissel. 1987. 'Systematics of the CHON and other light-element particle populations in comet P/Halley', *Astronomy & Astrophysics*, 187: 779-84.

Cleeves, L. I., E. A. Bergin, C. M. O. Alexander, F. J. Du, D. Graninger, K. I. Oberg, and T. J. Harries. 2016. 'Exploring the origins of deuterium enrichments in solar nebular organics', *Astrophysical Journal*, 819: 11.

Cochran, A. L., A. C. Levasseur-Regourd, M. Cordiner, E. Hadamcik, J. Lasue, A. Gicquel, D. G. Schleicher, S. B. Charnley, M. J. Mumma, L. Paganini, D. Bockelee-Morvan, N. Biver, and Y. J. Kuan. 2015. 'The Composition of Comets', *Space Science Reviews*, 197: 9-46.

Cody, G. D., C. M. O. Alexander, and F. Tera. 2002. 'Solid-state (H-1 and C-13) nuclear magnetic resonance spectroscopy of insoluble organic residue in the Murchison meteorite: A self-consistent quantitative analysis', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 66: 1851-65.

Cottin, H., Y. Benilan, M. C. Gazeau, and F. Raulin. 2004. 'Origin of cometary extended sources from degradation of refractory organics on grains: polyoxymethylene as formaldehyde parent molecule', *Icarus*, 167: 397-416.

Cottin, H., M. C. Gazeau, and F. Raulin. 1999. 'Cometary organic chemistry: a review from observations, numerical and experimental simulations', *Planetary and Space Science*, 47: 1141-62.

Cottin, Hervé, Julia Michelle Kotler, Kristin Bartik, H. James Cleaves, Charles S. Cockell, Jean-Pierre P. de Vera, Pascale Ehrenfreund, Stefan Leuko, Inge Loes Ten Kate, Zita Martins, Robert Pascal, Richard Quinn, Petra Rettberg, and Frances Westall. 2015. 'Astrobiology and the Possibility of Life on Earth and Elsewhere…', *Space Science Reviews*: 1-42.

Crovisier, J., K. Leech, D. BockeleeMorvan, T. Y. Brooke, M. S. Hanner, B. Altieri, H. U. Keller, and E. Lellouch. 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: 1904-07.

Danger, G., A. Fresneau, N. Abou Mrad, P. de Marcellus, F. R. Orthous-Daunay, F. Duvernay, V. Vuitton, L. Le Sergeant d'Hendecourt, R. Thissen, and T. Chiavassa. 2016. 'Insight into the molecular composition of laboratory organic residues produced from interstellar/pre-cometary ice analogues using very high resolution mass spectrometry', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 189: 184-96.

Danger, G., F. R. Orthous-Daunay, P. de Marcellus, P. Modica, V. Vuitton, F. Duvernay, L. Flandinet, L. L. d'Hendecourt, R. Thissen, and T. Chiavassa. 2013. 'Characterization of laboratory analogs of interstellar/cometary organic residues using very high resolution mass spectrometry', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 118: 184-201.

Dartois, E., C. Engrand, R. Brunetto, J. Duprat, T. Pino, E. Quirico, L. Remusat, N. Bardin, G. Briani, S. Mostefaoui, G. Morinaud, B. Crane, N. Szwec, L. Delauche, F. Jamme, C. Sandt, and P. Dumas. 2013. 'UltraCarbonaceous Antarctic micrometeorites, probing the Solar System beyond the nitrogen snow-line', *Icarus*, 224: 243-52.

Davidsson, B. J. R., and P. J. Gutierrez. 2006. 'Non-gravitational force modeling of Comet 81P/Wild 2 I. A nucleus bulk density estimate', *Icarus*, 180: 224-42.

De Gregorio, B. T., R. M. Stroud, G. D. Cody, L. R. Nittler, A. L. D. Kilcoyne, and S. Wirick. 2011. 'Correlated microanalysis of cometary organic grains returned by Stardust', *Meteoritics & Planetary Science*, 46: 1376-96.

De Marcellus, P., A. Fresneau, R. Brunetto, G. Danger, F. Duvernay, C. Meinert, U. J. Meierhenrich, F. Borondics, T. Chiavassa, and L. L. D'Hendecourt. 2016. 'Photo and thermochemical evolution of astrophysical ice analogs as a source for soluble and insoluble organic materials in Solar System minor bodies', *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*.

Denis, Jr. J. E., and R. B. Schabel. 1996. *Numerical methods for unconstrained optimization and nonlinear equations* (Society for Industrial and Applied Mathematics).

Derenne, S., and F. Robert. 2010. 'Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite', *Meteoritics & Planetary Science*, 45: 1461-75.

Despois, D., and H. Cottin. 2005. 'Comets: Potential sources of prebiotic molecules for the early Earth.' in M. Gargaud, H. Martin and J. Reisse (eds.), *Lectures in Astrobiology, Vol 1* (Springer-Verlag Berlin: Berlin).

Dobrica, E. 2010. 'Micrométéorites Concordia : des neiges antarctiques aux glaces cométaires', Université Paris Sud.

Dobrică, E., C. Engrand, J. Duprat, M. Gounelle, H. Leroux, E. Quirico, and J. N. Rouzaud. 2009. 'Connection between micrometeorites and Wild 2 particles: From Antarctic snow to cometary ices', *Meteoritics & Planetary Science*, 44: 1643-61.

Dobrică, E., C. Engrand, H. Leroux, J. Duprat, and M. Gounelle. 2008. "Classic and exotic particles in the 2006 Concordia Antarctic mircometeorite collection." In *Lunar and Planetary Science XXXIX*, 1672. League City, Texas.

Dobrică, E., C. Engrand, H. Leroux, J. N. Rouzaud, and J. Duprat. 2012. 'Transmission Electron Microscopy of CONCORDIA UltraCarbonaceous Antarctic MicroMeteorites (UCAMMs): Mineralogical properties', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 76: 68-82.

Dones, L., R. Brasser, N. Kaib, and H. Rickman. 2015. 'Origin and Evolution of the Cometary Reservoirs', *Space Science Reviews*, 197: 191-269.

Duprat, J., E. Dobrică, C. Engrand, J. Aléon, Y. Marrocchi, S. Mostefaoui, A. Meibom, H. Leroux, J.-N. Rouzaud, M. Gounelle, and F. Robert. 2010. 'Extreme Deuterium Excesses in Ultracarbonaceous Micrometeorites from Central Antarctic Snow', *Science*, 328: 742-45.

Duprat, J., C. Engrand, M. Maurette, G. Kurat, M. Gounelle, and C. Hammer. 2007. 'Micrometeorites from central antarctic snow: The CONCORDIA collection', *Advances in Space Research*, 39: 605-11.

Eberhardt, P., M. Reber, D. Krankowsky, and R. R. Hodges. 1995. 'The D/H and 18O/16O ratios in water from comet 1P/Halley', *Astronomy & Astrophysics*, 302: 301-16.

Ehrenfreund, P., S. Charnley, and D. Wooden. 2004. 'From interstellar material to comet particles and molecules.' in M. Festou, H. U. Keller and H. A. Weaver (eds.), *Comets II*.

Elsila, J. E., D. P. Glavin, and J. P. Dworkin. 2009. 'Cometary glycine detected in samples returned by Stardust', *Meteoritics & Planetary Science*, 44: 1323-30.

Engrand, C., K. Benzerara, H. Leroux, J. Duprat, E. Dartois, N. Bardin, and L. Delauche. 2015. "Carbonaceous phases and mineralogy of ultracarbonaceous Antarctic micrometeorites identifies by C- and N-XANES/STXM and TEM." In *46th Lunar and Planetary Science Conference*, 1902. The Woodlands, Texas.

Engrand, C., J. Duprat, E. Dartois, K. Benzerara, H. Leroux, D. Baklouti, A. Bardyn, C. Briois, H. Cottin, H. Fischer, N. Fray, M. Hilchenbach, Y. Langevin, J. Paquette, J. Rynö, R. Schulz, J. Silén, O. Stenzel, and L. Thirkell. Submitted. 'Variations in cometary composition from Giotto to Rosetta, clues to their formation mechanisms'.

Flynn, G. J., P. Bleuet, J. Borg, J. P. Bradley, F. E. Brenker, S. Brennan, J. Bridges, D. E. Brownlee, E. S. Bullock, M. Burghammer, B. C. Clark, Z. R. Dai, C. P. Daghlian, Z. Djouadi, S. Fakra, T. Ferroir, C. Floss, I. A. Franchi, Z. Gainsforth, J. P. Gallien, P. Gillet, P. G. Grant, G. A. Graham, S. F. Green, F. Grossemy, P. R. Heck, G. F. Herzog, P. Hoppe, F. Horz, J. Huth, K. Ignatyev, H. A. Ishii, K. Janssens, D. Joswiak, A. T. Kearsley, H. Khodja, A. Lanzirotti, J. Leitner, L. Lemelle, H. Leroux, K. Luening, G. J. MacPherson, K. K. Marhas, M. A. Marcus, G. Matrajt, T. Nakamura, K. Nakamura-Messenger, T. Nakano, M. Newville, D. A. Papanastassiou, P. Pianetta, W. Rao, C. Riekel, F. J. M. Rietmeijer, D. Rost, C. S. Schwandt, T. H. See, J. Sheffield-Parker, A. Simionovici, I. Sitnitsky, C. J. Snead, F. J. Stadermann, T. Stephan, R. M. Stroud, J. Susini, Y. Suzuki, S. R. Sutton, S. Taylor, N. Teslich, D. Troadec, P. Tsou, A. Tsuchiyama, K. Uesugi, B. Vekemans, E. P. Vicenzi, L. Vincze, A. J. Westphal, P. Wozniakiewicz, E. Zinner, and M. E. Zolensky. 2006. 'Elemental compositions of comet 81P/Wild 2 samples collected by Stardust', *Science*, 314: 1731-35.

Flynn, G. J., L. P. Keller, M. Feser, S. Wirick, and C. Jacobsen. 2003. 'The origin of organic matter in the solar system: Evidence from the interplanetary dust particles', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67: 4791-806.

Flynn, G. J., L. R. Nittler, and C. Engrand. 2016. 'Composition of cosmic dust: sources and implications for the early solar system', *Elements*, 12: 177-83.

Flynn, G. J., and S. R. Sutton. 1991. 'Cosmic dust particle densities : Evidence for two populations of stony micrometeorites', *Proceedings of Lunar and Planetary Science*, 21: 541-47.

Flynn, G. J., S. Wirick, and L. P. Keller. 2013. 'Organic grain coatings in primitive interplanetary dust particles: Implications for grain sticking in the Solar Nebula', *Earth Planets and Space*, 65: 1159-66.

Fomenkova, M. N., S. Chang, and L. M. Mukhin. 1994. 'Carbonaceous components in the comet Halley dust', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 58: 4503-12.

Fomenkova, M. N., J. F. Kerridge, K. Marti, and L. A. McFadden. 1992. 'Compositional trends in rock-forming elements of comet Halley dust', *Science*, 258: 266-69.

Fomenkova, Marina N. 1999. 'On the Organic Refractory Component of Cometary Dust', *Space Science Reviews*, 90: 109-14.

Fornasier, S., P. H. Hasselmann, M. A. Barucci, C. Feller, S. Besse, C. Leyrat, L. Lara, P. J. Gutierrez, N. Oklay, C. Tubiana, F. Scholten, H. Sierks, C. Barbieri, P. L. Lamy, R. Rodrigo, D. Koschny, H. Rickman, H. U. Keller, J. Agarwal, M. F. A'Hearn, J. L. Bertaux, I. Bertini, G. Cremonese, V. Da Deppo, B. Davidsson, S. Debei, M. De Cecco, M. Fulle, O. Groussin, C. Guttler, S. F. Hviid, W. Ip, L. Jorda, J. Knollenberg, G. Kovacs, R. Kramm, E. Kuhrt, M. Kuppers, F. La Forgia, M. Lazzarin, J. J. L. Moreno, F. Marzari, K. D. Matz, H. Michalik, F. Moreno, S. Mottola, G. Naetto, M. Pajola, A. Pommerol, F. Preusker, X. Shi, C. Snodgrass, N. Thomas, and J. B. Vincent. 2015. 'Spectrophotometric properties of the nucleus of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from the OSIRIS instrument onboard the ROSETTA spacecraft', *Astronomy & Astrophysics*, 583: 18.

Fray, N., A. Bardyn, H. Cottin, K. Altwegg, D. Baklouti, C. Briois, L. Colangeli, C. Engrand, H. Fischer, A. Glasmachers, E. Grün, G. Haerendel, H. Henkel, H. Höfner, K. Hornung, E. K. Jessberger, A. Koch, H. Krüger, Y. Langevin, H. Lehto, K. Lehto, L. Le Roy, S. Merouane, Paola Modica, F.-R. Orthous-Daunay, J. Paquette, F. Raulin, J. Rynö, R. Schulz, J. Silén, S. Siljeström, W. Steiger, O. Stenzel, T. Stephan, L. Thirkell, R. Thomas, K. Torkar, K. Varmuza, K.-P. Wanczek, B. Zaprudin, J. Kissel, and M. Hilchenbach. 2016. 'High-molecular-weight organic matter in the particles of comet 67P/Churyumov–Gerasimenko', *Nature*, 538: 72-74.

Fray, N., Y. Benilan, N. Biver, D. Bockelee-Morvan, H. Cottin, J. Crovisier, and M. C. Gazeau. 2006. 'Heliocentric evolution of the degradation of polyoxymethylene: Application to the origin of the formaldehyde (H2CO) extended source in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp)', *Icarus*, 184: 239-54.

Fray, N., Y. Benilan, H. Cottin, and M. C. Gazeau. 2004. 'New experimental results on the degradation of polyoxymethylene: Application to the origin of the formaldehyde extended source in comets', *Journal of Geophysical Research-Planets*, 109: 7.

Fray, N., et al. en préparation. 'Elemental nitrogen abondance in the particles of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko'.

Fulle, M., V. Della Corte, A. Rotundi, P. Weissman, A. Juhasz, K. Szego, R. Sordini, M. Ferrari, S. Ivanovski, F. Lucarelli, M. Accolla, S. Merouane, V. Zakharov, E. M. Epifani, J. J. Lopez-Moreno, J. Rodriguez, L. Colangeli, P. Palumbo, E. Grun, M. Hilchenbach, E. Bussoletti, F. Esposito, S. F. Green, P. L. Lamy, J. A. M. McDonnell, V. Mennella, A. Molina, R. Morales, F. Moreno, J. L. Ortiz, E. Palomba, R. Rodrigo, J. C. Zarnecki, M. Cosi, F. Giovane, B. Gustafson, M. L. Herranz, J. M. Jeronimo, M. R. Leese, A. C. Lopez-Jimenez, and N. Altobelli. 2015. 'Density and charge of pristine fluffy particles from comet 67P/Churyumov-Gerasimanko', *Astrophysical Journal Letters*, 802: 5.

Geiss, J. 1987. 'Composition measurements and the history of cometary matter', *Astronomy & Astrophysics*, 187: 859-66.

———. 1988. 'Composition in Halley's Comet: Clues to Origin and History of Cometary Matter.' in Gerhard Klare (ed.), *Cosmic Chemistry* (Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg).

Gilmour, I. 2003. 'Structural and isotopic analysis of organic matter in carbonaceous chondrites.' in A. M. Davis (ed.), *Meteorites, comets and planets* (Elsevier-Pergamon).

Gladman, B., B. G. Marsden, and C. VanLaerhoven. 2008. 'Nomenclature in the Outer Solar System.' in M. A. Barucci, H. Boehnhardt, D. P. Cruikshank and A. Morbidelli (eds.), *The Solar System beyond Neptune*.

Glassmeier, K. H., H. Boehnhardt, D. Koschny, E. Kuhrt, and I. Richter. 2007. 'The ROSETTA Mission: Flying towards the origin of the solar system', *Space Science Reviews*, 128: 1-21.

Goesmann, F., H. Rosenbauer, J. H. Bredehoft, M. Cabane, P. Ehrenfreund, T. Gautier, C. Giri, H. Kruger, L. Le Roy, A. J. MacDermott, S. McKenna-Lawlor, U. J. Meierhenrich, G. M. M. Caro, F. Raulin, R. Roll, A. Steele, H. Steininger, R. Sternberg, C. Szopa, W. Thiemann, and S. Ulamec. 2015. 'Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry', *Science*, 349: 3.

Gomes, R., H. F. Levison, K. Tsiganis, and A. Morbidelli. 2005. 'Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets', *Nature*, 435: 466-69.

Gounelle, M., P. Spurny, and P. A. Bland. 2006. 'The orbit and atmospheric trajectory of the Orgueil meteorite from historical records', *Meteoritics & Planetary Science*, 41: 135-50.

Gounelle, M., and M. E. Zolensky. 2014. 'The Orgueil meteorite: 150 years of history', *Meteoritics & Planetary Science*, 49: 1769-94.

Gourier, D., F. Robert, O. Delpoux, L. Binet, H. Vezin, A. Moissette, and S. Derenne. 2008. 'Extreme deuterium enrichment of organic radicals in the Orgueil meteorite: Revisiting the interstellar interpretation?', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72: 1914-23.

Greenberg, J. M. 1982. 'What are comets made of? A model based on interstellar dust.' in L. L. Wilkening (ed.), *Comets* (The University of Arizona Press: Tucson, Arizona).

———. 1998. 'Making a comet nucleus', *Astronomy & Astrophysics*, 330: 375-80.

Greenberg, J. M., A. Li, C. X. Mendozagomez, W. A. Schutte, P. A. Gerakines, and M. Degroot. 1995. 'Approaching the interstellar grain organic refractory component', *Astrophysical Journal*, 455: L177-L80.

Groussin, O., M. F. A'Hearn, J. Y. Li, P. C. Thomas, J. M. Sunshine, C. M. Lisse, K. J. Meech, T. L. Farnham, L. M. Feaga, and W. A. Delamere. 2007. 'Surface temperature of the nucleus of Comet 9P/Tempel 1', *Icarus*, 187: 16-25.

Hand, Eric, and Daniel Clery. 2015. 'The return of Philae', *Science*, 348: 1295-95.

Hanner, M. S., and J. P. Bradley. 2004. 'Composition and Mineralogy of Cometary Dust.' in M. Festou, H. U. Keller and H. A. Weaver (eds.), *Comets II* (University of Arizona Press).

Hanner, M. S., D. K. Lynch, and R. W. Russell. 1994. 'The 8-13 micron spectra of comets and the composition of silicate grains', *Astrophysical Journal*, 425: 274-85.

Hansen, K. C., K. Altwegg, J.-J. Berthelier, A. Bieler, N. Biver, D. Bockelée-Morvan, U. Calmonte, F. Capaccioni, M. R. Combi, J. De Keyser, B. Fiethe, N. Fougere, S. A. Fuselier, S. Gasc, T. I. Gombosi, Z. Huang, L. Le Roy, S. Lee, H. Nilsson, M. Rubin, Y. Shou, C. Snodgrass, V. Tenishev, G. Toth, C.-Y. Tzou, C. Simon Wedlund, and the ROSINA team. 2016. 'Evolution of water production of 67P/Churyumov-Gerasimenko: An empirical model and a multi-instrument study', *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*.

Harker, David E., Charles E. Woodward, and Diane H. Wooden. 2005. 'The Dust Grains from 9P/Tempel 1 Before and After the Encounter with Deep Impact', *Science*, 310: 278-80.

Hartogh, P., D. C. Lis, D. Bockelee-Morvan, M. de Val-Borro, N. Biver, M. Kuppers, M. Emprechtinger, E. A. Bergin, J. Crovisier, M. Rengel, R. Moreno, S. Szutowicz, and G. A. Blake. 2011. 'Ocean-like water in the Jupiter-family comet 103P/Hartley 2', *Nature*, 478: 218-20.

Hayatsu, R., S. Matsuoka, R. G. Scott, M. H. Studier, and E. Anders. 1977. 'Origin of organic matter in early solar system. VII. Organic polymer in carbonaceous chondrites', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 41: 1325-39.

Hayatsu, R., R. E. Winans, R. G. Scott, R. L. McBeth, L. P. Moore, and M. H. Studier. 1980. 'Phenolic Ethers in the Organic Polymer of the Murchison Meteorite', *Science*, 207: 1202-04.

Hayes, J. M. 1967. 'Organic constituents of meteorites - a review', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 31: 1395-&.

Henkel, T., and J. Gilmour. 2014. '15.22 - Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, Secondary Neutral Mass Spectrometry, and Resonance Ionization Mass Spectrometry A2 - Holland, Heinrich D.' in Karl K. Turekian (ed.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (Elsevier: Oxford).

Herbst, E., and E. F. van Dishoeck. 2009. 'Complex Organic Interstellar Molecules.' in R. Blandford, J. Kormendy and E. VanDishoeck (eds.), *Annual Review of Astronomy and Astrophysics, Vol 47* (Annual Reviews: Palo Alto).

Hilchenbach, M., J. Kissel, Y. Langevin, C. Briois, H. Von Hoerner, A. Koch, R. Schulz, J. Silén, K. Altwegg, L. Colangeli, H. Cottin, C. Engrand, H. Fischer, A. Glasmachers, E. Grün, G. Haerendel, H. Henkel, H. Höfner, K. Hornung, E. K. Jessberger, H. Lehto, H. Lehto, F. Raulin, L. Le Roy, J. Rynö, W. Steiger, K. Stephan, L. Thirkell, R. Thomas, K. Torkar, K. Varmuza, K. P. Wanczek, N. Altobelli, D. Baklouti, A. Bardyn, N. Fray, H. Krüger, N. Ligier, R. P. Lin, H. Martin, S. Merouane, F. R. Orthous-Daunay, J. Paquette, C. Revillet, S. Siljeström, O. Stenzel, and B. Zaprudin. 2016. 'Comet 67P/Churyumov–Gerasimenko: Close-up on Dust Particle Fragments', *The Astrophysical Journal Letters*, 816: L32.

Hornung, K., J. Kissel, H. Fischer, E. M. Mellado, O. Kulikov, M. Hilchenbach, H. Kruger, C. Engrand, Y. Langevin, M. Rossi, and F. R. Krueger. 2014. 'Collecting cometary dust particles on metal

blacks with the COSIMA instrument onboard ROSETTA', *Planetary and Space Science*, 103: 309-17.

Hsieh, H. H., L. Denneau, R. J. Wainscoat, N. Schorghofer, B. Bolin, A. Fitzsimmons, R. Jedicke, J. Kleyna, M. Micheli, P. Veres, N. Kaiser, K. C. Chambers, W. S. Burgett, H. Flewelling, K. W. Hodapp, E. A. Magnier, J. S. Morgan, P. A. Price, J. L. Tonry, and C. Waters. 2015. 'The main-belt comets: The Pan-STARRS1 perspective', *Icarus*, 248: 289-312.

Hsieh, H. H., and D. Jewitt. 2006. 'A population of comets in the main asteroid belt', *Science*, 312: 561-63.

Huebner, W. F. 1987. 'First Polymer in Space Identified in Comet Halley', *Science*, 237: 628-30.

Ishii, Hope A., John P. Bradley, Zu Rong Dai, Miaofang Chi, Anton T. Kearsley, Mark J. Burchell, Nigel D. Browning, and Frank Molster. 2008. 'Comparison of Comet 81P/Wild 2 Dust with Interplanetary Dust from Comets', *Science*, 319: 447-50.

Ishii, Hope A., Sean Brennan, John P. Bradley, Katharina Luening, Konstantin Ignatyev, and Piero Pianetta. 2008. 'Recovering the elemental composition of comet Wild 2 dust in five Stardust impact tracks and terminal particles in aerogel', *Meteoritics & Planetary Science*, 43: 215-31.

IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: http://goldbook.iupac.org (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins*.

Jenniskens, P., G. A. Baratta, A. Kouchi, M. S. Degroot, J. M. Greenberg, and G. Strazzulla. 1993. 'Carbon dust formation on interstellar grains', *Astronomy & Astrophysics*, 273: 583-600.

Jessberger, E. K., A. Christoforidis, and J. Kissel. 1988. 'Aspects of the major element composition of Halley's dust', *Nature*, 332: 691-95.

Jewitt, D. 2012. 'The active asteroids', *Astronomical Journal*, 143: 14.

Johnson, Natasha M., and Joseph Andrew Nuth. 2014. 'Fischer-Tropsch-Type Reaction.' in Ricardo Amils, Muriel Gargaud, José Cernicharo Quintanilla, James Henderson Cleaves, M. William Irvine, Daniele Pinti and Michel Viso (eds.), *Encyclopedia of Astrobiology* (Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg).

Kamoun, P., P. L. Lamy, I. Toth, and A. Herique. 2014. 'Constraints on the subsurface structure and density of the nucleus of Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from Arecibo radar observations', *A&A*, 568: A21.

Kearsley, A. T., G. A. Graham, M. J. Burchell, M. J. Cole, P. Wozniakiewicz, N. Teslich, E. Bringa, F. Horz, J. Blum, and T. Poppe. 2008. 'Micro-craters in aluminum foils: Implications for dust particles from comet Wild 2 on NASA's Stardust spacecraft', *International Journal of Impact Engineering*, 35: 1616-24.

Keller, H. U., C. Barbieri, D. Koschny, P. Lamy, H. Rickman, R. Rodrigo, H. Sierks, M. F. A'Hearn, F. Angrilli, M. A. Barucci, J. L. Bertaux, G. Cremonese, V. Da Deppo, B. Davidsson, M. De Cecco, S. Debei, S. Fornasier, M. Fulle, O. Groussin, P. J. Gutierrez, S. F. Hviid, W. H. Ip, L. Jorda, J. Knollenberg, J. R. Kramm, E. Kuhrt, M. Kuppers, L. M. Lara, M. Lazzarin, J. L. Moreno, F. Marzari, H. Michalik, G. Naletto, L. Sabau, N. Thomas, K. P. Wenzel, I. Bertini, S. Besse, F. Ferri, M. Kaasalainen, S. Lowry, S. Marchi, S. Mottola, W. Sabolo, S. E. Schroder, S. Spjuth, and P. Vernazza. 2010. 'E-Type Asteroid (2867) Steins as Imaged by OSIRIS on Board Rosetta', *Science*, 327: 190-93.

Keller, H. U., D. Britt, B. J. Buratti, and N. Thomas. 2004. 'In situ observations of cometary nuclei.' in M. Festou, H. U. Keller and H. A. Weaver (eds.), *Comets II*.

Keller, Lindsay P., and Scott Messenger. 2011. 'On the origins of GEMS grains', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 75: 5336-65.

Kerridge, J. F. 1983. 'Isotopic composition of carbonaceous-chondrite kerogen : evidence for an interstellar origin of organic matter in meteorites', *Earth and Planetary Science Letters*, 64: 186-200.

Kerridge, J. F., S. Chang, and R. Shipp. 1987. 'Isotopic characterization of kerogen-like material in the Murchison carbonaceous chondrite', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 51: 2527-40.

Kissel, J., K. Altwegg, B. C. Clark, L. Colangeli, H. Cottin, S. Czempiel, J. Eibl, C. Engrand, H. M. Fehringer, B. Feuerbacher, M. Fomenkovao, A. Glasmachers, J. M. Greenberg, E. Grun, G. Haerendel, H. Henkel, M. Hilchenbach, H. Von Hoerner, H. Hofner, K. Hornung, E. K. Jessberger, A. Koch, H. Kruger, Y. Langevin, P. Parigger, F. Raulin, F. Rudenauer, J. Ryno, E. R. Schmid, R. Schulz, J. Silen, W. Steiger, T. Stephan, L. Thirkell, R. Thomas, K. Torkar, N. G. Utterback, K. Varmuza, K. P. Wanczek, W. Werther, and H. Zscheeg. 2007. 'COSIMA - High resolution time-of-flight secondary ion mass spectrometer for the analysis of cometary dust particles onboard Rosetta', *Space Science Reviews*, 128: 823-67.

Kissel, J., D. E. Brownlee, K. Buchler, B. C. Clark, H. Fechtig, E. Grun, K. Hornung, E. B. Igenbergs, E. K. Jessberger, F. R. Krueger, H. Kuczera, J. A. M. McDonnell, G. M. Morfill, J. Rahe, G. H. Schwehm, Z. Sekanina, N. G. Utterback, H. J. Volk, and H. A. Zook. 1986. 'Composition of comet Halley dust particles from Giotto observations', *Nature*, 321: 336-37.

Kissel, J., and F. R. Krueger. 1987. 'The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1', *Nature*, 326: 755-60.

Kissel, J., F. R. Krueger, J. Silen, and B. C. Clark. 2004. 'The Cometary and Interstellar Dust Analyzer at Comet 81P/Wild 2', *Science*, 304: 1774-76.

Kissel, J., R. Z. Sagdeev, J. L. Bertaux, V. N. Angarov, J. Audouze, J. E. Blamont, K. Buchler, E. N. Evlanov, H. Fechtig, M. N. Fomenkova, H. Vonhoerner, N. A. Inogamov, V. N. Khromov, W. Knabe, F. R. Krueger, Y. Langevin, V. B. Leonas, A. C. Levasseurregourd, G. G. Managadze, S. N. Podkolzin, V. D. Shapiro, S. R. Tabaldyev, and B. V. Zubkov. 1986. 'Composition of comet Halley dust particles from Vega observations', *Nature*, 321: 280-82.

Krüger, H., T. Stephan, C. Engrand, C. Briois, S. Siljestrom, S. Merouane, D. Baklouti, H. Fischer, N. Fray, K. Hornung, H. Lehto, F. R. Orthous-Daunay, J. Ryno, R. Schulz, J. Silen, L. Thirkell, M. Trieloff, and M. Hilchenbach. 2015. 'COSIMA-Rosetta calibration for in situ characterization of 67P/Churyumov-Gerasimenko cometary inorganic compounds', *Planetary and Space Science*, 117: 35-44.

Kuppers, M., I. Bertini, S. Fornasier, P. J. Gutierrez, S. F. Hviid, L. Jorda, H. U. Keller, J. Knollenberg, D. Koschny, R. Kramm, L. M. Lara, H. Sierks, N. Thomas, C. Barbieri, P. Lamy, H. Rickman, R. Rodrigo, and Osiris Team. 2005. 'A large dust/ice ratio in the nucleus of comet 9P/Tempel 1', *Nature*, 437: 987-90.

Lamy, P. L., A. Herique, and I. Toth. 2015. 'The Subsurface Structure and Density of Cometary Nuclei', *Space Science Reviews*, 197: 85-99.

Langevin, Y., M. Hilchenbach, N. Ligier, S. Merouane, K. Hornung, C. Engrand, R. Schulz, J. Kissel, J. Rynö, and P. Eng. 2016. 'Typology of dust particles collected by the COSIMA mass spectrometer in the inner coma of 67P/Churyumov Gerasimenko', *Icarus*, 271: 76-97.

Langevin, Y., J. Kissel, J. L. Bertaux, and E. Chassefiere. 1987. 'First statistical analysis of 5000 mass spectra of cometary grains obtained by PUMA 1 (Vega 1) and PIA (Giotto) impact ionization mass spectrometers in the compressed modes', *Astronomy & Astrophysics*, 187: 761-66.

Lanzirotti, A., S. R. Sutton, G. J. Flynn, M. Newville, and W. Rao. 2008. 'Chemical composition and heterogeneity of Wild 2 cometary particles determined by synchrotron X-ray fluorescence', *Meteoritics & Planetary Science*, 43: 187-213.

Laurent, B., M. Roskosz, L. Remusat, H. Leroux, H. Vezin, and C. Depecker. 2014. 'Isotopic and structural signature of experimentally irradiated organic matter', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 142: 522-34.

Laurent, B., M. Roskosz, L. Remusat, F. Robert, H. Leroux, H. Vezin, C. Depecker, N. Nuns, and J. M. Lefebvre. 2015. 'The deuterium/hydrogen distribution in chondritic organic matter attests to early ionizing irradiation', *Nature Communications*, 6: 6.

Lawler, M. E., and D. E. Brownlee. 1992. 'CHON as a component of dust from comet Halley', *Nature*, 359: 810-12.

Lawler, M. E., D. E. Brownlee, S. Temple, and M. M. Wheelock. 1989. 'Iron, magnesium and silicon in dust from comet Halley', *Icarus*, 80: 225-42.

Le Roy, L. 2011. 'Préparation à la caractéristique in-situ de la matière organique cométaire par spectrométrie de masse : application à l'instrument COSIMA', Université d'Orléans.

Le Roy, L., K. Altwegg, H. Balsiger, J. J. Berthelier, A. Bieler, C. Briois, U. Calmonte, M. R. Combi, J. De Keyser, F. Dhooghe, B. Fiethe, S. A. Fuselier, S. Gasc, T. I. Gombosi, M. Hassig, A. Jackel, M. Rubin, and C. Y. Tzou. 2015. 'Inventory of the volatiles on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from Rosetta/ROSINA', *Astronomy & Astrophysics*, 583: 12.

Le Roy, L., A. Bardyn, C. Briois, H. Cottin, N. Fray, L. Thirkell, and M. Hilchenbach. 2015. 'COSIMA calibration for the detection and characterization of the cometary solid organic matter', *Planetary and Space Science*, 105: 1-25.

Le Roy, L., G. Briani, C. Briois, H. Cottin, N. Fray, L. Thirkell, G. Poulet, and M. Hilchenbach. 2012. 'On the prospective detection of polyoxymethylene in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko with the COSIMA instrument onboard Rosetta', *Planetary and Space Science*, 65: 83-92.

Leitner, J., T. Stephan, A. T. Kearsley, F. Hoerz, G. J. Flynn, and S. A. Sandford. 2008. 'TOF-SIMS analysis of crater residues from Wild 2 cometary particles on Stardust aluminum foil', *Meteoritics & Planetary Science*, 43: 161-85.

Leroux, H. 2012. 'Fine-grained material of 81P/Wild 2 in interaction with the Stardust aerogel', *Meteoritics & Planetary Science*, 47: 613-22.

Leroux, H., F. J. M. Rietmeijer, M. A. Velbel, A. J. Brearley, D. Jacob, F. Langenhorst, J. C. Bridges, T. J. Zega, R. M. Stroud, P. Cordier, R. P. Harvey, M. Lee, M. Gounelle, and M. E. Zolensky. 2008. 'A TEM study of thermally modified comet 81P/Wild 2 dust particles by interactions with the aerogel matrix during the Stardust capture process', *Meteoritics & Planetary Science*, 43: 97-120.

Leroux, Hugues, Rhonda M. Stroud, Zu Rong Dai, Giles A. Graham, David Troadec, John P. Bradley, Nick Teslich, Janet Borg, Anton T. Kearsley, and Friedrich Hörz. 2008. 'Transmission electron microscopy of cometary residues from micron-sized craters in the Stardust Al foils', *Meteoritics & Planetary Science*, 43: 143-60.

Levasseur-Regourd, A. C., M. Zolensky, and J. Lasue. 2008. 'Dust in cometary comae: Present understanding of the structure and composition of dust particles', *Planetary and Space Science*, 56: 1719-24.

Levison, H. F. 1996. 'Comet taxonomy.' in T. W. Rettig and J. M. Hahn (eds.), *Completing the inventory of the Solar System*.

Lodders, K. 2003. 'Solar system abundances and condensation temperatures of the elements', *Astrophysical Journal*, 591: 1220-47.

———. 2010. 'Solar System Abundances of the Elements.' in A. Goswami and B. E. Reddy (eds.), *Principles and Perspectives in Cosmochemistry* (Springer).

Love, S. G., and D. E. Brownlee. 1993. 'A direct measurement of the terrestrial mass accretion rate of cosmic dust', *Science*, 262: 550-53.

Marley, Mark S. 2011. 'Albedo.' in Muriel Gargaud, Ricardo Amils, José Cernicharo Quintanilla, Henderson James Cleaves, William M. Irvine, Daniele L. Pinti and Michel Viso (eds.), *Encyclopedia of Astrobiology* (Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg).

Martelat, J.-E. 2011. 'Metamorphism.' in Muriel Gargaud, Ricardo Amils, José Cernicharo Quintanilla, Henderson James Cleaves, William M. Irvine, Daniele L. Pinti and Michel Viso (eds.), *Encyclopedia of Astrobiology* (Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg).

Matrajt, G., S. Messenger, D. Brownlee, and D. Joswiak. 2012. 'Diverse forms of primordial organic matter identified in interplanetary dust particles', *Meteoritics & Planetary Science*, 47: 525-49.

Matrajt, G., S. Messenger, D. Joswiak, and D. Brownlee. 2013. 'Textures and isotopic compositions of carbonaceous materials in A and B-type Stardust tracks: Track 130 (Bidi), track 141 (Coki) and track 80 (Tule)', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 117: 65-79.

Maurette, M., C. Olinger, M. Christophe Michel-Levy, G. Kurat, M. Pourchet, F. Brandstatter, and M. Bourot-Denise. 1991. 'A collection of diverse micrometeorites recovered from 100 tonnes of Antarctic blue ice', *Nature*, 351: 44-47.

Meier, R., P. Eberhardt, D. Krankowsky, and R. R. Hodges. 1993. 'The extended formaldehyde source in comet P/Halley', *Astronomy & Astrophysics*, 277: 677-90.

Meinert, Cornelia, Iuliia Myrgorodska, Pierre de Marcellus, Thomas Buhse, Laurent Nahon, Søren V. Hoffmann, Louis Le Sergeant d'Hendecourt, and Uwe J. Meierhenrich. 2016. 'Ribose and related sugars from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogs', *Science*, 352: 208-12.

Merouane, S. 2016. "List of COSIMA substrate coordinates' names." In *MPS-T-28-16-1*. Max-Planck-Institute for Solar System Research.

Merouane, S., Y. Langevin, B. Zaprudin, O. Stenzel, N. Altobelli, V. Della Corte, H. Fischer, M. Fulle, K. Hornung, J. Silén, N. Ligier, A. Rotundi, J. Rynö, R. Schulz, M. Hilchenbach, and J. Kissel. accepted. 'Dust particle flux and size distribution in the coma of 67P/Churyumov-Gerasimenko measured in-situ by the COSIMA instrument on board Rosetta', *Astronomy & Astrophysics*.

Messenger, S. 2002. 'Opportunities for the stratospheric collection of dust from short-period comets', *Meteoritics & Planetary Science*, 37: 1491-505.

Messenger, S., K. Nakamura-Messenger, L. P. Keller, and S. J. Clemett. 2015. 'Pristine stratospheric collection of interplanetary dust on an oil-free polyurethane foam substrate', *Meteoritics & Planetary Science*, 50: 1468-85.

Mitchell, D. L., R. P. Lin, C. W. Carlson, A. Korth, H. Reme, and D. A. Mendis. 1992. 'The origin of complex organic ions in the coma of comet Halley', *Icarus*, 98: 125-33.

Morbidelli, A., J. Chambers, J. I. Lunine, J. M. Petit, F. Robert, G. B. Valsecchi, and K. E. Cyr. 2000. 'Source regions and timescales for the delivery of water to the Earth', *Meteoritics & Planetary Science*, 35: 1309-20.

Morbidelli, A., H. F. Levison, K. Tsiganis, and R. Gomes. 2005. 'Chaotic capture of Jupiter's Trojan asteroids in the early Solar System', *Nature*, 435: 462-65.

Morse, A. D., D. J. Andrews, G. H. Morgan, S. Sheridan, S. J. Barber, and I. P. Wright. 2016. 'Ptolemy operations at the surface of a comet, from planning to reality', *Acta Astronautica*, 125: 196-211.

Mukhin, L., G. Dolnikov, E. Evlanov, M. Fomenkova, O. Prilutsky, and R. Sagdeev. 1991. 'Reevaluation of the chemistry of dust grains in the coma of comet Halley', *Nature*, 350: 480-81.

Mumma, M. J., and S. B. Charnley. 2011. 'The Chemical Composition of Comets-Emerging Taxonomies and Natal Heritage.' in S. M. Faber and E. VanDishoeck (eds.), *Annual Review of Astronomy and Astrophysics, Vol 49* (Annual Reviews: Palo Alto).

Munoz Caro, G. M., U. Meierhenrich, W. A. Schutte, W. H. P. Thiemann, and J. M. Greenberg. 2004. 'UV-photoprocessing of interstellar ice analogs: Detection of hexamethylenetetramine-based species', *Astronomy & Astrophysics*, 413: 209-16.

Nakamura-Messenger, K., S. Messenger, L. P. Keller, S. J. Clemett, and M. E. Zolensky. 2006. 'Organic globules in the Tagish Lake meteorite: Remnants of the protosolar disk', *Science*, 314: 1439-42.

Noguchi, T., N. Ohashi, S. Tsujimoto, T. Mitsunari, J. P. Bradley, T. Nakamura, S. Toh, T. Stephan, N. Iwata, and N. Imae. 2015. 'Cometary dust in Antarctic ice and snow: Past and present chondritic porous micrometeorites preserved on the Earth's surface', *Earth and Planetary Science Letters*, 410: 1-11.

Nuth, J. A., N. M. Johnson, and S. Manning. 2008. 'A self-perpetuating catalyst for the production of complex organic molecules in protostellar nebulae', *Astrophysical Journal Letters*, 673: L225-L28.

Oro, J. 1961. 'Comets and formation of biochemical compounds on primitive Earth', *Nature*, 190: 389-&.

Orthous-Daunay, F. R. 2011. 'Empreinte moléculaire des processus post-accrétionnels dans la matière organique des chondrites carbonées', Université de Grenoble.

Ostro, Steven J., Richard D. West, Michael A. Janssen, Ralph D. Lorenz, Howard A. Zebker, Gregory J. Black, Jonathan I. Lunine, Lauren C. Wye, Rosaly M. Lopes, Stephen D. Wall, Charles Elachi, Laci Roth, Scott Hensley, Kathleen Kelleher, Gary A. Hamilton, Yonggyu Gim, Yanhua Z. Anderson, Rudy A. Boehmer, and William T. K. Johnson. 2006. 'Cassini RADAR observations of Enceladus, Tethys, Dione, Rhea, Iapetus, Hyperion, and Phoebe', *Icarus*, 183: 479-90.

Patzold, M., T. Andert, M. Hahn, S. W. Asmar, J. P. Barriot, M. K. Bird, B. Hausler, K. Peter, S. Tellmann, E. Grun, P. R. Weissman, H. Sierks, L. Jorda, R. Gaskell, F. Preusker, and F. Scholten. 2016. 'A homogeneous nucleus for comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from its gravity field', *Nature*, 530: 63-+.

Piani, L., L. Remusat, and F. Robert. 2012. 'Determination of the H Isotopic Composition of Individual Components in Fine-Scale Mixtures of Organic Matter and Phyllosilicates with the Nanoscale Secondary Ion Mass Spectrometry', *Analytical Chemistry*, 84: 10199-206.

Pizzarello, S., G. Cooper, and G. Flynn. 2006. 'The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles.' in D. S. Lauretta and H. Y. McSween Jr. (eds.), *Metorites and the early solar system II*.

Quirico, E., G. Montagnac, J. N. Rouzaud, L. Bonal, M. Bourot-Denise, S. Duber, and B. Reynard. 2009. 'Precursor and metamorphic condition effects on Raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals', *Earth and Planetary Science Letters*, 287: 185-93.

Quirico, E., L. V. Moroz, B. Schmitt, G. Arnold, M. Faure, P. Beck, L. Bonal, M. Ciarniello, F. Capaccioni, G. Filacchione, S. Erard, C. Leyrat, D. Bockelée-Morvan, A. Zinzi, E. Palomba, P. Drossart, F. Tosi, M. T. Capria, M. C. De Sanctis, A. Raponi, S. Fonti, F. Mancarella, V. Orofino, A. Barucci, M. I. Blecka, R. Carlson, D. Despan, A. Faure, S. Fornasier, M. S. Gudipati, A. Longobardo, K. Markus, V. Mennella, F. Merlin, G. Piccioni, B. Rousseau, and F. Taylor. 2016. 'Refractory and semi-volatile organics at the surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko: Insights from the VIRTIS/Rosetta imaging spectrometer', *Icarus*, 272: 32-47.

Quirico, E., F. R. Orthous-Daunay, P. Beck, L. Bonal, R. Brunetto, E. Dartois, T. Pino, G. Montagnac, J. N. Rouzaud, C. Engrand, and J. Duprat. 2014. 'Origin of insoluble organic matter in type 1 and 2 chondrites: New clues, new questions', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 136: 80-99.

Reich, D. F. 2001. 'Sample Handling.' in J. C. Vickerman (ed.), *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry* (IM Publications and SurfacesSpectra Limited).

Remusat, L., S. Derenne, and F. Robert. 2005. 'New insight on aliphatic linkages in the macromolecular organic fraction of Orgueil and Murchison meteorites through ruthenium tetroxide oxidation', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 69: 4377-86.

Remusat, L., F. Palhol, F. Robert, S. Derenne, and C. France-Lanord. 2006. 'Enrichment of deuterium in insoluble organic matter from primitive meteorites: A solar system origin?', *Earth and Planetary Science Letters*, 243: 15-25.

Remusat, L., L. Piani, and S. Bernard. 2016. 'Thermal recalcitrance of the organic D-rich component of ordinary chondrites', *Earth and Planetary Science Letters*, 435: 36-44.

Rietmeijer, F. J. M. 2002. 'The earliest chemical dust evolution in the solar nebula', *Chemie Der Erde-Geochemistry*, 62: 1-45.

Robert, F., and S. Epstein. 1982. 'The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous meteorites', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 46: 81-95.

Rotundi, Alessandra, Holger Sierks, Vincenzo Della Corte, Marco Fulle, Pedro J. Gutierrez, Luisa Lara, Cesare Barbieri, Philippe L. Lamy, Rafael Rodrigo, Detlef Koschny, Hans Rickman, Horst Uwe

Keller, José J. López-Moreno, Mario Accolla, Jessica Agarwal, Michael F. A'Hearn, Nicolas Altobelli, Francesco Angrilli, M. Antonietta Barucci, Jean-Loup Bertaux, Ivano Bertini, Dennis Bodewits, Ezio Bussoletti, Luigi Colangeli, Massimo Cosi, Gabriele Cremonese, Jean-Francois Crifo, Vania Da Deppo, Björn Davidsson, Stefano Debei, Mariolino De Cecco, Francesca Esposito, Marco Ferrari, Sonia Fornasier, Frank Giovane, Bo Gustafson, Simon F. Green, Olivier Groussin, Eberhard Grün, Carsten Güttler, Miguel L. Herranz, Stubbe F. Hviid, Wing Ip, Stavro Ivanovski, José M. Jerónimo, Laurent Jorda, Joerg Knollenberg, Rainer Kramm, Ekkehard Kührt, Michael Küppers, Monica Lazzarin, Mark R. Leese, Antonio C. López-Jiménez, Francesca Lucarelli, Stephen C. Lowry, Francesco Marzari, Elena Mazzotta Epifani, J. Anthony M. McDonnell, Vito Mennella, Harald Michalik, Antonio Molina, Rafael Morales, Fernando Moreno, Stefano Mottola, Giampiero Naletto, Nilda Oklay, José L. Ortiz, Ernesto Palomba, Pasquale Palumbo, Jean-Marie Perrin, Julio Rodríguez, Lola Sabau, Colin Snodgrass, Roberto Sordini, Nicolas Thomas, Cecilia Tubiana, Jean-Baptiste Vincent, Paul Weissman, Klaus-Peter Wenzel, Vladimir Zakharov, and John C. Zarnecki. 2015. 'Dust measurements in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko inbound to the Sun', *Science*, 347.

Sandford, S. A., S. Bajt, S. J. Clemett, G. D. Cody, G. Cooper, B. T. Degregorio, V. de Vera, J. P. Dworkin, J. E. Elsila, G. J. Flynn, D. P. Glavin, A. Lanzirotti, T. Limero, M. P. Martin, C. J. Snead, M. K. Spencer, T. Stephan, A. Westphal, S. Wirick, R. N. Zare, and M. E. Zolensky. 2010. 'Assessment and control of organic and other contaminants associated with the Stardust sample return from comet 81P/Wild 2', *Meteoritics & Planetary Science*, 45: 406-33.

Sandford, S. A., C. Engrand, and A. Rotundi. 2016. 'Organic Matter in Cosmic Dust', *Elements*, 12: 185-89.

Schmitt-Kopplin, P., Z. Gabelica, R. D. Gougeon, A. Fekete, B. Kanawati, M. Harir, I. Gebefuegi, G. Eckel, and N. Hertkorn. 2010. 'High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall', *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107: 2763-68.

Schramm, L. S., D. E. Brownlee, and M. M. Wheelock. 1989. 'Major element composition of stratospheric micrometeorites', *Meteoritics*, 24: 99-112.

Schultz, Peter H., Brendan Hermalyn, and Joe Veverka. 2013. 'The Deep Impact crater on 9P/Tempel-1 from Stardust-NExT', *Icarus*, 222: 502-15.

Schulz, R., M. Hilchenbach, Y. Langevin, J. Kissel, J. Silen, C. Briois, C. Engrand, K. Hornung, D. Baklouti, A. Bardyn, H. Cottin, H. Fischer, N. Fray, M. Godard, H. Lehto, L. Le Roy, S. Merouane, F. R. Orthous-Daunay, J. Paquette, J. Ryno, S. Siljestrom, O. Stenzel, L. Thirkell, K. Varmuza, and B. Zaprudin. 2015. 'Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko sheds dust coat accumulated over the past four years', *Nature*, 518: 216-18.

Schwehm, G., and R. Schulz. 1999. 'Rosetta Goes to Comet Wirtanen', *Space Science Reviews*, 90: 313-19.

Sephton, M. A. 2002. 'Organic compounds in carbonaceous meteorites', *Natural Product Reports*, 19: 292-311.

Sierks, H., P. Lamy, C. Barbieri, D. Koschny, H. Rickman, R. Rodrigo, M. F. A'Hearn, F. Angrilli, M. A. Barucci, J. L. Bertaux, I. Bertini, S. Besse, B. Carry, G. Cremonese, V. Da Deppo, B. Davidsson, S. Debei, M. De Cecco, J. De Leon, F. Ferri, S. Fornasier, M. Fulle, S. F. Hviid, R. W. Gaskell, O. Groussin, P. Gutierrez, W. Ip, L. Jorda, M. Kaasalainen, H. U. Keller, J. Knollenberg, R. Kramm, E. Kuhrt, M. Kuppers, L. Lara, M. Lazzarin, C. Leyrat, J. J. L. Moreno, S. Magrin, S. Marchi, F. Marzari, M. Massironi, H. Michalik, R. Moissl, G. Naletto, F. Preusker, L. Sabau, W. Sabolo, F. Scholten, C. Snodgrass, N. Thomas, C. Tubiana, P. Vernazza, J. B. Vincent, K. P. Wenzel, T. Andert, M. Patzold, and B. P. Weiss. 2011. 'Images of Asteroid 21 Lutetia: A Remnant Planetesimal from the Early Solar System', *Science*, 334: 487-90.

Soderblom, L. A., T. L. Becker, G. Bennett, D. C. Boice, D. T. Britt, R. H. Brown, B. J. Buratti, C. Isbell, B. Giese, T. Hare, M. D. Hicks, E. Howington-Kraus, R. L. Kirk, M. Lee, R. M. Nelson, J. Oberst, T. C. Owen, M. D. Rayman, B. R. Sandel, S. A. Stern, N. Thomas, and R. V. Yelle. 2002. 'Observations of comet 19P/Borrelly by the Miniature Integrated Camera and Spectrometer Aboard Deep Space 1', *Science*, 296: 1087-91.

Spool, A. M. 2004. 'Interpretation of static secondary ion spectra', *Surface and Interface Analysis*, 36: 264-74.

———. 2016. *The practice of TOF-SIMS : Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry* (Momentum Press).

Stephan, T. 2001. 'TOF-SIMS in cosmochemistry', *Planetary and Space Science*, 49: 859-906.

Stephan, Thomas. 2007. 'Assessing the elemental composition of comet 81P/Wild 2 by analyzing dust collected by Stardust', *Space Science Reviews*, 138: 247-58.

Stephan, Thomas, Detlef Rost, Edward P. Vicenzi, Emma S. Bullock, Glenn J. MacPherson, Andrew J. Westphal, Christopher J. Snead, George J. Flynn, Scott A. Sandford, and Michael E. Zolensky. 2008. 'TOF-SIMS analysis of cometary matter in Stardust aerogel tracks', *Meteoritics & Planetary Science*, 43: 233-46.

Stodolna, J., D. Jacob, and H. Leroux. 2012. 'Mineralogy and petrology of Stardust particles encased in the bulb of track 80: TEM investigation of the Wild 2 fine-grained material', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 87: 35-50.

Sunshine, J. M., M. F. A'Hearn, O. Groussin, J. Y. Li, M. J. S. Belton, W. A. Delamere, J. Kissel, K. P. Klaasen, L. A. McFadden, K. J. Meech, H. J. Melosh, P. H. Schultz, P. C. Thomas, J. Veverka, D. K. Yeomans, I. C. Busko, M. Desnoyer, T. L. Farnham, L. M. Feaga, D. L. Hampton, D. J. Lindler, C. M. Lisse, and D. D. Wellnitz. 2006. 'Exposed water ice deposits on the surface of comet 9P/Tempel 1', *Science*, 311: 1453-55.

Thomas, K. L., G. E. Blanford, L. P. Keller, W. Klöck, and D. S. McKay. 1993. 'Carbon abundance and silicate mineralogy of anhydrous interplanetary dust particles', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 57: 1551-66.

Thomas, N. 2009. 'The nuclei of Jupiter family comets: A critical review of our present knowledge', *Planetary and Space Science*, 57: 1106-17.

Tsou, P., D. E. Brownlee, S. A. Sandford, F. Horz, and M. E. Zolensky. 2003. 'Wild 2 and interstellar sample collection and Earth return', *Journal of Geophysical Research-Planets*, 108: 21.

Ulamec, S., S. Espinasse, B. Feuerbacher, M. Hilchenbach, D. Moura, H. Rosenbauer, H. Scheuerle, and R. Willnecker. 2006. 'Rosetta Lander - Philae: Implications of an alternative mission', *Acta Astronautica*, 58: 435-41.

van Dishoeck, Ewine F., Eric Herbst, and David A. Neufeld. 2013. 'Interstellar Water Chemistry: From Laboratory to Observations', *Chemical Reviews*, 113: 9043-85.

Veverka, J., K. Klaasen, M. A'Hearn, M. Belton, D. Brownlee, S. Chesley, B. Clark, T. Economou, R. Farquhar, S. F. Green, O. Groussin, A. Harris, J. Kissel, J. Y. Li, K. Meech, J. Melosh, J. Richardson, P. Schultz, J. Silen, J. Sunshine, P. Thomas, S. Bhaskaran, D. Bodewits, B. Carcich, A. Cheuvront, T. Farnham, S. Sackett, D. Wellnitz, and A. Wolf. 2013. 'Return to Comet Tempel 1: Overview of Stardust-NExT results', *Icarus*, 222: 424-35.

Vickerman, J. C. 2013. 'Prologue: TOF-SIMS - An evolving mass spectrometry of materials.' in J. C. Vickerman and D. Briggs (eds.), *TOF-SIMS: Materials analysis by mass spectrometry* (IM Publications LLP and SurfaceSpectra Limited).

Vinogradoff, V., F. Duvernay, G. Danger, P. Theule, and T. Chiavassa. 2011. 'New insight into the formation of hexamethylenetetramine (HMT) in interstellar and cometary ice analogs', *Astronomy & Astrophysics*, 530: 7.

Vinogradoff, V., N. Fray, F. Duvernay, G. Briani, G. Danger, H. Cottin, P. Theule, and T. Chiavassa. 2013. 'Importance of thermal reactivity for hexamethylenetetramine formation from simulated interstellar ices', *Astronomy & Astrophysics*, 551: 9.

Walsh, K. J., A. Morbidelli, S. N. Raymond, D. P. O'Brien, and A. M. Mandell. 2012. 'Populating the asteroid belt from two parent source regions due to the migration of giant planets-"The Grand Tack"', *Meteoritics & Planetary Science*, 47: 1941-47.

Waters, L. B. F. M. 2004. "Dust in the evolved stars." In *Astrophysics of Dust*, edited by A. N. Witt, G. C. Clayton and B. T. Draine, 229-44. Estes Park, Colorado.

Weisberg, M. K., T. J. McCoy, and A. N. Krot. 2006. 'Systematics and evaluation of meteorite classification.' in D. S. Lauretta and H. Y. McSween Jr. (eds.), *Meteorites and the early Solar System II*.

Wellnitz, D. D., S. M. Collins, M. F. A'Hearn, Team Deep Impact Mission, and NExT Mission Team Stardust. 2013. 'The location of the impact point of the Deep Impact Impactor on Comet 9P/Tempel 1', *Icarus*, 222: 487-91.

Whipple, F. L. 1950. 'A comet model 1. The acceleration of comet Encke', *Astrophysical Journal*, 111: 375-94.

Willacy, K., C. Alexander, M. Ali-Dib, C. Ceccarelli, S. B. Charnley, M. Doronin, Y. Ellinger, P. Gast, E. Gibb, S. N. Milam, O. Mousis, F. Pauzat, C. Tornow, E. S. Wirström, and E. Zicler. 2015. 'The Composition of the Protosolar Disk and the Formation Conditions for Comets', *Space Science Reviews*, 197: 151-90.

Wooden, D., S. Charnley, and P. Ehrenfreund. 2004. 'Composition and evolution of interstellar clouds.' in M. Festou, H. U. Keller and H. A. weaver (eds.), *Comet II*.

Wright, I. P., S. Sheridan, S. J. Barber, G. H. Morgan, D. J. Andrews, and A. D. Morse. 2015. 'CHO-bearing organic compounds at the surface of 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by Ptolemy', *Science*, 349.

Xi, Ze-zong. 1984. 'The cometary atlas in the silk book of the han tomb at Mawangdui', *Chinese Astronomy and Astrophysics*, 8: 1-7.

Yang, J., and S. Epstein. 1983. 'Interstellar organic matter in meteorites', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 47: 2199-216.

Yang, J. M., and S. Epstein. 1984. 'Relic interstellar grains in Murchison meteorite', *Nature*, 311: 544-47.

Zinner, E. 1988. 'Interstellar cloud material in meteorites.' in J. F. Kerridge and M. S. Matthews (eds.), *Meteorites and the early solar system*.

Zubko, E., K. Muinonen, Y. Shkuratov, E. Hadamcik, A. C. Levasseur-Regourd, and G. Videen. 2012. 'Evaluating the carbon depletion found by the Stardust mission in Comet 81P/Wild 2', *Astronomy & Astrophysics*, 544: 4.

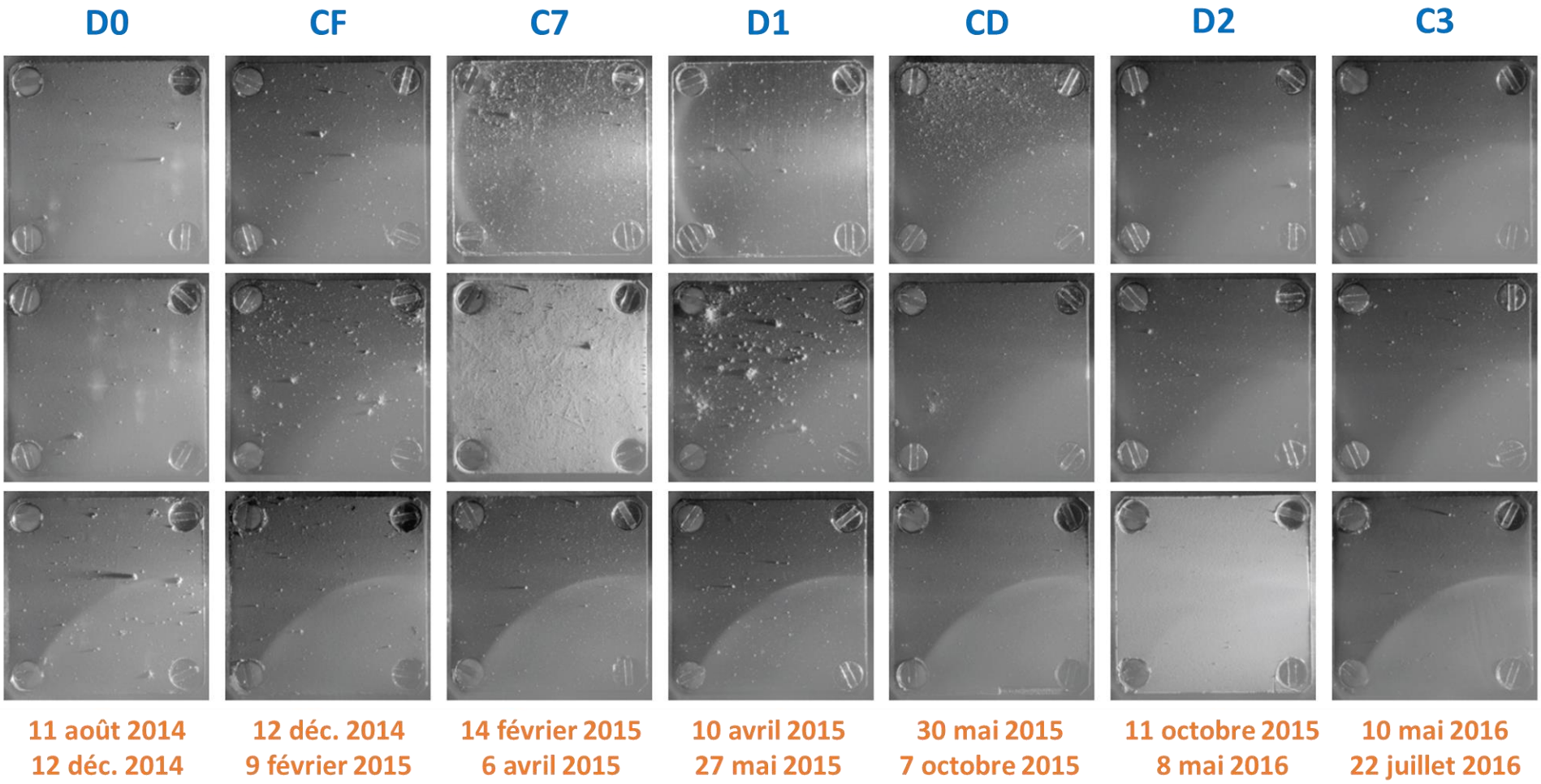
Annexes

ANNEXE A : CIBLES DE COLLECTE DE L'INSTRUMENT COSIMA XM 210
ANNEXE B : PHOTOGRAPHIE DES CIBLES EXPOSEES A LA POUSSIERE COMETAIRE..... 211
ANNEXE C : COMPTE-RENDU DES ANALYSES EFFECTUEES PAR COSIMA LE 21 AOUT 2015 212
ANNEXE D : IMAGES OPTIQUES DE LA PARTICULE ATIKA 229
ANNEXE E : INDICATEUR DE STRUCTURE LINEAIRE ET AROMATIQUE..... 230
ANNEXE F : DROITE DE CALIBRATION POUR LA QUANTIFICATION DU RAPPORT ELEMENTAIRE N/C..... 231
ANNEXE G : SPECTRES DE MASSE D'IONS POSITIFS DES METEORITES ALLENDE, LANCE ET TIESCHITZ 232
ANNEXE H : SPECTRES DE MASSE DE CINQ PARTICULES COMETAIRES..... 234
ANNEXE I : COMPARAISON ENTRE LE SPECTRE DE MASSE D'IONS POSITIFS DU RESIDU OREGOC ET L'HEXAMETHYLENETETRAMINE..... 235
ANNEXE J : AJUSTEMENT DES PICS 236

Annexe A : Cibles de collecte de l'instrument COSIMA XM

Nom de l'assemblage	Cible 1		Cible 2		Cible 3	
	Nature du métal	*Epaisseur du dépôt (µm)*	Nature du métal	*Epaisseur du dépôt (µm)*	Nature du métal	*Epaisseur du dépôt (µm)*
C1	Palladium		Platine		Platine	
C2	Argent		Argent		Noir d'or + Olivine terrestre	*17*
C3	Noir d'or	*8*	Noir d'or	*15*	Noir d'or	*20 - 30*
C4	Palladium		Noir d'argent	*14*	Noir d'or	*12*
C5	Platine		Platine		Noir d'or	*13*
C6	Platine		Platine		Noir d'or	*8*
C7	Argent		Noir d'argent	*21*	Noir d'or	*15*
C8	Platine		Platine		Noir d'or	*20 - 30*
C9	Noir d'or	*5 - 8*	Noir d'or	*5 - 8*	Noir d'or	*11*
CA	Noir d'or	*5 - 8*	Noir d'or	*16*	Noir d'argent	*10*
CB	Noir d'or	*17*	Noir d'or	*14*	Noir d'or	*20 - 30*
CC	Noir d'argent	*21*	Noir d'argent	*21*	Noir d'argent	*24*
CD	Noir d'or	*5 - 8*	Noir d'or	*14*	Noir d'or	*20 - 30*
CE	Noir d'or + particules d'argent	*5 - 8*	Noir d'or	*11*	Noir d'or	*20 - 30*
CF	Noir d'or	*8*	Noir d'or + particules d'argent	*12*	Noir d'or	*20 - 30*
D0	Noir d'or	*20 - 30*	Noir d'or	*20 - 30*	Noir d'or + particules d'argent	*20 - 30*
D1	Argent		Noir d'or	*13*	Noir d'or	*13*
D2	Noir d'or	*8*	Noir d'or	*8*	Noir d'argent	*30*
D3	Noir d'argent	*10*	Noir d'argent	*10*	Noir d'argent	*32*
D4	Platine		Platine		Platine	
D5	Platine		Noir d'argent	*22*	Noir d'argent	*21*
D6	Platine		Palladium		Platine	
D7	Argent		Platine		Platine	
D8	Argent		Argent		Noir d'or	*8*

Un total de 72 cibles de collecte, dont la nature du métal varie, est présent dans l'instrument de vol COSIMA XM. Chaque assemblage est constitué de trois cibles. Les noirs d'or et noirs d'argent sont des cibles recouvertes d'une fine couche de particules dont l'épaisseur est précisée, elle est d'une nature identique au métal, et déposée par évaporation dans une atmosphère d'argon à faible pression. Les assemblages, dont le nom est en violet et en gras, ont été exposés à la poussière cométaire. Ces informations proviennent d'une documentation interne à l'équipe COSIMA.



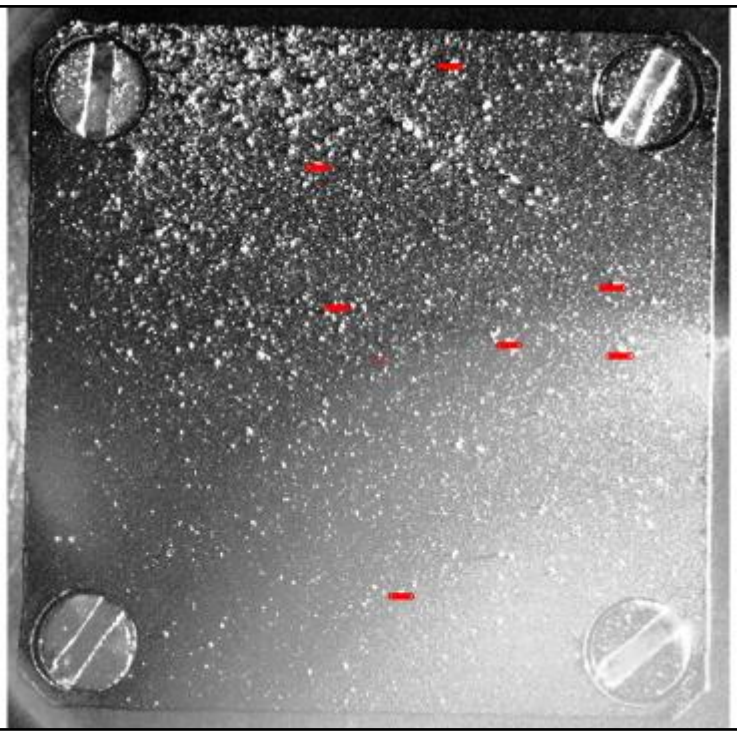
Les 21 cibles de collecte COSIMA exposées à la poussière cométaires ont été photographiées par le microscope optique COSISCOPE.

Les dates indiquées correspondent pour chaque assemblage de cibles au début et à la fin de leur d'exposition à la poussière cométaire. Crédits : M. Hilchenbach.

Gold target 1CD

Positive SIMS
21/08/2015

1

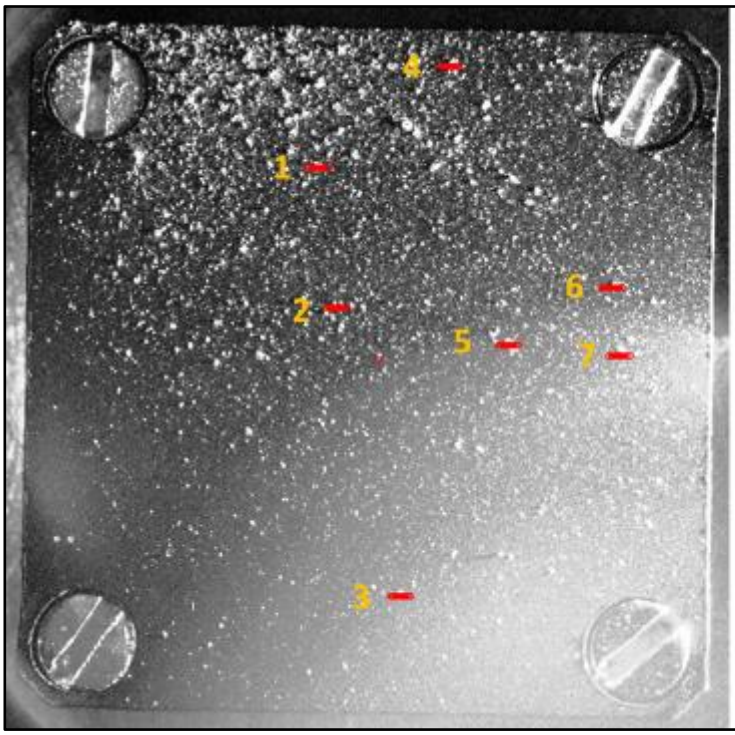


Gold target 1CD

Positive SIMS
21/08/2015

7 Lines scan
154 Mass spectra

2

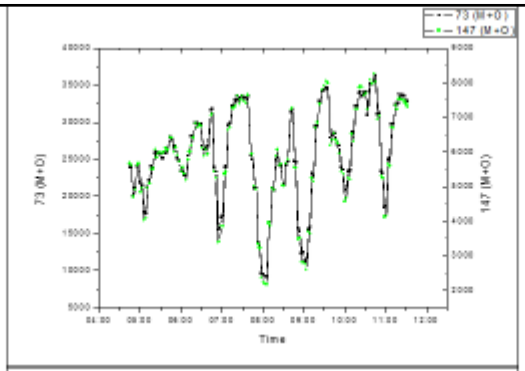


Positive SIMS : 21/08/2015

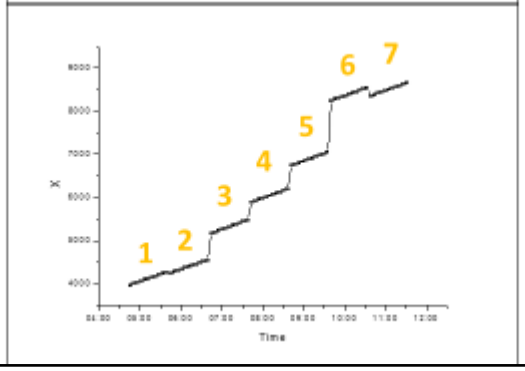
1 : Line Scan 1, Y=7785
2 : Line Scan 2, Y=5755
3 : Line Scan 3, Y=1575
4 : Line Scan 4, Y=9255
5 : Line Scan 5, Y=5205
6 : Line Scan 6, Y=6035
7 : Line Scan 7, Y=5065

3

Peaklist L10
PDMS 73 and PDMS 147
All SIMS

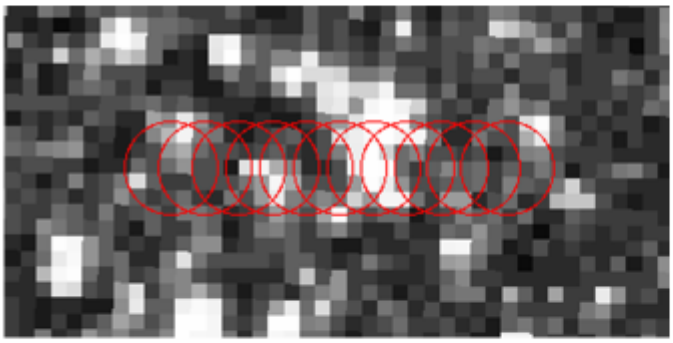


Coordinates
All SIMS



4

Line Scan 1
Y=7785



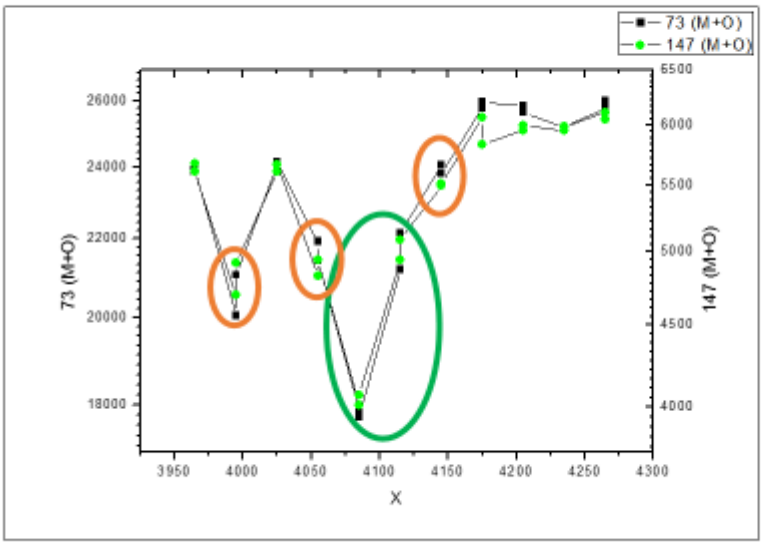
Y=7785
X=3965 to X=4265

22 Mass spectra

04:44:54 to 05:40:38

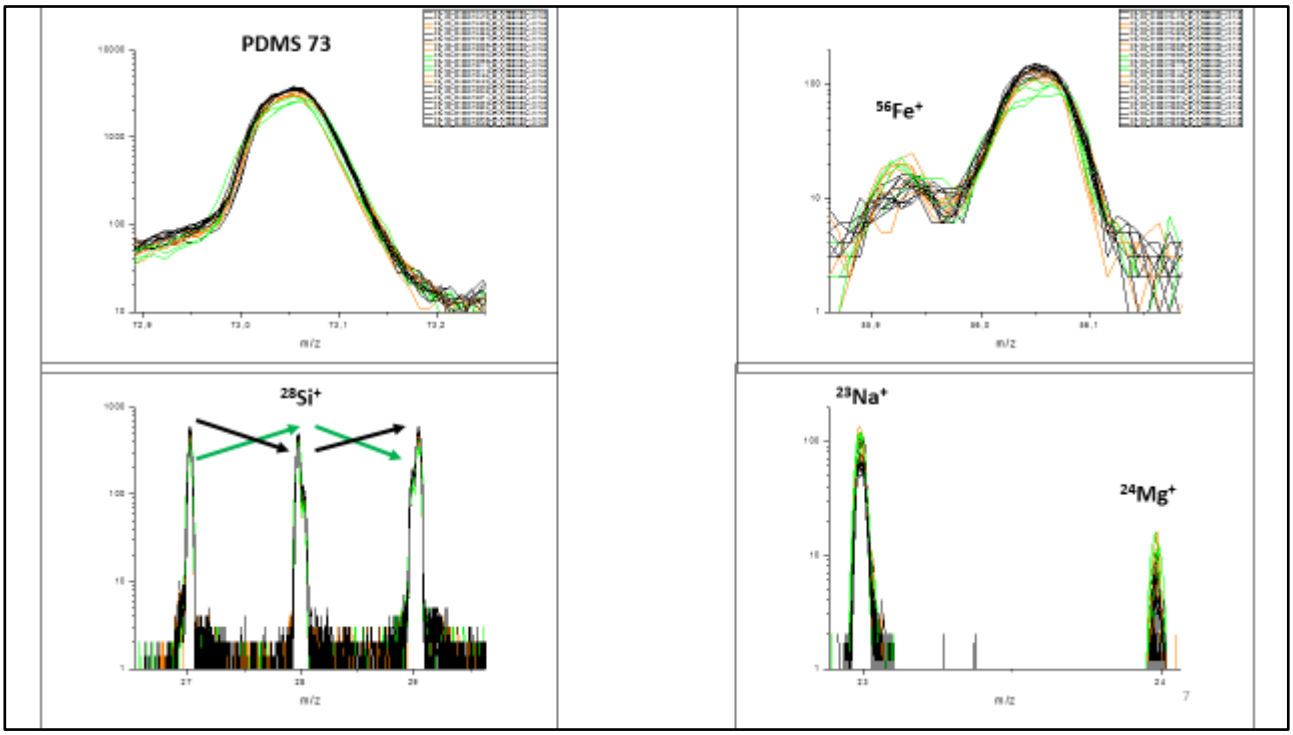
5

Line Scan 1
Y=7785

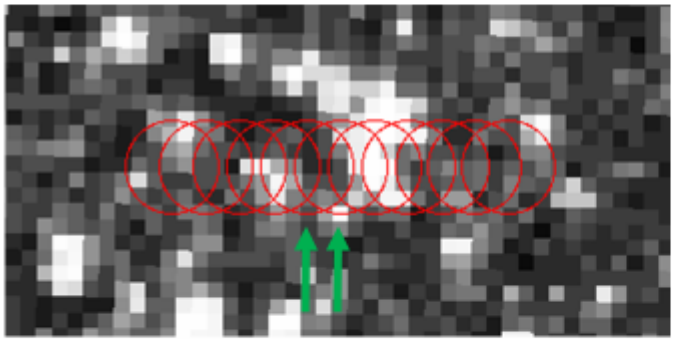


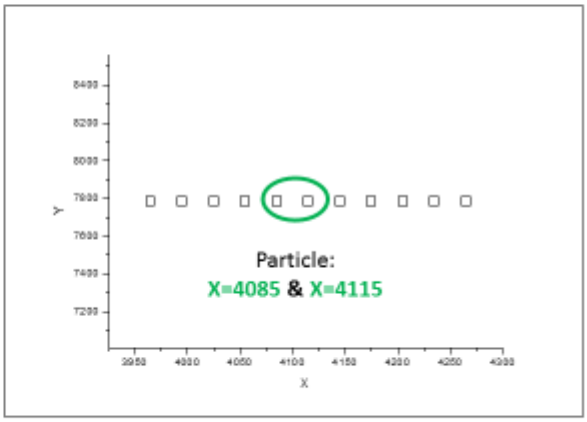
Lowest PDMS : Particle
Medium PDMS
High PDMS

6



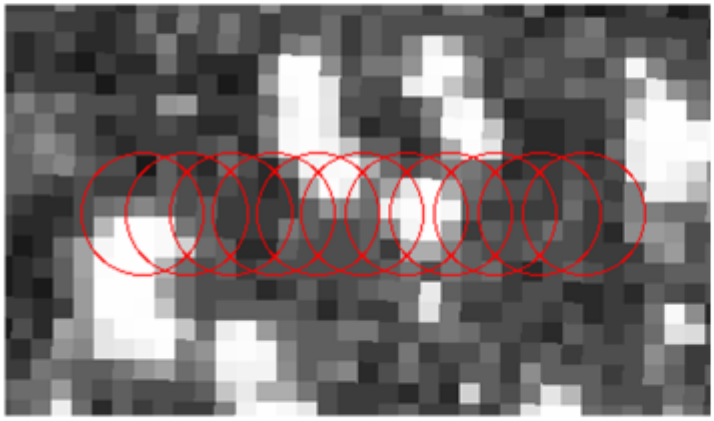
Line Scan 1
Y=7785





=> Little shift between COSISCOPE image and SIMS..

Line Scan 2
Y=5755



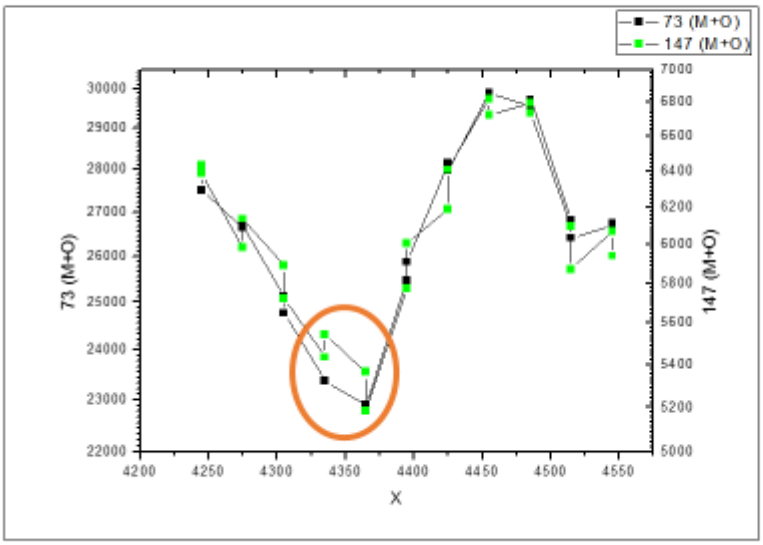
Y=5755
X=4245 to X=4545

22 Mass spectra

05:44:44 to 06:39:34

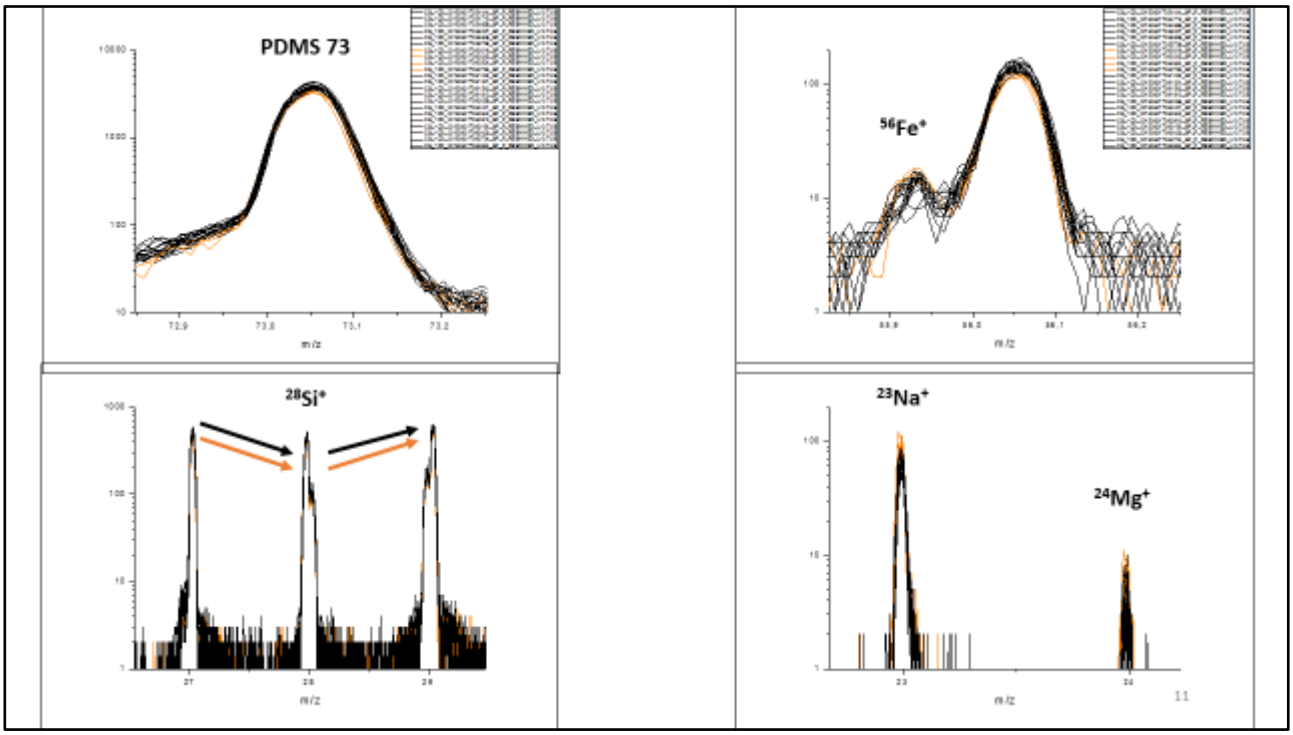
9

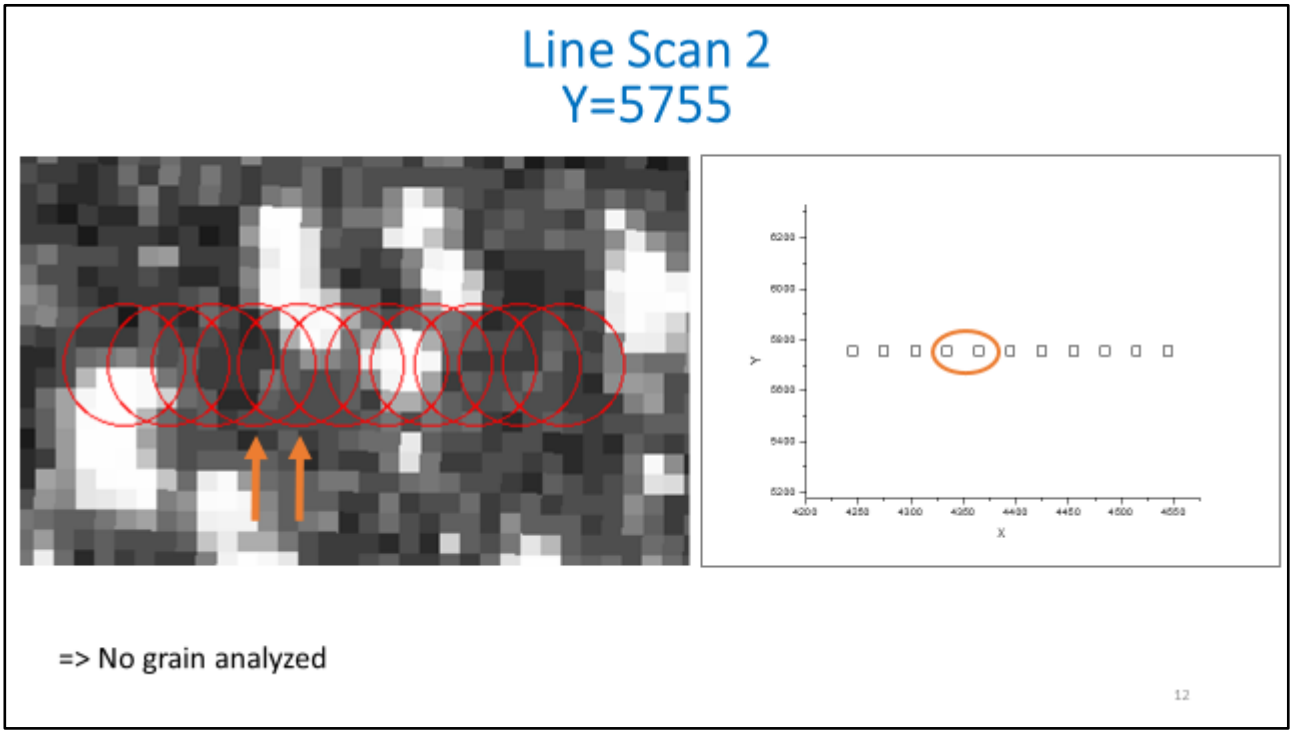
Line Scan 2
Y=5755



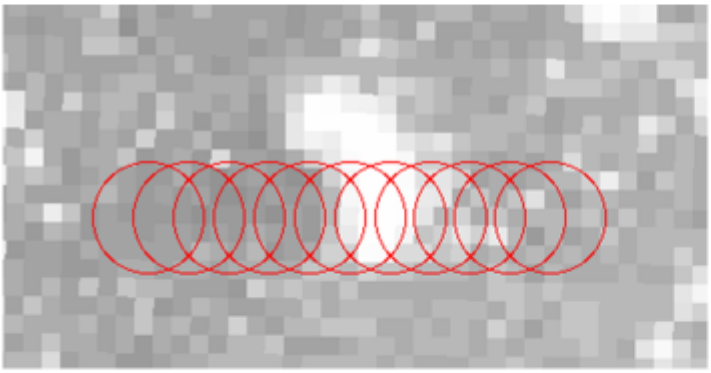
Medium PDMS
High PDMS

10


PDMS 73
$^{56}Fe^{+}$
$^{28}Si^{+}$
$^{23}Na^{+}$
$^{24}Mg^{+}$
m/z
11


Line Scan 2
Y=5755
=> No grain analyzed
12

Line Scan 3
Y=1575



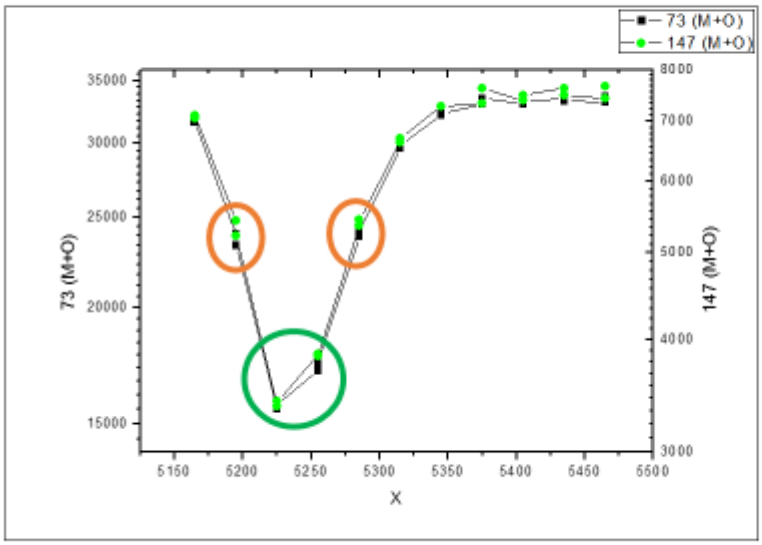
Y=1575
X=5165 to X=5465

22 Mass spectra

06:43:54 to 07:38:08

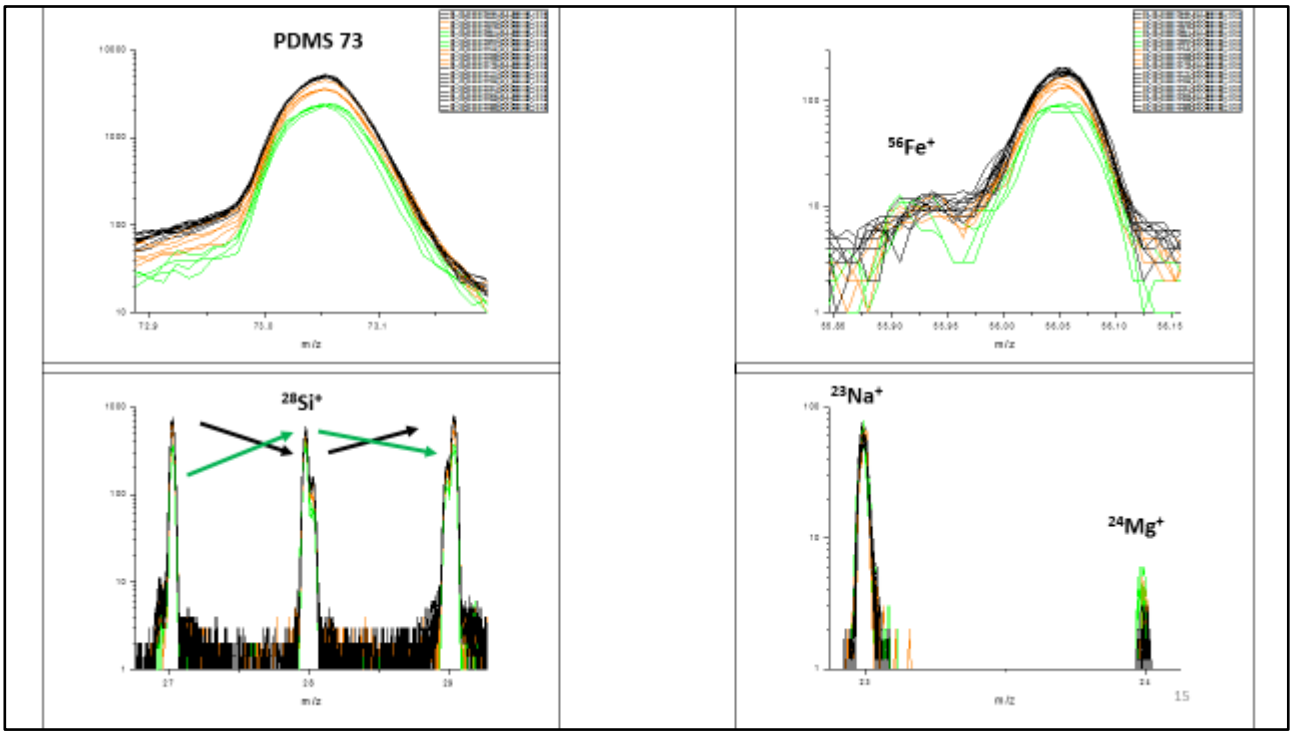
13

Line Scan 3
Y=1575

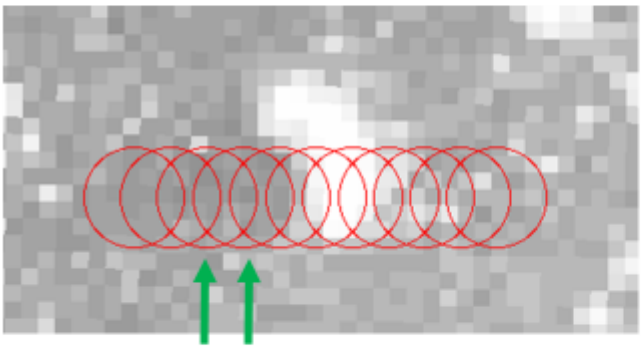


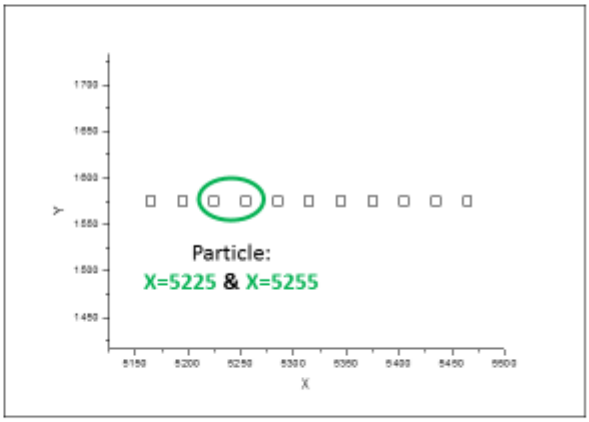
Lowest PDMS : Particle
Medium PDMS
High PDMS

14



Line Scan 3
Y=1575

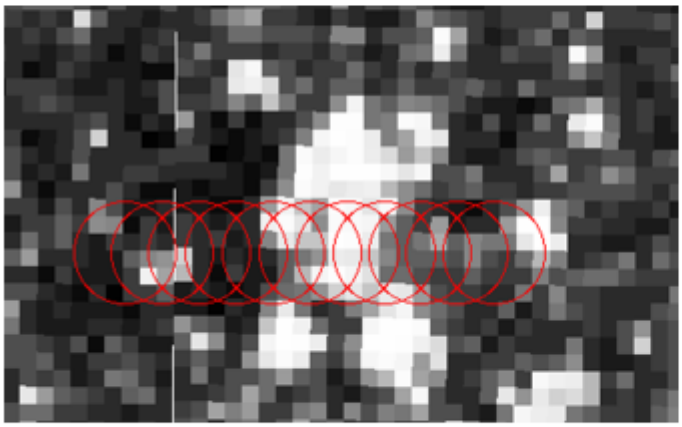




=> Little shift between COSISCOPE image and SIMS..

16

Line Scan 4
Y=9255



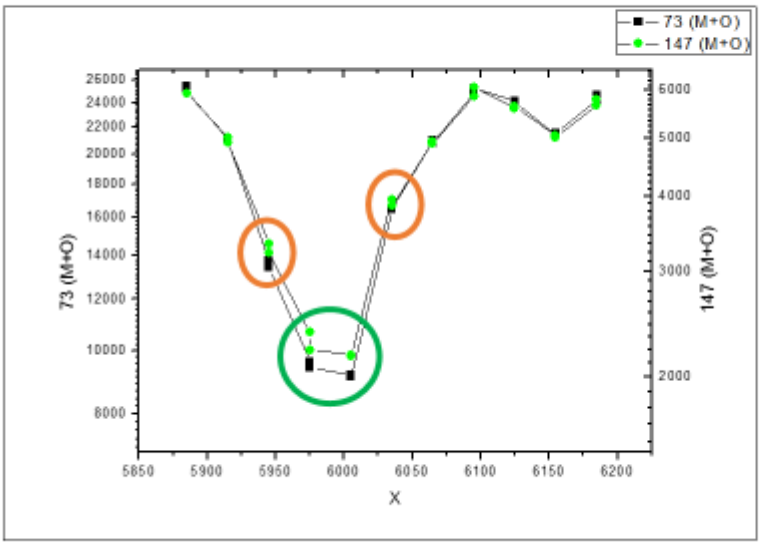
Y=9255
X=5885 to X=6185

22 Mass spectra

07:42:44 to 08:37:03

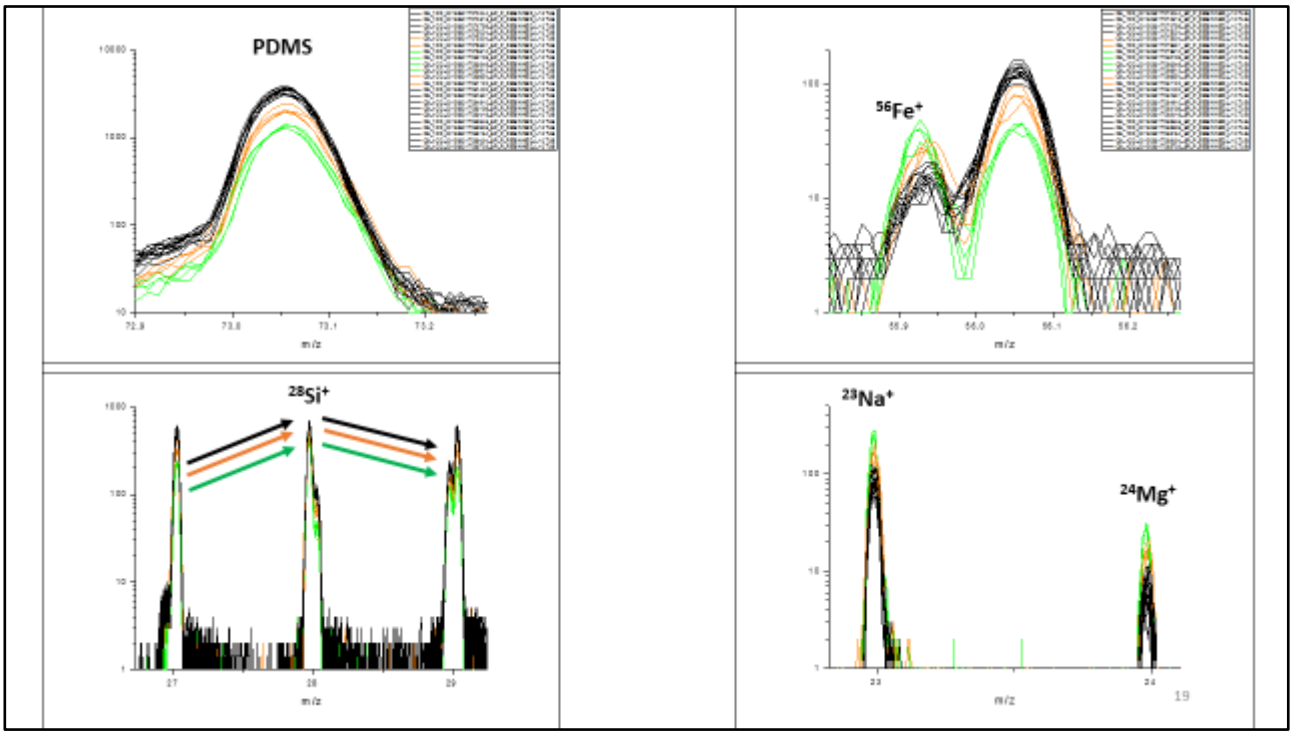
17

Line Scan 4
Y=9255

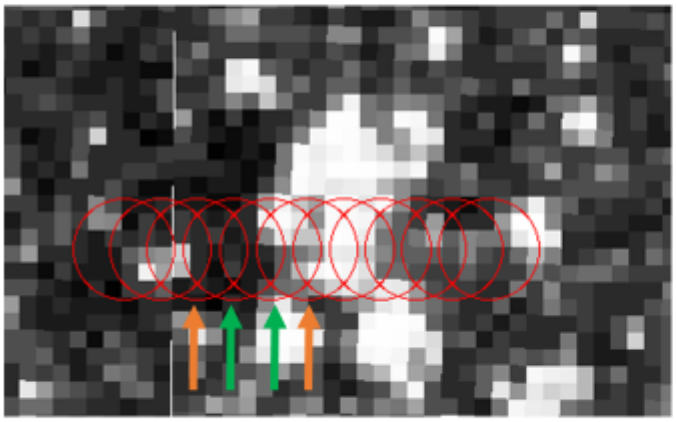


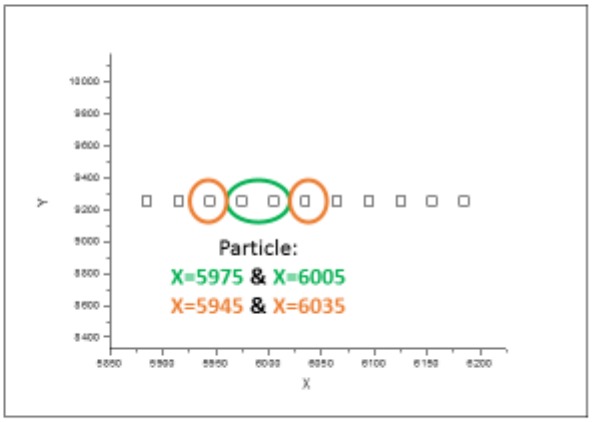
Lowest PDMS : Particle
Medium PDMS
High PDMS

18



Line Scan 4
Y=9255

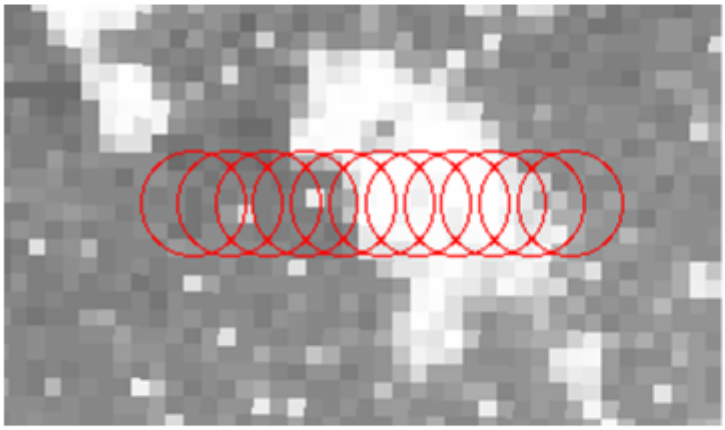




=> Little shift between COSISCOPE image and SIMS..

20

Line Scan 5
Y=5205



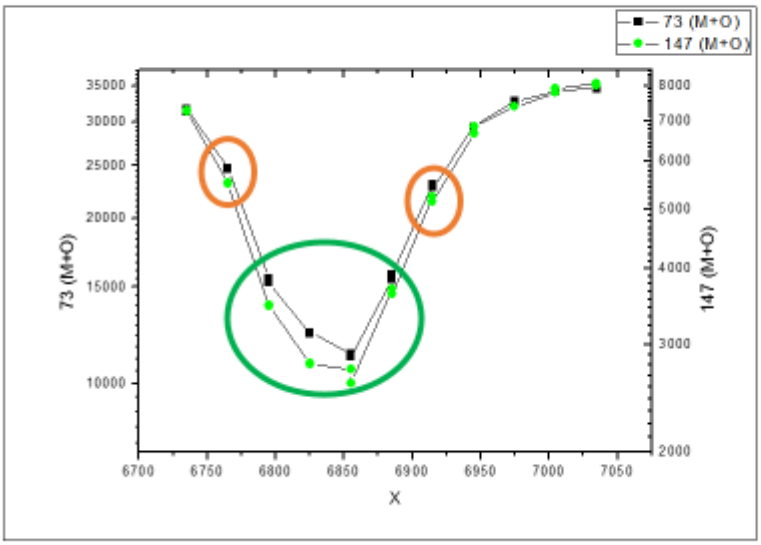
Y=5205
X=6735 to X=7035

22 Mass spectra

08:41:22 to 09:35:21

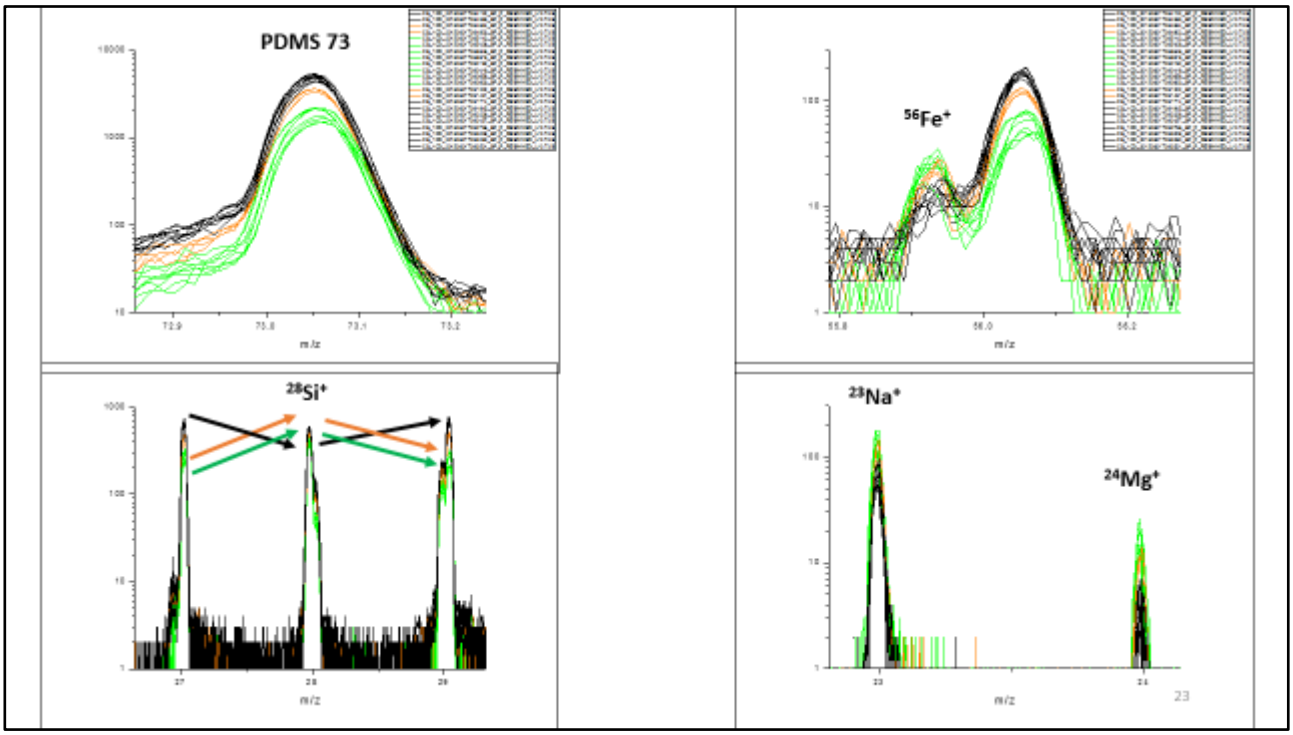
21

Line Scan 5
Y=5205

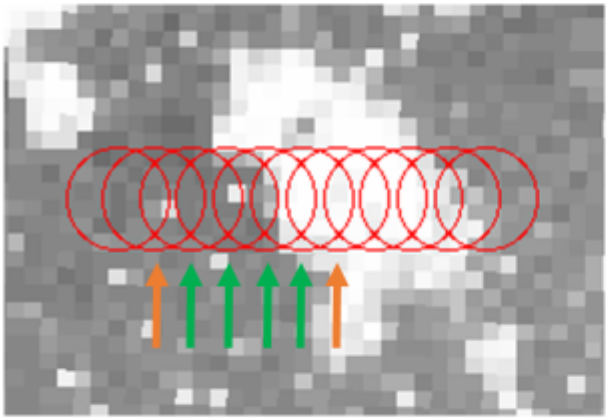


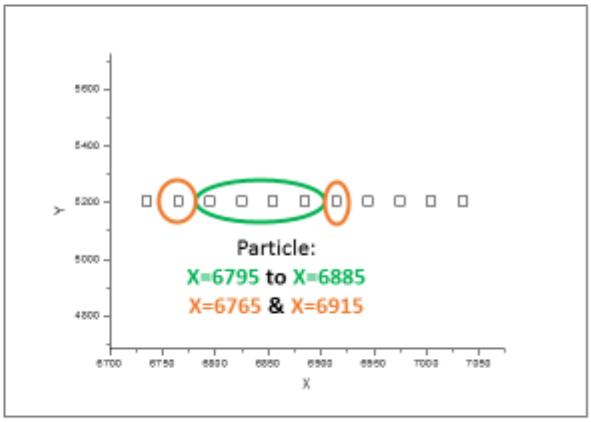
Lowest PDMS : Particle
Medium PDMS
High PDMS

22



Line Scan 5
Y=5205

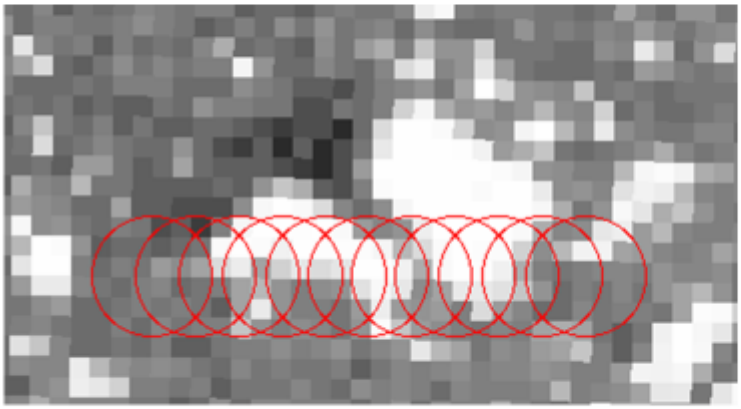




=> Little shift between COSISCOPE image and SIMS..

24

Line Scan 6
Y=6035



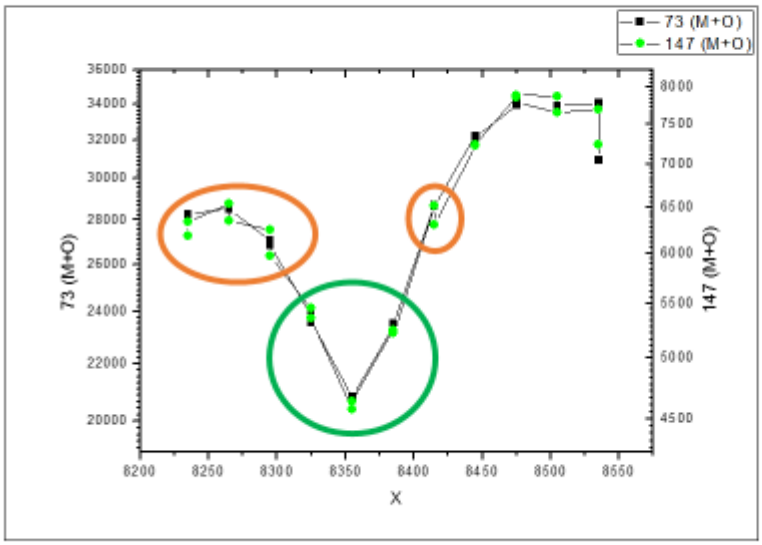
Y=6035
X=8235 to X=8535

22 Mass spectra

09:39:28 to 10:33:50

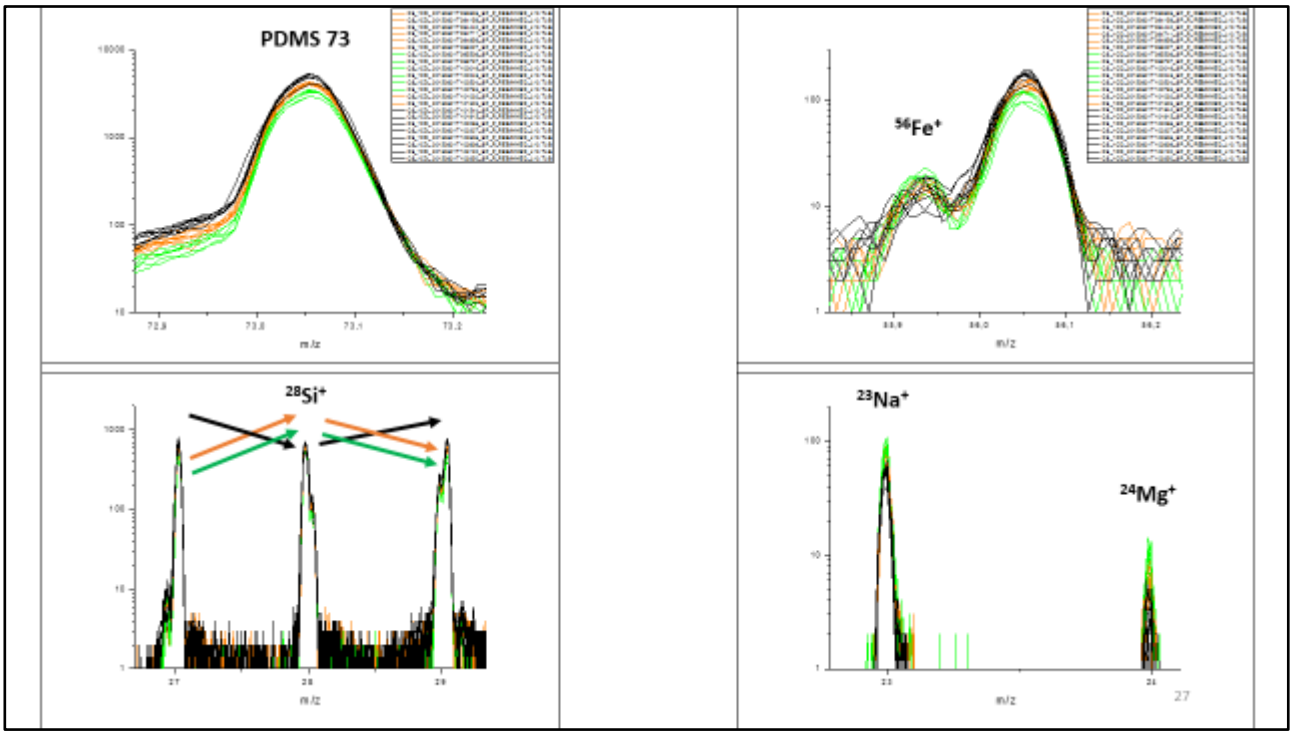
25

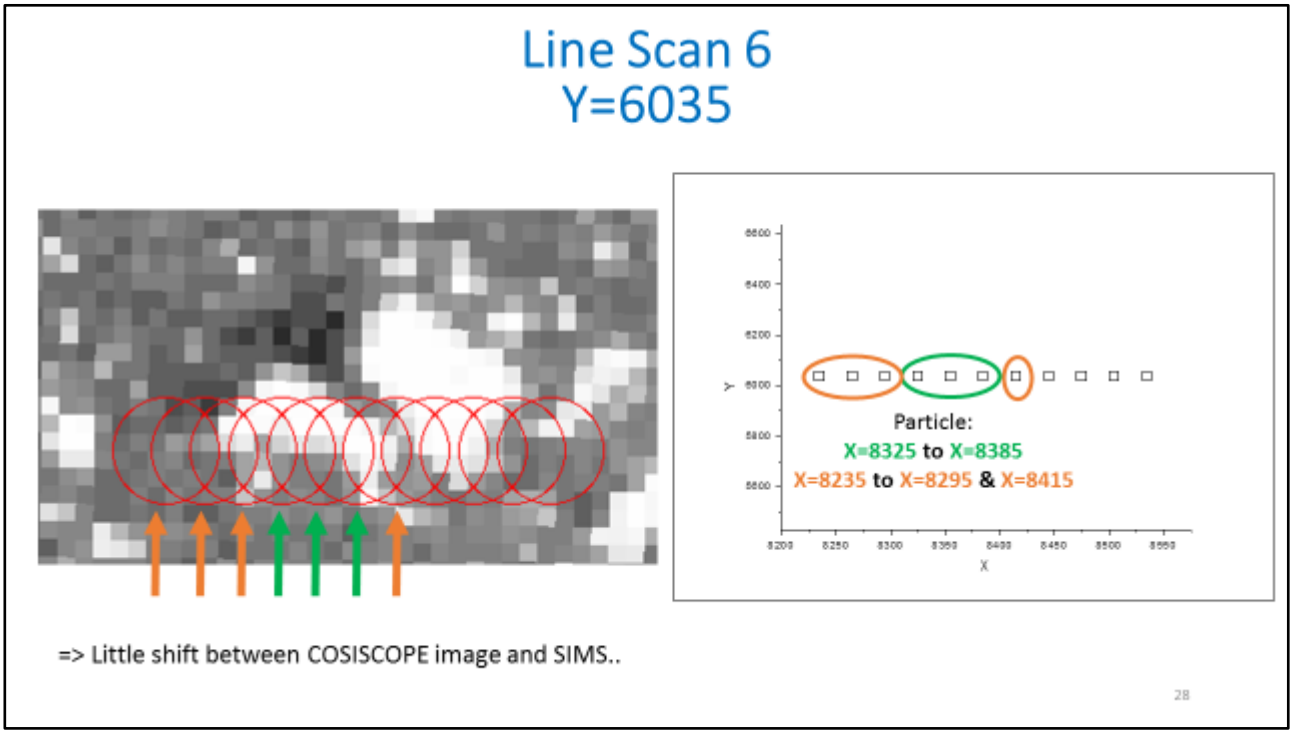
Line Scan 6
Y=6035



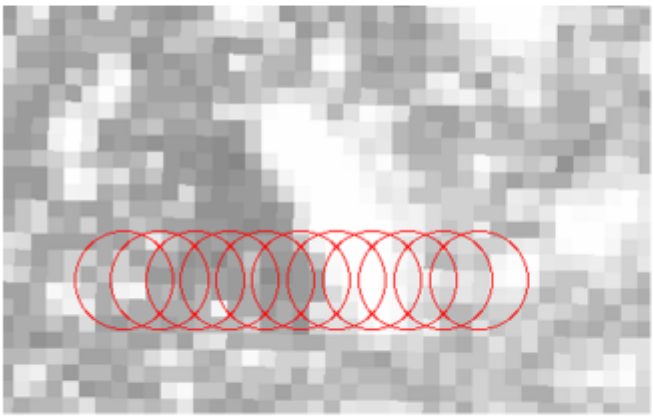
Lowest PDMS : Particle
Medium PDMS
High PDMS

26


PDMS 73
$^{56}Fe^+$
$^{28}Si^+$
$^{23}Na^+$
$^{24}Mg^+$
m/z
27


Line Scan 6
Y=6035
Particle:
X=8325 to X=8385
X=8235 to X=8295 & X=8415
=> Little shift between COSISCOPE image and SIMS..
28

Line Scan 7
Y=5065



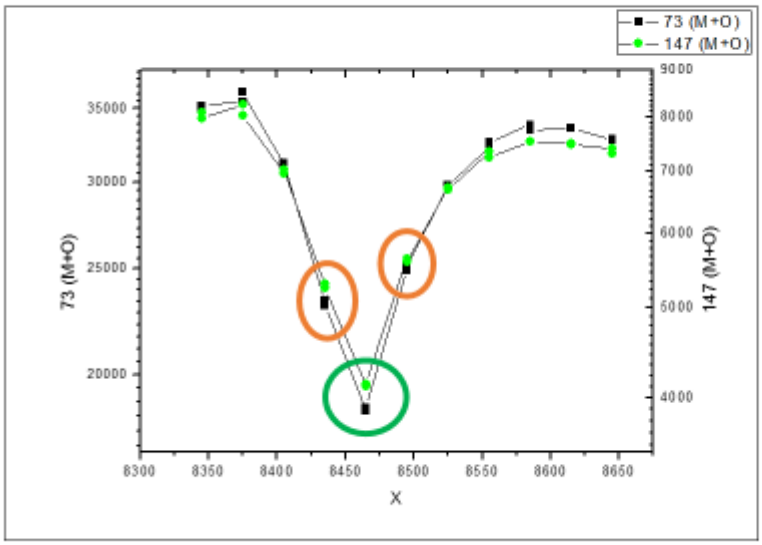
Y=5065
X=8345 to X=8645

22 Mass spectra

10:37:52 to 11:32:19

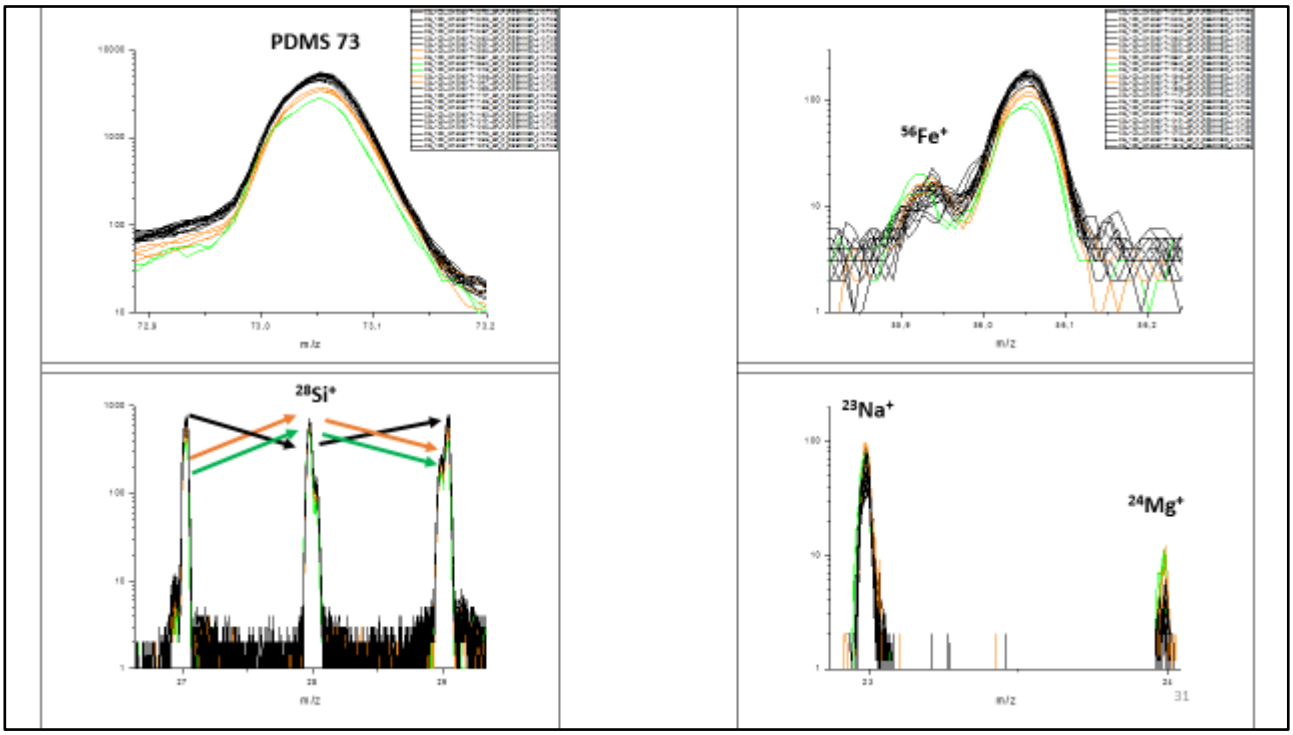
29

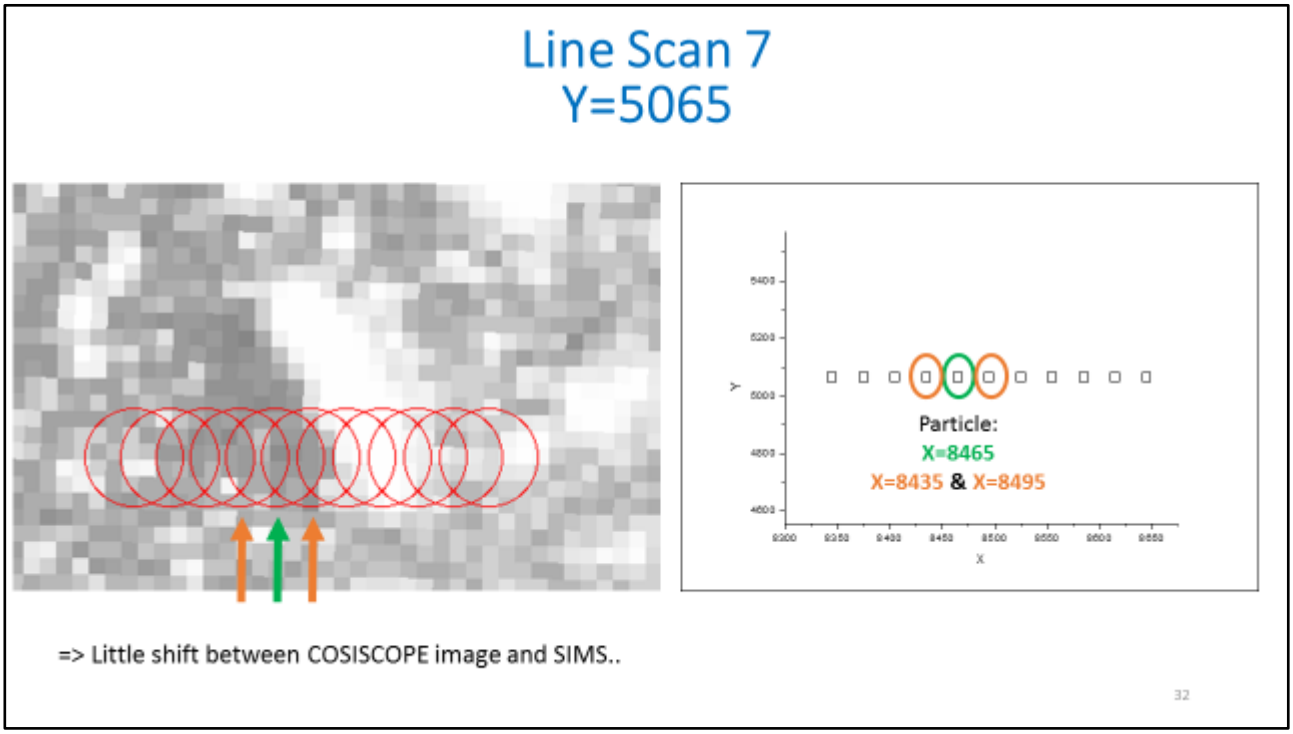
Line Scan 7
Y=5065

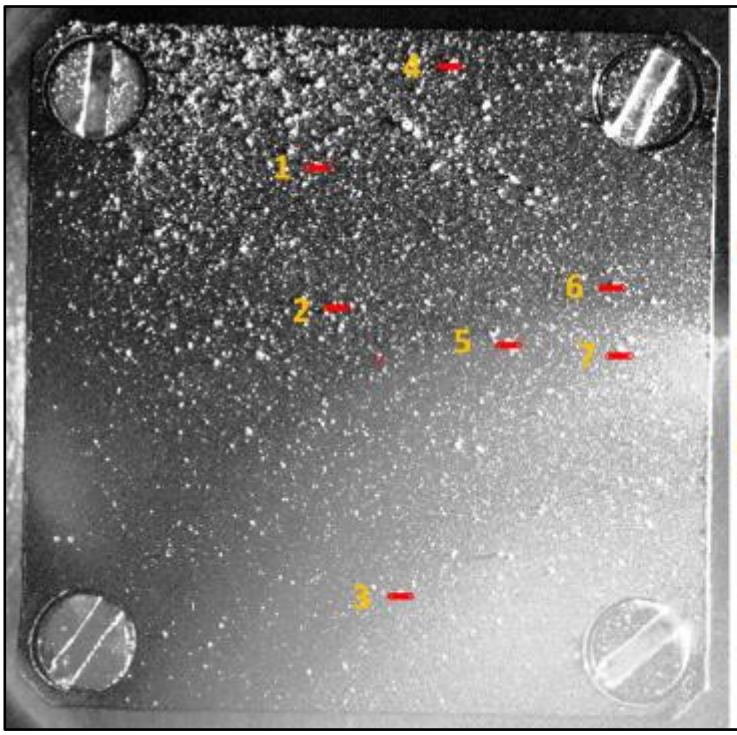


Lowest PDMS : Particle
Medium PDMS
High PDMS

30


PDMS 73
$^{56}Fe^+$
$^{28}Si^+$
$^{23}Na^+$
$^{24}Mg^+$
m/z
31


Line Scan 7
Y=5065
Particle:
X=8465
X=8435 & X=8495
=> Little shift between COSISCOPE image and SIMS..
32



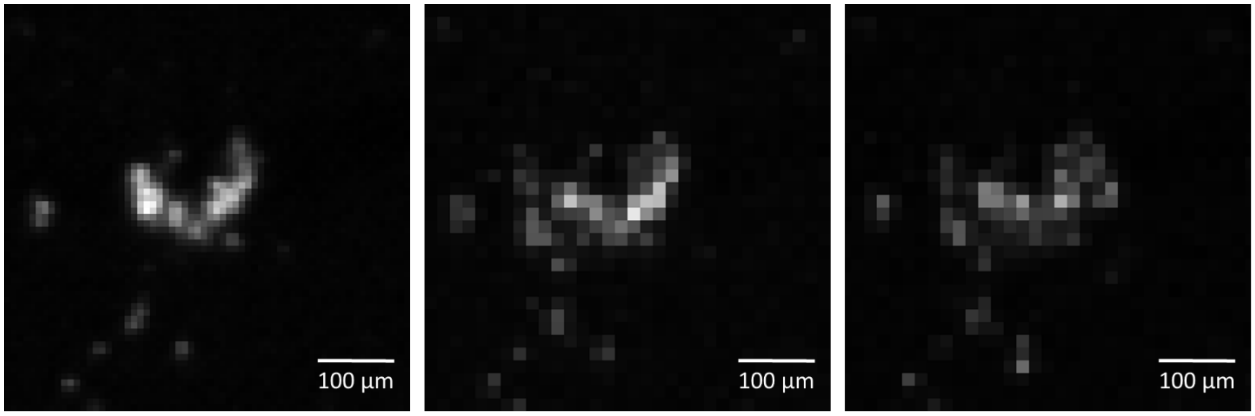
Positive SIMS : 21/08/2015

Grains analyzed : All except Line Scan 2

Best analyses :

1 : Line Scan 1, Y=7785
3 : Line Scan 3, Y=1575
4 : **Line Scan 4, Y=9255 (Particle)**
5 : **Line Scan 5, Y=5205 (Particle + local background)**
6 : Line Scan 6, Y=6035
7 : Line Scan 7, Y=5065

33

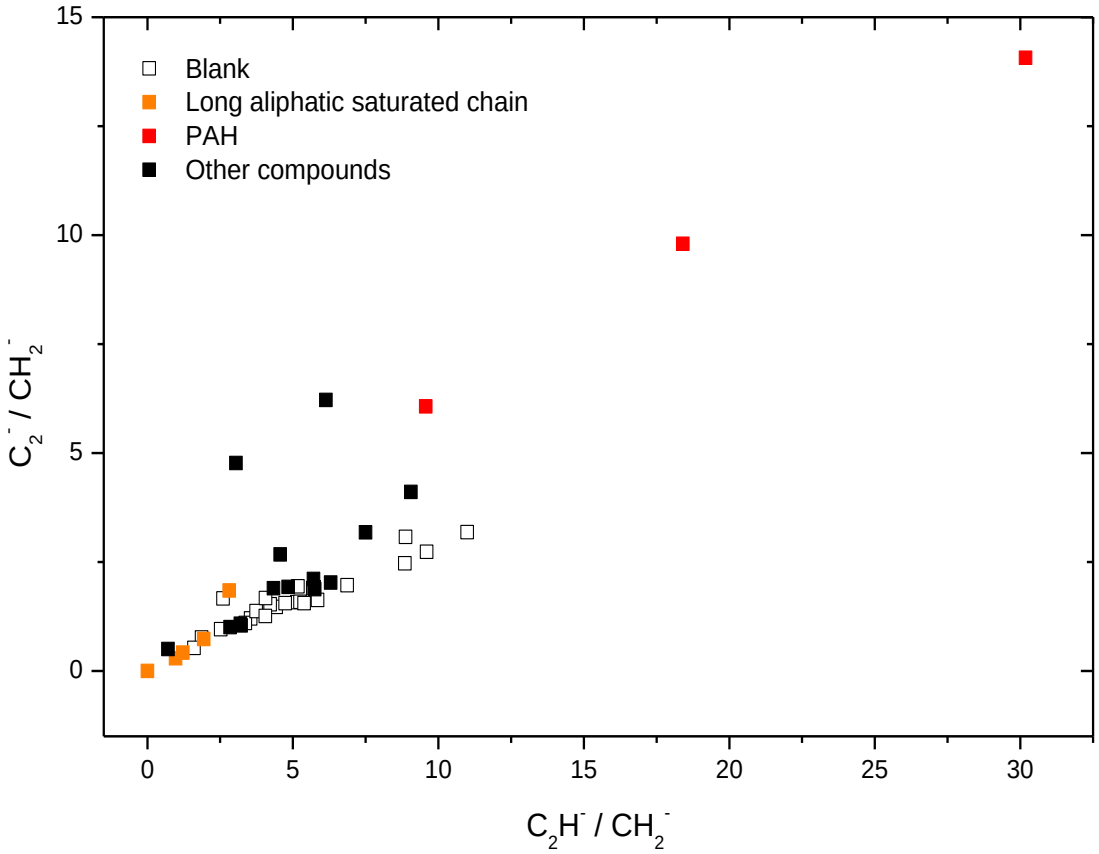


9 février 2015
Z = 85 µm

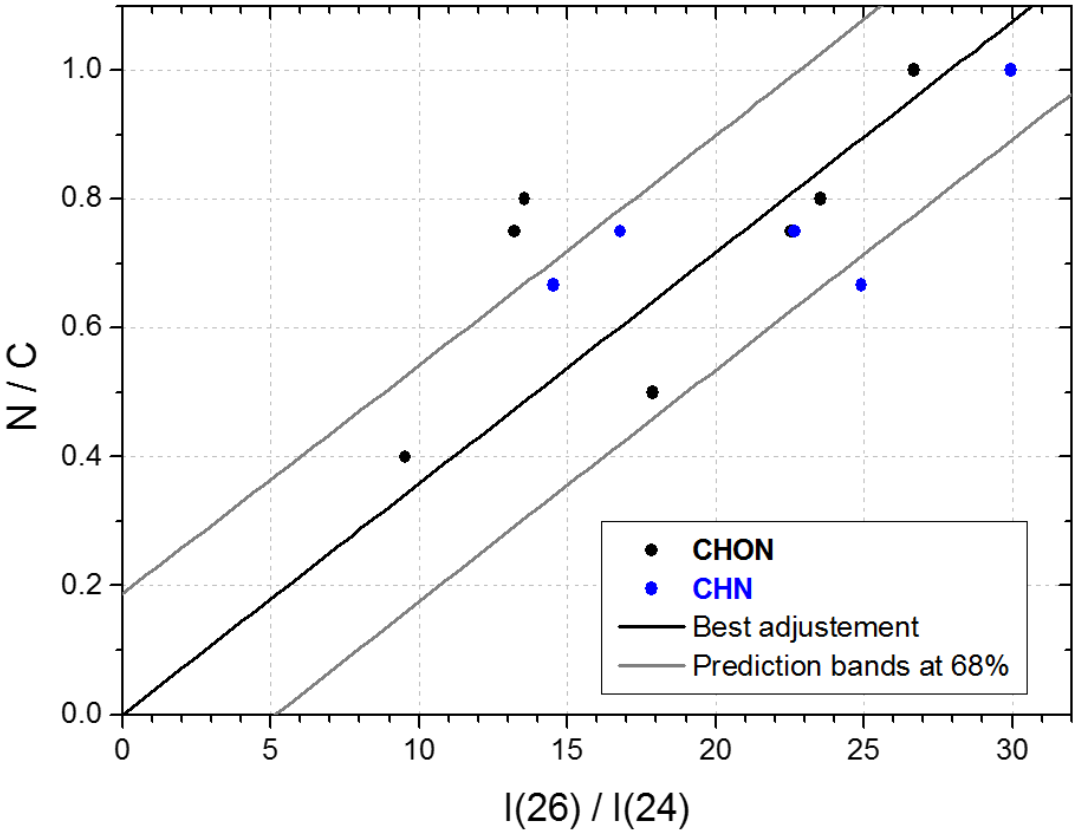
17 décembre 2015
Z = 40 à 45 µm

10 juin 2016
Z = 30 µm

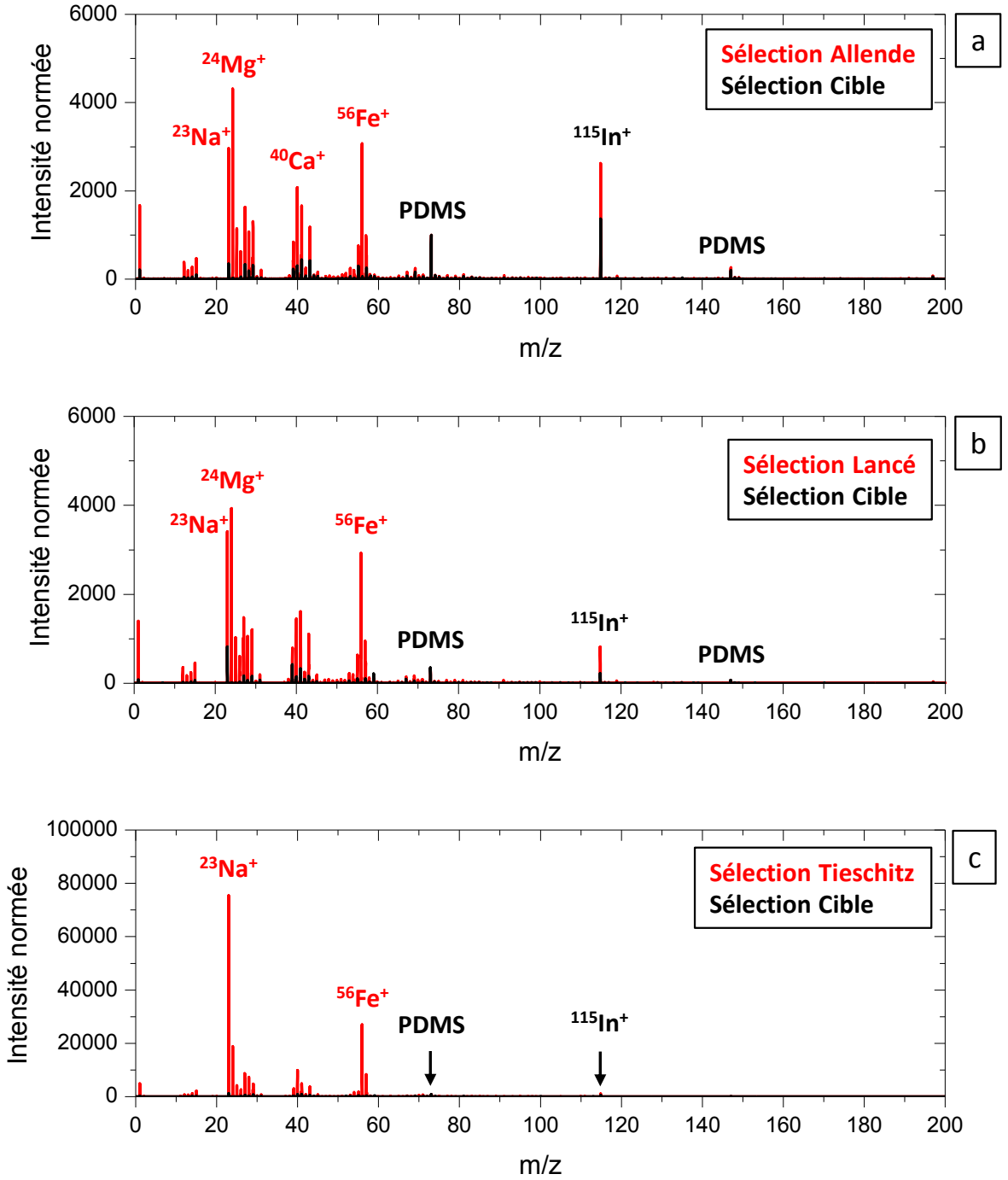
Les images de la particule Atika ont été acquises par le microscope optique COSISCOPE à trois dates différentes : le 9 février et 17 décembre 2015 et le 10 juin 2016. La hauteur de la particule Atika est indiquée pour ces trois dates. Les analyses successives effectuées par COSIMA ont désagrégées la particule. En effet, entre le 9 février et le 17 décembre 2015, la particule Atika a perdu plus de la moitié de sa hauteur ($z = 85$ µm à $40 < z < 45$ µm). Ces données proviennent de Y. Langevin.



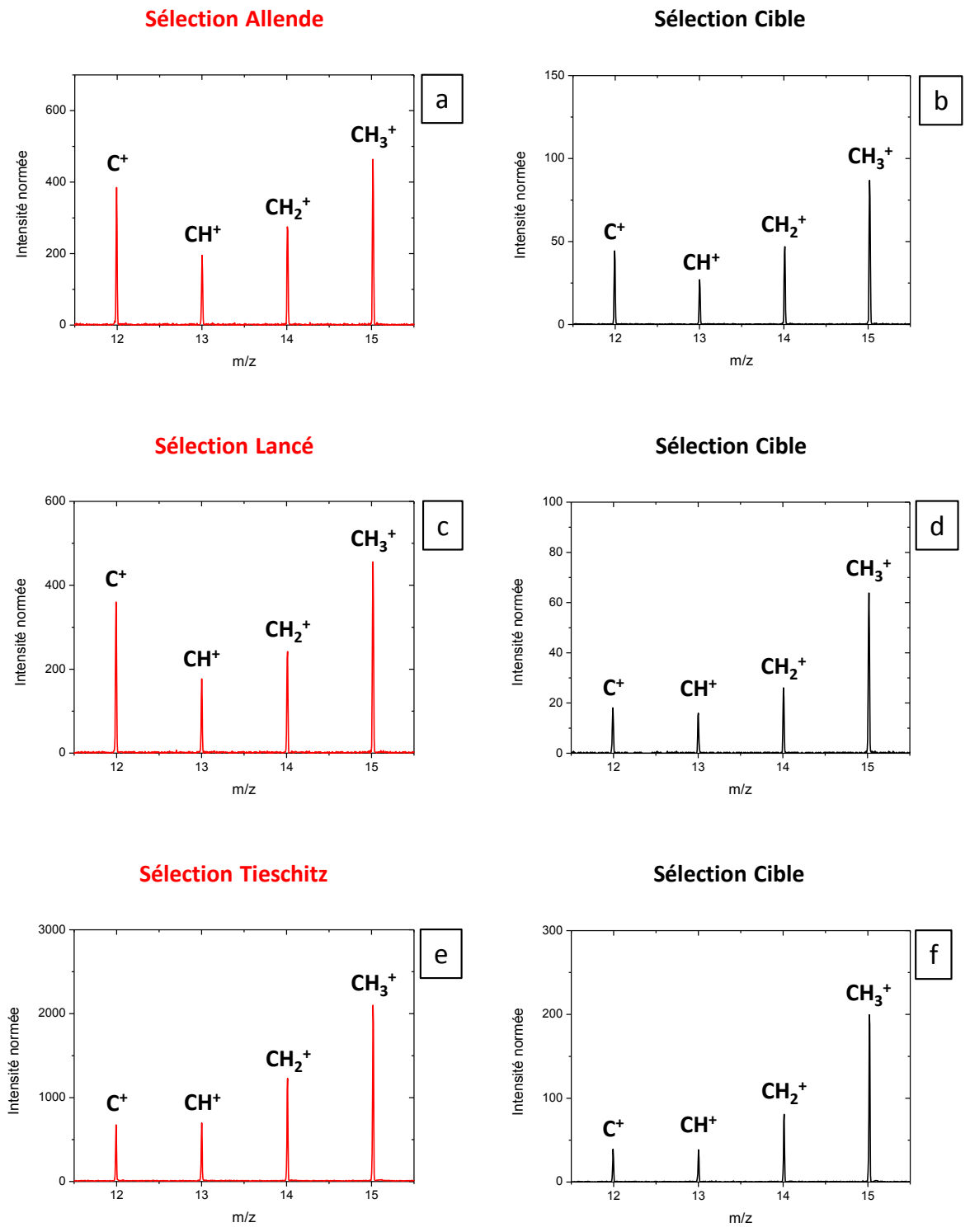
Les rapports d'intensité des ions C_2^- et CH_2^- sont tracés en fonction des rapports d'intensité des ions C_2H^- et CH_2^- pour les molécules organiques utilisées dans l'article Le Roy, Bardyn, et al. (2015). Les molécules possédant une longue chaine aliphatique saturée (Long aliphatic saturated chain) sont en orange. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) sont en rouge. Les autres molécules sélectionnées dans l'article (Other compounds) sont en noire. Enfin, les mesures provenant des blancs, c'est-à-dire les analyses effectuées sur la cible avant que l'échantillon y soit déposé, sont représentées par des carrés blancs. Les spectres de masse d'ions secondaires négatifs des molécules organiques utilisées pour tracer cette droite de calibration ont été mesurés sur le modèle de laboratoire, COSIMA OM. Cette figure provient de Le Roy, Bardyn, et al. (2015).



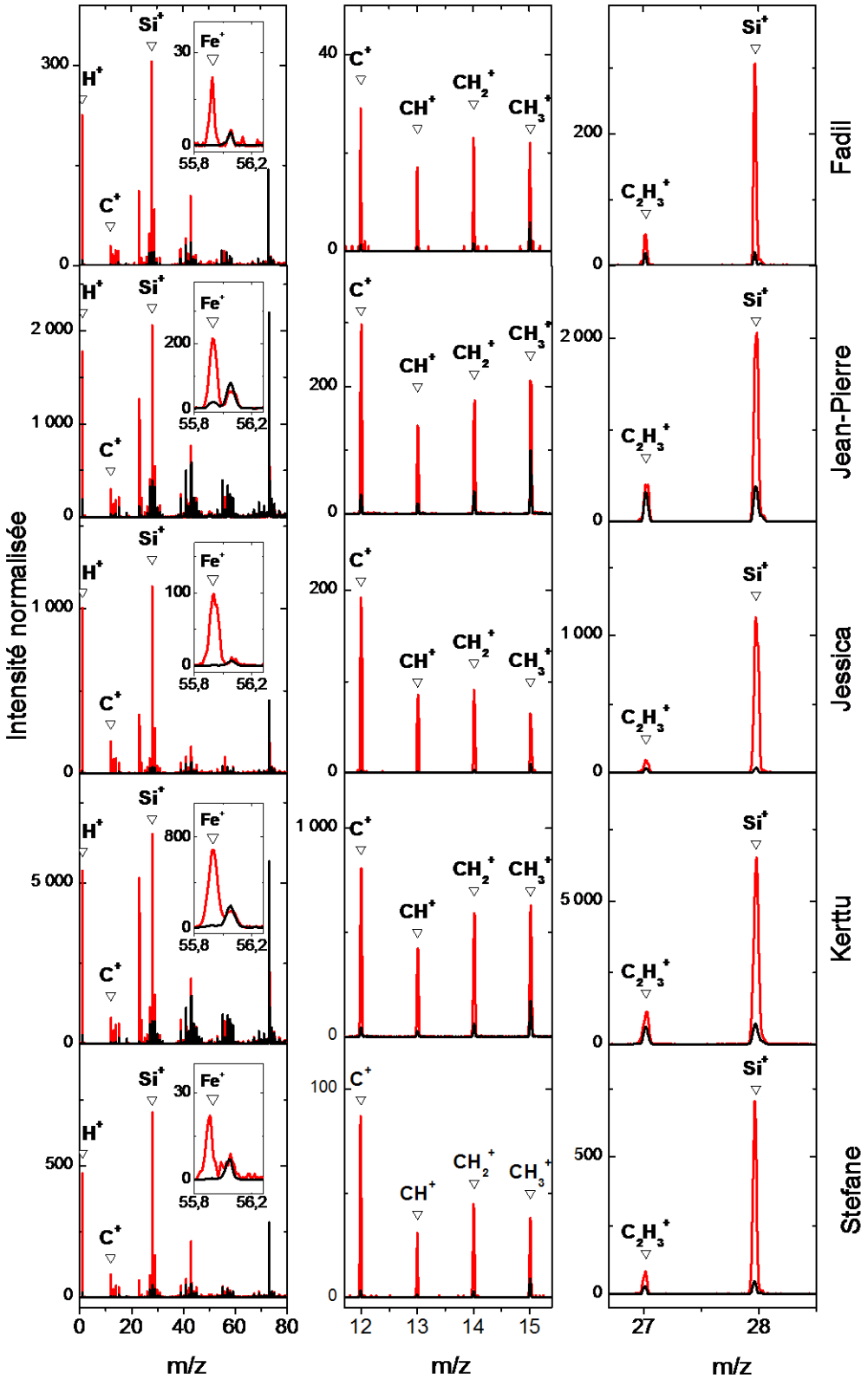
Le rapport élémentaire N/C des molécules organiques azotées est tracé en fonction du rapport ioniques des intensités de CN^- (m/z = 26,00) et C_2^- (m/z = 24,00). La droite en noire est le meilleur ajustement et les droites en gris les bandes de prédiction à 68 % de confidence. Les molécules appartenant à la famille « CHON » sont composées de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Celles appartenant à la famille « CHN » de carbone, d'hydrogène et d'azote. Les spectres de masse d'ions secondaires négatifs des molécules organiques utilisées pour tracer cette droite de calibration ont été mesurés sur le modèle de laboratoire, COSIMA OM. Cette figure provient de Le Roy, Bardyn, et al. (2015).



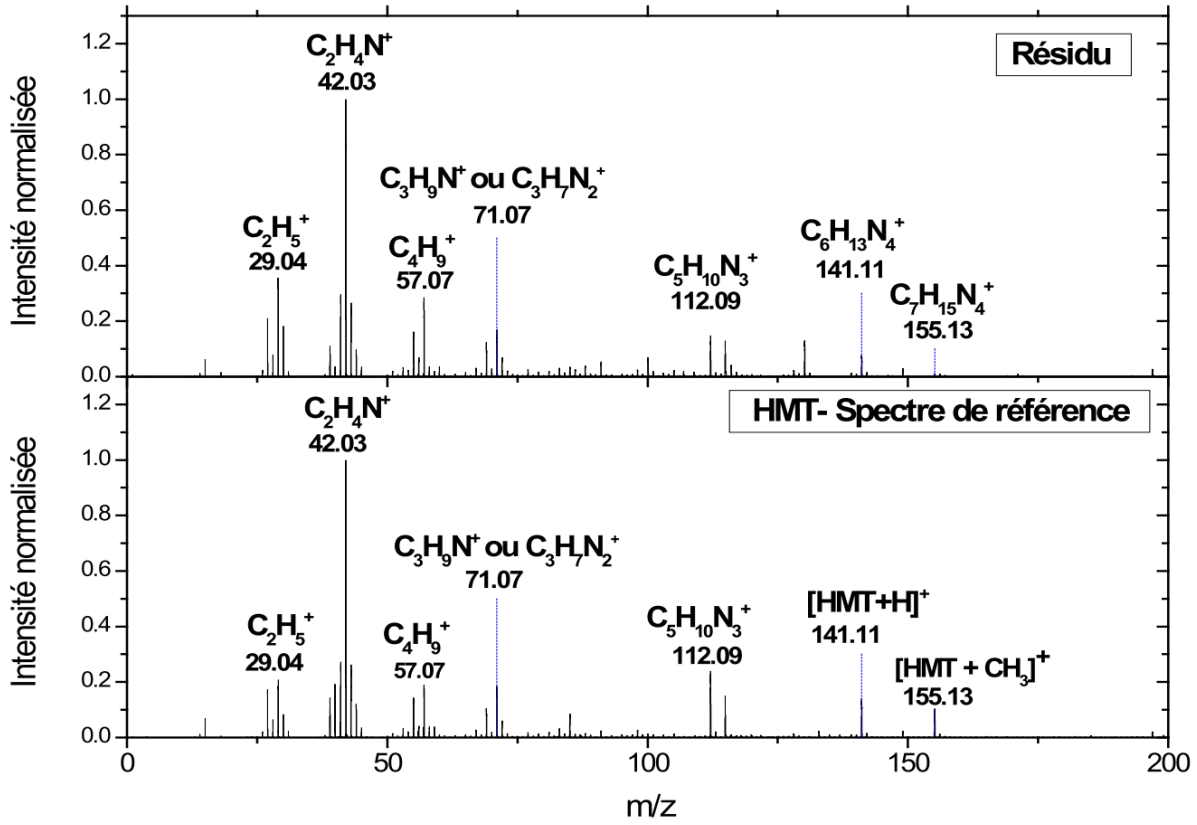
Sélection des spectres de masse d'ions secondaires positifs de la météorite Allende (a), de la météorite Lancé (b) et de la météorite Tieschitz (c), ainsi que leur sélection respective sur la cible. Les six sélections sont normées à l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05.



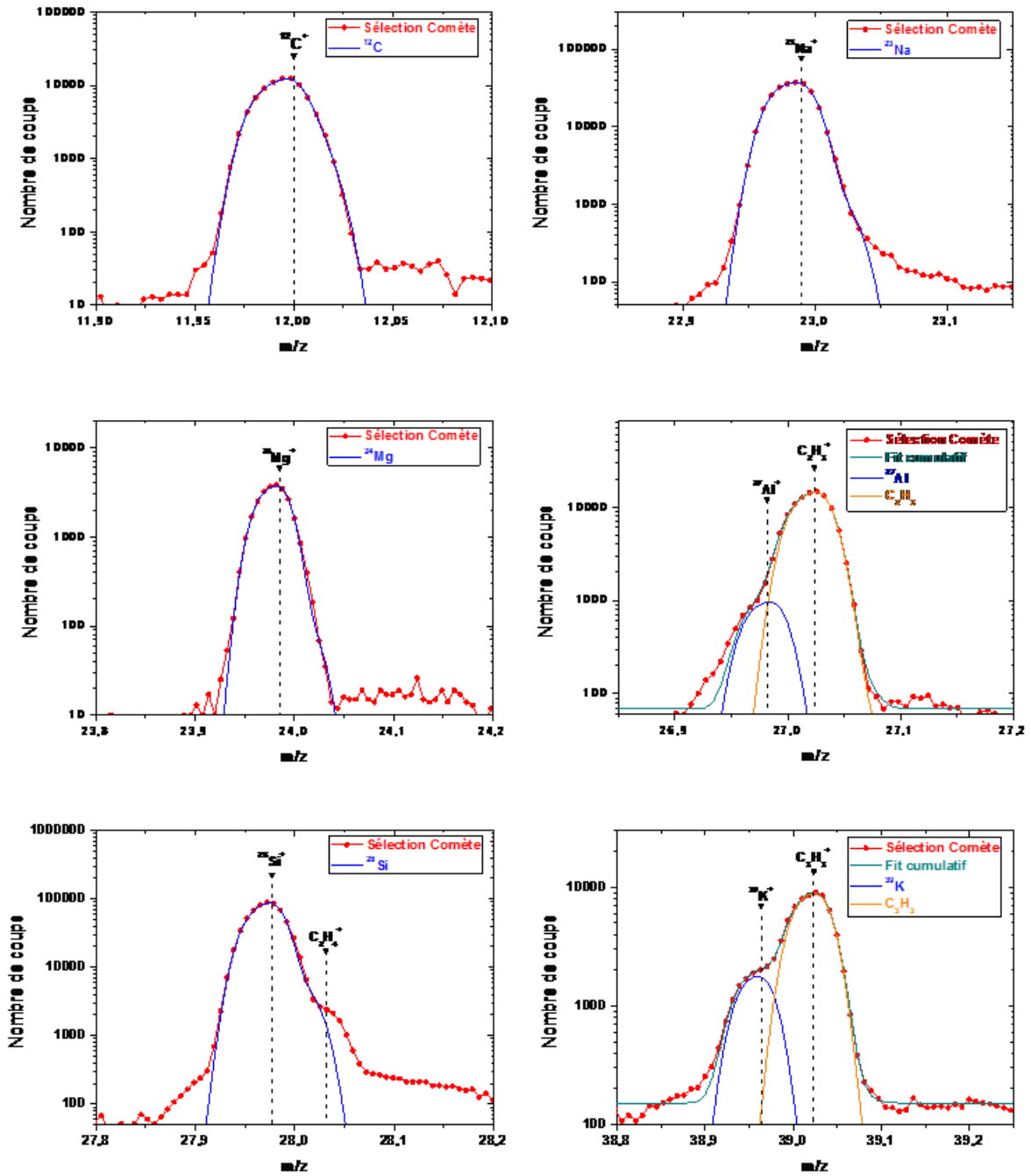
Sélection de spectres de masse d'ions secondaires positifs entre 11,5 < m/z < 15,5 de la météorite Allende (a), la météorite Lancé (c), la météorite Tieschitz (e) et des sélections respectives sur la cible (b), (d) et (f). Les six sélections sont normées à l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05.



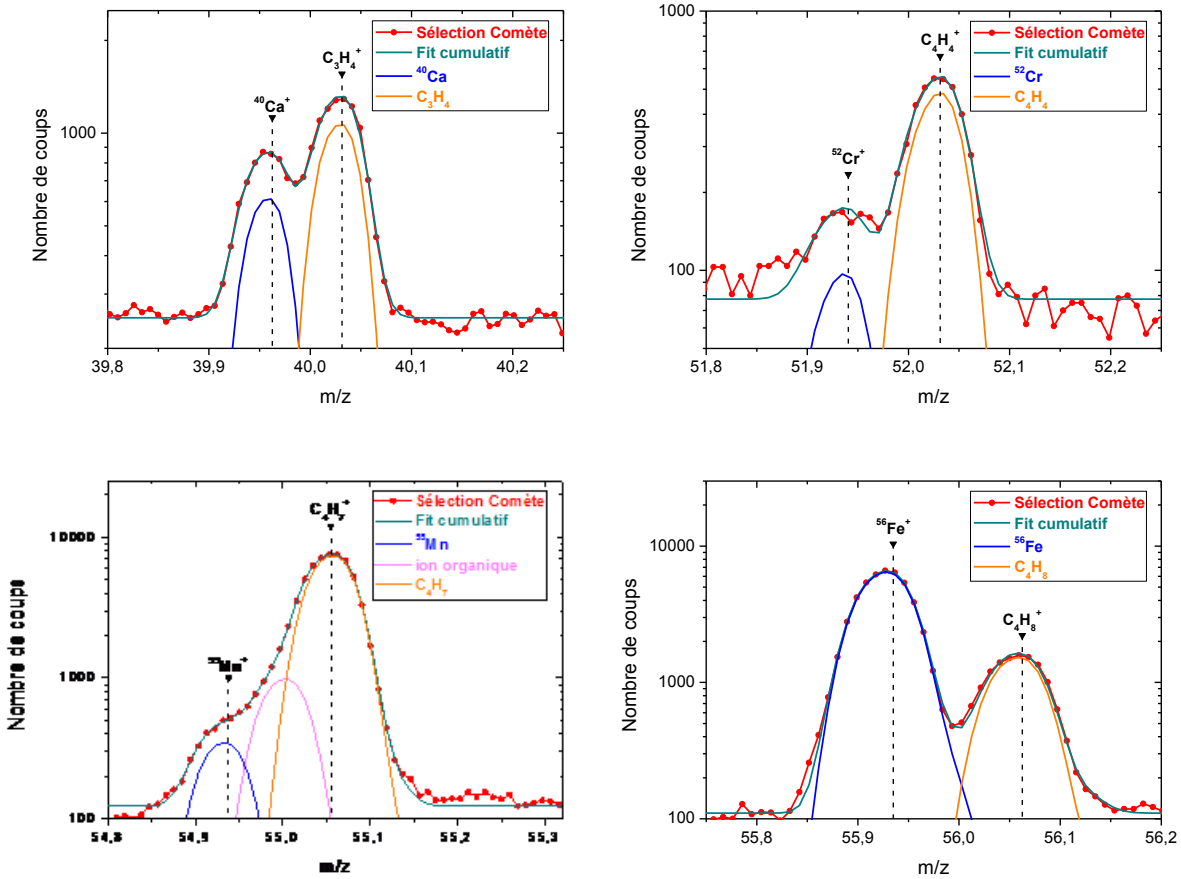
Spectres de masse d'ions secondaires positifs de cinq particules cométaires (en rouge), prénommées Fadil, Jean-Pierre, Jessica, Kerttu et Stefane, et de leur cible (en noir). Les intensités des spectres sont normalisées au signal de l'ion $Si(CH_3)_3^+$ à m/z = 73,05. Cette figure provient de Fray et al. (2016).



Comparaison du spectre de masse d'ions secondaires positifs du résidu obtenu avec le dispositif OREGOC avec le spectre de masse de référence de l'héxaméthylènetétramine (HMT). Les intensités des deux spectres ont été normées par rapport au pic prépondérant à m/z = 42,03. Cette figure provient de Le Roy (2011)



Spectre de masse d'ions secondaires positif provenant de la somme des 494 spectres de masse sélectionnées sur les 25 particules du Tableau 39 et appelé « Sélection Comète ». Les ajustements des pics correspondant aux ions $^{12}C^+$ (m/z = 12,00), $^{23}Na^+$ (m/z = 22,99), $^{24}Mg^+$ (m/z = 23,99), $^{27}Al^+$ (m/z = 26,98), $^{28}Si^+$ (m/z = 27,98) et $^{39}K^+$ (m/z = 38,96) et pour certains cas l'ajustement cumulatif sont indiqués.



Spectre de masse d'ions secondaires positif provenant de la somme des 494 spectres de masse sélectionnées sur les 25 particules du Tableau 39 et appelé « Sélection Comète ». Les ajustements des pics correspondant aux ions $^{40}Ca^{+}$ (m/= 39,96), $^{52}Cr^{+}$ (m/z = 51,94), $^{55}Mn^{+}$ (m/z = 54,94) et $^{56}Fe^{+}$ (m/z = 55,94) et pour certains cas l'ajustement cumulatif sont indiqués.