



**HAL**  
open science

# Évolution des glaces et des composés organiques interstellaires et cométaires : étude expérimentale et analyse des données VIRTIS/ROSETTA

Mathilde Faure

► **To cite this version:**

Mathilde Faure. Évolution des glaces et des composés organiques interstellaires et cométaires : étude expérimentale et analyse des données VIRTIS/ROSETTA. Astrophysique [astro-ph]. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAY084 . tel-01693407

**HAL Id: tel-01693407**

**<https://theses.hal.science/tel-01693407>**

Submitted on 26 Jan 2018

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Astronomie & Astrophysique**

Arrêté ministériel du du 25 Mai 2016

Préparée au sein de **l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG)**  
et de l'école doctorale de **Physique**

# Évolution des glaces et des composés organiques interstellaires et cométaires.

Étude expérimentale & analyse des données VIRTIS/ROSETTA

Présentée par

**Mathilde Faure**

Thèse dirigée par **Alexandre Faure**  
et codirigée par **Éric Quirico**

Thèse soutenue publiquement le **6 décembre 2016**,  
devant le jury composé de :

<b>Mme. Claudine KAHANE</b>	Professeur	Grenoble	Présidente
<b>Mme. Nathalie CARRASCO</b>	Professeur	Versailles	Rapporteur
<b>M. Nicolas FRAY</b>	Maître de conférence	Paris-Est Créteil	Rapporteur
<b>M. Jean-Hugues FILLION</b>	Professeur	Paris	Examineur
<b>M. Patrice THEULÉ</b>	Maître de conférence	Marseille	Invité
<b>M. Alexandre FAURE</b>	Chargé de recherche	Grenoble	Directeur de thèse
<b>M. Éric QUIRICO</b>	Professeur	Grenoble	Co-Directeur de thèse





# Résumé

Les comètes sont les vestiges de la "nébuleuse solaire", c'est-à-dire du disque protoplanétaire qui a engendré notre système solaire. Elles sont composées de glaces et de poussières contenant des matériaux et molécules organiques ainsi que des minéraux. La composition des comètes reflète au premier ordre celle des glaces interstellaires. Toutefois, cette filiation n'est pas avérée. Au cours de la période pré-accrétionnelle, le matériau cométaire a potentiellement subi l'action de nombreux processus physiques (chauffage, irradiation UV et particulaire) qui ont nécessairement altéré sa structure et sa composition.

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre, grâce à des expériences de laboratoire, l'effet des processus de chauffage et d'irradiation ionique sur des analogues de matière cométaire (glaces et matériaux carbonés). Une partie de ces expériences porte sur l'évolution de la deutération des molécules organiques lors du réchauffement des glaces. Elles ont été menées à l'IPAG (Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble) et au PIIM (Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires) à Marseille. Elles démontrent qu'un équilibre isotopique a lieu au cours de la cristallisation, sur des échelles de temps de l'ordre de l'heure à des températures supérieures à 120 K, pour les groupements chimiques capables de former des liaisons hydrogènes avec l'eau (groupements -OH et -NH<sub>2</sub>). Cet équilibre efface ainsi le fractionnement initial de certaines molécules, ou certains groupements chimiques, dans la phase post-sublimation. Ce résultat permet en particulier d'expliquer la deutération sélective des isotopologues du méthanol dans les cœurs chauds des proto-étoiles.

Un second volet de la thèse a porté sur l'étude de la formation de la matière organique réfractaire présente dans les astéroïdes et les comètes. Des expériences de chauffage et d'irradiation ont été menées à l'IPAG, au GANIL (Grand accélérateur national d'ions lourds) à Caen, et au CSNSM (Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière) à Orsay. Nous montrons qu'un chauffage au-delà de 400 ° C de précurseurs simples permet la formation de carbones désordonnés polyaromatiques dont la structure est proche de celle observée dans les objets primitifs du système solaire. Les effets de l'irradiation ionique sont plus difficiles à évaluer car ils dépendent du pouvoir d'arrêt des précurseurs cibles et des ions projectiles. Des contraintes sur les doses nucléaires maximales reçues par la matière primitive sont néanmoins déduites ( $D \leq 10 \text{ eV.atome}^{-1}$ ). In fine, ces simulations démontrent qu'un processus de chauffage apparaît comme beaucoup plus probable que les processus radiolytiques, mais une combinaison des deux ne peut pas être exclue.

Enfin, cette thèse a bénéficié des premières données *in situ* de la mission spatiale européenne ROSETTA en orbite autour de la comète Churyumov-Gerasimenko (67P) de juillet 2014 à septembre 2016. L'analyse des données du spectro-imageur VIRTIS-M a permis de montrer qu'un matériau organique semi-volatile, contenant notamment des acides carboxyliques, est présent de manière quasi-homogène sur toute la surface de la comète 67P.



# Abstract

Comets are remnants of the "solar nebula", i.e. the protoplanetary disk from which our solar system formed. They are composed of ice and dust containing minerals and organic materials and molecules. The comets' composition reflects at first order that of interstellar ices. However, this relationship has not been proven. During the pre-accretional phase, the comet material has potentially undergone the action of many physical processes (heat, UV and particule radiation) which have undoubtedly altered its structure and composition.

This thesis objective is to better understand, through laboratory experiments, the effect of heating and ion irradiation processes on cometary matter analogues (ice and carbonaceous materials). Some of these experiments focuses on the evolution of organic molecules deuteration during ice heating. They were conducted at the IPAG (Institute of Planetology and Astrophysics of Grenoble) and the PIIM (Physics Laboratory of Ionic and Molecular Interaction) in Marseille. They demonstrate that isotopic equilibration takes place during crystallization, on a timescale of an hour at temperatures above 120 K, for the chemical groups capable of forming hydrogen bonds with water (OH and NH<sub>2</sub> chemical groups). Thus, this equilibration erases the initial fractionation of certain molecules or chemical groups, during the post-sublimation phase. This result explains in particular the selective deuteration of methanol isotopologues in protostars hot cores.

A second part of the thesis focused on the formation of refractory organic matter found in asteroids and comets. Heating and irradiation experiments were conducted at the IPAG, at the GANIL (National Large Heavy Ion Accelerator) in Caen, and the CSNSM (Nuclear Sciences and the Material Sciences Center) in Orsay. We show that heating simple precursors above 400 ° C allows the formation of disordered polyaromatic carbons whose structure is close to what is observed in the solar system primitive objects. Ion irradiation effects are more difficult to assess because they depend on the stopping power of target precursors and projectile ions. Nevertheless, constraints on maximum nuclear doses received by primitive matter are deducted ( $D \leq 10 \text{ eV}\cdot\text{atom}^{-1}$ ). Ultimately, these simulations demonstrate that heating processes appear to be much more likely than radiolytic processes, but a combination of the two cannot be ruled out.

Finally, this thesis has received the first *in situ* data from the European space mission Rosetta orbiting around comet Churyumov-Gerasimenko (67P) from July 2014 to September 2016. VIRTIS ?M imaging spectrometer data analysis has shown that a semi-volatile organic material, containing in particular carboxylic acid, is present almost uniformly over the entire surface of the comet 67P.



*La vie, c'est comme une bicyclette,  
il faut avancer pour ne pas perdre l'équilibre.*

- Albert Einstein



# Remerciements

Tout d'abord, un grand MERCI à mes deux directeurs de m'avoir proposé cette thèse. Le sujet préalablement défini a largement évolué au gré des opportunités rencontrées et m'a permis de traiter des sujets passionnants et variés. Merci pour tous vos encouragements et pour la confiance que vous m'avez accordée dès les premiers mois, cela m'a permis de me sentir capable de mener à bien mon projet de thèse. Merci Éric pour ton enthousiasme à te lancer dans de nouveaux projets, j'ai ainsi pu découvrir de nombreux domaines de recherche. Ce n'est pas toujours évident à suivre mais ça en valait la peine ! Merci pour ta disponibilité, j'ai particulièrement apprécié tes plaisanteries *légères* qui ont permis d'agrémenter *occasionnellement* nos discussions scientifiques. Merci Alexandre pour ton écoute et ta sérénité. Malgré des sujets qui se sont parfois éloignés de ta thématique, tu es toujours resté présent. Ton regard extérieur et tes questions m'ont beaucoup aidée et rassurée.

Merci ensuite à Bernard Schmitt pour tous les échanges, scientifiques ou non, que nous avons pu avoir au cours de ces trois ans. Avec Sylvain, on s'est plusieurs fois demandé si tu n'étais pas un mutant ou même peut-être un extraterrestre : tu es une source de connaissance intarissable, tu ne dors jamais et tu nous mets la misère sportivement alors qu'on a 30 ans de moins que toi ! Merci aux personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer : Gilles Montagnac, Patrice Theulé, Philippe Boduch, Rosario Brunetto, Donia Baklouti. Merci à Jean-Charles Augereau de m'avoir intégrée dans l'équipe du MOOC, c'était un plaisir de travailler avec toi. Merci également à Béatrice Pibaret, Valérie Chopin et Olivier Brissaud pour votre gentillesse, votre disponibilité et votre efficacité.

Merci Sylvain, ça a été un très grand plaisir de passer ma thèse à tes côtés. J'ai notamment beaucoup apprécié nos longues discussions existentielles sur l'avenir, discussions qui ont largement évolué avec le temps. Merci Anne et Manon pour toutes les petites pauses thé, chocofresh, chocoMoo, choco... et les moments de foliiiiiiiiie (comme dirait Manon). Merci Laurène d'avoir accepté de partager un bureau malgré ma montagne de bazar qui avait tendance à déborder de ton côté. Ton aide m'a été très précieuse pour mes expériences. Et rien de tel qu'une petite anecdote au matin pour bien commencer sa journée !

Merci également à tous mes collègues musiciens (et tout particulièrement à un certain trompettiste-pichottiste) avec qui j'ai passé presque l'ensemble de mes vendredis soir, quoi de mieux pour terminer une semaine de travail ! Merci aux Coccinelles de Grenoble, défolement garanti ! Une montée en Elite 2 qui restera à jamais dans ma mémoire et une solidarité à toute épreuve.

Merci à mes trois sœurs préférées pour tous les moments que l'on arrive encore à passer ensemble malgré la distance et pour l'intérêt que vous avez porté à ma thèse dont le sujet vous est pourtant peu familier. Enfin, merci à mes parents pour votre soutien mais surtout pour la liberté et la confiance que vous m'accordez depuis toujours.





# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 La matière organique du milieu interstellaire aux systèmes planétaires</b>	<b>5</b>
1.1 Cycle de la matière : le scénario général . . . . .	6
1.2 La matière carbonée et organique . . . . .	8
1.2.1 Hybridation du carbone . . . . .	9
1.2.2 Les solides carbonés . . . . .	11
1.3 La matière carbonée dans le milieu interstellaire . . . . .	13
1.3.1 Les solides carbonés du milieu interstellaire . . . . .	14
1.3.2 Le gaz et les glaces interstellaires . . . . .	16
1.3.3 Fractionnement des molécules interstellaires . . . . .	20
1.4 La matière carbonée dans le système solaire . . . . .	22
1.4.1 Sur Terre, une matière organique ultra-complexe . . . . .	22
1.4.2 Les objets primitifs du système solaire . . . . .	22
1.4.3 Les comètes . . . . .	23
1.4.4 Les astéroïdes . . . . .	26
1.4.5 Les météorites . . . . .	27
1.4.6 Les micro-météorites . . . . .	32
1.5 Liens entre la matière interstellaire et cométaire . . . . .	33
1.5.1 Les disques protoplanétaires . . . . .	36
1.5.2 Évolution de la matière carbonée volatile dans le disque protoplanétaire	37
1.5.3 Évolution de la matière carbonée réfractaire dans le disque protoplanétaire	38
<b>2 Chauffage de glaces cométaires et interstellaires : étude des échanges hydrogène-deutérium et de la cristallisation</b>	<b>41</b>
2.1 Introduction . . . . .	42
2.1.1 Le processus physico-chimique de deutération des glaces . . . . .	42
2.1.2 Mécanismes d'échange H/D et de cristallisation dans les solides . . . . .	49
2.2 Dispositif expérimental . . . . .	57
2.2.1 Principe . . . . .	58
2.2.2 Déroulement d'une expérience . . . . .	59
2.2.3 Suivi de la condensation des glaces . . . . .	60
2.2.4 Suivi des échanges H/D et de la cristallisation . . . . .	61
2.3 Résultats . . . . .	63
2.3.1 Quantification des échanges H/D et de la cristallisation . . . . .	63
2.3.2 Application des échanges H/D dans un modèle simple de glace interstellaire . . . . .	85

<b>3</b>	<b>Irradiation et chauffage de matière carbonée : recherche de l'origine de la matière organique réfractaire cométaire et chondritique</b>	<b>101</b>
3.1	Introduction . . . . .	102
3.1.1	Scénarios de formation de la matière carbonée primitive . . . . .	102
3.1.2	Expérience de chauffage de matières organiques . . . . .	105
3.1.3	Expériences d'irradiation sur des matières organiques . . . . .	106
3.2	Les processus d'irradiation dans le disque protosolaire . . . . .	107
3.2.1	Le vent solaire . . . . .	107
3.2.2	Le rayonnement cosmique galactique . . . . .	107
3.2.3	Interaction des ions avec la matière . . . . .	110
3.3	Expériences . . . . .	112
3.3.1	Choix des échantillons . . . . .	113
3.3.2	Préparation des échantillons . . . . .	115
3.3.3	Expériences d'irradiation . . . . .	117
3.3.4	Expériences de chauffage . . . . .	118
3.4	Résultats . . . . .	118
3.4.1	Résultats des irradiations à haute énergie ( $E \geq 500$ keV) . . . . .	118
3.4.2	Résultats des irradiations à basse énergie ( $E \leq 500$ keV) . . . . .	129
3.4.3	Résultats des expériences de chauffage . . . . .	134
3.5	Discussion . . . . .	142
3.5.1	Spectroscopie Raman des expériences d'irradiation et de chauffage de précurseurs carbonés : comparaisons avec la littérature . . . . .	142
3.5.2	Comparaison avec la matière organique chondritique et cométaire . . . . .	150
3.5.3	Dose nucléaire maximale reçue par les cosmomatériaux . . . . .	157
3.6	Conclusion . . . . .	162
<b>4</b>	<b>Eau et composés organiques dans la comète 67P/CG : étude des données du spectro-imageur VIRTIS-M à bord de la sonde ROSETTA</b>	<b>165</b>
4.1	La mission ROSETTA . . . . .	165
4.1.1	Contexte et enjeu . . . . .	165
4.1.2	La comète 67P/Churyumov-Gerasimenko . . . . .	168
4.1.3	Le spectro-imageur visible-infrarouge VIRTIS . . . . .	169
4.2	La bande à $\sim 3.2 \mu\text{m}$ . . . . .	176
4.2.1	Article : Refractory and semi-volatile organics at the surface of comet 67P/CG : insights from the VIRTIS/ROSETTA imaging spectrometer . . . . .	176
4.2.2	Contribution de l'eau à la bande à $\sim 3.2 \mu\text{m}$ . . . . .	197
	<b>Conclusion</b>	<b>207</b>
<b>A</b>	<b>La spectroscopie Raman et infrarouge</b>	<b>211</b>
A.1	Diagramme énergétique . . . . .	211
A.2	La spectroscopie infrarouge . . . . .	211
A.2.1	Cas particulier des phases condensées (liquides et solides) . . . . .	213
A.2.2	Quantification des groupements chimiques . . . . .	216
A.2.3	Dispositif . . . . .	216
A.3	La spectroscopie Raman . . . . .	217
A.3.1	La fluorescence . . . . .	219
A.3.2	Dispositif . . . . .	219
<b>B</b>	<b>Article : The global surface composition of 67P/CG nucleus by ROSETTA/VIRTIS. (I) Prelanding mission phase</b>	<b>221</b>

# Introduction

Les comètes sont des petits objets du système solaire. Leur formation dans les zones les plus externes et froides du disque proto-solaire il y a 4,56 Ma fait de ces objets des vestiges du nuage présolaire. Elles sont composées de glaces et de poussières contenant des matériaux et molécules organiques. Certaines caractéristiques de ces glaces, comme les abondances moléculaires relatives ou les fractionnements isotopiques, s'apparentent à celles observées dans les glaces interstellaires. Les mécanismes et le(s) lieu(x) de formation des glaces et poussières cométaires ainsi que l'ampleur de l'héritage moléculaire d'origine interstellaire constituent autant de problèmes qui ne sont que partiellement élucidés à l'heure actuelle. Leur résolution permettrait une meilleure compréhension de la formation et de l'évolution de la matière carbonée du milieu interstellaire au système solaire [Mumma et al., 1993; Irvine et al., 2000]. Dans ce cadre, la sonde ROSETTA de l'agence spatiale européenne a été mise en orbite autour de la comète 67P/Churyumov-Gérasimenko dans le but d'étudier sa composition et son évolution lors de son approche au soleil.

Les glaces cométaires et interstellaires sont formées principalement d'eau mais contiennent également du CO<sub>2</sub>, du CO (jusqu'à 10 %) et de nombreuses molécules organiques comme CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>CO, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> et HCN qui peuvent atteindre des concentrations de quelques pourcents. Un fort enrichissement en deutérium est observé dans les comètes, par exemple, [HDO]/[H<sub>2</sub>O]=5.3x10<sup>-4</sup> dans le cas de la comète Churyumov-Gerasimenko [Altwegg et al., 2014]. Cet enrichissement est encore plus intense dans les glaces du milieu interstellaire. Il dépend des molécules considérées mais également du groupement chimique dans lequel est impliqué l'hydrogène. Ce fractionnement est généralement utilisé pour déterminer les chemins réactionnels et les conditions physiques de l'environnement lors de la formation des espèces formant ces glaces. Il permet également d'aborder des problématiques majeures de la cosmochimie actuelle comme le degré de préservation des matériaux du milieu interstellaire dans le disque protosolaire ou encore l'origine des composés volatiles des planètes telluriques.

Les poussières sont composées de silicates et de matériaux carbonés. Cette composante carbonée est complexe, couvrant une gamme étendue en terme de poids moléculaire, elle est caractérisée par une variété des groupements fonctionnels et de structures chimiques. Dans le cas des météorites issues d'astéroïdes (mais ceci s'applique très probablement au matériau cométaire), il est d'usage de distinguer deux composantes : une composante soluble (SOM) et une composante insoluble (IOM) dans les solvants organiques. La SOM présente une complexité importante avec un nombre d'espèces par extrait de plus de 1 million [Schmitt-Kopplin et al., 2010]. L'IOM est constituée d'un solide carboné polyaromatique dont l'origine est complexe : sa structure évoque l'implication de processus énergétiques comme une formation à haute température ou l'implication de rayonnements UV et/ou particulaires, alors que les mesures isotopiques D/H évoquent une chimie froide. Elucider les mécanismes de formation et d'évolution de l'IOM, tout autant que les contextes dans lesquels elle s'est formée, constituent un des enjeux majeurs de la cosmochimie actuelle.

Cette thèse s'inscrit dans ce contexte général, et porte sur trois sujets distincts :

- comprendre l'évolution du rapport D/H dans les glaces interstellaires et cométaires, par échange de protons. Étudier cette question est fondamental pour pouvoir interpréter la deutération en terme de problématique cosmochimique ;
- explorer le rôle des processus thermiques et radiolytiques (irradiation ionique) dans la formation de la matière organique insoluble, présente à la fois dans les météorites et la composante réfractaire de la poussière cométaire ;
- dans le contexte de l'exploration de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko par la sonde Rosetta, étudier la nature et la distribution des composés sombres, vraisemblablement organiques, à la surface de cet objet par l'analyse des données hyperspectrales issues de l'instrument VIRTIS.

Un premier chapitre introductif présente le cycle de la matière dans la galaxie. Les caractéristiques des composés organiques présents dans les glaces et les poussières du milieu interstellaire et des objets primitifs du système solaire sont décrits en détail.

Le second chapitre aborde l'évolution de la deutération des molécules organiques au sein des glaces cométaires lors de leur réchauffement à l'approche du soleil. Le fractionnement isotopique au sein des glaces cométaires est susceptible d'évoluer, pour certaines molécules organiques, au cours de l'évolution thermique de la comète. Le fractionnement observé, souvent utilisé pour déterminer les conditions de température lors de la formation des glaces, n'est alors plus représentatif du fractionnement initial. La deutération ne peut alors plus être utilisée comme un indice robuste sur les conditions de formation des glaces.

L'évolution isotopique des molécules est étudiée expérimentalement à l'aide d'analogues de glaces cométaires contenant principalement de l'eau et une faible fraction d'un composé organique deutéré. Ces analogues « simples » permettent d'observer précisément les évolutions isotopiques de la glace suivant le composé organique présent, c'est-à-dire, les échanges deutérium/hydrogène entre l'eau et la molécule organique. L'objectif ici est d'étudier les composés organiques concernés par ce type d'échange et le cas échéant, de quantifier la vitesse de ces échanges.

Les glaces interstellaires sont également chauffées dans les cœurs chauds lors de la formation stellaire, première étape pour la formation d'un disque protoplanétaire. Les résultats obtenus dans le cas des échanges deutérium/hydrogène dans les glaces cométaires peuvent ainsi s'appliquer dans le cas de glaces interstellaires. Un des problèmes actuels est l'explication de l'abondance moléculaire observée en phase gazeuse de certains isotopologues du méthanol. Le rapport d'abondance des isotopologues du méthanol  $[\text{CH}_2\text{DOH}]/[\text{CH}_3\text{OD}]$  est supérieur à 20 dans le cas de cœurs chauds de faible masse et seulement de  $\sim 1$  dans le cas des cœurs chauds de masse élevée [Parise et al., 2006; Ratajczak et al., 2011]. Un modèle simple d'évolution de ces glaces, utilisant nos mesures expérimentales, est développé pour tenter d'expliquer ces disparités.

Le troisième chapitre se focalise sur la formation de la matière organique réfractaire dans le disque protoplanétaire. La composition des solides réfractaires des comètes et des météorites, et particulièrement les entités polyaromatiques, sont compatibles avec l'implication d'un processus thermique et/ou radiolytique. L'implication de chacun de ces deux processus dans la formation de tels composés est encore incompris et des études expérimentales supplémentaires permettraient de quantifier les processus énergétiques à l'œuvre dans les disques protoplanétaires.

L'objectif est de tester expérimentalement la formation de carbones désordonnés polyaromatiques similaires aux composés cométaires à partir de précurseurs simples sous l'effet d'irradiation d'ions chargés ou de chauffage. Les expériences d'irradiation à haute énergie sont menées au Grand Accélérateur National d'Ions Lourds à Caen (GANIL) et celles à basses énergies se sont déroulées au Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la matière à Orsay (CSNSM). Les effets de l'irradiation par des ions lourds et du chauffage sont comparés aux IOMs extraits de chondrites et de micrométéorites à l'aide de mesures spectroscopiques infrarouges et Raman.

Le dernier chapitre porte sur l'exploitation scientifique des données spectrales issues du spectro-imageur VIRTIS à bord de la sonde ROSETTA. Les spectres de réflectance issus de l'instrument VIRTIS de la surface cométaire sont caractérisés par une large bande à  $\sim 3.2 \mu\text{m}$  dont les porteurs organiques ne sont pas clairement identifiés. L'objectif est de déterminer les composés organiques, et potentiellement la présence d'eau, responsables d'une telle bande et de rechercher les variations de composition à la surface de la comète P67.



# Chapitre 1

## La matière organique du milieu interstellaire aux systèmes planétaires

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Cycle de la matière : le scénario général . . . . .</b>	<b>6</b>
<b>1.2</b>	<b>La matière carbonée et organique . . . . .</b>	<b>8</b>
1.2.1	Hybridation du carbone . . . . .	9
1.2.2	Les solides carbonés . . . . .	11
<b>1.3</b>	<b>La matière carbonée dans le milieu interstellaire . . . . .</b>	<b>13</b>
1.3.1	Les solides carbonés du milieu interstellaire . . . . .	14
1.3.2	Le gaz et les glaces interstellaires . . . . .	16
	Une première étape de complexification chimique de la phase gazeuse	16
	Formation de glaces interstellaires et nouvel enrichissement du gaz	
	en molécules complexes . . . . .	16
1.3.3	Fractionnement des molécules interstellaires . . . . .	20
<b>1.4</b>	<b>La matière carbonée dans le système solaire . . . . .</b>	<b>22</b>
1.4.1	Sur Terre, une matière organique ultra-complexe . . . . .	22
1.4.2	Les objets primitifs du système solaire . . . . .	22
1.4.3	Les comètes . . . . .	23
1.4.4	Les astéroïdes . . . . .	26
1.4.5	Les météorites . . . . .	27
1.4.6	Les micro-météorites . . . . .	32
<b>1.5</b>	<b>Liens entre la matière interstellaire et cométaire . . . . .</b>	<b>33</b>
1.5.1	Les disques protoplanétaires . . . . .	36
1.5.2	Évolution de la matière carbonée volatile dans le disque protoplanétaire	37
1.5.3	Évolution de la matière carbonée réfractaire dans le disque protopla-	
	nétaire . . . . .	38

---

La galaxie, principalement composée de vide (quelques particules par  $\text{cm}^3$ ), est ponctuée d'objets de très forte densité, les étoiles, autour desquelles orbitent souvent de nombreux objets plus petits comme les planètes, les astéroïdes et les comètes. Du gaz et de la poussière se répartissent entre les étoiles, c'est-à-dire, dans le milieu interstellaire (MIS). Cette répartition n'est ni homogène, ni figée. On distingue ainsi des régions plus ou moins denses, en perpétuelle évolution, soumises à des rayonnements et à des ondes de chocs engendrés par les étoiles alentours. En plus de ces interactions énergétiques entre le MIS et les étoiles, il existe un véritable échange de matière. En effet, les étoiles prennent naissance dans certaines zones



très denses du MIS et y injectent ensuite de la matière à la fin de leur vie. On parle du cycle de la matière dans la galaxie (figure 1.1).

Le terme "matière" est volontairement large et englobe aussi bien des composés solides, sous forme de minéraux, de composés carbonés et de glaces que des espèces gazeuses allant de simples atomes d'hydrogène ionisés  $H^+$  jusqu'à des macromolécules comme les fullerènes ou les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) contenant plus d'une soixantaine d'atomes.

Ce chapitre introductif présente le scénario général communément admis du cycle de la matière dans la galaxie. La composante carbonée de cette matière est fondamentale car elle est à la base de la constitution des systèmes vivants et elle sera ainsi le sujet de cette thèse. Ce premier chapitre commence par la présentation du cycle de la matière dans la galaxie et de la matière carbonée en général. Elle est suivie d'une description plus détaillée des différentes formes de composés carbonés et organiques que l'on peut trouver dans le milieu interstellaire et le système solaire. Enfin, la phase intermédiaire de disque protoplanétaire est discutée, notamment pour mettre en avant les questions soulevées par les similitudes et les différences observées entre la matière carbonée interstellaire et cométaire.

## 1.1 Cycle de la matière : le scénario général

Le milieu interstellaire est composé à 99% en masse de gaz et de 1% en masse de poussières, des grains silicatés et carbonés dont la taille s'étend jusqu'à quelques centaines de nanomètres. Au niveau élémentaire, il est composé à  $\sim 90\%$  en nombre d'atomes d'hydrogène et  $\sim 10\%$  d'atomes d'hélium. Les autres éléments (C, N, O, Mg, Si, Fe, ...) ne représentent que  $\sim 0.1\%$  de la masse mais sont à l'origine de toute la complexification chimique observée. Des variations importantes des paramètres physiques et des états d'ionisation sont observées dans différentes régions du MIS qui peuvent ainsi être classées selon leur température et leur densité (table 1.1) [Wooden et al., 2004]. C'est au sein des nuages denses ( $\sim 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ) que peuvent se former les étoiles. Dans ces nuages, le rayonnement UV stellaire ne peut pénétrer profondément car il est écranté par la forte densité de poussières. La température diminue pour atteindre une valeur d'une dizaine de kelvin et quelques atomes ou molécules commencent à se déposer sur les grains pour former un manteau glacé. Seul le rayonnement cosmique pénètre dans le nuage, laissant la possibilité à de nombreuses réactions chimiques de se produire dans le gaz mais également dans les glaces. Des instabilités ou le passage d'une onde de choc peuvent parfois déclencher la contraction d'une zone du nuage dense qui se fragmente alors en plusieurs cœurs denses. Certains évolueront de nouveau vers un état de nuage alors que d'autres, les cœurs dits pré-stellaires, donneront naissance à des systèmes stellaires.

Nom Nom	Température (K)	Densité ( $\text{cm}^{-3}$ )	Volume (% du MIS galactique)
Milieu ionisé chaud (HIM)	$10^6$	0.003	20-50
Milieu ionisé tiède (WIM)	$10^4$	$\sim 0.1$	$\sim 20$
Milieu neutre tiède (WNM)	$10^4$	0.1-10	30-60
Nuage diffus	100	10-100	1-5
Nuage dense	$< 50$	$10^3$ - $10^5$	1
Cœur pré-stellaire	10	$> 10^4$	-

TABLE 1.1 – Les différentes phases du milieu interstellaire [Wooden et al., 2004; Lequeux, 2002]

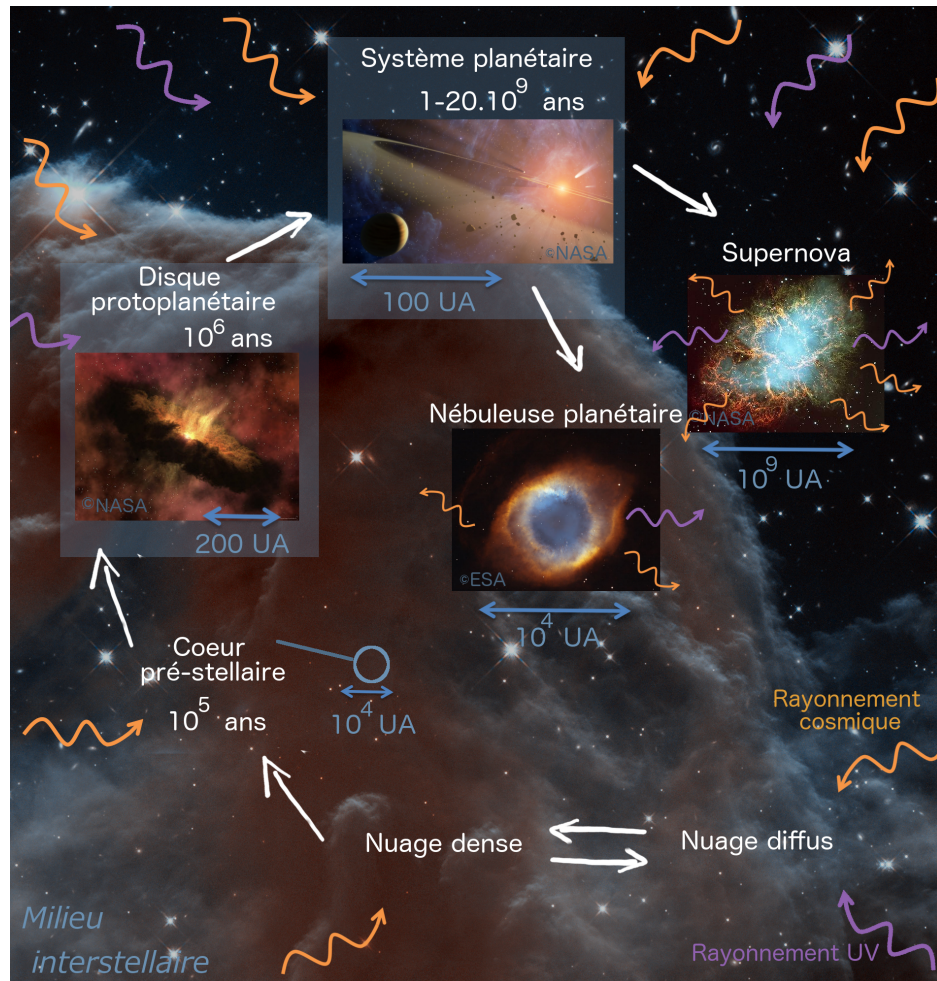


FIGURE 1.1 – Cycle de la matière dans le milieu interstellaire.

L'effondrement de ces derniers continue. Cela entraîne une augmentation de la température de l'objet central (la future étoile) et de l'enveloppe qui l'entoure, provoquant la sublimation d'une grande partie des manteaux glacés déposés sur les grains de poussière. C'est la phase de cœur chaud. Lorsque la température au centre atteint une valeur suffisante, les réactions nucléaires se déclenchent, l'étoile centrale est née. L'enveloppe se dissipe laissant éventuellement place à un disque de gaz et de poussières, nommé disque protoplanétaire. Loin de l'étoile, à plusieurs dizaines d'unités astronomiques<sup>1</sup> (UA), la température est très basse, de quelques dizaines de kelvin. De nouveau, un manteau glacé peut se former sur les grains de poussière, où des restes de glaces interstellaires sont possiblement encore présents.

La phase de formation planétaire débute dans ce disque. Les grains s'agglomèrent pour former des objets plus gros, de plusieurs dizaines de mètres, nommés planétésimaux. Ces derniers vont finir d'évoluer en accrétant la matière disponible dans le disque avant que celui-ci ne soit dissipé par le vent stellaire produit par la jeune étoile en une dizaine de millions d'années. Certains objets s'arrêtent à des tailles de l'ordre du kilomètre à la centaine de kilomètres comme les comètes et les astéroïdes. D'autres vont atteindre plusieurs milliers de kilomètres, comme les planètes. Sur certaines (en tout cas, au moins sur notre planète!), des formes organiques complexes voient le jour. Un système planétaire est formé dont l'évolution dépend principalement de la masse de l'étoile.

Les étoiles d'une à quelques masses solaires, finissent de consommer l'hydrogène contenu dans leur cœur pour devenir des géantes rouges au bout de plusieurs milliards d'années. Les nouvelles réactions nucléaires transforment l'hélium (formé par la fusion de l'hydrogène) en carbone alors que l'étoile perd des quantités considérables de matière ( $\sim 10^{-5}$  masse solaire par an). Lorsque les réserves d'hélium sont épuisées, le noyau de la géante rouge se contracte, sans que de nouvelles réactions nucléaires puissent se mettre en place. Les couches périphériques sont expulsées, enrichissant le milieu interstellaire en carbone. On forme ainsi une nébuleuse planétaire.

Les étoiles massives ( $> 8$  masses solaires) consomment leur hydrogène beaucoup plus rapidement, en quelques centaines de millions d'années. De plus, ces étoiles sont suffisamment massives pour permettre aux réactions nucléaires successives d'avoir lieu, jusqu'à la production de silicium, de magnésium et même de fer. Pour ce dernier élément, l'énergie par nucléon est maximale et il n'est plus possible de produire de l'énergie par réaction thermonucléaire pour maintenir la pression gravitationnelle de l'étoile. Elle s'effondre sur elle-même rapidement, libérant une grande quantité d'énergie et des éléments très lourds (comme le silicium et le fer) dans le milieu interstellaire. On parle de supernova.

Dans tous les cas, étoile massive ou non, la matière, enrichie en éléments plus lourds, est de nouveau injectée dans le MIS. L'énergie libérée est évacuée sous forme de radiations électromagnétiques et de rayonnement cosmique (des particules énergétiques chargées). Ces phénomènes énergétiques baignent l'ensemble du MIS et vont modifier la matière tout au long de son évolution dans la galaxie.

## 1.2 La matière carbonée et organique

Le terme de matière carbonée définit tous les composés constitués principalement d'atomes de carbone. Parmi celle-ci, on qualifie d'organique, toute matière carbonée dont certains

---

1. Une unité astronomique est la distance moyenne de la Terre au Soleil. Elle vaut  $\sim 150 \times 10^9$  m.

atomes de carbone sont liés à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Sous l'influence de processus physiques énergétiques comme le chauffage ou l'irradiation, la matière organique peut perdre des hétéroatomes (oxygène, azote, soufre, ...) et des atomes d'hydrogènes et se transformer en simple matière carbonée. On nomme hydrocarbure, toute matière carbonée composée exclusivement d'atome de carbone et d'hydrogène. La matière carbonée et la matière organique sont étroitement liées et peuvent difficilement être étudiées séparément.

L'élément structurel de base de la matière carbonée est donc l'atome de carbone. Ces atomes ont la particularité de pouvoir s'associer entre eux et avec d'autres atomes par la formation de différents types de liaisons, entraînant des possibilités de formation d'une grande diversité de composés.

### 1.2.1 Hybridation du carbone

L'hybridation d'un atome définit comment sont mélangées les orbitales atomiques des électrons de valence, l'orbitale atomique étant une fonction mathématique fortement liée à la probabilité de trouver un électron dans une zone de l'espace autour de son noyau. Les électrons de valence sont impliqués dans les liaisons covalentes. L'hybridation de leurs orbitales atomiques va modifier le type de liaisons possibles entre deux atomes.

Le carbone possède 4 électrons de valence dans sa deuxième couche électronique L. Dans cette couche, on trouve deux types d'orbitale atomique : une orbitale atomique de type s (nommée 2s), de plus basse énergie et trois orbitales de type p ( $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$ ), de plus haute énergie (figure 1.2). Dans son état de plus basse énergie, deux électrons ont une orbitale de type 2s et les deux autres une orbitale de type 2p. Lors d'une excitation, par exemple lors de l'interaction avec d'autres atomes, un électron dans l'orbitale 2s peut passer dans l'orbitale 2p de plus haute énergie. Il se produit alors une hybridation des orbitales s et p. L'orbitale atomique s et certaines orbitales atomiques p du carbone vont se mélanger pour former des nouvelles orbitales atomiques sp d'énergie intermédiaire que les électrons vont s'approprier.

Le recouvrement des orbitales s et sp entre les électrons de valence de deux atomes voisins va entraîner la formation de liaisons covalentes fortes nommées liaisons  $\sigma$ . Le recouvrement des orbitales p va entraîner la formation de liaisons covalentes supplémentaires, de plus faible énergie, nommées liaisons  $\pi$ . Ainsi, on définit trois types de carbone suivant l'état d'hybridation :

- Les atomes de carbone **sp** : l'une des trois orbitales p est mélangée à l'orbitale s. Il se forme ainsi deux nouvelles orbitales atomiques de type sp et il reste deux orbitales atomiques naturelles de type p. L'atome de carbone peut former deux liaisons  $\pi$  et donc des triples liaisons ;
- Les atomes de carbone **sp<sup>2</sup>** : deux des trois orbitales p sont mélangées à l'orbitale s. Il se forme ainsi trois nouvelles orbitales atomiques de type sp et il reste une orbitale atomique de type p. Il est alors possible de former une liaison  $\pi$ . Ces atomes de carbone vont pouvoir former des doubles liaisons ;
- Les atomes de carbone **sp<sup>3</sup>** : les trois orbitales p sont mélangées à l'orbitale s. Il n'y a plus d'orbitale p et ces atomes de carbone ne vont former que des liaisons simples.

Les différentes hybridations entraînent de nombreuses possibilités pour l'assemblage des atomes de carbone, auquel est associé un vocabulaire spécifique (figure 1.3). Les groupements

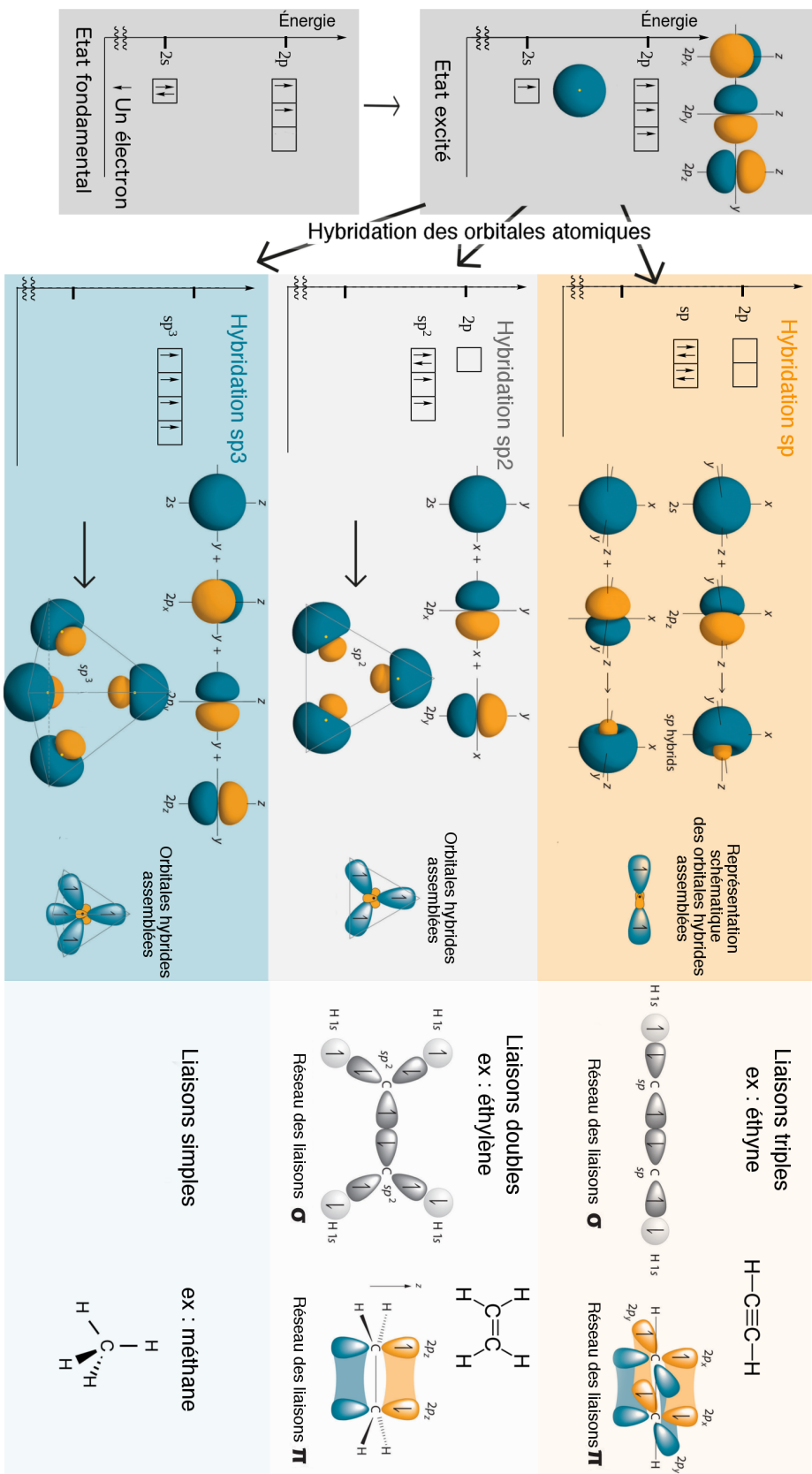


FIGURE 1.2 – Diagramme atomique des différents états d'hybridation permettant d'expliquer la formation de liaisons simples, doubles et triples avec les atomes de carbone. Des exemples sur des molécules simples carbonées permettent de rendre compte des réseaux de liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ . Inspiré des illustrations du site <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/>

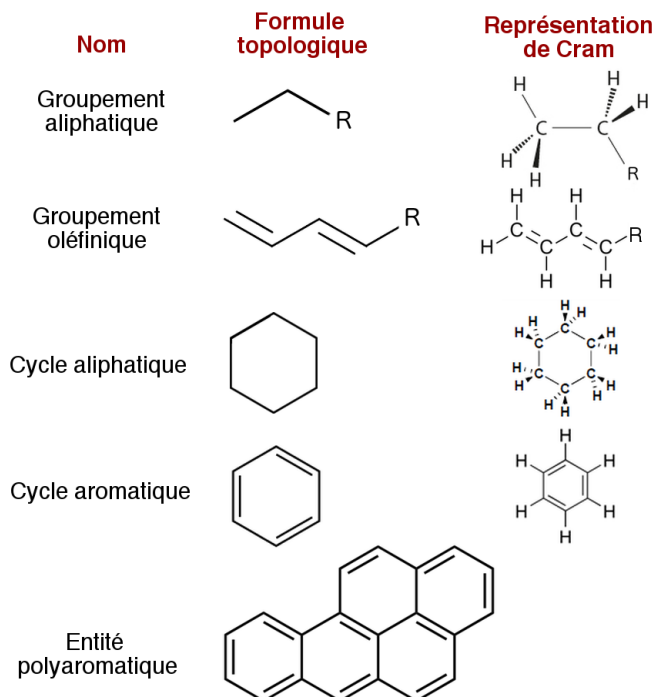


FIGURE 1.3 – Exemples associés aux différentes possibilités d’assemblage des atomes de carbone. R- représente le complément de la molécule carbonée auquel est associé le groupement.

*aliphatiques* sont formés par l’enchaînement linéaire d’atomes de carbone  $sp^3$  et les groupements *oléfiniques* par l’enchaînement linéaire de carbone  $sp^2$ . Les atomes de carbone peuvent s’associer pour former un cycle. Dans le cas d’atomes de carbone  $sp^2$ , on parle d’un *cycle aromatique*. Ces cycles peuvent s’associer pour former des *entités polyaromatiques*. Ces différentes hybridations permettent de former des molécules organiques variées mais également différentes formes de solides carbonés cristallins ou amorphes.

### 1.2.2 Les solides carbonés

Deux formes cristallines du carbone sont observées dans la nature : le diamant et le graphite (figure 1.4). Le *diamant* est un cristal de symétrie cubique composé d’un assemblage de tétraèdres d’atomes de carbone  $sp^3$ . Il n’est ainsi composé que de liaisons  $\sigma$ , ce qui lui confère sa structure compacte. A l’inverse, le *graphite* est entièrement composé de carbone  $sp^2$ . Sa structure résulte de l’empilement de feuillets d’hexagones réguliers de carbone (des feuillets de graphène). Dans ces feuillets, chaque atome de carbone est relié à trois atomes de carbone voisins par des liaisons  $\sigma$ . Le dernier électron, dans l’orbitale atomique de type p restante, permet de créer une liaison  $\pi$  fortement délocalisée et assure la cohésion du feuillet de graphène. La liaison inter-feuillet est une liaison de type van der Waals, beaucoup plus faible en énergie.

A l’opposé de ces deux formes de solide cristallin parfaitement ordonnées, on trouve des matériaux complètement désordonnés résultant d’une répartition aléatoire d’atomes de carbone  $sp^2$  et  $sp^3$ . Ce sont des formes amorphes. Certains sont composés exclusivement de carbone, ils sont notés a-C pour *carbone amorphe* (figure 1.5) et ta-C pour *carbone amorphe*

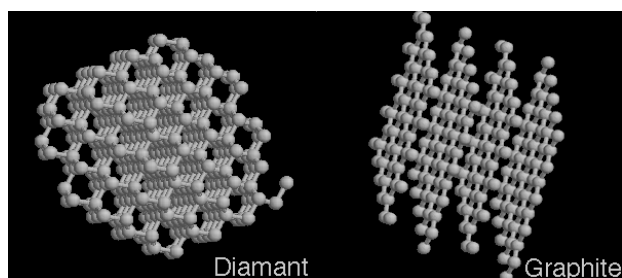


FIGURE 1.4 – Représentation des deux formes allotropiques du carbone : le diamant et le graphite.

*tétraédrique* lorsque le carbone amorphe contient de manière prédominante des atomes de carbone  $sp^3$ . Ceux contenant des atomes d'hydrogène sont notés a-C:H pour *carbone amorphe hydrogéné* et peuvent contenir des hétéroatomes.

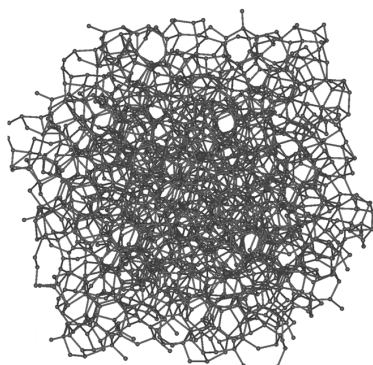


FIGURE 1.5 – Particule de carbone amorphe formée par l'assemblage d'un mélange de carbone  $sp^2$  et  $sp^3$

Entre les formes cristallines et les formes complètement désordonnées, on trouve un continuum de structures possibles. Des îlots de carbone  $sp^2$  sous forme d'entités polyaromatiques peuvent se former. Lorsque ces entités deviennent larges et/ou nombreuses, on parle de *carbone désordonné polyaromatique* (figure 1.6). Le solide est alors composé d'entités polyaromatiques plans désorientés les uns par rapport aux autres et baignant dans un mélange d'atomes de carbone  $sp^2$  et  $sp^3$ . A l'inverse, quand la proportion en atomes de carbone  $sp^3$  devient élevée par rapport aux atomes de carbone  $sp^2$ , voire quand des structures cristallines de diamant de l'ordre du nanomètre se forment au sein d'une matrice de carbone amorphe, on parle alors de *DLC* (pour *Diamond-like carbons* en anglais).

Enfin, à la frontière entre les solides et les molécules carbonées, se trouvent les macromolécules carbonées. Ce sont des assemblages de plusieurs dizaines d'atomes formant des molécules pouvant atteindre des tailles de l'ordre du micromètre. Trois macromolécules en particulier sont abordées dans cette thèse (figure 1.7). Les *hydrocarbures polyaromatiques* (PAH) sont des assemblages d'atomes de carbone  $sp^2$  sous forme de cycles aromatiques accolés les uns aux autres. Les *fullerènes* sont des agrégats sphériques formés par l'association de carbone  $sp^2$  sous forme de pentagones et d'hexagones. Les PAH et les fullerènes ont une grande stabilité car leur structure leur permet la délocalisation des électrons sur l'ensemble du squelette

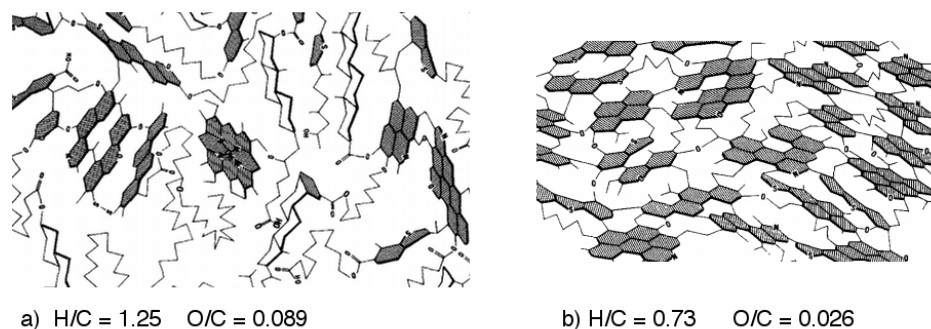


FIGURE 1.6 – Représentation de carbones désordonnés. a) Une matière carbonée entre un carbone amorphe et un carbone désordonné polyaromatique. b) Un carbone désordonné polyaromatique [Behar and Vandenbroucke, 1987]

carboné. Enfin, l'assemblage d'une centaine d'atomes de carbone  $sp^3$  sous la forme cristalline du diamant forme une macromolécule de quelques nanomètres nommée nanodiamant.

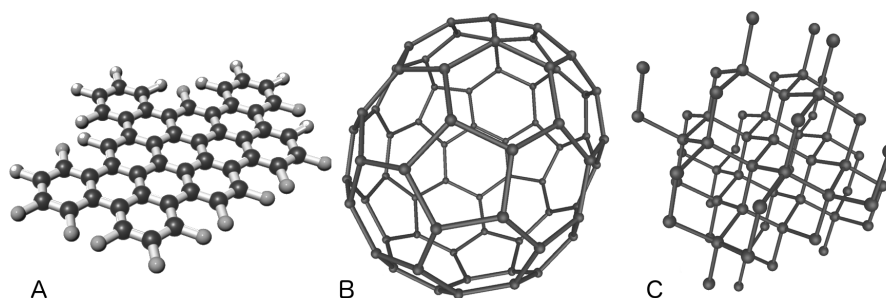


FIGURE 1.7 – Représentation de trois macromolécules carbonées : A) un exemple de PAH, B) le fullerène C<sub>60</sub>, C) un nanodiamant

### 1.3 La matière carbonée dans le milieu interstellaire

Dans le milieu interstellaire, la matière organique est observée sous différentes formes [Ehrenfreund and Cami, 2010] :

- Sous forme de solide carboné (a-C:H) et de macromolécules (les PAHs). Ils vont former une partie des grains de poussière interstellaires, en plus des grains de poussière silicatés majoritaires [Van Dishoeck, 2008; Dartois, 2011] ;
- Sous forme de gaz, avec la présence de molécules ou d'ions organiques très simples comme le méthane et des molécules plus complexes comme le méthanol (CH<sub>3</sub>OH), la formamide (NH<sub>2</sub>CHO) ou le formiate de méthyle (HCOOCH<sub>3</sub>) (Article de revue de Ehrenfreund and Charnley [2000]) ;
- Sous forme de glace, avec des molécules organiques (~2% maximum) piégées dans de la glace d'eau, de CO et de CO<sub>2</sub> (Article de revue de Dartois [2009] et Boogert et al. [2015])

Ces trois phases sont en interaction et il existe un véritable va-et-vient du carbone entre ces différentes formes [Tielens, 2013].



Les régions peu denses et chaudes du milieu interstellaire (HIM, WIM et WNM) sont soumises à un rayonnement ultra-violet intense, empêchant la formation de molécules organiques. La complexification moléculaire ne débute que dans les régions appelées "nuages", lorsque le rayonnement UV est en partie écranté par les grains de poussière. Les régions peu denses ne présentent donc que peu d'intérêt dans la formation de matière organique. Elles ne seront pas décrites dans cette thèse mais la revue de Tielens [2005] donne une description détaillée de la composition et des processus physico-chimiques mis en jeu dans ces régions.

### 1.3.1 Les solides carbonés du milieu interstellaire

Malgré la faible fraction de grains de poussière dans le MIS ( $\sim 1\%$  en masse), le rôle des solides carbonés est primordial pour la complexification chimique. Ils font notamment office de catalyseurs pour certaines réactions clés (e.g. formation de  $H_2$ ) et pour la formation des glaces interstellaires (section 1.3.2).

#### Formation

La formation de grains de poussière nécessite des conditions particulières avec des pressions suffisamment hautes ( $10^{-5}$  Pa -  $10^{-3}$  Pa) et des températures suffisamment basses (1000 K-1500 K). Ces conditions sont obtenues autour des étoiles évoluées de moyenne ou faible masse [Waters, 2004], pour lesquelles il y a une perte de masse importante en fin de vie et également autour d'étoiles plus massives, lors de leur explosion en supernovæ [Cherchneff, 2010]. Suivant l'étoile considérée, les grains formés vont être de composition différente.

Pour les étoiles riches en oxygène ( $C/O < 1$ ), presque l'ensemble du carbone est sous forme de monoxyde de carbone CO. Les atomes de carbone étant piégés, il ne peut pas se former de matière carbonée et l'ensemble des grains de poussière produits se trouve sous la forme de silicates et d'oxydes. Au contraire, pour des étoiles riches en carbone ( $C/O > 1$ ), une grande partie de la poussière formée est sous forme de solides carbonés. Il faut noter que le rapport C/O dans les enveloppes circumstellaires peut varier au cours de l'évolution de l'étoile. La poussière formée est donc le plus souvent un mélange de grains silicatés et carbonés.

Les étoiles massives en fin de vie ont produit des atomes très lourds, allant jusqu'au fer. Lors de leur explosion en supernovæ, les solides formés sont plus atypiques. On trouve par exemple du diamant, du graphite, du carbure de silicium (SiC), des oxydes d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) ou du nitrure de silicium ( $Si_3N_4$ ). La production de poussières par les étoiles massives est difficilement quantifiable car les conditions énergétiques extrêmes régnant dans ces environnements entraînent, en parallèle de la production, la destruction efficace d'un grand nombre des solides formés.

#### Composition

La matière solide carbonée du milieu interstellaire se présente sous de nombreuses formes : nanodiamants, fullerènes, PAHs et a-C:H. Les signatures spectrales permettant la détection de chacune de ces formes sont décrites dans les articles de Dartois et al. [2014] et Ehrenfreund and Charnley [2000].

Les nanodiamants et les fullerènes ne sont observés que proche de certaines étoiles et principalement dans les nébuleuses planétaires. Seuls les fullerènes contenant 60 et 70 atomes de

carbone ont pour l'instant été identifiés.

Des bandes infrarouges en émission liées à la présence d'aromatiques (AIB) sont omniprésentes dans le MIS. Elles sont associées à la présence de PAHs. Ces derniers sont très stables face aux rayonnements énergétiques, ce qui permet d'expliquer leur présence dans l'ensemble du milieu interstellaire. Les variations de signatures infrarouges sont liées aux différentes formes de PAHs présents dans le milieu interstellaire. Certains peuvent être ionisés ou neutres, d'autres peuvent s'agréger pour former des structures en trois dimensions plus ou moins grosses. De plus, quelques atomes d'hydrogène périphériques peuvent parfois être substitués par d'autres groupements, comme par exemple des groupements aliphatiques ( $\text{CH}_3$ ) [Tielens, 2008].

Une bande en absorption à  $3.4 \mu\text{m}$  est omniprésente dans les phases diffuses du milieu interstellaire. Elle peut être décomposée en sous-bandes attribuées aux modes d'élongation des groupements aliphatiques. Les meilleurs analogues permettant de reproduire cette signature sont les carbones amorphes hydrogénés ( $\text{a-C:H}$ ) [Duley and Williams, 1983] représentés figure 1.8.

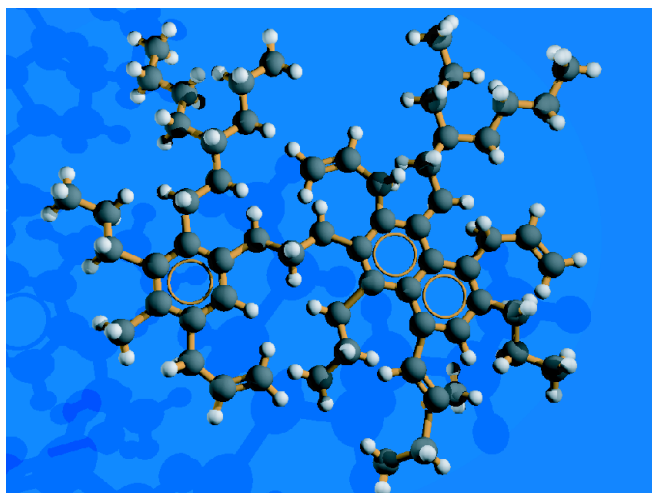


FIGURE 1.8 – Une unité structurale typique d'un carbone amorphe hydrogéné riche en atomes d'hydrogène contenant des petites entités polyaromatiques [Dartois et al., 2005].

Remarques :

- Comme précédemment mentionné, les fullerènes, les PAHs et les nanodiamants ne sont pas à proprement dit des solides mais des macromolécules. Leur grande taille (de plusieurs dizaines de nanomètres) les rapproche cependant beaucoup plus des particules solides présentes dans le milieu interstellaire. De plus, leur formation et leur évolution sont radicalement différentes des molécules complexes (d'une dizaine d'atomes) que l'on trouve en phase gazeuse ;
- Un autre type de solide peut se former dans le milieu interstellaire. Comme il sera expliqué dans le paragraphe 1.3.2, un manteau glacé se forme sur les grains de poussières dans les régions les plus denses. Des expériences en laboratoire ont montré que l'irradiation de ces glaces par les rayons cosmiques et les photons UV entraîne la formation

d'un résidu réfractaire organique qui subsiste après sublimation de la glace. Ce résidu carboné contiendrait notamment des sels d'acide carboxylique et d'ammonium [Muñoz Caro and Schutte, 2003].

### 1.3.2 Le gaz et les glaces interstellaires

#### Une première étape de complexification chimique de la phase gazeuse

Les nuages sont divisés principalement en deux grands types : les nuages diffus et les nuages denses. Néanmoins, la structure du milieu interstellaire est complexe et les différents nuages peuvent être entremêlés. Les contours de chaque nuage ne sont pas définis précisément et il existe une zone de transition, entre un nuage diffus principalement atomique et un nuage dense moléculaire, au cours de laquelle une complexification chimique de la phase gazeuse est observée.

Les zones externes des nuages diffus sont exposées au rayonnement interstellaire. Les réactions de photodissociation<sup>2</sup> dominent les réactions chimiques en phase gazeuse, détruisant rapidement les molécules qui pourraient se former. L'hydrogène est principalement atomique avec un rapport de densité en nombre de l'hydrogène moléculaire  $R(\text{H}_2) = 2n(\text{H}_2)/n(\text{H})$  inférieur à 0.1. De plus, les atomes avec un faible potentiel d'ionisation, comme le carbone ( $E_i = 11.26$  eV), sont presque entièrement ionisés, libérant une grande quantité d'électrons. En s'enfonçant dans ces nuages diffus, les grains de poussière jouent un premier rôle fondamental, celui d'écranter le flux de rayonnement UV. Ce flux étant atténué, on atteint un équilibre entre la formation de  $\text{H}_2$  et sa photodissociation tel que  $R(\text{H}_2) > 0.1$ .

Les processus de formation de molécules de dihydrogène en phase gazeuse sont trop lents pour expliquer leur présence en phase gazeuse. A nouveau, les grains de poussière vont intervenir. En effet, il a été montré qu'en utilisant la surface de ces grains solides, il était possible de produire efficacement des molécules de dihydrogène (figure 1.9, a) [Fukutani and Sugimoto, 2013; Hama and Watanabe, 2013]. Par interaction avec le rayonnement cosmique, les molécules de  $\text{H}_2$  peuvent être ionisées et former des ions  $\text{H}_2^+$  et des électrons hautement énergétiques. Ces derniers vont pouvoir exciter les molécules de  $\text{H}_2$  qui vont ensuite relaxer en produisant un flux UV dit secondaire [Gredel et al., 1989]. Les ions  $\text{H}_2^+$  vont également pouvoir réagir avec  $\text{H}_2$  pour former l'ion  $\text{H}_3^+$  [Hogness and Lunn, 1925; Oka, 2013].  $\text{H}_3^+$ , de part sa capacité à donner facilement un proton  $\text{H}^+$ , est l'initiateur de nombreuses réactions chimiques. Une fois formés, une véritable complexification chimique du milieu est amorcée et des espèces comme  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCO}^+$ ,  $\text{OH}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont observées dans ces nuages diffus.

#### Formation de glaces interstellaires et nouvel enrichissement du gaz en molécules complexes

En pénétrant davantage dans le nuage, la densité atteint  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  pour une température inférieure à 50 K, on se trouve au cœur d'un nuage dense moléculaire. En phase gazeuse, la formation de petites molécules continue et les ions  $\text{C}^+$  sont presque totalement convertis en molécule de  $\text{CO}$ . Sur les grains, un manteau de glace amorphe commence à se former dont les différentes étapes sont schématisées figure 1.9.

Dans une première phase (figure 1.9, b), les atomes et les petites molécules, comme  $\text{OH}$  et  $\text{CO}$ , commencent à se coller sur les grains. Les atomes d'hydrogène parcourant rapidement les surfaces solides, les processus d'hydrogénation sur les grains sont très efficaces. Il se forme une glace polaire principalement formée de molécule d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et contenant des espèces comme

2. Processus de destruction d'une molécule par interaction avec un photon

$\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ . Les molécules de  $\text{CO}$  adsorbées sur les grains sont probablement transformées en  $\text{CO}_2$  par réaction avec  $\text{OH}$  [Oba et al., 2010; Ioppolo et al., 2011].

La température continue de diminuer. La consommation importante d'atomes d'oxygène pour former la glace polaire entraîne une augmentation du rapport  $\text{CO}/\text{O}$  dans la phase gazeuse. A partir d'un certain moment, la plupart des atomes de  $\text{CO}$  adsorbés ne sont plus convertis en  $\text{CO}_2$ . De plus,  $\text{H}_2\text{O}$  n'est plus majoritairement formée. On entre dans la deuxième phase (figure 1.9, c) dans laquelle une glace apolaire recouvre les grains. L'hydrogénation en surface permet également la formation de molécules complexes comme le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) et le formaldéhyde ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) [Öberg et al., 2011].

Tout au long de ces processus de formation de glaces interstellaires, des phénomènes de désorption vont entraîner le passage de certaines molécules en phase gazeuse. En effet, le rayonnement cosmique et le rayonnement UV secondaire présents dans les nuages peuvent entraîner la désorption d'une fraction du manteau glacé [Leger et al., 1985; Shen et al., 2004; Fillion et al., 2014]. D'autres phénomènes également non-thermiques sont invoqués comme des réactions exothermiques en surface des grains [Roberts et al., 2007; Garrod et al., 2007].

Dans tous les cas, lors d'une évolution vers un cœur chaud (figure 1.9, d), l'objet central en formation réchauffe son environnement entraînant un phénomène de désorption thermique [Burke and Brown, 2010]. Le manteau glacé des grains s'évapore totalement ou en partie, enrichissant la phase gazeuse en molécules complexes.

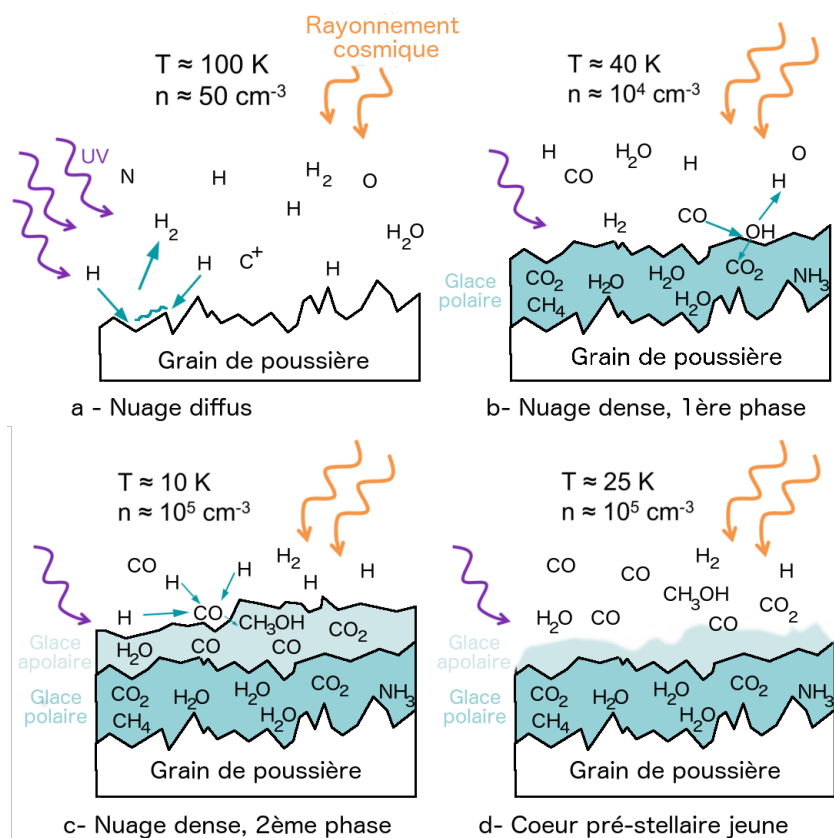


FIGURE 1.9 – Représentation schématique de l'évolution des glaces interstellaires du nuage diffus aux premiers temps des cœurs pré-stellaires. Inspiré de Öberg et al. [2011].

L'observation des glaces interstellaires permet de détecter certaines molécules très abondantes mais c'est seulement après leur passage en phase gazeuse que les moyens de détection permettent de rendre compte de la richesse des molécules complexes formées. Les glaces sont observées par spectroscopie vibrationnelle d'absorption, dans l'infrarouge. Le signal entre  $2.4 \mu\text{m}$  et  $25 \mu\text{m}$  obtenu par l'ISO (Observatoire Spatial Infrarouge) en direction de W33A (une jeune proto-étoile entourée de son enveloppe de poussières) est présenté figure 1.10. Le spectre est dominé par la bande d'absorption de l'eau à  $3.1 \mu\text{m}$ , composante principale de la glace, et celle des silicates à  $9.7 \mu\text{m}$ , composante principale des poussières [Capps et al., 1978]. D'autres molécules sont détectées en phase solide, telles que CO, CO<sub>2</sub>, OCS, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub> et des molécules contenant le groupement -CN, nommées XCN [Gibb et al., 2000; Boogert et al., 2015].

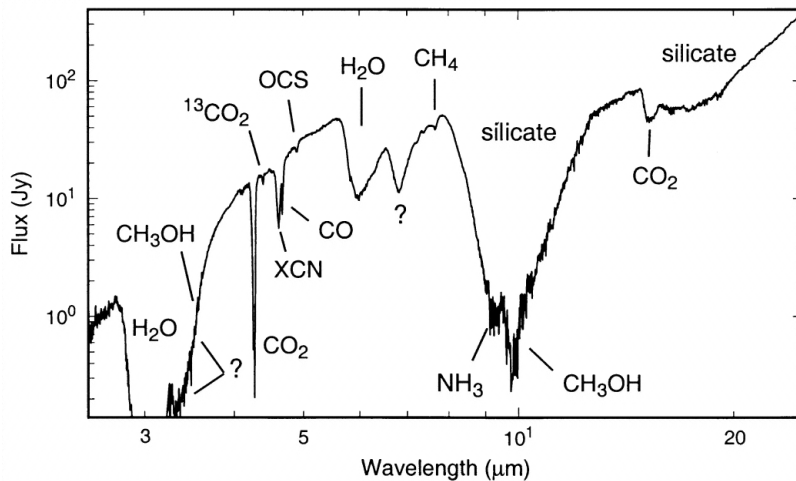


FIGURE 1.10 – Spectre infrarouge de glaces interstellaires obtenu à l'aide du spectromètre à courte longueur d'onde (SWS) de l'ISO en direction d'un objet jeune entouré de son enveloppe de gaz et de poussières (W33A).

Les molécules en phase gazeuse peuvent être détectées par spectroscopie rotationnelle, dans le millimétrique. Un spectre obtenu par le spectromètre HIFI à bord de l'observatoire spatial Herschel en direction de la nébuleuse Orion KL, un cœur chaud de masse élevée, est présenté figure 1.11. Une molécule produit un ensemble de raies fines rotationnelles spécifiques. L'utilisation de ces signatures permet d'identifier de très nombreuses molécules. Une liste partielle des molécules détectées à ce jour dans le milieu interstellaire (celles contenant au minimum 4 atomes) est présentée dans le tableau 1.2 (<http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules> et <http://www.astrochymist.org/>).

**Remarque :** Tout au long de la formation des glaces, du nuage diffus à la formation d'un cœur chaud, les rayons cosmiques traversent le nuage et atteignent la surface des grains de poussière ainsi que les glaces en formation. Le rayonnement UV interstellaire est écranté dans les nuages denses mais un rayonnement UV secondaire induit par le rayonnement cosmique est produit [Cecchi-Pestellini and Aiello, 1992; Shen et al., 2004]. De nombreuses expériences en laboratoire ont montré la nécessité de cet apport énergétique pour la formation de molécules complexes au sein des glaces et la formation d'un résidu carboné réfractaire après sublimation de la glace [Muñoz Caro et al., 2014; Islam et al., 2014; Hudson et al., 2008; Jenniskens et al., 1993; Grim et al., 1989].

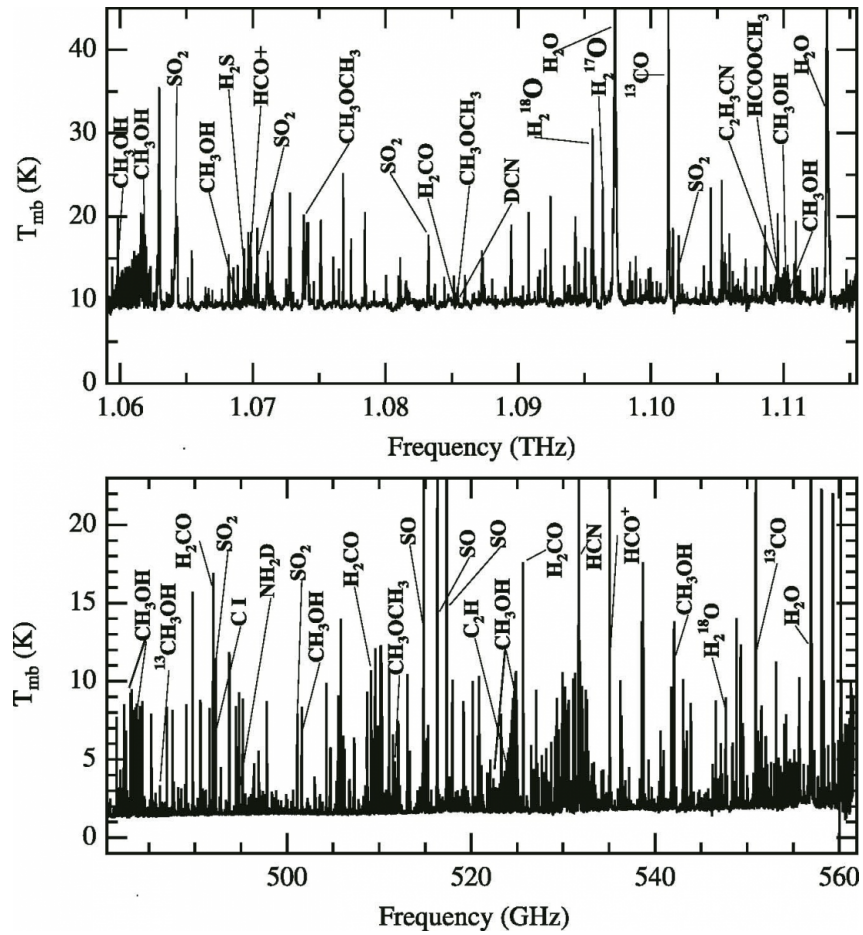


FIGURE 1.11 – Spectres millimétriques obtenus par l'instrument HIFI (Instrument hétérodyne pour le proche infrarouge) à bord de l'observatoire Herschel en direction du cœur chaud Orion KL.

Nombre d'atomes par molécule :					
4	5	6	7	8	≥9
NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> CHOH	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> CO	CH <sub>2</sub> NH	CH <sub>3</sub> CS	c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	CH <sub>3</sub> OCHO	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN
H <sub>2</sub> CS	NH <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>2</sub> OHCHO	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> NC	CH <sub>3</sub> CCH	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H
HNCO	HCOOH	NH <sub>2</sub> CHO	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	HC <sub>7</sub> N
HNCS	HC <sub>3</sub> N	HC <sub>2</sub> CHO	CH <sub>2</sub> CHCN	CH <sub>2</sub> CHCHO	C <sub>8</sub> H
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	HC <sub>3</sub> N	HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	HC <sub>5</sub> N	CH <sub>2</sub> CCHCN	C <sub>8</sub> H <sup>-</sup>
C <sub>3</sub> S	HC <sub>2</sub> NC	C <sub>5</sub> N	C <sub>6</sub> H	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> CN	c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H			CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>
HCCN	l-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	l-H <sub>2</sub> C <sub>4</sub>			(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
c-C <sub>3</sub> H	CH <sub>2</sub> CN	c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O			HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
l-C <sub>3</sub> H	H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> CNH			CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO
CH <sub>3</sub>	HNC <sub>3</sub>				CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N
C <sub>3</sub> N	C <sub>4</sub> H				HC <sub>9</sub> N
C <sub>3</sub> O	CNCHO				CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> N
HCNH <sup>+</sup>					C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCHO
HOCO <sup>+</sup>					C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN
HCNO					HC <sub>11</sub> N
HSCN					
HOCN					
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					

TABLE 1.2 – Liste des molécules et radicaux de plus de 4 atomes observés dans le milieu interstellaire. Cette liste combine des observations faites en UV, visible, IR et millimétrique, la majorité des espèces étant observée en phase gazeuse.

### 1.3.3 Fractionnement des molécules interstellaires

A très basse température, comme c'est le cas pour la chimie dans les nuages denses, un phénomène appelé fractionnement isotopique se produit, entraînant la formation de molécules organiques riches en deutérium, un isotope de l'hydrogène.

L'hydrogène possède deux isotopes stables. Le plus abondant ne possède pas de neutron, le second, nommé deutérium en possède un seul. Les isotopes d'un même élément ont des propriétés physico-chimiques très légèrement différentes, principalement à cause de leur différence de masse. Une des différences importante pour notre étude réside dans la différence d'énergie de point zéro<sup>3</sup>. En effet, les constantes d'équilibre de certaines réactions sont fortement dépendantes de la différence d'énergie de point zéro à basse température, favorisant la formation des isotopoloques<sup>4</sup> deutérés lorsque la température du gaz est très inférieure à cette différence d'énergie de point zéro. Cela est notamment le cas pour la réaction à la source de toute la complexification dans le MIS, c'est-à-dire, la réaction entre le premier ion moléculaire formé H<sub>3</sub><sup>+</sup> et la molécule la plus simple du milieu interstellaire H<sub>2</sub>, dont la forme deutérée HD, est le réservoir majeur de deutérium dans les nuages moléculaires [Roberts et al., 2003].



Ainsi, à basse température le rapport H<sub>2</sub>D<sup>+</sup>/H<sub>3</sub><sup>+</sup> devient plus élevé que le rapport D/H

3. L'énergie de point zéro est l'énergie vibrationnelle d'une molécule dans son état fondamental, cette énergie est différente de zéro et est d'autant plus importante que la différence de masse entre les atomes de la molécule est importante.

4. Une espèce chimique différente d'une autre uniquement par la présence d'un ou plusieurs isotopes.

cosmique<sup>5</sup> ( $A_D=1.6\times 10^{-5}$ ). Il en est de même pour la formation des autres isotopologues du trihydrogène ( $D_2H^+$  et  $D_3^+$ ) (étape 1, figure 1.12). Une fois le milieu enrichi en ces composés, la deutération du milieu se produit par deux voies [Caselli and Ceccarelli, 2012] :

- Réaction et transfert d'atomes en phase gazeuse lors de réactions de certains composés ( $N_2$ , CO) avec des isotopologues du trihydrogène (étape 2a, figure 1.12) ;
- Augmentation du rapport atomique D/H en phase gazeuse par recombinaison dissociative du trihydrogène et de ses isotopologues avec un électron :



L'augmentation de ce rapport entraîne une complexification des glaces interstellaires lors d'échanges hydrogène/deutérium entre les atomes de deutérium de la phase gazeuse et les molécules adsorbées sur les grains ou lors de l'hydrogénation des molécules en phase solide [Nagaoka et al., 2005] (étape 2b, figure 1.12).

Il en résulte que l'abondance en molécules deutérées par rapport à leurs isotopologues hydrogénés est plus importante que ce que pourrait suggérer le rapport élémentaire cosmique  $A_D$ .

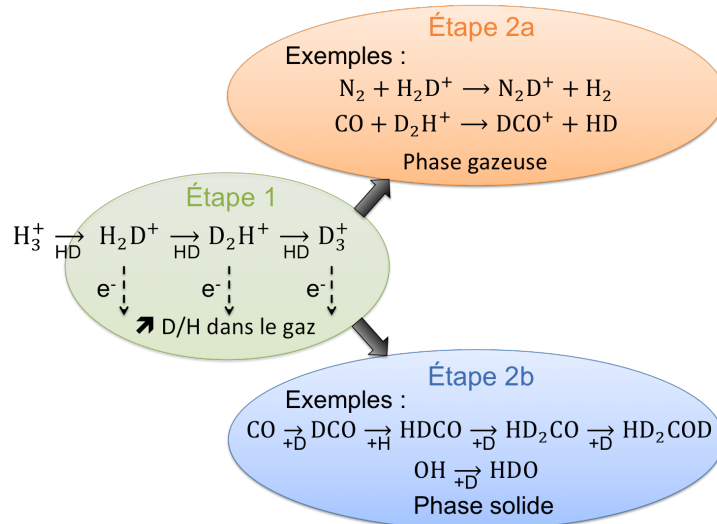


FIGURE 1.12 – Schéma des mécanismes chimiques d'enrichissement en deutérium de la phase gazeuse et des glaces (phase solide) dans le milieu interstellaire.

Parmi les molécules organiques formées dans le milieu interstellaire, de nombreuses formes deutérées ont été observées autour de cœurs chauds (tableau 2.2). Les formes doublement et triplement deutérées du méthanol ( $CHD_2OH$  et  $CD_3OH$ ) ont même été observées autour de cœurs chauds de faible masse notamment IRAS16293-2422 [Parise et al., 2002; Parise et al., 2004].

5. Le deutérium est formé à la naissance de l'univers puis détruit à l'intérieur des étoiles. Ainsi, le rapport élémentaire D/H varie d'un endroit à l'autre de la galaxie, mais est au maximal égal à la valeur du rapport élémentaire primordial  $A_P=2.8\times 10^{-5}$ . La valeur cosmique  $A_D$  observée dans le MIS local est ainsi légèrement plus faible,  $A_D=1.6\times 10^{-5}$ .



## 1.4 La matière carbonée dans le système solaire

### 1.4.1 Sur Terre, une matière organique ultra-complexe

La matière organique est largement présente dans le système solaire. Une des formes les plus complexes est présente sur Terre au travers des systèmes vivants. La matière organique y est extraordinairement bien organisée et cela sur plusieurs niveaux (moléculaire, cellulaire et macroscopique), on parle d'ailleurs d'*organismes* vivants. Au niveau le plus bas, trois types de macromolécules sont à l'origine de ces systèmes, on les appelle les briques élémentaires du vivant :

- Les protéines, formées d'acides aminés<sup>6</sup>. L'assemblage en trois dimensions leur permet d'accomplir des fonctions diverses dans l'organisme (maintenir la structure, catalyser des réactions, servir de récepteur, assurer les mouvements comme la contraction musculaire).
- Les macromolécules d'ADN (acide désoxyribonucléiques), formées de nucléotides (un assemblage d'une base azotée, d'un sucre et d'un phosphate), contiennent toute l'information pour former et entretenir l'ensemble de l'organisme vivant.
- Les lipides, formés d'une tête polaire et d'un corps apolaire constitué de longues chaînes carbonées assurent la formation des membranes cellulaires qui permettent d'organiser le système et de l'isoler de l'extérieur.

L'émergence de tels systèmes est loin d'être comprise car même l'apparition sur Terre des briques élémentaires du vivant est toujours controversée. Dans le milieu interstellaire, aucun acide aminé n'a été observé. La gap est donc titanesque entre la chimie organique du milieu interstellaire et celle observée sur Terre. Un premier pas (qui reste néanmoins un défi!) est de comprendre le lien entre la chimie interstellaire et celle des objets les plus primitifs du système solaire, c'est-à-dire, les objets ayant peu évolué depuis les tous premiers instants du système solaire.

### 1.4.2 Les objets primitifs du système solaire

Au cours de leur séjour dans le système solaire, certains objets vont fortement se transformer. Les gros corps de plusieurs milliers de kilomètres, comme les planètes, vont subir une différenciation, c'est-à-dire une réorganisation de leur structure globale en couches de différentes densités. En effet, l'énergie apportée par les forces de pression gravitationnelle et par les impacts d'autres corps solides entraîne une augmentation de la température jusqu'à la fusion des matériaux. Le phénomène est complexe mais globalement, les constituants lourds comme le fer et le nickel vont couler vers le centre de l'objet alors que les constituants plus légers, comme les composés organiques et les silicates vont se retrouver sur les couches périphériques. Cet effet peut également avoir lieu pour des corps plus petits, comme les astéroïdes. Dans ce cas, l'énergie est apportée par les impacts en surface mais également par la désintégration de noyaux radioactifs à courte période (<sup>26</sup>Al, <sup>60</sup>Fe) présents en plus grande quantité dans le système solaire jeune. Les mouvements fluides au sein de ces objets modifient énormément l'ensemble des matériaux. Un échantillon de ces objets ne sera alors pas représentatif de l'objet global et donc de la matière présente lors de la formation de système solaire.

---

6. Les acides aminés sont des composés organiques contenant à la fois un groupe carboxyle -COOH et un groupe amine, -NH<sub>2</sub>. Il n'existe que 22 acides aminés différents dans la constitution des organismes vivants, tous sous la forme H<sub>2</sub>N-HCR-COOH, avec R, représentant une chaîne latérale quelconque d'une dizaine d'atomes.

Des corps peuvent avoir échappé au processus de différenciation mais tout de même avoir subi des modifications importantes comme :

- Un métamorphisme thermique : changements structuraux et minéralogiques induits par des variations importantes de température et de pression ;
- Une altération aqueuse : modifications minéralogiques et chimiques dues à la présence d'une phase aqueuse.

La matière organique primitive du système solaire est donc présente dans les objets non différenciés ayant subi un minimum d'altération aqueuse et de métamorphisme thermique. Ces objets sont principalement les comètes et certaines classes d'astéroïdes. Des fractions de ces objets peuvent atteindre la Terre naturellement sous forme de météorites (ou micro-météorites). Des sondes spatiales sont également envoyées directement à la source pour rapporter des échantillons, comme la sonde Stardust qui a rapporté des grains de poussière de la comète Wild 2 en 2006. Ces échantillons peuvent ainsi être directement analysés en laboratoire. D'autres sondes spatiales sont envoyées au plus proche de ces objets pour des analyses *in-situ*. La sonde ROSETTA a ainsi été mise en orbite autour de la comète P67/Churyumov-Gerasimenko (P67/C-G) en 2014.

### 1.4.3 Les comètes

Les comètes sont les objets les plus primitifs du système solaire. Elles se forment dans les parties les plus externes, loin du soleil, et y passent la majorité de leur temps. Leur petite taille et la température très basse à ces distances ( $<30$  K) les épargnent du métamorphisme thermique. De plus, le vent solaire (rayonnement UV et particulaire émis par le soleil) est moins dense à ces distances, les couches internes de ces objets peuvent ainsi avoir préservé une trace de leur origine pré-solaire.

Actuellement, il existe deux réservoirs cométaires : la ceinture de Kuiper [Morbidelli et al., 2004] et le nuage d'Oort [Dones and Schwamb, 2011] (figure 1.13). La ceinture de Kuiper s'étend de 30 UA à 55 UA, juste après l'orbite de Neptune, la dernière planète du système solaire détectée à ce jour. Les interactions gravitationnelles entre les petits corps glacés de la ceinture de Kuiper et les planètes géantes peuvent entraîner leur changement de trajectoire vers le système solaire interne. La comète prend alors une trajectoire elliptique qui l'approche périodiquement du soleil. Le nuage d'Oort, sphérique, se situe à plus de 30000 UA et s'étend probablement jusqu'à plus de 100000 UA. Il n'est pas observé directement mais l'étude de la trajectoire elliptique des comètes à longue période ( $>200$  ans) permet d'estimer la présence de centaines de milliards de petits corps gelés aux limites du système solaire, probablement éjectés dans ces régions éloignées dans les premières heures du système solaire du fait de la migration planétaire [Gladman, 2005; Gomes et al., 2005].

Les noyaux cométaires, d'une vingtaine de kilomètres maximum, sont de formes irrégulières. Ils sont approximativement divisés de manière égale entre glace et composés solides (poussières et matériaux réfractaires). En approchant du soleil, les comètes sont chauffées et une partie de la glace se sublime, entraînant avec elle des grains de poussières. On dit que la comète devient active. A chaque révolution, les comètes perdent une fraction importante de glaces. Lorsque la quantité d'éléments volatiles devient trop faible, la comète cesse son activité et devient une comète éteinte.

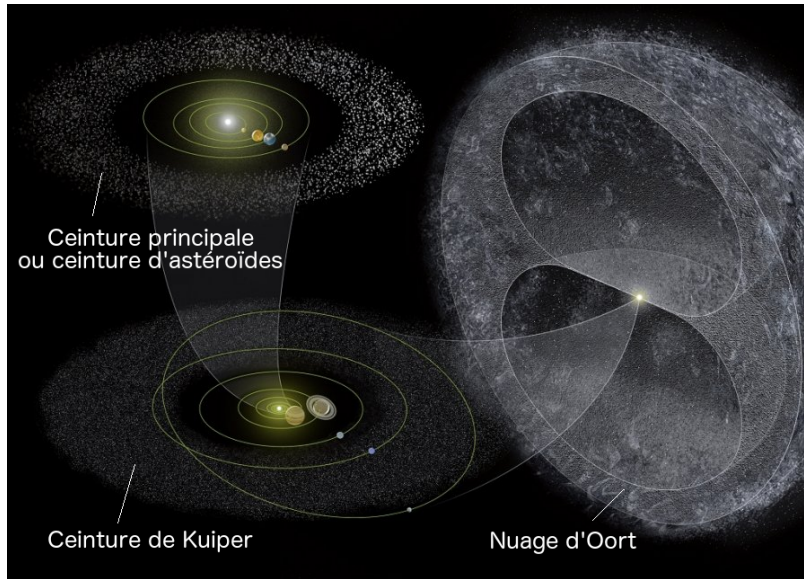


FIGURE 1.13 – Vue d’artiste des différents réservoirs de petits corps du système solaire. Les deux réservoirs de comètes : la ceinture de Kuiper située à 30 UA, juste après l’orbite de Neptune, et le nuage d’Oort, situé à plus de 30000 UA. Le réservoir principal d’astéroïdes est la ceinture principale (ou ceinture d’astéroïdes) située entre l’orbite de Mars et celle de Jupiter. Crédit : A. Dagan/AFA/Ciel et Espace Photos.

### Composition des glaces et de la coma

Les connaissances sur la composition cométaire proviennent de mesures spectroscopiques à distance mais également de missions spatiales, dont la récente mission ROSETTA qui fera l’objet du quatrième chapitre de cette thèse.

En plus de la molécule d’eau, majoritaire, et des molécules de CO et CO<sub>2</sub>, de nombreuses molécules organiques sont détectées en phase gazeuse. Elles sont indiquées sur la figure 1.14. HDO est également observé dans de nombreuses comètes avec des rapports HDO/H<sub>2</sub>O variant de  $1.6 \times 10^{-4}$  et  $5.3 \times 10^{-4}$  [Brown et al., 2012; Bockelée-Morvan et al., 2012; Lis et al., 2013; Crovisier, J. et al., 2004; Hartogh et al., 2011]. DCN a été observé dans la comète Hale-Bopp seulement avec un rapport isotopique de  $2.3 \pm 0.4 \times 10^{-3}$  [Meier et al., 1998]. Ces valeurs sont élevées par rapport au rapport isotopique élémentaire du disque protosolaire ( $D/H_{DPS} = 2.1 \times 10^{-5}$ ). Les tentatives de détection d’autres molécules deutérées n’ont pas abouti mais des valeurs limites ont pu être extraites des observations et sont regroupées dans le tableau 2.2. Ces valeurs sont encore très larges et il est possible que d’autres molécules que l’eau ou le cyanure d’hydrogène soient largement présentes sous forme deutérée.

Les molécules éjectées par la comète en activité sont soumises au vent solaire, entraînant des phénomènes rapides de photodissociation et d’ionisation. Ainsi, la composition de l’atmosphère gazeuse est un mélange de molécules initialement présentes sur le noyau (les molécules primaires) et de molécules, ions, atomes et radicaux formés dans le gaz (molécules produites). La glace, source principale des molécules de la phase gazeuse, est donc essentiellement composée des molécules primaires détectées dans la coma. Elles sont présentées figure 1.14. La glace sous forme amorphe, cristalline, ou d’hydrate de clathrate, ne peut être observée directement. Les hypothèses de sa structure sont basées sur les possibles scénarios de formation des glaces ou encore, sur les dégazages provenant potentiellement du piégeage de molécules dans

la glace amorphe ou les clathrates. Les glaces cométaires, conçues dans les parties externes du disque peuvent s'être formées à des températures suffisamment basses pour avoir une structure amorphe. Elles peuvent également provenir de l'agglomération de glaces amorphes issus du milieu interstellaire. Les passages réguliers près du soleil entraînent alors la cristallisation des premières couches en surface, voire la formation et la destruction de clathrates [Marboeuf et al., 2012].

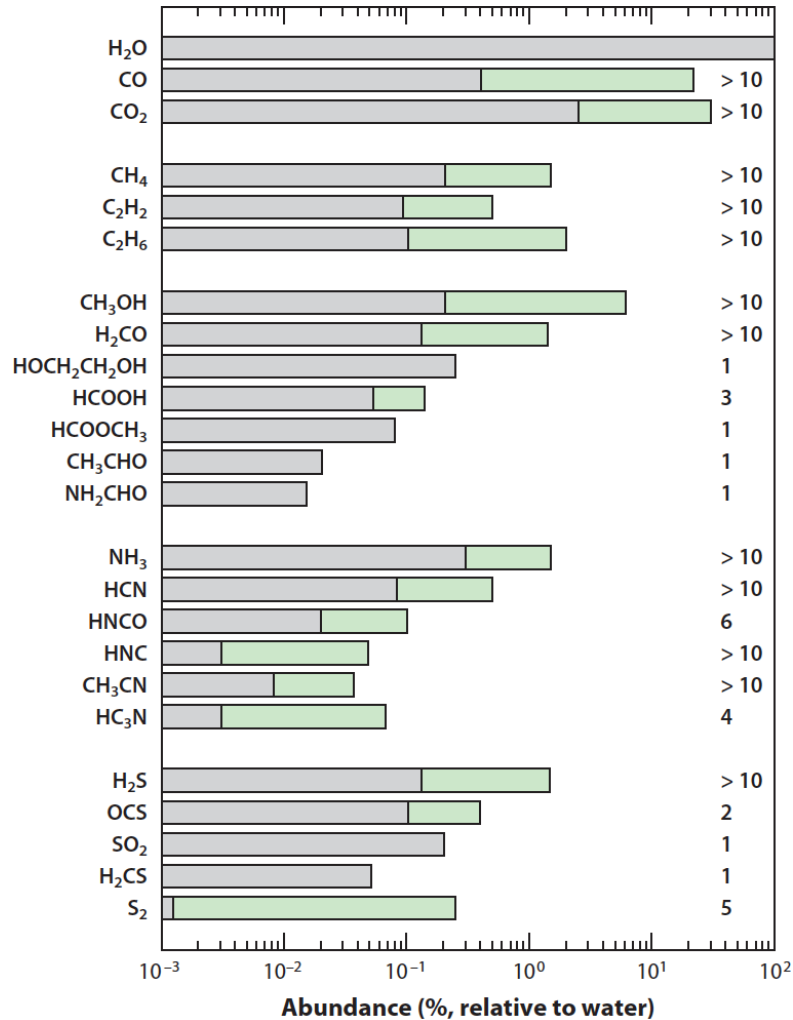


FIGURE 1.14 – Abondance relative par rapport à l'eau des molécules cométaires. La gamme de valeurs mesurées est indiquée par la portion verte. Le nombre de comètes dans lesquelles la molécule a été détectée est indiqué sur la droite. La plupart des molécules listées sont des molécules primaires. H<sub>2</sub>CO et CO sont à la fois primaires et produites et HNC est essentiellement produit. Image extraite de Mumma and Charnley [2011a] et adapté de Crovisier [2005].

### Composition des composés réfractaires

La poussière cométaire est constituée d'un mélange de poussières silicatées et carbonées. Les grains de silicates sont observés sous forme amorphe mais également sous forme cristalline, indiquant une formation à haute température ou l'action de processus thermiques intenses sur

les grains amorphes.

Les poussières carbonées sont composées d'atomes de carbone, hydrogène, oxygène et azote et ont été nommées CHON dans un premier temps [Jessberger et al., 1988]. La mission spatiale Stardust a rapporté des échantillons de poussière de la comète Wild 2 qui devaient permettre une étude précise de la composition en laboratoire. Cependant, cette analyse est rendue délicate à cause des faibles quantités de matière organique et de la manière dont sont collectées les poussières. En plus des soucis de contamination, le piégeage par un aérogel a tendance à entraîner le chauffage et la dégradation des grains.

La sonde ROSETTA a détecté, en surface de la comète P67/CG, les signatures d'un composé carboné semi-volatile très sombre composé possiblement d'acides carboxyliques et/ou d'ions ammoniums (chapitre 4 de cette thèse). La matière organique cométaire réfractaire est probablement un carbone désordonné contenant une grande quantité de volatiles sous forme de groupes fonctionnels associés aux aromatiques ou aux chaînes aliphatiques.

#### 1.4.4 Les astéroïdes

Les astéroïdes sont également des petits corps qui orbitent autour du soleil. Ils sont principalement situés dans la ceinture d'astéroïdes, entre l'orbite de Mars et celle de Jupiter (figure 1.13). Leur taille varie entre quelques mètres à plusieurs centaines de kilomètres. Tout comme les comètes, ils sont de formes irrégulières et sont constitués de glace et de composés solides. Les astéroïdes sont cependant inactifs, en effet, ils sont beaucoup moins riches en eau et en éléments volatiles. Lorsque l'eau est présente, elle a réagi avec les minéraux pour former des argiles et elle est donc rarement sous forme de glace. La trajectoire des astéroïdes est circulaire autour du soleil à la différence des trajectoires elliptiques des comètes. La distinction entre astéroïde et comète est toutefois fragile. En effet, une perte de masse de certains corps de la ceinture d'astéroïdes a été observée, à l'image d'une comète en activité [Hsieh and Jewitt, 2006]. Ces éjections de matière peuvent être d'origines variées, comme des impacts récents, des fractures thermiques ou des instabilités mais la sublimation de glace semble la seule explication pour au moins deux des corps observés [Jewitt, 2012].

Les études spectroscopiques dans le domaine visible et le domaine proche infrarouge permettent de classer les astéroïdes en 14 classes différentes ou types spectraux. Certains astéroïdes sont des débris de corps plus gros différenciés et leur type spectral est directement corrélé à la partie du corps différencié dont ils sont issus. Par exemple, les types M sont associés aux noyaux métalliques et les types A au manteau, ce ne sont donc pas des objets primitifs.

D'autres astéroïdes ne sont pas différenciés. Les astéroïdes de type C, contenant jusqu'à 5% en masse de matière organique [Pizzarello et al., 2006], représentent environ 75% des astéroïdes. Les types S contiennent des silicates mélangés à des oxydes métalliques et regroupent 17% des astéroïdes. Les spectres de surface d'astéroïdes, très sombres, possèdent très peu de signatures particulières, et sont principalement caractérisés par leur pente spectrale (figure 1.15). L'étude de leur composition n'est alors possible que par comparaison avec des matériaux analogues. L'accès à la matière organique, présente en faible proportion, est encore plus limité. La seule possibilité, mise à part les missions spatiales, est la comparaison avec certaines météorites qu'il est possible d'étudier directement en laboratoire et dont ils sont les précurseurs.

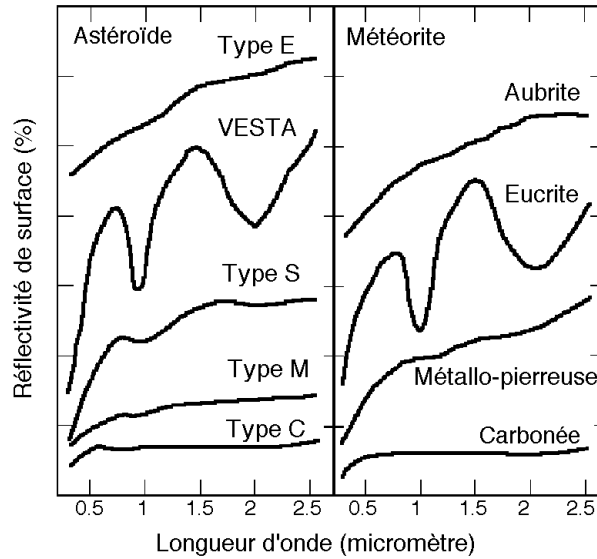


FIGURE 1.15 – Spectres, dans le domaine visible et le domaine proche infrarouge, caractéristiques de différents types d’astéroïdes (à gauche) et de différents types de météorites (à droite). Adapté de Morrison et al. [1995].

#### 1.4.5 Les météorites

Les météorites sont des corps rocheux extraterrestres qui atteignent la surface terrestre. Ils proviennent principalement des astéroïdes mais également de Mars, de la Lune et de comètes. Les météorites ont des tailles variées. Les plus petites ( $<100 \mu\text{g}$ ) sont appelées des micro-météorites. Elles seront discutées dans un autre paragraphe (section 1.4.6). Les plus grosses peuvent atteindre plusieurs centaines de kilogrammes mais le nombre de météorites étant inversement dépendant de leur masse, ces objets massifs sont plus rares. En moyenne, 18000 à 84000 météorites de plus de 10 g atteignent le sol chaque année [Bland et al., 1996]. Les météorites sont classées suivant le type de processus qu’elles ont pu subir depuis leur formation sur le corps parent et actuellement, il y a environ 40000 météorites classées dans le monde.

Le diagramme simplifié de classification des météorites est présenté figure 1.16. Le premier type de classification sépare les météorites issues de corps parents différenciés, les achondrites, des corps parents non-différenciés, les chondrites. La catégorie des achondrites primitives englobe les météorites issus de corps parents ayant fortement chauffés mais dont la différenciation n’a été que partielle. Les chondrites sont ensuite divisées en trois classes. La plus représentée (80%) est la classe des chondrites ordinaires. Les chondrites les plus primitives correspondent aux chondrites carbonées (CC), qui représentent moins de 5% de l’ensemble des chondrites. Les CC ont subi des processus d’altération aqueuse mais elles représentent le mieux la composition de la nébuleuse solaire, mis à part pour les éléments les plus volatils (H, He, C, O et N)[Lodders, 2010].

#### Les chondrites carbonées primitives

Les chondrites carbonées sont principalement composées de chondres enveloppés dans une matrice (figure 1.17). Les chondres sont des gouttes de silicates fondus qui ont refroidi rapidement en apesanteur. Elles sont généralement composées de silicates ferromagnésiens (olivines

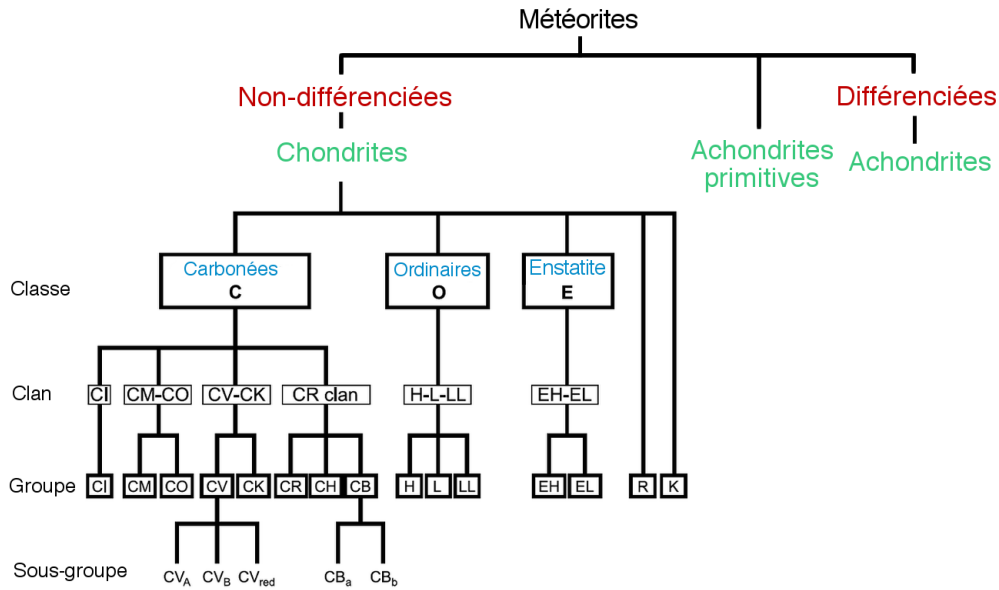


FIGURE 1.16 – Diagramme de classification des météorites montrant plus particulièrement les différentes classes, clans, groupes et sous-groupes des chondrites carbonées, les météorites les plus primitives contenant une proportion non négligeable de matière organique. Diagramme inspiré de Weisberg et al. [2006].

et pyroxènes). Des inclusions réfractaires sont également présentes dans les chondrites carbonées de type CO. Ce sont des assemblages de minéraux qui se forment par condensation d'un gaz à des températures supérieures à 1300 K [MacPherson, 2014]. Deux types d'inclusions sont observés : les inclusions dominées par des silicates et des oxydes riches en calcium et aluminium (CAI) et les agrégats d'olivine de formes irrégulières (AOA) [Scott and Krot, 2005]. Les CAI sont les objets les plus anciens du système solaire (entre 4.567 et 4.568 milliards d'années) et définissent l'âge du système solaire.

En plus de ces composés, des grains microscopiques d'origine pré-solaire sont détectés dans les chondrites [Zinner, 2007; Nittler, 2003]. L'origine pré-solaire de ces grains est indiquée par des fractionnements isotopiques en deutérium beaucoup plus élevés que dans les matériaux du système solaire. Ils peuvent être composés de diamant, de carbure de silicium, de graphite, de nitrure de silicium, de minéraux ferromagnésiens ou encore de silicates.

La matrice, dans laquelle les chondres et les inclusions réfractaires sont cimentés, est composée de l'assemblage de phases minérales hydratées et anhydres (phylosilicates, carbonates, tochilinites, sulfures). Dans les chondrites carbonées, ces minéraux sont intimement mélangés à de la matière carbonée contenant des petites fractions de carbone sous forme de diamant (~0.04% en masse), de graphite (~0.005% en masse) et de matière organique (~1-5% en masse). Cette matière organique peut être divisée en deux fractions [Remusat, 2011].

- La fraction soluble dans l'eau et dans l'ensemble des solvants organiques, nommée SOM (pour *soluble organic matter*) contient de très nombreuses molécules organiques comme des acides carboxyliques, des hydrocarbures ou des acides aminés ;
- La fraction insoluble représente plus de 75% en masse des organiques dans les chondrites carbonées [Derenne and Robert, 2010]. Elle est généralement nommée IOM (pour

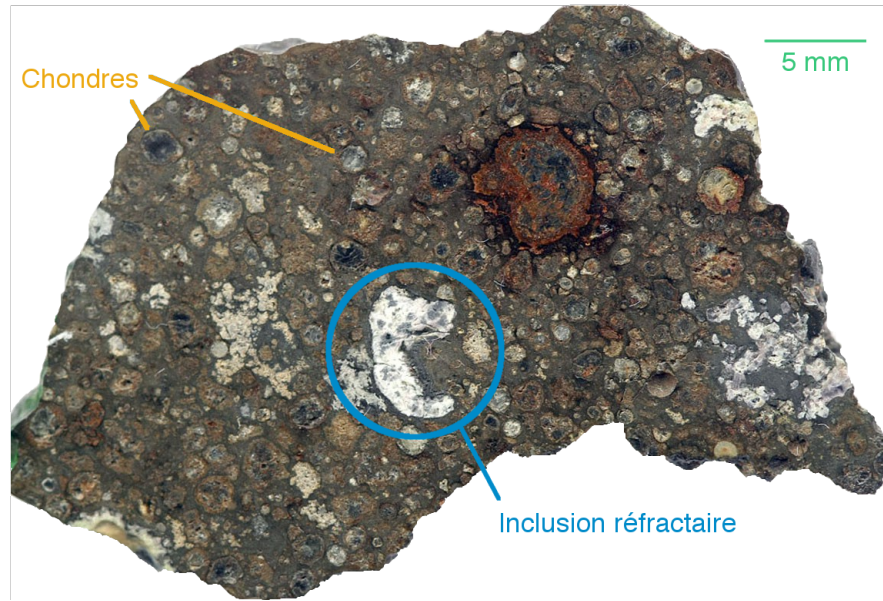


FIGURE 1.17 – Une coupe de chondrite carbonée du groupe CV (NWA 3118) où sont visibles les chondres et quelques inclusions réfractaires. Photo : Bob King.

*insoluble organic matter*).

### La matière organique soluble (SOM)

La fraction soluble présente une complexité importante avec un nombre d'espèces par extrait estimé à plus de 1 million [Schmitt-Kopplin et al., 2010]. Le tableau 1.3 montre une partie des classes de composés organiques solubles détectés dans deux chondrites carbonées : les météorites de Murchison et de Tagish Lake. Pour chaque classe de composés, des dizaines d'espèces sont identifiées.

Classe de composé	Murchison		Tagish Lake	
	Concentration (ppm)	Espèces identifiées	Concentration (ppm)	Espèces identifiées
Hydrocarbures aliphatiques	>35	140	5	12
Hydrocarbures aromatiques	15-28	87	>1	13
Hydrocarbures polaires	<120	10	n.d.	2
Acides carboxyliques	>300	48	40	7
Acides aminés	60	74	<0.1	4
Hydroxyacides	15	7	n.d.	n.d.
Acides dicarboxyliques	>30	17	17.5	18
Amines	13	20	<0.1	3
Amides	n.d.	27	<0.1	1
N-hétérocycles	7	31	n.d.	n.d.
Polyols	30	19	n.d.	n.d.

TABLE 1.3 – Espèces solubles détectées dans les météorites de Murchison et Tagish Lake, extrait de Pizzarello et al. [2006]

La composition de la SOM varie d'une chondrite à une autre mais suit certaines proprié-



tés générales : la diversité structurale est complète (pour chaque formule brute, l'ensemble des isomères est observé), l'abondance décroît avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone et enfin, les espèces réticulées sont les plus abondantes. Les molécules sont enrichies en deutérium mais dans des proportions différentes suivant les espèces. Les acides aminés sont particulièrement enrichis avec des rapports D/H pouvant parfois atteindre  $\sim 550 \times 10^{-6}$  [Pizzarello et al., 1991]. Les amines et les acides dicarboxyliques sont caractérisés par des rapports D/H de  $\sim 340 \times 10^{-6}$  [Pizzarello et al., 1994; Huang et al., 2005]. Enfin, les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques sont légèrement moins enrichis avec des rapport D/H de  $\sim 190 \times 10^{-6}$  et  $\sim 210 \times 10^{-6}$  respectivement [Krishnamurthy et al., 1992].

### La matière organique insoluble (IOM)

L'IOM est obtenue après extraction de la partie soluble et déminéralisation à l'acide de la matrice chondritique. Une formule typique,  $C_{100}H_{70}O_{22}N_3S_7$ , a été calculée dans le cas de la météorite de Murchison [Schmitt-Kopplin et al., 2010]. Un grand nombre de techniques analytiques (spectroscopie et microscopie) ont été effectuées sur les météorites Orgueil (CI) et Murchison (CM), permettant d'extraire de nombreuses informations sur l'agencement chimique de l'IOM (tableau 1.4). L'IOM est ainsi une matière organique désordonnée, contenant une quantité relativement importante d'hétéroatomes. Les unités polyaromatiques sont d'une dizaine de cycles maximum et sont fortement substituées [Derenne and Robert, 2010]. Une structure chimique de l'IOM chondritique est ainsi proposée figure 1.18. Ce modèle de structure s'applique spécifiquement aux chondrites peu altérées thermiquement. Les études de chondrites carbonées ayant subi une altération thermique plus avancée que les météorites d'Orgueil et de Murchison ont mis en évidence la perte d'hétéroatomes et de fonctions organiques [Oba and Naraoka, 2009; Cody and Alexander, 2005]. Les chaînes aliphatiques substituées sont détruites au profit d'une aromatisation des atomes de carbone restants [Remusat et al., 2008; Kebukawa et al., 2011].

La structure de l'IOM est donc variable au sein des chondrites carbonées, elle est extrêmement sensible à l'altération thermique.

Les images obtenues par MET (microscopie électronique en transmission) de l'IOM de certaines chondrites ont montré la présence de nanosphères (ou nanoglobules) de matière carbonée. La composition globale de ces nanosphères est similaire à celle de l'IOM mais des différences structurales sont observées avec certains nanoglobules sous forme de carbones amorphes et d'autres sous forme de carbones polyaromatiques peu ordonnés [Nakamura et al., 2002; Garvie and Buseck, 2004].

L'IOM est également enrichie en deutérium [Kerridge et al., 1987]. Comme pour la SOM, ce rapport est variable suivant les types d'atomes d'hydrogène concernés. Les rapports D/H dans les amines, les amino-acides ou les acides carboxyliques varient entre  $310 \times 10^{-6}$  et  $530 \times 10^{-6}$  [Pizzarello et al., 1994; Huang et al., 2005]. Le fractionnement est plus faible pour les atomes d'hydrogène aromatiques et aliphatiques, représentant la majorité des porteurs d'hydrogène de l'IOM ( $D/H \simeq 200 \times 10^{-6}$ ) [Krishnamurthy et al., 1992]. Même au sein de ces atomes d'hydrogène benzyliques, aliphatiques et aromatiques (figure 1.19), il existe encore des différences de fractionnement [Remusat et al., 2006]. Des "hot spots" sont observés. Ce sont des zones de l'ordre de quelques micromètres qui peuvent atteindre un fractionnement de  $1400 \times 10^{-6}$ .

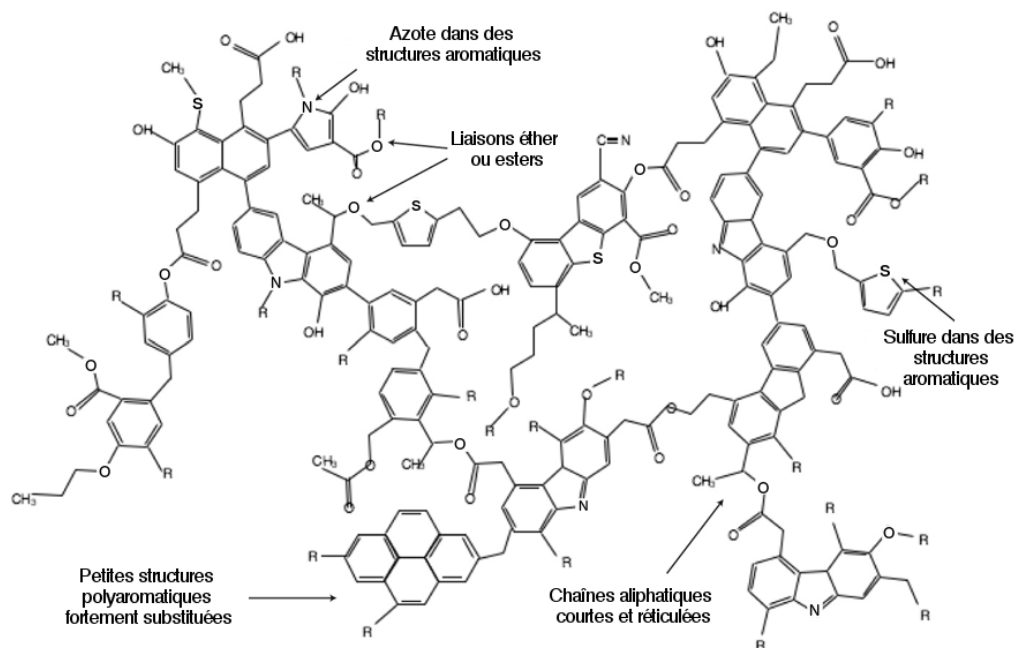


FIGURE 1.18 – Modèle de structure moléculaire de la matière organique insoluble (IOM) construit à partir des données de composition élémentaire et des paramètres moléculaires mesurés dans la météorite de Murchison (tableau 1.4). R correspond à un substituant organique. D'après Derenne and Robert [2010].

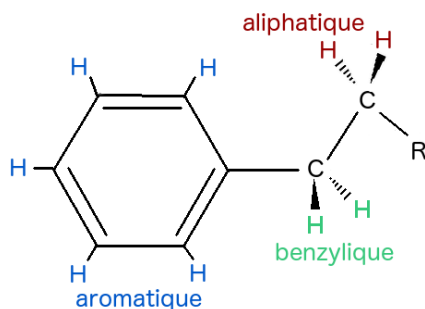


FIGURE 1.19 – Les différents types d'atomes d'hydrogène de l'IOM : benzyliques, aliphatiques et aromatiques.

Abondances moléculaires relatives		Techniques analytiques
C de CH <sub>3</sub> lié à des aromatiques / C total	0.01	<sup>13</sup> C NMR
C de CH <sub>2</sub> aliphatique / C de CH <sub>3</sub> aliphatique	2	<sup>13</sup> C NMR, Spectroscopie IR
C aromatique non protoné / C aromatique protoné	2.8	<sup>13</sup> C NMR
C aromatique / C total	0.75	<sup>13</sup> C NMR
C acide / C total	0.07	<sup>13</sup> C NMR
S dans un cycle / S aliphatique	3.12	Xanes S, CG-SM
N dans un cycle / N total	0.85	<sup>15</sup> N NMR, CG-SM
Composition chimique globale :		
H/C	0.70	
N/C	0.03	
O/C	0.22	
S/C	0.045	
Informations structurales :		
Entités polyaromatiques		EPR, <sup>13</sup> C NMR, TEM
Chaînes courtes		CG-SM, <sup>13</sup> C NMR
Aliphatiques fortement réticulés		CG-SM, IR
Aromatiques fortement substitués		CG-SM

TABLE 1.4 – Compilation des paramètres moléculaires et structuraux de l'IOM des météorites Orgueil et Murchison [Remusat, 2011]. Signification des différentes techniques analytiques : NMR = Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire, Xanes = Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X, CG-SM = Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse, TEM = Microscopie électronique en transmission.

#### 1.4.6 Les micro-météorites

La plus grande partie de la matière extraterrestre atteignant la Terre est composée de météorites de moins de 100  $\mu\text{g}$ . Ces poussières sont appelées des micro-météorites. À l'inverse des météorites, qui proviennent presque exclusivement des astéroïdes de la ceinture principale, les micro-météorites sont d'origine astéroïdale et cométaire. L'énergie de friction lors de leur entrée dans l'atmosphère entraîne un chauffage intense des poussières à très haute altitude ( $\sim 80\text{-}100$  km) et une large proportion d'entre elles fond ou s'évapore totalement. Cependant, une petite fraction de poussières non-fondues atteint le sol et peut être collectée. Deux méthodes sont utilisées pour cette récolte. L'une consiste à collecter les micro-météorites à 17-19 km d'altitudes, à l'aide d'avions stratosphériques. Ces poussières sont historiquement nommées IDPs (pour *Interplanetary Dust Particles*). L'autre méthode consiste à récupérer ces micro-météorites sur Terre alors qu'elles sont piégées dans des glaces ou de la neige contenant peu de poussières terrestres (en Arctique, en Antarctique et au Groenland).

#### Les IDPs

Deux types d'IDPs sont collectées. Les IDPs compactes qui sont constituées principalement de minéraux le plus souvent hydratés et des IDPs poreuses qui contiennent une phase minérale cristalline anhydre. De par certaines similarités minéralogiques et physiques, ces dernières sont supposées être d'origine cométaire [Brownlee et al., 1995; Hanner and Zolensky, 2010]. Les IDPs poreuses peuvent contenir de la matière organique (de  $\sim 5\%$  à  $\sim 45\%$ ). Les particules collectées ne pèsent que quelques nanogrammes et l'étude de la matière carbonée dans ces poussières est un défi analytique. Des mesures spectroscopiques montrent que cette matière est composée de groupements aliphatiques, plus réticulés que ce qui est observé dans les chondrites [Keller et al., 2004]. Les groupements carbonyles (C=O) [Matrajt et al., 2005] et

la présence d'azote dans des chaînes carbonées [Flynn et al., 2004] ont été observés ainsi que la présence de larges entités aromatiques dans certaines poussières [Muñoz Caro et al., 2006].

Le fractionnement mesuré dans la plupart des IDPs recouvre celui mesuré dans les chondrites primitives sauf pour certaines IDPs très fragiles qui se désintègrent en plusieurs centaines de fragments lors de la collecte. Dans ces IDPs, les fractionnements mesurés peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeur pour atteindre des valeurs de D/H de  $\sim 8000 \times 10^{-6}$  [Busemann et al., 2006; Messenger, 2000], proche des valeurs du MIS.

### Les micro-météorites Antarctiques

Les micrométéorites contiennent des quantités variables de matière organique. Une classe particulière de micro-météorites nommées les micro-météorites Antarctiques ultra-carbonées (UCAMM) peut contenir jusqu'à 85% en volume de matière organique ( $\sim 35\%$  en masse), soit 10 fois plus que les chondrites carbonées les plus riches en carbone [Dobrica et al., 2009]. De telles concentrations en carbone sont comparables avec les grains de poussière carbonés (CHON) détectés dans la comète de Halley par les missions spatiales Giotto et Vega en 1986 [Engrand, C., 2011].

Les études spectroscopiques, en parallèle des observations par microscopie en transmission, révèlent un fort degré de désordre de la matière carbonée. Elle est assez loin d'un carbone amorphe de par la grande proportion d'atomes de carbone  $sp^2$  sous forme de feuillets de graphènes désorganisés les uns par rapports aux autres [Dobrică et al., 2009].

**La matière organique présente dans les objets primitifs du système solaire est sous forme :**

- **d'une matière soluble complexe, avec un très grand nombre de fonctions chimiques représentées (alcools, amines, acides carboxyliques, ...)** ;
- **d'une matière organique insoluble majoritairement sous forme d'un carbone polyaromatique contenant une quantité variable d'hétéroatomes. Les objets les plus primitifs, moins sujets aux altérations aqueuses et thermiques, semblent avoir des entités polyaromatiques moins larges et une plus grande proportion d'hétéroatomes ;**
- **les rapports D/H observés dans les objets sont tous supérieurs au rapport isotopique élémentaire du disque protosolaire ( $D/H_{DPS} = 2.1 \times 10^{-5}$ ) mais restent en moyenne bien inférieurs aux rapports observés pour les molécules du milieu interstellaire (figure 1.20) .**

## 1.5 Liens entre la matière interstellaire et cométaire

L'ensemble de la matière du système solaire provient du milieu interstellaire mais elle n'a pas été incorporée telle quelle dans les objets primitifs, de nombreux phénomènes énergétiques (irradiations, chocs, chauffage intense) lors du passage du nuage dense au système solaire ayant été susceptibles de transformer cette matière. La matière peut circuler entre nuages denses et nuages diffus pendant des milliards d'années avant de s'effondrer sur elle même. Cet effondrement entraîne la formation d'un disque protoplanétaire qui donnera un système planétaire en à peine 10 millions d'années. Ce dernier évoluera alors sur plusieurs milliards d'années avant la fin de vie de l'étoile centrale (figure 1.21). Comparée aux autres phases, celle de disque protoplanétaire ne dure ainsi que très peu de temps, elle est donc difficilement observable. Pourtant, les variations importantes de conditions physiques, lors du passage du nuage dense

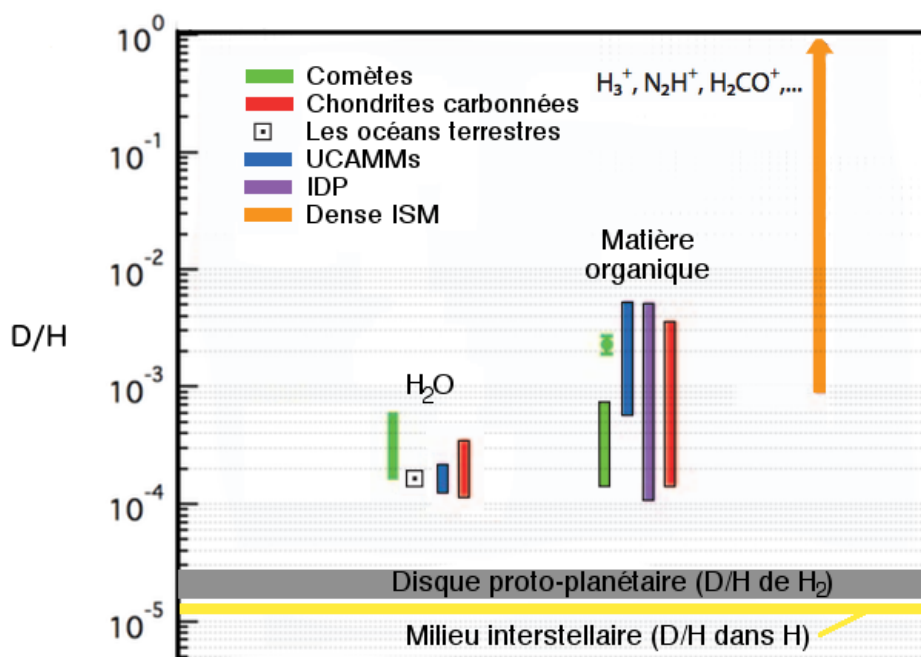


FIGURE 1.20 – Rapports D/H dans divers objets primitifs du système solaire. Les valeurs contournées en noirs correspondent à des valeurs mesurées en laboratoire. Concernant la matière organique des comètes, le point correspond à la molécule HCN détectée dans la coma de la comète Hale-Bopp et l'intervalle de valeur aux résultats obtenus sur les poussières collectées lors de la mission stardust. Graphe inspiré de Gounelle [2011].

au système planétaire, peuvent modifier significativement la matière.

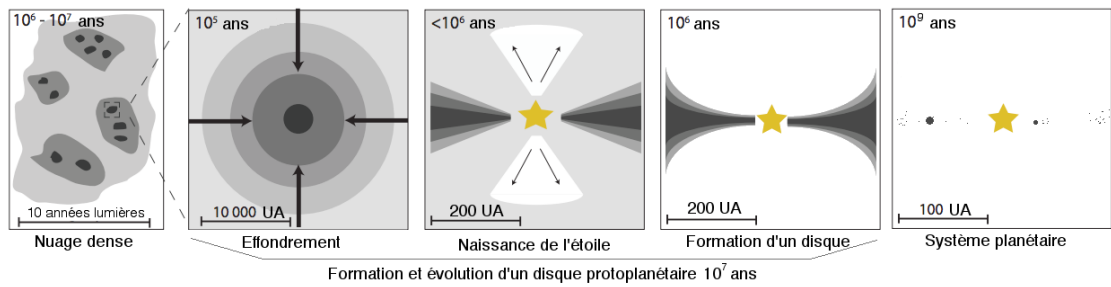


FIGURE 1.21 – Schéma de formation d'un système planétaire. Le passage du nuage dense au système planétaire passe par une phase courte de disque protoplanétaire. Inspiré de Albertsson [2014].

L'observation de ces disques éphémères, peu lumineux par rapport à l'étoile centrale, est difficile et n'a pu débuter que dans les années 1990, avec les progrès de l'astronomie radio et infrarouge, puis par le développement de télescopes spatiaux comme ISO et Herschel. Depuis quelques années, des disques protoplanétaires ont pu être imagés en détails (figure 1.22). Cependant, la compréhension des processus physico-chimiques se produisant dans les disques protoplanétaires, indispensable pour comprendre la formation de notre système solaire, reste encore limitée. D'autres informations sur ces disques peuvent être déduites des modèles et de l'étude des différences et similarités entre la matière présente avant la phase de disque protoplanétaire, c'est-à-dire, dans le milieu interstellaire et la matière présente après cette phase, c'est-à-dire, dans les objets primitifs du système solaire.

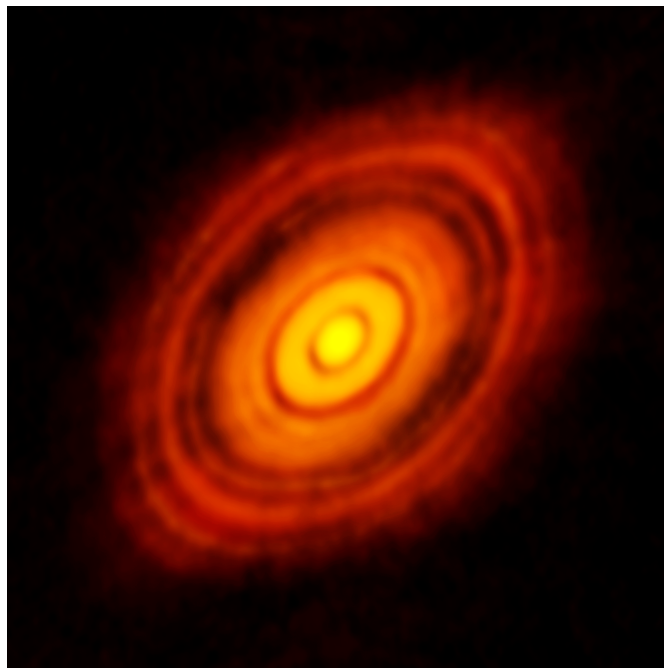


FIGURE 1.22 – Image obtenue par le télescope ALMA du disque protoplanétaire entourant la jeune étoile HL Tauri. Crédit : ALMA (ESO/NAOJ/NRAO)

### 1.5.1 Les disques protoplanétaires

Les disques protoplanétaires sont des disques de gaz et de grains de poussière en rotation autour d'une étoile tout juste formée (figure 1.23). Une partie de la masse du disque est accrétée par l'étoile alors que le moment angulaire est transporté vers l'extérieur du disque entraînant un mélange de la matière sur de larges échelles.

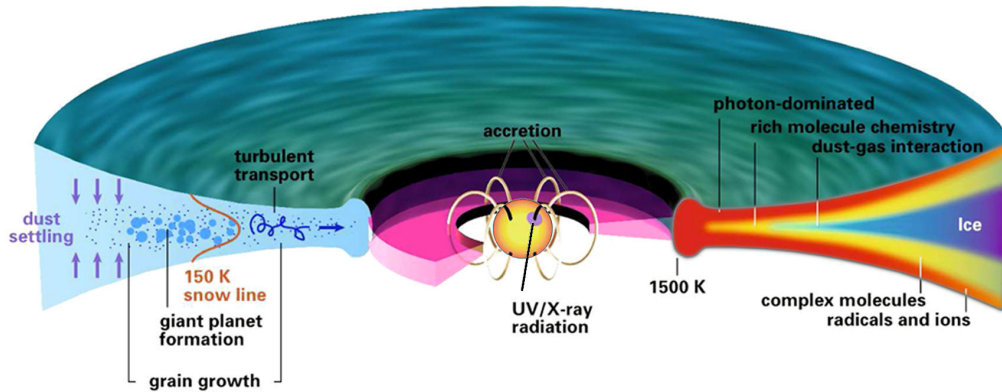


FIGURE 1.23 – Schéma de la structure physique et chimique d'un disque protoplanétaire vieux de  $\sim 1$ -5 millions d'années autour d'une étoile comme le soleil [Henning and Semenov, 2013]

Le disque protoplanétaire est le lieu d'évolution de la poussière. La turbulence du disque et le mouvement brownien entraînent la rencontre de grains de poussière, encore couplés au gaz, qui s'associent pour former des grains plus gros. Le passage à des objets de l'ordre du mètre est encore inconnu. De tels objets se découplent du gaz. Ils auraient alors tendance à sédimenter dans le plan médian mais également à migrer trop rapidement vers le soleil. Une possibilité pour expliquer le passage du mètre est l'existence de zones de piégeage dans le disque dues à des phénomènes turbulents [Birnstiel et al., 2010]. Lorsque les corps atteignent la taille du kilomètre, ils interagissent les uns avec les autres par des interactions gravitationnelles. La croissance est de nouveau efficace et les quelques corps les plus massifs, les oligarches, régulent l'évolution finale du système. Le gaz du disque est piégé par ces corps massifs ou dissipé par le vent solaire produit par l'étoile centrale. Dans les parties les plus externes, il n'y a pas suffisamment de matière pour former des oligarches et l'accroissement est stoppé après la formation de corps de plusieurs kilomètres à plusieurs centaines de kilomètres, comme les comètes et les planètes naines.

Concernant l'organisation du disque, de forts gradients radiaux et verticaux de température et de densité structurent un disque protoplanétaire. Les couches superficielles, les plus chaudes et les moins denses, subissent les radiations de l'étoile centrale et du milieu interstellaire. Les parties internes (vers le plan médian), plus denses et plus froides sont protégées, entraînant le dépôt des molécules du gaz sur les grains.

La variété des conditions physiques des disques protoplanétaires entraîne une chimie riche et diversifiée. Le disque interne ( $< 20$  UA) est caractérisé par des hautes températures (1000 K à 5000 K) et des fortes densités (jusqu'à  $10^{12}$   $\text{cm}^{-3}$ ). Certains modèles ont montré la possibilité d'atteindre des températures entre 1200 K et 1300 K proche de l'étoile centrale ( $< 1$  UA de l'étoile), et jusqu'à 1200 K à 2.5 UA [Bell et al., 2000; Woolum and Cassen, 1999]. La chimie est quasiment à l'équilibre et en l'absence de processus ionisants (vers le plan médian),

les hautes densités pourraient permettre des réactions à trois corps. Dans les disques très accrétant, les valeurs de température au niveau du plan médian peuvent atteindre 1000 K jusqu'à plusieurs UA [D'Alessio et al., 2001]. Proche de l'étoile ( $<1$  UA), la température du gaz dans les couches éloignées du plan médian peut atteindre des valeurs supérieures à 5000 K [Owen et al., 2011]. A ces hautes températures, les molécules sont abondantes dans le gaz jusqu'à leur dissociation thermique pour des température supérieures à  $\sim 3000$  K.

A l'inverse, dans les parties les plus externes du disque ( $>20$  UA), les conditions sont proches des conditions des nuages denses et pourraient permettre de conserver une grande partie de la matière du MIS. L'ionisation par le rayonnement cosmique et les radiations stellaires peuvent entraîner la production d'ions et notamment de  $\text{H}_3^+$ . Comme pour les nuages denses, une chimie complexe peut alors avoir lieu dans le gaz et dans les glaces formées sur les grains (section 1.3.2). On distingue d'ailleurs une ligne des glaces (*snow line* en anglais) qui délimite radialement la zone du disque à partir de laquelle l'eau est condensée sur les grains pour former un manteau glacé.

Étant donné les conditions à haute température dans le disque interne, basse température dans le disque externe et les possibilités de mélange radial sur des grandes échelles, il y a peu de contraintes sur les scénarios de formation de la matière organique. De plus, de nombreux phénomènes énergétiques sont disponibles pour faire évoluer la matière : le rayonnement UV de l'étoile centrale affecte les couches superficielles, le vent stellaire et les rayons cosmiques traversent l'ensemble du disque et des ondes de chocs peuvent également se propager. Déterminer le processus permettant la formation de la matière organique telle qu'observée dans les objets primitifs du système solaire devient extrêmement difficile.

### 1.5.2 Évolution de la matière carbonée volatile dans le disque protoplanétaire

La matière carbonée observée dans milieu interstellaire présente des similitudes avec celle des objets primitifs du système solaire et tout particulièrement celle des comètes. Concernant la matière carbonée volatile, presque l'ensemble des molécules observées dans les comètes a également été observé dans le milieu interstellaire. De plus, les abondances moléculaires relatives mesurées sont généralement similaires (figure 1.24) malgré quelques différences. L'éthylène glycol et les molécules contenant un grand nombre d'atomes sont plus abondantes dans les comètes que dans le MIS [Crovisier, J. et al., 2004]. À l'inverse, le méthanol est généralement plus abondant dans le MIS que dans les comètes.

Concernant le fractionnement, une forte deutération moléculaire est observée à la fois dans le milieu interstellaire et dans les objets primitifs du système solaire (tableau 2.2 et figure 1.20).

Deux explications sont possibles pour ces abondances similaires et la forte deutération observée. Soit la matière volatile est très peu modifiée dans les parties les plus externes des disques protoplanétaires et ainsi une grande partie de la matière interstellaire est directement incorporée dans les comètes. Soit une chimie similaire a lieu dans le milieu interstellaire et dans les parties externes du disque protoplanétaire, la matière volatile étant alors complètement reprocessée. Néanmoins, ce fractionnement est plus élevé dans le milieu interstellaire. Le cyanure d'hydrogène ( $\text{HCN}$ ) est par exemple 10 fois plus fractionné dans les cœurs chauds de faible masse que dans les comètes. Ces observations indiquent qu'au moins une partie des volatiles n'est pas héritée directement du milieu interstellaire ou qu'une grande partie de ces molécules a subi des modifications dans le disque ou lors de l'évolution ultérieure du système solaire.



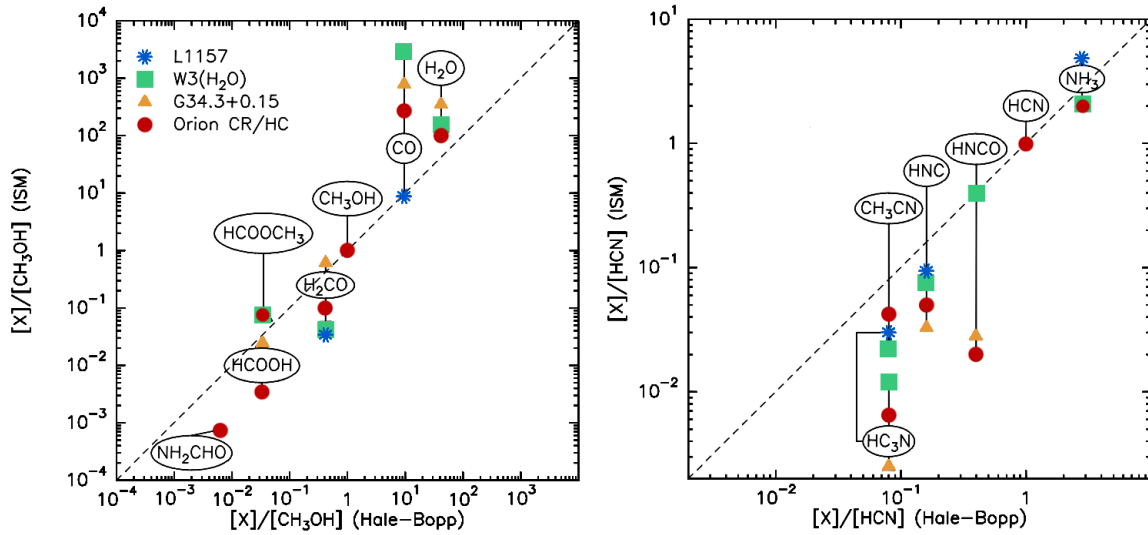


FIGURE 1.24 – Rapports d’abondance moléculaire dans la comète Hale-Bopp, comparé aux rapports mesurés dans divers environnements du milieu interstellaire. À gauche, le cas des espèces contenant CHO. A droite, le cas des espèces azotées (l’étoile pour L1157 à 0.08 se réfère à  $HC_3N$ ). Extrait de Bockelée-Morvan et al. [2000].

### 1.5.3 Évolution de la matière carbonée réfractaire dans le disque protoplanétaire

Concernant les solides, des PAHs, des nanodiamants et une matière carbonée désordonnée sont rencontrés à la fois dans le MIS et dans les objets primitifs. Cependant la matière carbonée réfractaire observée dans le système solaire est différente de celle du MIS. Dans le milieu interstellaire, les entités polyaromatiques sont petites et la présence d’hétéroatomes est faible. Le carbone se rapproche fortement d’un carbone amorphe hydrogéné. Dans les objets primitifs du système solaire, les entités polyaromatiques sont plus larges et reliées entre elles par des ponts aliphatiques sous formes de chaînes aliphatiques fonctionnalisées par la présence de nombreux hétéroatomes.

Comme pour les volatiles, le fractionnement en deutérium mesuré dans les solides carbonés chondritiques ou cométaires laissent penser qu’une grande partie de la matière carbonée est directement héritée du milieu interstellaire [Robert and Epstein, 1982; Yang and Epstein, 1983; Cronin and Chang, 1993; Alexander et al., 1998]. En effet, l’enrichissement parfois supérieur à 20 fois la valeur de la nébuleuse protosolaire est facilement interprétable dans les conditions physiques présentes dans les nuages denses. De plus, une origine interstellaire de cette matière carbonée serait en accord avec l’observation de grains pré-solaires dans les chondrites et les IDPs. Cependant, les différences de fractionnement entre le MIS et le système solaire sont importantes, avec un fractionnement isotopique plus élevé dans le MIS. De plus, certains modèles de disques protoplanétaires suggèrent que les conditions physiques sont réunies (à des distances radiales  $>25$  UA) pour produire un fractionnement isotopique tel qu’observé dans les objets primitifs [Aikawa and Herbst, 2001], sans avoir recours à une chimie dans le MIS.

La présence d’entités polyaromatiques plus larges dans la matière carbonée cométaire et chondritique que dans les grains interstellaires suggère également une origine différente, ou au

moins, une transformation de la matière carbonée interstellaire dans le disque protosolaire. Cette matière n'est donc probablement pas incorporée telle quelle du milieu interstellaire mais elle a été largement transformée dans le disque. La matière organique interstellaire doit plutôt être vue comme un précurseur et les mécanismes de la formation de la matière carbonée des objets primitifs sont à chercher au sein du disque protoplanétaire lui-même [Dartois et al., 2015].



## Chapitre 2

# Chauffage de glaces cométaires et interstellaires : étude des échanges hydrogène-deutérium et de la cristallisation

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>42</b>
2.1.1	Le processus physico-chimique de deutération des glaces	42
	Deutération des ions $H_3^+$	43
	Fractionnement statistique par hydrogénation des glaces	44
	Observations du méthanol deutéré	46
	Un fractionnement sélectif	47
2.1.2	Mécanismes d'échange H/D et de cristallisation dans les solides	49
	La glace d'eau	49
	Les échanges H/D dans les glaces	52
	Cristallisation de la glace d'eau amorphe (ASW)	53
	Traitement cinétique en phase solide	56
<b>2.2</b>	<b>Dispositif expérimental</b>	<b>57</b>
2.2.1	Principe	58
2.2.2	Déroulement d'une expérience	59
2.2.3	Suivi de la condensation des glaces	60
2.2.4	Suivi des échanges H/D et de la cristallisation	61
	Echanges H/D	61
	Cristallisation	62
<b>2.3</b>	<b>Résultats</b>	<b>63</b>
2.3.1	Quantification des échanges H/D et de la cristallisation	63
	Article : Cinétique des échanges hydrogène/deutérium dans les glaces cométaires	63
	Complément : Augmentation parasite de l'absorbance au cours de l'expérience	81
2.3.2	Application des échanges H/D dans un modèle simple de glace inter-stellaire	85
	Article : Échanges isotopiques d'atomes d'hydrogène entre l'eau et le méthanol dans les glaces interstellaires	85

## 2.1 Introduction

Nous avons vu dans le premier chapitre que de la glace est présente à différentes étapes du cycle de la matière. Un manteau glacé se forme sur les grains interstellaires dans les nuages denses. Puis, dans les régions les plus externes du disque protoplanétaire, de nouveau, les molécules peuvent se condenser sur les grains. Enfin, les planètes et les petits corps situés suffisamment loin du soleil contiennent également une grande quantité de glace. Cette glace est composée principalement d'eau mais également de CO<sub>2</sub>, de CO et de nombreuses molécules organiques.

### 2.1.1 Le processus physico-chimique de deutération des glaces

Le processus de deutération des glaces est bien compris et une vue d'ensemble du phénomène est présent dans le premier chapitre de cette thèse.

Tout commence dans la phase gazeuse où un enrichissement en isotopologues de l'ion H<sub>3</sub><sup>+</sup> se produit (figure 2.1). Une fois ces isotopologues formés, les réactions ions-molécules en phases gazeuses entraînent la formation de molécules complexes deutérées dont une partie se condense sur les grains lorsque la température diminue. De plus, la recombinaison dissociative avec les électrons des isotopologues de H<sub>3</sub><sup>+</sup> (H<sub>2</sub>D<sup>+</sup>, D<sub>2</sub>H<sup>+</sup> et D<sub>3</sub><sup>+</sup>) entraîne un enrichissement en deutérium atomique de la phase gazeuse. Comme de nombreuses molécules se forment directement sur les grains par hydrogénation, cet enrichissement atomique en phase gazeuse entraîne une forte deutération des molécules dans les glaces.

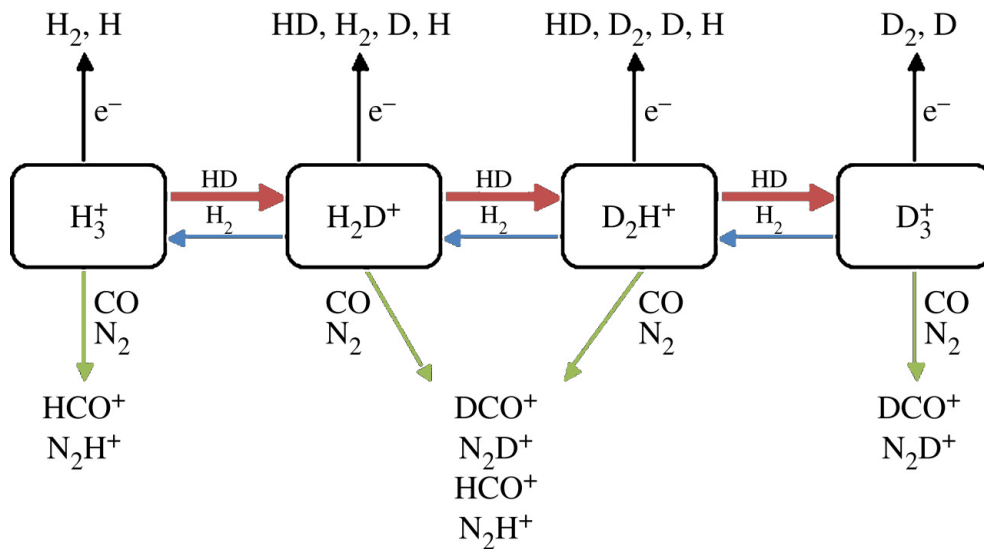


FIGURE 2.1 – Le fractionnement en deutérium commence avec l'ion H<sub>3</sub><sup>+</sup> puis continue de manière similaire avec ses isotopologues. Les flèches vertes indiquent le chemin vers une plus grande complexité chimique, redistribuant les atomes de deutérium dans les molécules complexes. Les recombinaisons dissociatives avec les électrons entraînent quant à elle, l'augmentation du nombre d'atome de deutérium dans le gaz. D'après Vastel et al. [2006].

### Deutération des ions $\text{H}_3^+$

L'enrichissement du milieu en ions  $\text{H}_2\text{D}^+$ ,  $\text{D}_2\text{H}^+$  et  $\text{D}_3^+$  se produit par la réaction :



$k_f$  et  $k_r$  sont les coefficients de vitesse dans le sens direct et inverse.

Cette réaction est favorisée dans le sens direct à cause des différences d'énergie de point zéro entre les réactifs et les produits. Cette énergie de point zéro ( $E_0$ ) découle de la résolution quantique des états d'énergie vibrationnels d'une molécule.

Prenons l'exemple d'une molécule diatomique HD. Cette molécule va avoir une certaine énergie de part ses mouvements de translation, de rotation ou de vibration des deux atomes l'un par rapport à l'autre. L'énergie vibrationnelle de deux atomes liés par une liaison covalente est similaire à l'énergie vibrationnelle de deux masses liés par un ressort. Lorsque l'atome est proche de sa position d'équilibre (pour des vibrations de faible amplitude), la variation de l'énergie en fonction de la position de l'atome par rapport à la position d'équilibre ( $x$ ) est parabolique :

$$E_{vib} = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.2)$$

$k$  est la constante de raideur associée au ressort ou la constante de force associée à la liaison.  $k$  est d'autant plus grand que le ressort est raide ou que la liaison est forte. L'énergie vibrationnelle en fonction de la position des atomes par rapport à l'équilibre est représentée figure 2.2. Plus la liaison est forte, plus le puits de potentiel est fin. Dans cette description, on remarque que l'énergie ne dépend pas de la masse des atomes mais seulement de la force de la liaison. Dans leurs états de plus basse énergie (pour des petites vibrations), deux isotopologues auront la même énergie vibrationnelle. Ainsi, la mécanique classique ne prédit pas de fractionnement.

La mécanique quantique nous apprend que les énergies que peuvent prendre les molécules sont quantifiées. Les différents niveaux vibrationnels accessibles dans l'approximation harmonique sont :

$$E_{vib,n} = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (2.3)$$

$n$  ( $=0,1,2,3,\dots$ ) est le niveau d'énergie,  $h\nu$  est le quantum d'énergie avec  $h$  la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de vibration. Cette fréquence de vibration est dépendante de la masse des atomes de la molécule, plus les atomes sont massifs, plus les énergies de vibration seront faibles. Dans le cas d'une molécule diatomique HD :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{HD}}} \quad (2.4)$$

$\mu_{HD}$  est la masse réduite de la molécule ( $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_D}$ ). Les diagrammes d'énergies vibrationnelles dans le cas de molécules ayant des constantes de raideurs différentes sont reportés sur la figure 2.2.

L'énergie vibrationnelle minimale est l'énergie de point zéro :

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu \quad (2.5)$$

La différence de masse entre l'atome d'hydrogène ( $m_H = 1 \text{ uma}$ ) et l'atome de deutérium ( $m_D = 2 \text{ uma}$ ) entraîne une différence de masse réduite élevée entre une molécule et son isotopologue deutéré. Les molécules deutérées ont une énergie de point zéro plus faible que leurs homologues hydrogénés.

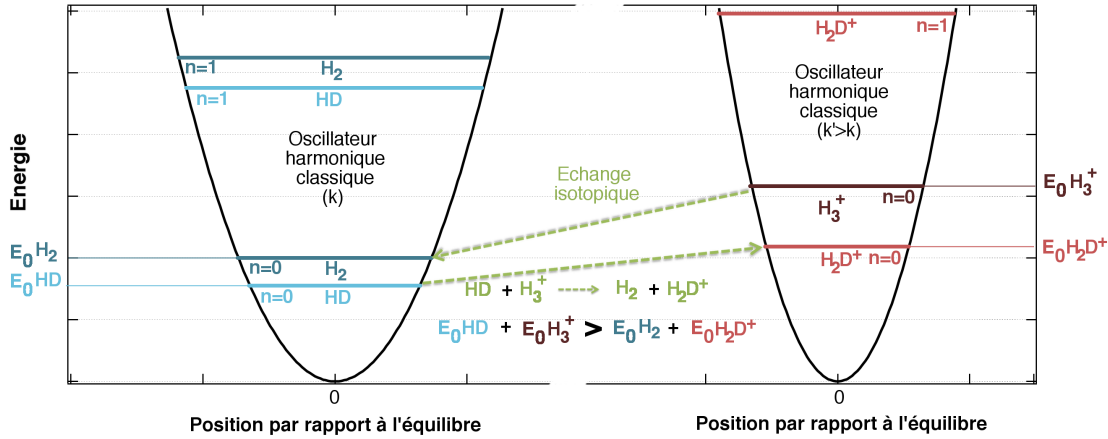


FIGURE 2.2 – Diagrammes énergétiques de molécules deutérées (Annexe A). L'énergie de niveau vibrationnel  $n=0$  est fonction de l'isotopologue considéré. Ce diagramme permet de visualiser la différence d'énergie entre les réactifs et les produits lors de la réaction entre HD et  $H_3^+$ .

Le cas de la réaction 2.1 peut être illustré sur le diagramme 2.2 (L'ion  $H_3^+$  étant triatomique, le traitement est plus compliqué mais le principe reste le même). L'énergie de la somme des produits est plus faible que l'énergie de la somme des réactifs et la réaction est favorisée thermodynamiquement dans le sens direct ( $\Delta E_0 = 232 \text{ K}$ ). Cet effet est d'autant plus important à basse température car seuls les niveaux vibrationnels de basse énergie ( $n$  petit) sont peuplés. Pour ces niveaux, l'énergie de point zéro n'est pas négligeable par rapport aux énergies mises en jeu. A plus haute énergie ( $n$  grand), la valeur de l'énergie de point zéro est faible par rapport aux énergies mises en jeu et l'effet est moins prononcé.

D'autres réactions en phase gazeuse, impliquant par exemple  $CH_3^+$  et  $C_2H_2^+$ , se produisent préférentiellement dans le sens d'une deutération des molécules complexes suivant le même principe. La différence d'énergie de point zéro de ces réactions d'échange H/D peut être plus grande que dans le cas du trihydrogène. Néanmoins, la quantité d'ion  $H_3^+$  étant plus importante que celle des ions  $CH_3^+$  et  $C_2H_2^+$ , la réaction d'échange avec  $H_3^+$  reste la réaction fondamentale pour le fractionnement observé dans les nuages denses et froids.

Remarque :

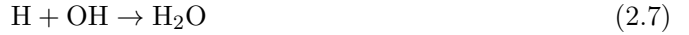
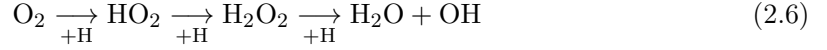
$H_3^+$  est principalement détruit par CO. Ainsi, dans les régions les plus froides, où CO est déplété sur les grains, la réaction principale de destruction de  $H_3^+$  est la réaction avec HD. Dans les régions les plus froides et les plus déplétées, on observe que  $D_3^+ \gg H_2D^+ \gg H_3^+$  [Roberts et al., 2004].

### Fractionnement statistique par hydrogénation des glaces

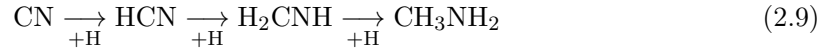
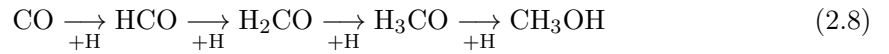
L'abondance de certaines espèces chimiques observées dans le milieu interstellaire ne peut être expliquée par des mécanismes en phase gazeuse seulement. C'est particulièrement le cas de l'eau [d'Hendecourt et al., 1985; Hasegawa et al., 1992], du formaldéhyde ou du méthanol

[Roberts et al., 2004; Maret et al., 2005].

L'eau se forme principalement par hydrogénation, en surface des grains, de l'oxygène moléculaire ( $O_2$ ) et de groupements hydroxyles (OH) [Tielens and Hagen, 1982] :



Les molécules organiques plus complexes se forment également par un mécanisme d'hydrogénation sur les grains. Le formaldéhyde et méthanol sont principalement le résultat de l'hydrogénation successive du groupement CO [Watanabe and Kouchi, 2002; Hidaka et al., 2007; Fuchs et al., 2009] et la méthylamine, de l'hydrogénation de CN [Godfrey et al., 1973; Theulé et al., 2011] :



Le rapport atomique D/H élevé dans la phase gaz au sein des nuages denses entraîne une forte deutération de ces molécules lors de leur formation. Le fractionnement d'une molécule organique formée par hydrogénation est ainsi directement corrélé au rapport atomique  $[D]/[H]$  de la phase gazeuse lors de l'accrétion. En considérant une simple addition statistique des atomes H et D pour le mécanisme d'hydrogénation, peu importe le groupement considéré, il est possible de déterminer le fractionnement obtenu en fin d'hydrogénation [Charnley et al., 1997]. Soit  $p_D$ , la probabilité d'ajouter un atome de deutérium et  $p_H$ , celle d'ajouter un atome d'hydrogène.

La probabilité d'obtenir la molécule de HDO ( $p_{HDO}$ ) est donnée par :

$$p_{HDO} = 2p_D p_H \quad (2.10)$$

Le facteur 2 provenant du fait que HDO et DHO ne sont pas discernables.

La probabilité d'obtenir  $H_2O$  ( $p_{H_2O}$ ) est donnée par :

$$p_{H_2O} = p_H^2 \quad (2.11)$$

Considérant que le processus d'hydrogénation est identique pour un atome d'hydrogène ou de deutérium, et en négligeant les effets de spins nucléaires, la probabilité d'ajouter un atome dépend simplement de son taux d'accrétion sur les grains ( $a_H$  et  $a_D$ ). Ce taux étant inversement proportionnel à la masse de l'atome (approche ballistique), le rapport  $p_D/p_H$  peut s'écrire :

$$\frac{p_D}{p_H} = \frac{a_D[D]}{a_H[H]} = \frac{a_H[D]}{\sqrt{2}a_H[H]} = \frac{[D]}{\sqrt{2}[H]} \quad (2.12)$$

Il est ainsi possible d'écrire le rapport de fractionnement statistique  $R(HDO)=[HDO]/[H_2O]$  en fonction du rapport atomique  $[D]/[H]$  dans le gaz :

$$R(HDO) = \frac{p_{HDO}}{p_{H_2O}} = \frac{2p_D}{p_H} = 2 \frac{[D]}{\sqrt{2}[H]} = 2\alpha_{H_2O} \quad (2.13)$$



avec

$$\alpha_{H_2O} = \frac{[D]}{\sqrt{2}[H]} \quad (2.14)$$

$\alpha_{H_2O}$  est le rapport  $[D]/[H]$  d'accrétion, il est directement représentatif du rapport atomique  $[D]/[H]$  dans le gaz lors de la formation de  $H_2O$ . De la même manière, il est possible de déterminer le rapport de fractionnement statistique d'autres molécules formées par hydrogénation successive sur les grains. Ces rapports sont donnés dans le tableau 2.1

Molécule	Probabilité de formation	Rapport de fractionnement statistique
$H_2O$	$p_H^2$	-
HDO	$2p_H p_D$	$2\alpha_{H_2O}$
$D_2O$	$p_D^2$	$\alpha_{H_2O}^2$
$CH_3OH$	$p_H^4$	-
$CH_3OD$	$3p_H^3 p_D$	$\alpha_{CH_3OH}$
$CH_2DOH$	$3p_H^2 p_D^2$	$3\alpha_{CH_3OH}^2$
$CH_2DOD$	$3p_H p_D^3$	$3\alpha_{CH_3OH}^3$
$CHD_2OH$	$3p_H^2 p_D^2$	$3\alpha_{CH_3OH}^2$
$CHD_2OD$	$3p_H p_D^3$	$3\alpha_{CH_3OH}^3$
$CD_3OH$	$p_H p_D^3$	$\alpha_{CH_3OH}^3$
$CD_3OD$	$p_D^4$	$\alpha_{CH_3OH}^4$

TABLE 2.1 – Rapport de fractionnement statistique  $R(XD)=[XD]/[X]$  de molécules formées par hydrogénation en phase solide.

### Observations du méthanol deutéré

Les molécules de méthanol simplement deutéré,  $CH_3OD$  et  $CH_2DOH$ , ont été détectées pour la première fois en direction d'Orion KL, un coeur chaud de masse élevée, par Mauersberger et al. [1988] et Jacq et al. [1993], respectivement. Depuis, les formes doublement et triplement deutérées du méthanol ( $CHD_2OH$  et  $CD_3OH$ ) ont même été observées autour de coeurs chauds de faible masse notamment IRAS16293-2422 [Parise et al., 2002; Parise et al., 2004].

Parise et al. [2006] ont déterminé les rapports d'abondance entre divers isotopologues et suivant différents coeurs chauds de faible masse (figure 2.3). Considérant une addition statistique lors de l'hydrogénation, il est possible d'estimer les rapports d'abondance entre isotopologues. Les observations du méthanol et de ses isotopologues dans les coeurs chauds de faible masse correspondent aux valeurs obtenues avec ce traitement statistique considérant une valeur de  $\alpha_{CH_3OH}$  de  $\sim 0.07-0.2$  [Parise et al., 2006]. Cette valeur est en accord avec celle prédite par Roberts et al. [2003] comme étant supérieure à 0.1.

Cependant, ce résultat statistique ne permet pas d'expliquer les abondances du méthanol deutéré sur la fonction hydroxyle ( $CH_3OD$ ). Les observations en direction de coeurs chauds de faible masse montrent une abondance beaucoup plus faible de  $CH_3OD$  dans la phase gazeuse par rapport aux autres isotopologues. Le rapport  $CH_2DOH/CH_3OD$  est supérieur à 20 par rapport à la valeur de 3 prédite par le modèle de fractionnement statistique [Parise et al., 2006; Ratajczak et al., 2011]. A l'inverse, l'abondance de  $CH_3OD$  dans les coeurs chauds de

Source	HDCO <sup>a</sup>	D <sub>2</sub> CO	D <sub>2</sub> CO	CH <sub>2</sub> DOH	CH <sub>3</sub> OD	CHD <sub>2</sub> OH	CHD <sub>2</sub> OH
	H <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> CO	HDCO	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> DOH
IRAS4A	0.20 <sup>+0.13</sup> <sub>-0.09</sub>	0.12 <sup>+0.08</sup> <sub>-0.05</sub>	0.62 <sup>-0.33</sup> <sub>-0.26</sub>	0.65 <sup>+0.30</sup> <sub>-0.21</sub>	0.047 <sup>+0.029</sup> <sub>-0.021</sub>	0.17 <sup>+0.09</sup> <sub>-0.06</sub>	0.26 <sup>+0.08</sup> <sub>-0.07</sub>
IRAS4B	0.13 <sup>+0.10</sup> <sub>-0.06</sub>	0.046 <sup>+0.038</sup> <sub>-0.024</sub>	0.39 <sup>+0.23</sup> <sub>-0.17</sub>	0.43 <sup>+0.38</sup> <sub>-0.20</sub>	0.016 <sup>+0.016</sup> <sub>-0.008</sub>	0.13 <sup>+0.12</sup> <sub>-0.07</sub>	0.31 <sup>+0.07</sup> <sub>-0.06</sub>
IRAS2	0.17 <sup>+0.12</sup> <sub>-0.08</sub>	0.052 <sup>+0.048</sup> <sub>-0.034</sub>	0.33 <sup>+0.28</sup> <sub>-0.21</sub>	0.62 <sup>+0.71</sup> <sub>-0.33</sub>	≤ 0.08	0.25 <sup>+0.29</sup> <sub>-0.14</sub>	0.41 <sup>+0.19</sup> <sub>-0.15</sub>
L1448N	0.094 <sup>+0.062</sup> <sub>-0.050</sub>	0.077 <sup>+0.079</sup> <sub>-0.069</sub>	0.93 <sup>+1.14</sup> <sub>-0.83</sub>	≤ 1.8	≤ 0.67	≤ 8.3	–
L1448mm	0.29 <sup>+0.23</sup> <sub>-0.15</sub>	0.24 <sup>+0.18</sup> <sub>-0.12</sub>	0.91 <sup>+0.73</sup> <sub>-0.48</sub>	≤ 7.1	≤ 2.5	≤ 3.9	–
L1157mm	0.16 <sup>+0.15</sup> <sub>-0.10</sub>	≤ 0.08	≤ 0.52	≤ 5.4	≤ 1.2	≤ 5.1	–
L1527	1.7 <sup>+2.6</sup> <sub>-1.1</sub>	0.44 <sup>+0.60</sup> <sub>-0.29</sub>	0.28 <sup>+0.25</sup> <sub>-0.16</sub>	–	–	–	–
IRAS16293	0.15±0.07	0.05±0.025	0.3±0.2	<sup>b</sup> 0.37 <sup>+0.38</sup> <sub>-0.19</sub>	<sup>b</sup> 0.018 <sup>+0.022</sup> <sub>-0.012</sub>	<sup>b</sup> 0.074 <sup>+0.084</sup> <sub>-0.044</sub>	<sup>b</sup> 0.21 <sup>+0.11</sup> <sub>-0.10</sub>

<sup>a</sup> HDCO/H<sub>2</sub>CO ratios obtained when assuming the same rotational temperature for HDCO as for H<sub>2</sub>CO are resp. 0.075<sup>+0.047</sup><sub>-0.031</sub>, 0.080<sup>+0.068</sup><sub>-0.044</sub>, 0.11<sup>+0.07</sup><sub>-0.04</sub>, 0.043<sup>+0.021</sup><sub>-0.015</sub>, 0.15<sup>+0.10</sup><sub>-0.06</sub>, 0.14<sup>+0.11</sup><sub>-0.06</sub>, 0.33<sup>+0.42</sup><sub>-0.18</sub> for the 7 sources.

HDCO/H<sub>2</sub>CO ratios obtained assuming a 15'' source are resp. 0.14<sup>+0.11</sup><sub>-0.07</sub>, 0.07<sup>+0.09</sup><sub>-0.05</sub>, 0.14<sup>+0.11</sup><sub>-0.07</sub>, 0.08<sup>+0.06</sup><sub>-0.04</sub>, 0.23<sup>+0.19</sup><sub>-0.14</sub>, 0.19<sup>+0.22</sup><sub>-0.12</sub>, 0.89<sup>+1.43</sup><sub>-0.63</sub>. They are thus consistent with the ratios derived for a 10'' source, within the error bars.

<sup>b</sup> Error bars recomputed from Parise et al. (2004) for a 90% confidence interval (see appendix).

FIGURE 2.3 – Fractionnement en deutérium du formaldéhyde et du méthanol, pour des sources de taille estimée à 10''. Extrait de Parise et al. [2006].

masse élevée est importante, avec un rapport CH<sub>2</sub>DOH/CH<sub>3</sub>OD de ~1 [Jacq et al., 1993; Peng et al., 2012; Neill et al., 2013].

Alors que le fractionnement statistique lors de l'hydrogénation semble expliquer le fractionnement observé sur le groupement CH<sub>3</sub>, il ne peut expliquer le fractionnement du groupement hydroxyle. Un processus sélectif vis à vis du groupement fonctionnel, se produisant entre la formation du méthanol et son observation dans le gaz, doit pouvoir expliquer les abondances observées du méthanol deutéré CH<sub>3</sub>OD.

### Un fractionnement sélectif

Osamura et al. [2004] ont proposé que CH<sub>3</sub>OD pouvait être détruit sélectivement par recombinaison dissociative de l'ion protoné CH<sub>3</sub>ODH<sup>+</sup> dès son retour dans la phase gazeuse. Nagaoka et al. [2007] ont montré que les réactions de substitution H/D entre le méthanol dans la glace et un gaz contenant du deutérium pouvaient entraîner une deutération plus importante des groupements méthyles par rapports aux groupements hydroxyles.

Cependant, aucun de ces processus n'a pour l'instant permis d'expliquer à la fois le rapport CH<sub>2</sub>DOH/CH<sub>3</sub>OD élevé dans les cœurs chauds de faible masse et ce même rapport faible dans le cas des cœurs chauds de masse élevée.

Souda et al. [2003] et Ratajczak et al. [2009] ont montré que des échanges H/D sélectifs se produisaient en phase solide entre l'eau et le méthanol. Lorsqu'une glace formée à 20K et composée principalement d'eau et de quelques pourcentages de méthanol est chauffée jusqu'à 120 K minimum, un échange H/D se produit entre l'eau et le groupement hydroxyle seulement. Ces échanges permettent d'expliquer les observations de CH<sub>3</sub>OD à condition que le processus d'échange se produise suffisamment rapidement lors du chauffage de la glace jusqu'à l'évaporation du méthanol. En effet, si le mécanisme d'échange est suffisamment rapide pour atteindre l'équilibre, alors le fractionnement du méthanol sur le groupement OH va s'équilibrer avec celui de H<sub>2</sub>O.

Molécule	Cœur chaud <sup>a</sup> de faible masse	Cœur chaud <sup>a</sup> de masse élevée	Comètes
HDO	0.0003-0.05	0.002-0.005	0.00016-0.00053
DCN	0.02	0.005	0.002
HDCO	0.09-0.3	0.01-0.15	≤ 0.3
D <sub>2</sub> CO	0.05-0.5	≤ 0.01	-
CH <sub>2</sub> DOH	0.3-0.7	0.005-0.007	≤ 0.01
CH <sub>3</sub> OD	0.015-0.05	0.004-0.006	≤ 0.03
CHD <sub>2</sub> OH	0.015	-	≤ 0.0002
CD <sub>3</sub> OH	0.014	-	-
NH <sub>2</sub> D	0.1	0.03-0.06	≤ 0.1
HDS	-	-	≤ 0.2
CH <sub>3</sub> D	-	-	≤ 0.06
DCO <sup>+</sup>	0.01	-	-
ND	0.3-1	-	-

TABLE 2.2 – Liste des molécules deutérées observées dans le milieu interstellaire [Neill et al., 2013], [Ratajczak [2012] et les références intégrées]. et dans les comètes [Brown et al., 2012; Bockelée-Morvan et al., 1998, 2012; Biver et al., 2006; Lis et al., 2013; Meier et al., 1998; Crovisier, J. et al., 2004; Kuan et al., 2008; Charnley and Rodgers, 2009; Villanueva et al., 2009; Cazaux et al., 2011; Hartogh et al., 2011] ainsi que leurs rapports d’abondance par rapport à leurs homologues hydrogénés.

Le rapport  $[HDO]/[H_2O]$  dans la phase gaz est semblable dans les cœurs chauds de haute et de faible masse ( $\sim 10^{-3}$ ) alors que le fractionnement des molécules organiques est plus important dans les cœurs chauds de faible masse que dans ceux de masse élevée (tableau 2.2). Ainsi, les échanges H/D entre l’eau et la fonction hydroxyle du méthanol modifient les rapports d’abondance entre des isotopologues deutérés sur des groupements fonctionnels différents suivant le cœur chaud considéré.

Dans les cœurs chauds de masse élevée, le fractionnement des molécules d’eau et du méthanol sont proches (pour Orion-KL,  $[HDO]/[H_2O] \sim 4.10^{-3}$  et  $[CH_2DOH]/[CH_3OH] \sim 6.10^{-3}$ ), les échanges H/D entre l’eau et le méthanol vont peu modifier le fractionnement statistique. Dans les cœurs chauds de faible masse, les différences sont plus importantes (pour IRAS 16293-2422,  $[CH_2DOH]/[CH_3OH] \sim 0.4$ ) et les échanges diminueront significativement le fractionnement de CH<sub>3</sub>OD. Ce raisonnement permettrait ainsi d’expliquer les deux comportements différents du méthanol suivant le cœur chaud considéré. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour quantifier la vitesse de ces échanges H/D dans les glaces et montrer leur efficacité lors d’un chauffage entraînant l’évaporation des glaces.

Ce processus d’échange H/D peut également impacter le fractionnement des glaces cométaires. Les abondances moléculaires observées dans ces glaces, semblables aux abondances observées dans le MIS, soulèvent la question d’une origine interstellaire ou d’un processus de formation similaire des glaces cométaires et interstellaire. Néanmoins, le fractionnement des glaces cométaires, mesuré seulement dans H<sub>2</sub>O est HCN, semble plus faible (tableau 2.2). Comme proposé par Blake et al. [1999], des échanges H/D dans les glaces cométaires, au cours des chauffages engendrés par des approches répétées du noyau au soleil, peuvent entraîner une diminution de la deutération des molécules organiques et effacer le fractionnement primitif de ces glaces. Le fractionnement observé ne peut alors plus être considéré comme un indice sur la potentielle origine pré-stellaire de ces glaces.

Cette première partie de thèse traite de l'étude expérimentale des échanges H/D entre l'eau et les molécules organiques en phase solide lors d'un chauffage. Le but est double :

- Les réactions d'échanges se produisent de manière sélective sur le groupement hydroxyle et non sur le groupement méthyle du méthanol [Ratajczak et al., 2009]. Dans cette thèse, d'autres molécules organiques sont utilisées pour étudier la sélectivité des échanges envers d'autres groupements organiques (-NH<sub>2</sub> et HCN). Le but est d'extraire le mécanisme général des échanges H/D afin de déterminer si ce processus d'échange affecte une grande partie des molécules organiques cométaires. Tout particulièrement DCN, seule molécule organique deutérée ayant pu être quantifiée dans les comètes mais également des molécules deutérées qui seront potentiellement quantifiées dans les années à venir comme des amines.
- Les glaces cométaires sont chauffées à différentes températures suivant la position de la comète sur son orbite et une partie de ces glaces se sublime à l'approche du soleil, permettant leur observation dans la phase gazeuse. De même, lors de l'évolution des cœurs chauds, les glaces interstellaires subissent le rayonnement intense de l'étoile en formation entraînant un chauffage jusqu'à sublimation d'une partie du manteau glacé. Au cours de cette thèse, la vitesse des échanges H/D est quantifiée dans le but d'estimer l'efficacité du processus d'échange avant la sublimation des glaces. Les valeurs de cinétique obtenues sont notamment intégrées dans un modèle d'astrochimie pour expliquer le fractionnement du méthanol.

## 2.1.2 Mécanismes d'échange H/D et de cristallisation dans les solides

### La glace d'eau

L'eau est une molécule qui possède des caractéristiques particulières principalement dues à sa capacité à former des liaisons hydrogènes. Cette liaison implique un atome d'hydrogène (lié de manière covalente à un atome électronégatif) et un autre atome électronégatif. C'est une liaison directionnelle qui nécessite l'alignement des trois atomes concernés. L'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de 20 kJ.mol<sup>-1</sup> (~2500 K), elle est plus faible qu'une liaison covalente mais beaucoup plus énergétique que des liaisons de types van der Waals [Arunan et al., 2011]. La molécule d'eau contient deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène électronégatif, ce qui lui permet de créer jusqu'à quatre liaisons hydrogènes (figure 2.4). Cette capacité de liaison rend la molécule d'eau singulière. On observe notamment une transition liquide-gaz à température ambiante plus élevée que ce qui est observé généralement pour des molécules de faible masse ; ou encore une augmentation de la masse volumique lors de la solidification.

L'eau peut se trouver sous de très nombreuses formes stables (plus d'une dizaine!) suivant les conditions de pression et de température. L'eau peut également prendre des formes dites métastables<sup>1</sup>. Lorsqu'un film de glace est déposé lentement à basse pression et basse température (comme ce sera le cas lors de nos expériences) on obtient un film de glace d'eau

1. Un état métastable est un état qui ne correspond pas à l'état le plus stable thermodynamiquement mais dont sa transformation en état stable est très lente voire infiniment lente

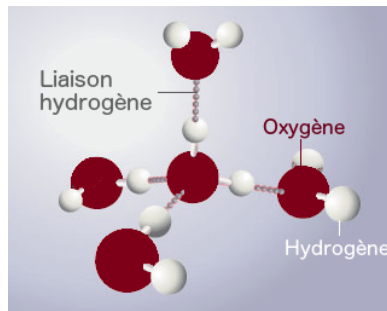


FIGURE 2.4 – Schéma d'une molécule d'eau liée par quatre liaisons hydrogènes à d'autres molécules d'eau.

amorphe nommé ASW (pour Amorphous Solid Water). La structure de ces solides amorphes est parfois vue comme un réseau continu de molécules d'eau liées de manière aléatoire entre elles par des liaisons hydrogènes. La glace amorphe ne possède pas d'ordre à moyenne et grande distance et présente ainsi des fluctuations locales de densité et de défauts (figure 2.5, b). Une glace amorphe de haute densité ( $1.1 \text{ g.cm}^{-3}$ ) ou basse densité ( $0.94 \text{ g.cm}^{-3}$ ) peut être formée suivant les conditions de déposition. Le chauffage de ces glaces amorphes va entraîner une transformation vers un état stable, elles se transforment en glace cristalline cubique (Ic) (figure 2.5, a) très rapidement à partir de 155 K. Une seconde transition, vers une glace cristalline hexagonale (Ih) a lieu pour des températures plus élevées ( $\sim 160 \text{ K}$ ). Les températures de transition entre ces différentes phases sont variables et dépendent fortement du taux de chauffage et de la vitesse de dépôt de l'échantillon [Watanabe and Kouchi, 2008]. Certaines études mentionnent également qu'au delà d'une certaine température  $T_g$  ( $T_g \approx 136 \text{ K}$ ), la glace d'eau amorphe semble passer par un état correspondant à une extension métastable de l'eau liquide surfondue. Dans cet état, l'ASW possède des propriétés particulières qui s'apparentent à celle de l'eau liquide. Smith et al. [2000] observent une diffusivité importante, avec un coefficient d'auto-diffusion approximativement de  $10^{-12 \pm 1} \text{ cm}^2/\text{s}$  autour de 150 K, soit un facteur  $10^{6 \pm 1}$  plus élevé que la valeur donnée à 160K par l'extrapolation des résultats sur de la glace cristalline.

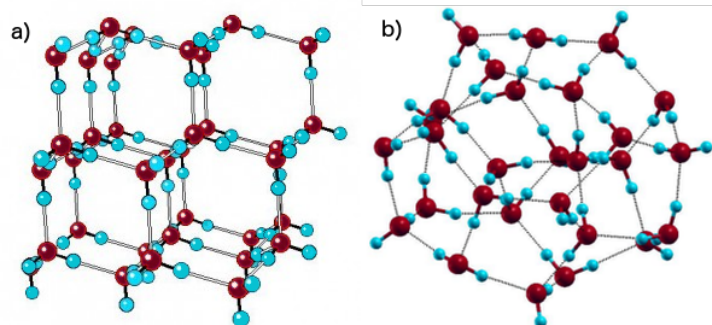


FIGURE 2.5 – Schéma de la structure a) d'une glace d'eau cristalline cubique (Ic) et b) d'une glace d'eau amorphe. Les points bleus représentent les atomes d'hydrogène, les points rouges, les atomes d'oxygène. Les traits représentent les liaisons hydrogènes.

La liaison hydrogène est fortement impliquée dans la distribution locale des molécules d'eau en phase solide cristalline ou amorphe [Geil et al., 2005]. Ainsi, la conformation locale des molécules au sein du réseau de liaisons hydrogènes peut être définie par les règles de

Bernal-Fowler [Bernal and Fowler, 1933] :

1. Chaque atome d'oxygène est lié de manière covalente à deux atomes d'hydrogène (c'est-à-dire que la glace d'eau est un solide moléculaire pour lequel les unités de construction sont des molécules d'eau)
2. Il y a exactement un atome d'hydrogène entre deux atomes d'oxygène consécutifs (il est lié de manière covalente à un atome d'oxygène et forme une liaison hydrogène avec le second).

Néanmoins, la glace d'eau ne suit pas strictement ces règles ce qui entraîne l'apparition de défauts (fig. 2.6). Si la première règle n'est pas respectée, des défauts ioniques sont créés. Des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  se forment au sein de la glace. Lorsque la seconde règle n'est pas respectée, des défauts appelés défauts Bjerrum apparaissent. Les défauts Bjerrum-L correspondent à la présence de deux atomes d'hydrogène entre deux atomes d'oxygène. A l'inverse, les défauts Bjerrum-D correspondent à l'absence d'atomes d'hydrogène entre deux atomes d'oxygène. L'ensemble de ces défauts est produit par la présence d'impuretés. Ils peuvent également être formés thermiquement sous la forme d'un couple de défaut D/L ou cation/anion.

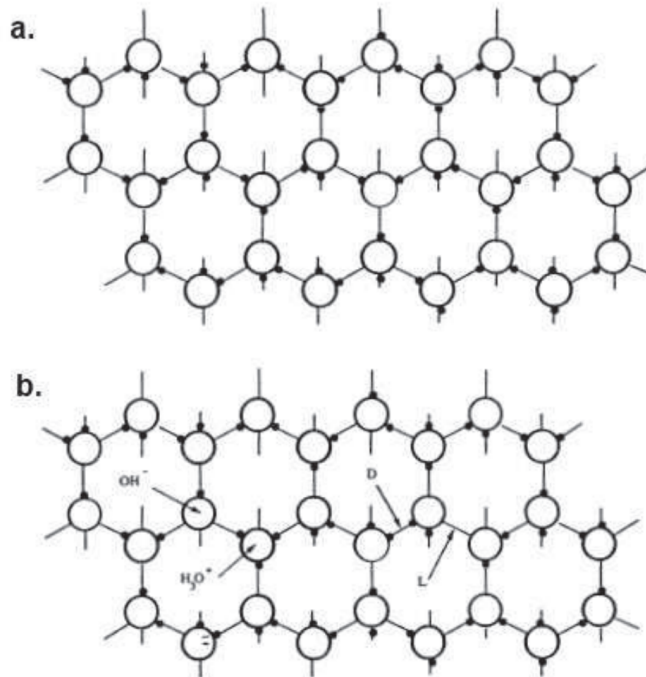


FIGURE 2.6 – Schéma de la structure d'une glace d'eau Ih a. sans défaut. b. faisant apparaître les quatre types de défauts.

Les différents types de défaut se retrouvent aussi bien dans les glaces amorphes que cristallines mais la glace d'eau amorphe semble contenir plus de défauts de Bjerrum (Devlin [2001], Johari et al. [1991], Johari [1993]). Cette caractéristique vient de la structure de la glace d'eau amorphe dans laquelle un certain nombre de liaisons hydrogènes sont manquantes (Johari [1993]). De plus, ces défauts sont le plus souvent localisés vers la surface, là où le réseau peut se détendre [Lamberts et al., 2015].

## Les échanges H/D dans les glaces

Dans l'eau liquide, les molécules d'eau sont très mobiles et libres de s'orienter de façon presque indépendante. La vibration des atomes d'hydrogène fragilise les liaisons hydrogènes et les molécules d'eau échangent alors constamment leurs atomes d'hydrogène en brisant et en reformant très rapidement (en  $10^{-12}$  secondes) les liaisons [Gale et al., 1999]. En phase solide, à basse température, la mobilité des molécules et les mouvements de vibration sont extrêmement réduits. Les mécanismes d'échange d'hydrogènes entre molécules d'eau sont alors plus complexes.

De nombreuses expériences sur la diffusion des atomes d'hydrogène au sein de glaces amorphes ont été effectuées [Smith et al., 1997; Cowin et al., 1999; Park et al., 2004; Souda, 2004; Jung et al., 2004; Lee et al., 2007; Park et al., 2007; Moon et al., 2010]. Un échantillon de glace amorphe est formé par la superposition d'un film d'eau  $H_2O$  déposé au dessus d'un film d'eau lourde  $D_2O$ . Le plus souvent, une couche d'ions  $H^+$  est introduite à l'interface entre les deux films par un dépôt de molécules de  $HCl$  par exemple. Le transport de protons au sein de l'échantillon est alors suivi par l'étude de la composition de la surface de l'échantillon. La quantité et la vitesse d'apparition d'ions deutérés en surface permet de rendre compte de la diffusion des protons.

La diffusion des atomes d'hydrogène dans la glace amorphe se produit par trois processus :

1. Le saut d'un proton le long de liaisons hydrogènes (mécanisme de Grotthuss).  
Le proton est transporté par effet tunnel d'une liaison hydrogène à une autre (déplacement d'un défaut ionique). Ce mécanisme se produit seulement si les molécules d'eau sont positionnées de manière favorable les unes par rapport aux autres. Une fois le proton transporté, l'orientation des molécules est changée et un proton ne peut plus emprunter le même chemin. Ce mécanisme peut se produire même à basse température ( $T < 120$  K) et transporte une certaine quantité de protons jusqu'à la surface (sur une certaine épaisseur seulement).
2. Le saut d'un proton suivi d'une réorientation de la molécule d'eau.  
Ce mécanisme est analogue au précédent mais la molécule d'eau peut subir une rotation (déplacement concerté d'un défaut ionique et Bjerrum). Cela permet d'augmenter le nombre de chemins permettant le transport de protons. Ce mécanisme se produit à des températures supérieures à 125 K et sur des épaisseurs d'autant plus importantes que la température augmente.
3. La diffusion interstitielle de molécules.  
Ce mécanisme a lieu pour des températures supérieures à 140 K et est plus important en surface qu'au sein de la glace.

Les échanges H-D sont intrinsèquement liés aux phénomènes de diffusion. Le transport de protons, en dessous de 125 K ne peut avoir lieu qu'avec l'échange d'hydrogènes (ou deutérium) entre molécules d'eau. Lors de ces études, les molécules d'eau et d'eau lourde ne sont pas intimement liées. Un film d'eau est placé au dessus d'un film d'eau lourde et c'est l'apparition d'un atome de deutérium en surface qui est détectée, c'est à dire, l'échange d'un atome de deutérium par de nombreuses molécules d'eau tout au long d'un chemin particulier permettant d'atteindre la surface.

Pour étudier le phénomène d'échange d'un seul atome de deutérium, des études d'échange H/D au sein de mélanges intimes de glace  $H_2O : D_2O$  ont été menées dans une glace cristalline cubique Ic [Collier et al., 1984] et amorphe [Fisher and Devlin, 1995; Lamberts et al., 2015].

Considérant que la glace d'eau amorphe est inactive en protons (c'est-à-dire ne produit pas de défauts ioniques thermiquement), des ions  $H^+$  sont ajoutés dans l'étude de Fisher and Devlin [1995]. Les glaces sont formées à 130 K dans le cas de la glace cristalline et 20 K pour la glace amorphe. Les échantillons sont ensuite chauffés à plus d'une centaine de kelvin et suivis par spectroscopie infrarouge. Ces expériences permettent à Collier et al. [1984] de proposer un mécanisme d'échange dans le cas de la glace d'eau Ic. Ce mécanisme est repris par Fisher dans le cas de la glace d'eau amorphe. L'échange se fait en deux étapes dites de "hop-and-turn" qui peuvent être visualisées sur la figure 2.7 :

- Une première étape ("hop") dans laquelle un atome de deutérium est transféré par effet tunnel (au travers de la liaison hydrogène) à une autre molécule :



Cette étape permet de former deux molécules couplées ( $2(HOD)_{cp}$ ), c'est-à-dire, deux molécules dont la liaison hydrogène se fait par l'atome de deutérium qui vient d'être transféré. Sans une seconde étape, cet atome de deutérium ne peut qu'être de nouveau échangé avec la molécule dont il est issu.

- Une seconde étape ("turn") consiste en la propagation d'un défaut de Bjerrum-L qui entraîne une rotation des molécules :



Les deux molécules ayant échangé leur proton sont voisines ( $2(HOD)_{nn}$ ), mais ne sont plus liées par le deutérium venant d'être échangé. Ce processus peut se poursuivre et éloigner sur une plus grande échelle le deutérium de sa molécule initiale.

Les échanges H/D se produisent à des échelles de l'ordre de la journée au dessus de 120 K. C'est également à cette température qu'à lieu la transition entre la phase amorphe et la phase cristalline cubique qui, de plus, se produit sur des échelles de temps similaires. Il est donc fort probable que ces deux processus s'influencent l'un l'autre, voire que la cristallisation conditionne les échanges [Devlin, 2001]. Il est donc important d'étudier le phénomène de cristallisation à cette température en parallèle du processus d'échange.

### Cristallisation de la glace d'eau amorphe (ASW)

La présence de glace amorphe à basse pression et basse température dans le milieu interstellaire et dans certains objets du système solaire ainsi que l'observation de glace cristallisée dans le système solaire rend l'étude de la transformation d'une glace de type ASW vers une glace cubique Ic particulièrement intéressante. De très nombreuses études expérimentales ont été effectuées pour décrire cette transformation [Schmitt et al., 1989; Dohnalek et al., 1999, 2000; Hage et al., 1994, 1995; Löfgren et al., 1996; Jenniskens and Blake, 1996; Maté et al., 2012; Safarik et al., 2003; Safarik and Mullins, 2004; Zimbitas et al., 2005; Smith et al., 2011]. Il en ressort que la transformation de la glace amorphe dépend fortement des conditions expérimentales. Suivant les conditions de formation de la glace comme la température, la vitesse du dépôt, le taux de chauffage ou encore la présence d'autres molécules, la cristallisation ne se déroulera pas à la même température ou avec la même vitesse. Les variations produites sont variables et parfois contradictoires d'une expérience à l'autre, suggérant l'influence de nombreux facteurs. Dohnalek et al. [2000] et Löfgren et al. [1996] ont montré que la cristallisation était plus rapide lorsque l'épaisseur de l'échantillon diminuait, entre 110 monocouches



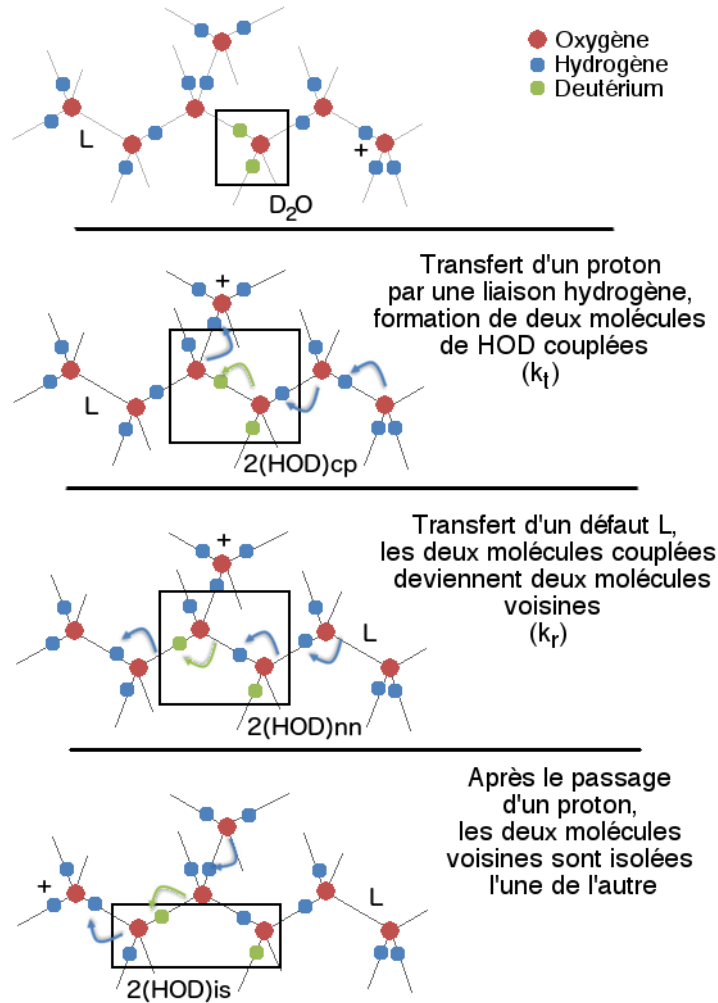


FIGURE 2.7 – Représentation schématique des différentes étapes de conversion d'une molécule de  $D_2O$  isolée vers une molécule de HOD isolée par l'intermédiaire de l'activité des défauts ponctuels dans la glace. Adapté de Fisher and Devlin [1995].  $k_t$  et  $k_r$  sont les coefficients de réaction associés respectivement à l'étape de transfert d'un proton et de transfert d'un défaut de type Bjerrum-L.

(ML) et 10 ML. Safarik et al. [2003] observent une accélération de la cristallisation avec une augmentation de l'épaisseur pour des films de glace variant de 55 ML à 385 ML. Enfin, Zimbitas et al. [2005] montrent que la vitesse de cristallisation augmente avec l'épaisseur jusqu'à des échantillons de  $\sim 50$  ML puis que la vitesse reste ensuite constante, peu importe l'épaisseur. Ils attribuent ces différences de vitesse à un mécanisme de cristallisation différent. Pour des petites épaisseurs, la cristallisation prend naissance au niveau du substrat alors que dans le cas de films épais, des noyaux de nucléation prennent naissance dans l'ensemble du matériau.

Ces mécanismes de cristallisation ont été étudiés théoriquement depuis de nombreuses années, principalement pour des applications en métallurgie [Kolmogorov, 1937; Johnson and Mehl, 1939; Avrami, 1939]. Un processus général est présenté figure 2.8 dans le cas d'une cristallisation à température constante :

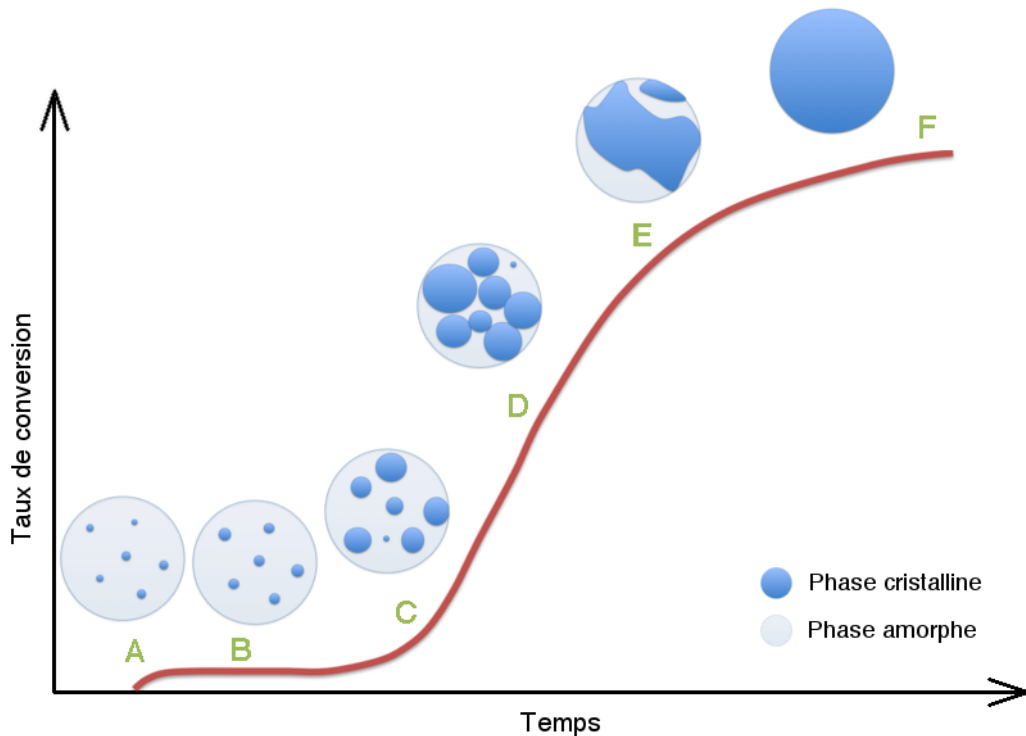


FIGURE 2.8 – Graphe général résumant les différents comportements cinétiques (taux de conversion en fonction du temps) observés à température constante lors d'un processus comme la cristallisation. Il y a de larges variations de l'importance des différentes étapes (indiquées par une lettre et décrites dans le texte) suivant le processus considéré. Certaines étapes peuvent être fortement réduites voire absentes. Inspiré de Brown et al. [1980].

- A) Transformation initiale. Elle est souvent associée à la décomposition de matériaux superficiels instables.
- B) Période d'induction. Des noyaux de phase cristalline prennent naissance dans la phase amorphe. Ces noyaux naissent et disparaissent tant qu'ils ne sont pas stables. Pour être stabilisé, il faut que l'énergie nécessaire pour former la surface de ces noyaux devienne inférieure à l'énergie gagnée par la transformation du volume en une phase thermodynamiquement plus stable. Cette étape est difficile à observer par les techniques habituelles de spectroscopie [Hage et al., 1995].

- C) Phase d'accélération. Des noyaux stables sont formés et commencent à croître alors que la nucléation continue.
- D) Vitesse maximale d'accélération
- E) Phase de décélération. L'expansion des noyaux commence à être plus difficile à cause du chevauchement des phases cristallines en croissance.
- F) Fin de cristallisation.

Une ou plusieurs de ces étapes peuvent être absentes ou fortement réduites. Différents facteurs peuvent influencer ce scénario général :

- la géométrie de la cristallisation qui peut se produire sur des surfaces (2D) ou dans des solides (3D).
- les rapports entre le taux de nucléation et le taux de croissance des noyaux.
- le contrôle des sites de nucléation spécifiques à l'aide d'un substrat ou d'impuretés par exemple.

Suivant l'importance de chacune des étapes du scénario général, la forme de la courbe figure 2.8 peut varier. Ces courbes donnant le taux de conversion d'une phase en une autre en fonction du temps sont des courbes de cinétique de cristallisation. Elles peuvent être ajustées par ce que l'on appelle des modèles cinétiques. Le même mécanisme peut s'appliquer pour d'autres processus que la cristallisation, comme les réactions chimiques ou les processus d'échange H/D en phase solide. Le phénomène est plus difficile à concevoir dans le sens où ce ne sont pas des cristallites mais des produits de réaction qui sont formés, non plus au sein d'une glace amorphe, mais au sein d'un solide composé de réactifs [Brown et al., 1980]. Ainsi, un même traitement cinétique en phase solide peut être utilisé pour la cristallisation et les échanges H/D.

### Traitement cinétique en phase solide

L'étude de la cinétique en phase solide est assez différente de celle en phase liquide ou gazeuse. Dans les solides, la mobilité des molécules est réduite. Des mêmes constituants peuvent avoir un environnement proche différent car ils occupent des positions différentes au sein de la structure du solide (ou à cause de la présence d'imperfections). Ainsi, la réactivité de constituants identiques peut varier au sein du solide et au cours du temps. Certains peuvent être déstabilisés, ce qui entraîne une modification de leur capacité de réaction. L'étude cinétique globale sur l'ensemble du solide devient alors plus complexe.

La détermination d'un mécanisme de réaction en phase solide est délicat, notamment si l'on se base seulement sur des observations de cinétique. Néanmoins, il est toujours possible de déterminer des constantes cinétiques effectives du processus global et d'en extraire les paramètres d'Arrhenius.

Le taux de réaction en phase solide est généralement décrit par l'équation :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.17)$$

où,  $t$  est le temps,  $T$  la température,  $\alpha$  le taux de conversion,  $k(T)$  le coefficient de vitesse, et  $f(\alpha)$  le modèle cinétique.

Le taux de conversion  $\alpha$  est défini par le volume de phase cristallisée sur le volume final de phase cristallisée, ou la quantité de produit sur la quantité finale de produits.

Le modèle cinétique décrit la forme de la courbe  $\alpha$  en fonction du temps. Il est choisi parmi un certain nombre de modèles théoriques proposés dans la littérature (tableau 2.3). Ces modèles sont construits en considérant un certain processus d'évolution dans le solide. Par exemple, le modèle cinétique d'Avrami-Erofeev décrit un processus d'évolution par nucléations multiples. Il prend en compte le fait que des zones de nucléation développées peuvent fusionner ou encore, qu'une zone de nucléation développée peut éliminer un site de nucléation. Un certain nombre de modèles cinétiques sont décrits en détail par Brown et al. [1980].

TABLE 2.3 – Modèles cinétiques généralement utilisés en phase solide.

Modèle cinétique	Abréviation	$f(\alpha)$
Avrami-Erofeev 2	A2	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeev 3	A3	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
Avrami-Erofeev 4	A4	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$
Diffusion 1D	D1	$\frac{1}{2\alpha}$
Diffusion 2D	D2	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$
Diffusion 3D	D3	$\frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{(2(1-(1-\alpha)^{1/3}))}$
Diffusion 3D	D4	$\frac{3}{2}[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]$
Premier ordre	O1	$1 - \alpha$
Deuxième ordre	O2	$(1 - \alpha)^2$
Troisième ordre	O2	$(1 - \alpha)^3$

La loi empirique d'Arrhenius est donnée par :

$$k(T) = A \times \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (2.18)$$

où,  $A$  est le facteur pré-exponentiel,  $E_A$  est l'énergie d'activation et  $R$  la constante des gaz parfaits.

En combinant ces deux dernières équations (2.17 et 2.18), on obtient l'équation cinétique suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \times f(\alpha) \quad (2.19)$$

Les paramètres d'Arrhenius ( $A$  et  $E_A$ ) et le modèle cinétique  $f(\alpha)$  sont appelés le triplet cinétique. Ces paramètres permettent de décrire entièrement la cinétique d'une réaction.

Un tel traitement cinétique est appliqué sur les résultats des expériences de chauffage d'analogues de glaces effectuées au cours de cette thèse. Les triplets cinétiques associés à la cristallisation et aux échanges H/D entre l'eau et les molécules organiques sont déterminés. De tels résultats quantitatifs permettent de comparer précisément les différents processus ayant lieu dans cette gamme réduite de température (100 K - 160 K). L'utilisation de valeurs expérimentales dans des modèles de chimie permet d'éviter le recours à des estimations parfois critiques.

## 2.2 Dispositif expérimental

Les expériences ont été conduites principalement à l'IPAG, sur le même dispositif que celui utilisé dans les expériences de Ratajczak et al. [2009] et le lecteur trouvera une description détaillée de cette expérience dans la thèse d'Alexandre Ratajczak [2012]. Les expériences

utilisant HCN ont été conduites au PIIM à Marseille, sur un dispositif similaire mais bénéficiant d'une pompe aspirante vers l'extérieur des bâtiments, un élément indispensable pour la sécurité lors de l'utilisation de composés hautement toxiques comme HCN.

### 2.2.1 Principe

Le schéma du dispositif est présenté figure 2.9.

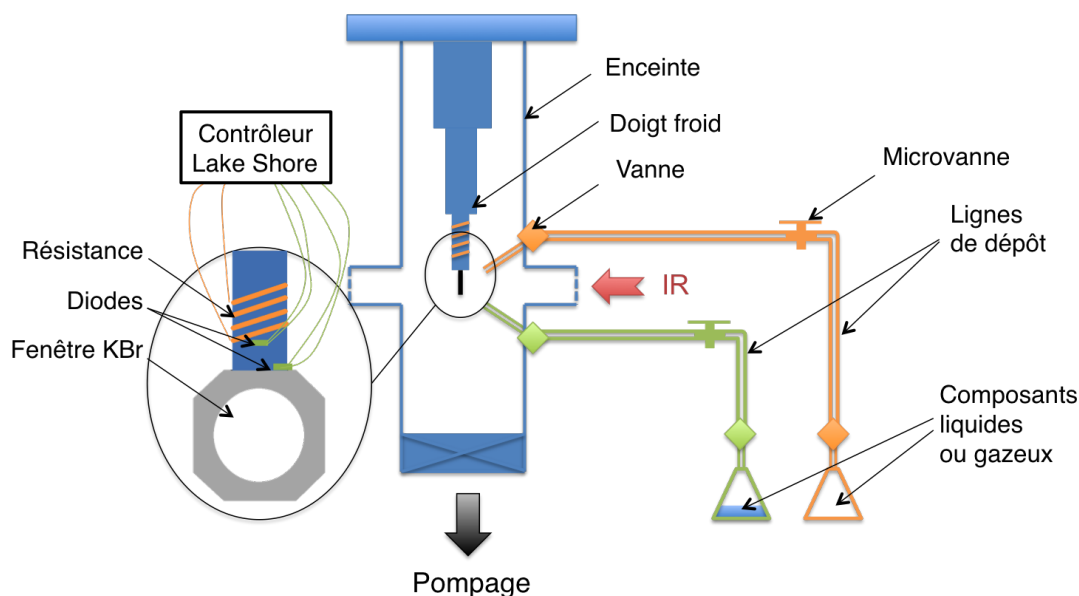


FIGURE 2.9 – Schéma du dispositif expérimental permettant la formation de glaces, leur chauffage et l'analyse infrarouge *in-situ*.

Une glace d'eau amorphe est formée dans une enceinte inox maintenue sous vide par une pompe turbomoléculaire en série d'une pompe à diffusion. L'échantillon est formé sur une fenêtre de KBr portée à une vingtaine de kelvin. Cette fenêtre est fixée à l'extrémité d'un doigt froid refroidi par un système cryogénique à circuit fermé d'hélium (ADP cyogénics, modèle SHI CH-202B-HC-4E). Une résistance thermique est enroulée autour de ce doigt froid pour permettre le chauffage de l'échantillon. Cette résistance, ainsi qu'une diode de silicium positionnée sur le doigt froid, sont reliées à un contrôleur (Lake Shore 331) qui permet d'appliquer une certaine rampe de chauffage sur l'échantillon et de le maintenir à une température donnée. La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'une seconde diode de silicium positionnée au plus près de l'échantillon. J'ai préalablement calibré ces diodes à l'aide du changement de phase de composés de référence (transition solide I - solide II du méthane 20,53 K [Vogt and Pitzer, 1976] et transition solide I - liquide du propane a 85,45 K [Kemp and Egan, 1938]).

Un des objectifs de l'expérience est d'observer les échanges H/D entre l'eau et des molécules organiques. Ainsi, l'échantillon est formé principalement d'eau ( $\sim 98\%$ ) mais également d'un composé organique deutéré ( $\sim 2\%$ ). Le système d'injection permet de former un film de glace d'un mélange intime eau-organique sur la fenêtre de KBr. Pour cela, chaque composé est injecté à l'aide de sa propre ligne de dépôt pour qu'il n'y ait pas de contact entre les constituants avant qu'ils ne soient sous forme de glace. Dans chaque ligne de dépôt, le composé sous forme de gaz est conduit par l'aspiration des pompes jusque dans l'enceinte. Pour les composés liquides, la pression de vapeur saturante fournit un flux largement suffisant de

molécules. L'extrémité des lignes de dépôt est positionnée à  $45^\circ$  par rapport à la fenêtre de façon à ce que les molécules soient projetées sur la fenêtre de KBr. Celle-ci étant maintenue à très basse température, la plupart des molécules seront adsorbées à la surface. L'injection simultanée des deux composés permet d'obtenir un mélange intime.

Pour ajuster le débit de molécules injectées et les proportions, plusieurs vanes sont disposées le long des lignes. Une vane est placée en bout de ligne, près de l'enceinte, elle permet de couper totalement l'arrivée de molécules dans l'enceinte. Elle est située au plus près de l'extrémité de la ligne pour que le dépôt résiduel, dû aux molécules restantes, entre la vane et l'extrémité, soit minimal. C'est en quelque sorte l'interrupteur de la ligne. Une autre vane est placée au plus près de la réserve de composés (flacon ou bouteille de gaz). Elle permet d'isoler le système lors d'un changement de composé. Enfin, une microvane est placée entre les deux vanes précédentes. Sa précision permet de réguler le flux de molécules dans la ligne et ainsi, la vitesse de dépôt de chacun des composés et leur proportion. Au PIIM, il n'y a pas de vane "interrupteur" en bout de ligne et un dépôt résiduel plus important se produit après dépôt de l'échantillon.

Enfin, deux ouvertures sont percées l'une en face de l'autre dans l'enceinte, à hauteur de l'échantillon, et fermées par des fenêtres de KBr. Un faisceau infrarouge peut ainsi traverser l'enceinte et l'échantillon et permettre une analyse *in-situ* par spectroscopie infrarouge (Annexe A) à l'aide d'un spectromètre Vertex 70v FTIR équipé d'une source GLOBAR et d'un détecteur DTGS (à l'IPAG) ou MCT (au PIIM). A l'IPAG, le dispositif est construit de manière à ce que la fenêtre soit aussi bien positionnée pour le dépôt que pour l'analyse par spectroscopie. Au PIIM, il est nécessaire de faire pivoter le doigt froid entre le dépôt et l'analyse. La fenêtre n'étant pas parallèle au faisceau infrarouge lors du dépôt.

### 2.2.2 Déroulement d'une expérience

Trois types d'expériences ont été effectuées :

- Une étude de la glace d'eau pure. Seule de l'eau est injectée dans le dispositif. Le but est d'étudier la cristallisation de l'eau pure mais également d'obtenir des spectres infrarouges de référence.
- Une étude des mélanges eau hydrogéné et méthanol deutéré ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ ) ou eau hydrogéné et méthylamine deutéré ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$ ). Ces échanges ont déjà été étudiés sur le même dispositif mais de manière qualitative [Ratajczak, 2012]. Cette nouvelle étude permet de vérifier la reproductibilité des résultats et d'aller plus loin en quantifiant le phénomène et en étudiant en parallèle la cristallisation de tels échantillons.
- Une étude d'un mélange eau deutéré et cyanure d'hydrogène hydrogéné ( $\text{D}_2\text{O}:\text{HCN}$ ). Ce mélange permet d'étudier les échanges sur une nouvelle molécule organique HCN, dont la forme deutérée a été détectée dans les comètes. HCN est plus difficile à obtenir et à manipuler à cause de sa toxicité avec des effets létaux après 1 minute pour des concentrations de seulement 392 ppm (<http://www.ineris.fr/>) et il est donc plus facile de travailler sur la forme hydrogénée. L'expérience a lieu au PIIM à Marseille. HCN est formé *in-situ* dans une partie de la ligne de dépôt, isolée du reste de l'expérience par des vanes et munie d'un manomètre. Du cyanure de potassium (KCN) est mélangé à un excès d'acide stéarique ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ). La ligne de dépôt est alors chauffée localement à l'aide d'un décapeur thermique alors que les vanes sont fermées. Dès que la pression dans la ligne est suffisante pour former un échantillon, la réaction est stoppée

par une trempe, le film de glace est produit et le reste de HCN est directement évacué par un second système de pompes relié à la ligne de dépôt.

Lors d'une expérience type, un échantillon de glace amorphe est formé à 20 K. Il est ensuite chauffé à 1 K.min<sup>-1</sup> jusqu'à 100 K puis à 5 K.min<sup>-1</sup> jusqu'à une température comprise entre 100 K et 150 K. L'échantillon est maintenu à cette température pendant plusieurs jours alors que des mesures spectroscopiques sont acquises régulièrement (pour les expériences au PIIM, l'échantillon est formé à 50 K et chauffé à 2 K.min<sup>-1</sup> jusqu'à la température d'étude)

### 2.2.3 Suivi de la condensation des glaces

Une fenêtre KBr supplémentaire est présente sur l'enceinte pour permettre le passage d'un faisceau laser He-Ne ( $\lambda=632.8$  nm). Le faisceau est placé de telle manière qu'il passe à travers l'échantillon, avec un angle d'incidence  $i$  de  $\sim 45^\circ$ , avant d'être détecté par une photodiode située dans l'enceinte. Des franges d'interférences, sous forme de variations sinusoïdales d'intensité du faisceau laser, sont produites lors de l'épaississement de la couche mince à face parallèle que forme l'échantillon (figure 2.10). Ces franges sont directement liées à la variation d'épaisseur de l'échantillon et sont ainsi utilisées pour déterminer la vitesse d'épaississement et l'épaisseur finale de l'échantillon. Connaissant l'indice de réfraction du film  $n_f$  et la longueur d'onde du laser ( $\lambda$ ), il est possible d'extraire la variation d'épaisseur  $\Delta e$  correspondant à une interfrange temporelle<sup>2</sup> [Quirico, 1995].

$$\Delta e = \frac{\lambda}{2n_f \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n_f^2}}} \tag{2.20}$$

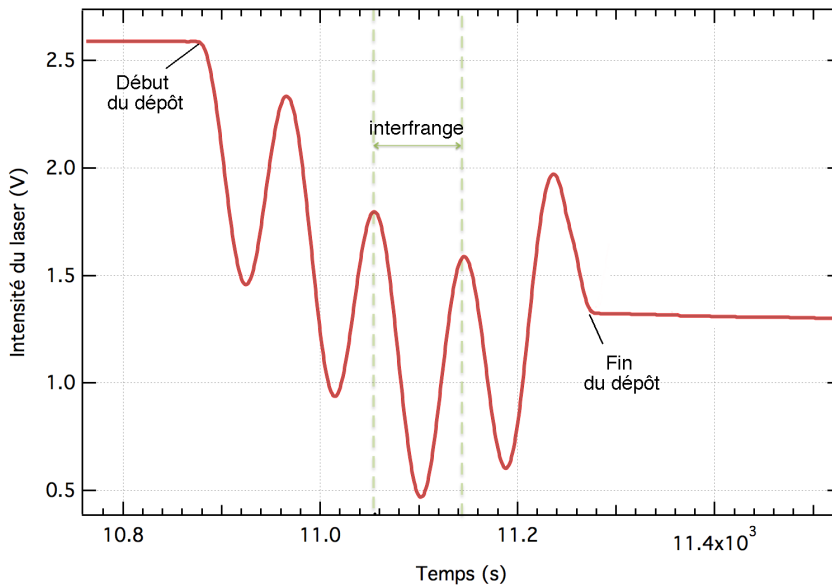


FIGURE 2.10 – Franges d'interférences obtenues lors de la formation d'un échantillon de glace.

Pour pouvoir effectuer des dépôts de mélanges intimes de glace en certaines proportions, la vitesse de dépôt de chaque composé est réglée préalablement. Pour cela, il s'agit de régler la microvanne de chaque ligne de dépôt séparément pour obtenir la vitesse d'épaississement

2. Temps séparant deux franges successives

désirée du film de glace, directement liée au flux de molécules dans la ligne.

On cherche à produire des échantillons contenant quelques pourcent de molécules organiques par rapport à l'eau. De nombreux facteurs sont à prendre en compte pour choisir les débits à utiliser pour l'expérience :

- Le débit total (eau + molécule organique) ne doit pas être trop élevé sinon l'énergie apportée lors du dépôt est trop importante et entraîne la cristallisation de l'échantillon même à 20 K.
- Pour des débits trop faibles, les microvannes ne laissent plus passer les molécules de manière uniforme. Les débits partiels ne peuvent donc pas descendre en dessous d'un certain flux.

Ainsi, pour chaque expérience, le flux de la molécule organique est calibré de manière à être le flux minimal permis par la microvanne. Le débit de molécule d'eau est alors déterminé pour entraîner une proportion de l'ordre de 2% de matière organique. Il a également été observé qu'à partir d'une certaine épaisseur (pour un débit donné), l'échantillon cristallisait instantanément (vers  $\sim 0.8 \mu\text{m}$ ). Les échantillons formés ont donc des épaisseurs maximales de  $0.8 \mu\text{m}$  ( $\sim 2000 \text{ ML}$ ). Dans le cas des expériences  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$ , la vitesse de dépôt est de l'ordre de  $5.10^{-3} \mu.\text{min}^{-1}$  pour la méthylamine deutérée et  $3.10^{-1} \mu.\text{min}^{-1}$  pour l'eau, soit 1.67% de méthylamine.

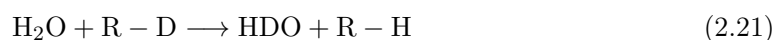
Au PIIM, il n'y a pas de système permettant l'interférométrie laser, ni les mesures spectroscopiques pendant le dépôt. La formation d'un film de glace est ainsi plus délicate. Un premier dépôt est effectué pendant un certain temps. Le doigt froid est ensuite pivoté pour obtenir un spectre infrarouge. L'absorbance intégrée des bandes de l'eau deutéré et de HCN vont donner une indication sur la proportion de molécules organiques dans l'échantillon de glace ainsi que sur l'épaisseur totale de l'échantillon. Pour modifier la proportion de molécules organiques, les microvannes sont réajustées. Pour varier l'épaisseur de l'échantillon, le temps de dépôt est modifié. Cette calibration est longue et laborieuse. Il faut à chaque fois produire le HCN dans la ligne de mélange. De plus, il est difficile de contrôler la pression de HCN produit, or celle-ci fait varier le débit des microvannes. Enfin, les expériences répétées entraînent la formation de DCN sur les parois de l'enceinte lors de l'évaporation des échantillons, cela entraîne une contamination d'autant plus importante des expériences suivantes. Les expériences ont ainsi été menées sur des échantillons de glace contenant  $\sim 15\%$  de HCN.

## 2.2.4 Suivi des échanges H/D et de la cristallisation

Pour suivre le processus d'échange H/D ou la cristallisation, il faut déterminer un paramètre permettant de calculer le taux de conversion  $\alpha$  du processus (parfois appelé degré de conversion) (section 2.1.2) au cours de l'expérience à partir des spectres infrarouges obtenus. Les spectres obtenus lors de l'évolution à 130 K d'un mélange de glace  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{NH}_2$  sont présentés figure 2.11, a. L'attribution et la forme des bandes sont discutées dans l'annexe A.

### Echanges H/D

Le réaction globale des échanges H/D entre l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  et une molécule deutérée R-D s'écrit :



Dans nos expériences,  $\text{H}_2\text{O}$  est en large excès. Le taux de conversion est donné comme le rapport entre la quantité de produit sur la quantité finale de produit :

$$\alpha = [\text{R} - \text{H}]/[\text{R} - \text{H}]_{t=\infty} = [\text{HDO}]/[\text{HDO}]_{t=\infty} \quad (2.22)$$



La bande  $\nu_{OD}$ , visible dans le spectre à  $2425 \text{ cm}^{-1}$  (figure 2.11, c), est liée au mode de vibration d'étirement du groupement OD de la molécule de HOD. L'absorbance intégrée de cette bande est directement proportionnelle à l'abondance de HOD dans l'échantillon. Ainsi, le taux de conversion  $\alpha$  du processus d'échange est donné par :

$$\alpha(t) = \frac{I_{\nu_{OD}}(t)}{I_{\nu_{OD}}(t_{\infty})} \quad (2.23)$$

avec  $I_{\nu_{OD}}(t)$ , l'absorbance intégrée de la bande  $\nu_{OD}$  à l'instant  $t$  et  $I_{\nu_{OD}}(t_{\infty})$  l'absorbance intégrée de la bande  $\nu_{OD}$  à la fin de l'expérience, quand l'absorbance intégrée n'augmente plus.

## Cristallisation

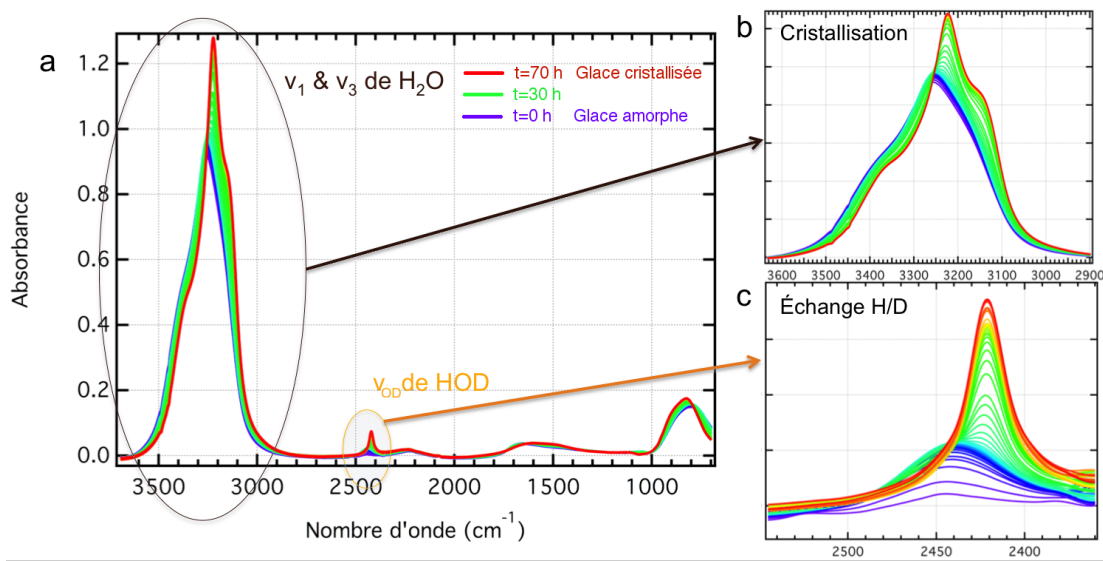


FIGURE 2.11 – Spectres d'un mélange de glace  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{NH}_2$  obtenus lors du suivi de son évolution à  $130 \text{ K}$  au cours du temps. (a) Spectres sur toute la gamme de nombre d'onde enregistrée. (b) Focus sur les bandes  $\nu_1$  &  $\nu_3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  permettant de quantifier la cinétique de cristallisation. (c) Focus sur la bande  $\nu_{OD}$  de HOD utilisée pour quantifier la cinétique des échanges H/D.

Lors de la cristallisation, l'environnement des molécules est modifié et cela entraîne une modification de la forme des bandes. Cela est particulièrement visible sur les bandes  $\nu_1$  &  $\nu_3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (figure 2.11, b). Le phénomène de cristallisation correspond au développement de noyaux de phases cristallisées au sein d'une phase amorphe. Les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge sont la superposition linéaire du signal d'absorption des phases cristallisées et des phases amorphes. Soit  $S_{\text{amorphe},T}$ , le spectre correspondant à une glace totalement amorphe à la température d'étude  $T$  maintenue constante. Il est obtenu dans les premiers instants où l'échantillon, formé à basse température atteint la température d'étude  $T$ . Soit  $S_{\text{crist},T}$ , le spectre correspondant à une glace totalement cristallisée à la température d'étude  $T$ . Ce spectre est obtenu en toute fin d'expérience, quand la forme du spectre n'évolue plus. Les différents spectres obtenus au cours de la cristallisation à température constante  $T$  ( $S_T(t)$ ) peuvent être obtenus par superposition linéaire de ces derniers spectres :

$$S_T(t) = C_T(t) \times S_{\text{crist},T} + (1 - C_T(t)) \times S_{\text{amorphe},T} \quad (2.24)$$

$C_T(t)$  est le coefficient de combinaison linéaire, il rend directement compte de la fraction de cristallites formées et est ainsi égal au taux de conversion du phénomène de cristallisation.

$$\alpha(t) = C_T(t) \quad (2.25)$$

## 2.3 Résultats

### 2.3.1 Quantification des échanges H/D et de la cristallisation

#### Article : Cinétique des échanges hydrogène/deutérium dans les glaces cométaires

Les résultats concernant la quantification des échanges H/D et de la cristallisation sont regroupés dans l'article Faure et al. [2015b]. Le triplet cinétique du processus de cristallisation et d'échange H/D a été déterminé pour les différents mélanges de glace.

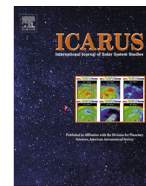
Les résultats principaux sont les suivants :

- Les échanges H/D ont lieu dans les glaces amorphes pour les mélanges intimes  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$  et  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$ , spécifiquement sur les groupements hydroxyles (-OH) et amines (-ND<sub>2</sub>). Les échanges n'ont pu être observés dans des mélanges intimes  $\text{D}_2\text{O}:\text{HCN}$ . Il semble donc que la liaison hydrogène soit fortement impliquée dans ces échanges.
- Les échanges H/D sont décrits le plus pertinemment par un modèle cinétique de pseudo-ordre deux. Les énergies d'activation des processus d'échange sont respectivement  $4300 \pm 900$  K et  $3300 \pm 100$  K pour les mélanges  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$  et  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$ . Le facteur pré-exponentiel, indispensable pour caractériser totalement la réaction, est de  $\log(A)=25 \pm 7$  et  $\log(A)=20 \pm 1$ , respectivement.
- Les échanges se produisent rapidement et le processus d'échange atteint son équilibre avant la fin du processus de cristallisation de la glace, et ainsi, avant sa sublimation. Le fractionnement des groupes fonctionnels -OH et -NH<sub>2</sub> s'équilibre donc avec celui de l'eau avant que les molécules soient relâchées en phase gazeuse, lorsque la comète s'approche du soleil.



Contents lists available at ScienceDirect

Icarus

journal homepage: [www.journals.elsevier.com/icarus](http://www.journals.elsevier.com/icarus)

## Kinetics of hydrogen/deuterium exchanges in cometary ices

Mathilde Faure<sup>a,\*</sup>, Eric Quirico<sup>a</sup>, Alexandre Faure<sup>a</sup>, Bernard Schmitt<sup>a</sup>, Patrice Theulé<sup>b</sup>, Ulysse Marboeuf<sup>c</sup><sup>a</sup> Université Grenoble Alpes, CNRS, Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG), UMR 5274, Grenoble F-38041, France<sup>b</sup> Aix Marseille Université, CNRS, PIIM UMR 7345, 13397 Marseille, France<sup>c</sup> Physics Institute and Center for Space and Habitability, University of Bern, Bern, Switzerland

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 25 March 2015

Revised 31 July 2015

Accepted 4 August 2015

Available online 8 August 2015

## Keywords:

Comets, composition

Comets, nucleus

Comets, origin

Ices

Ices, IR spectroscopy

## ABSTRACT

The D/H composition of volatile molecules composing cometary ices brings key constraints on the origin of comets, on the extent of their presolar heritage, as well as on the origin of atmospheres and hydrospheres of terrestrial planets. Nevertheless, the D/H composition may have been modified to various extents in the nucleus when a comet approaches the Sun and experiences deep physical and chemical modifications in its subsurface. We question here the evolution of the D/H ratio of organic species by proton exchanges with water ice. We experimentally studied the kinetics of D/H exchanges on the ice mixtures H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD, H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>O:HCN. Our results show that fast exchanges occur on the –OH and –NH<sub>2</sub> chemical groups, which are processed through hydrogen bonds exchanges with water and by the molecular mobility triggered by structural changes, such as glass transition or crystallization. D/H exchanges kinetic is best described by a second-order kinetic law with activation energies of 4300 ± 900 K and 3300 ± 100 K for H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD and H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> ice mixtures, respectively. The corresponding pre-exponential factors ln(A(s<sup>-1</sup>)) are 25 ± 7 and 20 ± 1, respectively. No exchange was observed in the case of HCN trapped in D<sub>2</sub>O ice. These results strongly suggest that upon thermal heating (1) –OH and –NH<sub>2</sub> chemical groups of any organic molecules lose their primordial D/H composition and equilibrate with water ice, (2) HCN does not experience proton transfer and keeps a primordial D/H composition and (3) C–H chemical groups are not isotopically modified.

© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

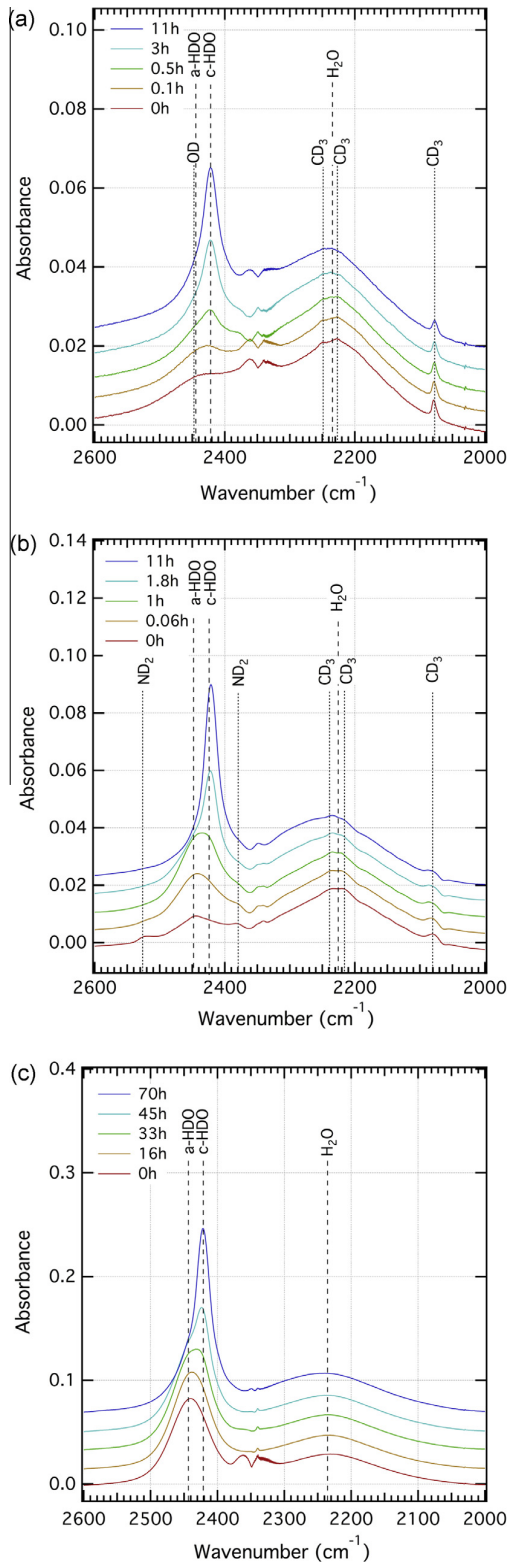
Cometary ices are composed primarily of water (H<sub>2</sub>O) along with CO and CO<sub>2</sub>, and to a lesser extent of CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>CO, HCN, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S. The abundance of these species varies from a comet to another, and some comets display a larger array of molecular species. This is the case of Comet Hale–Bopp for instance, for which CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, HCCOH, HNCO and NH<sub>2</sub>CHO have been identified with abundances at the ~0.1–1.5% level (Bockelée-Morvan et al., 2004; Crovisier et al., 2004; Mumma and Charnley, 2011). Cometary ices resemble interstellar ices in the sense that all cometary molecules, except C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, have been detected in molecular clouds or in protostar environments with rather similar relative abundances (Bockelée-Morvan et al., 2000; Mumma and Charnley, 2011). Before the late 1990s, it was generally believed that they were inherited from the local interstellar medium 4.55 Gyr ago (Greenberg, 1982; Encrenaz et al., 1991). However, ISO observations of Comet Hale–Bopp, and the analysis of grains from Comet Wild 2 brought back by to Earth by the Stardust

mission have shown that comets accreted crystalline minerals formed in the hot region of the protosolar disk (Crovisier et al., 1999; Brownlee et al., 2006). The simple paradigm that had prevailed for long was thus seriously challenged, and a key issue emerged as whether cometary ices were partly or fully formed within the proto-solar disk (Blake et al., 1999; Cleaves et al., 2014).

One way to investigate the source of cometary materials is to use the deuterium fractionation as a tracer of the chemical and physical processes that led to their formation (Robert et al., 1979; Ceccarelli et al., 2014). Two deuterated molecules, HDO and DCN, have been so far detected in a limited number of comets. The isotopic ratio HDO/H<sub>2</sub>O was found to lie above the Standard Mean Ocean Water (SMOW) in the range 2.75 × 10<sup>-4</sup>–3.25 × 10<sup>-4</sup> (765–1086‰), and with a larger value of 5.3 × 10<sup>-4</sup> ± 0.7 (1968–2871‰) for the Comet 67P/Churyumov–Gerasimenko (Altwegg et al., 2015), the primordial solar nebula n<sub>D</sub>/n<sub>H</sub> value being 2 × 10<sup>-5</sup>. For one Comet (Hartley 2), the isotopic ratio HDO/H<sub>2</sub>O was around the SMOW value (Hartogh et al., 2011). The DCN/HCN ratio was measured in Comet Hale–Bopp and found to be ~0.002 (11,900‰) (Meier et al., 1998). Using high-resolution observations, Blake et al. (1999) derived higher values in the icy jets of this comet, up to 0.025 (~160,000‰). In cold molecular

\* Corresponding author.

E-mail address: [mathilde.faure@obs.ujf-grenoble.fr](mailto:mathilde.faure@obs.ujf-grenoble.fr) (M. Faure).



**Fig. 1.** Time evolution of the FTIR absorption spectra at 130 K for (a) a mixture of  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$  and (b) a mixture of  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$  and (c) time evolution of the FTIR absorption spectra at 125 K for a mixture of  $\text{H}_2\text{O}$  with 2% of  $\text{D}_2\text{O}$ . The isotopic H/D exchange between  $\text{H}_2\text{O}$  and the deuterated organic molecule is traced by the amorphous HDO (a-HDO) and the crystallized HDO (c-HDO)  $\nu_{\text{OD}}$  bands, respectively at  $2445\text{ cm}^{-1}$  and  $2425\text{ cm}^{-1}$ . Spectra are vertically offset to ensure clarity of the figure.

clouds, dense cores and star forming regions, the D/H fractionation results from zero-point energy effects and it probes chemistry at very low temperature. Extreme fractionations are observed in environments where CO is depleted from the gas phase by condensation onto the grains (Linsky, 2007; Parise et al., 2006). Regarding water deuteration, large variations have been reported among different low-mass protostars, with  $[\text{HDO}]/[\text{H}_2\text{O}]$  ranging from typically 0.1% to 2% (Parise et al., 2005; Coutens et al., 2012, 2013; Persson et al., 2014). Comparing comets with interstellar medium (ISM) and star forming regions is thus not straightforward and requires a systematic characterization of deuteration at the different stages of the protostellar and cometary evolutions (Caselli and Ceccarelli, 2012).

The interferometric data on Hale–Bopp obtained by Blake et al. (1999) suggested a higher deuteration of  $\text{H}_2\text{O}$  and HCN in icy jets with respect to the whole coma, interpreted by hydrogen/deuterium (H/D) exchanges. This process was also proposed to account for the selective deuteration of methanol observed in hot corinos where icy grain mantles have evaporated (Ratajczak et al., 2009). In this study, we question further the evolution of the D/H ratio of organic molecules through H/D exchanges between water and organic molecules in the solid state. Ratajczak et al. (2009) experimentally demonstrated that thermally-activated exchanges occur between solid  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$  at temperatures as low as 120 K, that they are controlled by ice crystallization, and that they take place on the hydroxyl functional group of methanol. We report here an experimental study that aims at (i) extending earlier studies to  $-\text{NH}$  bearing species, as well as to the HCN molecule, and (ii) deriving kinetic order and rate constants for both the H/D exchange and the crystallization processes. We show how these new data will help constrain different issues regarding the D/H composition of ices in comets, and how they could be used to feed evolution models of volatiles in cometary nuclei (e.g. Lasue et al., 2008; Marboeuf and Schmitt, 2014). The organic molecules employed in our study are methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), methylamine ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) and hydrogen cyanide (HCN). All three species have been observed in interstellar clouds (Ball et al., 1970; Ziurys and Turner, 1986) and cometary atmospheres (Bockelee-Morvan et al., 1991; Despois et al., 1986; Glavin et al., 2008). The deuterated isotopologues of  $\text{CH}_3\text{OH}$  and HCN have also been detected in the ISM (Jefferts et al., 1973; Mauersberger et al., 1988; Parise et al., 2004) while only DCN has been observed in comets (Meier et al., 1998). Upper limits on the abundance of the deuterated isotopologues of  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  have been estimated by Crovisier et al. (2004).

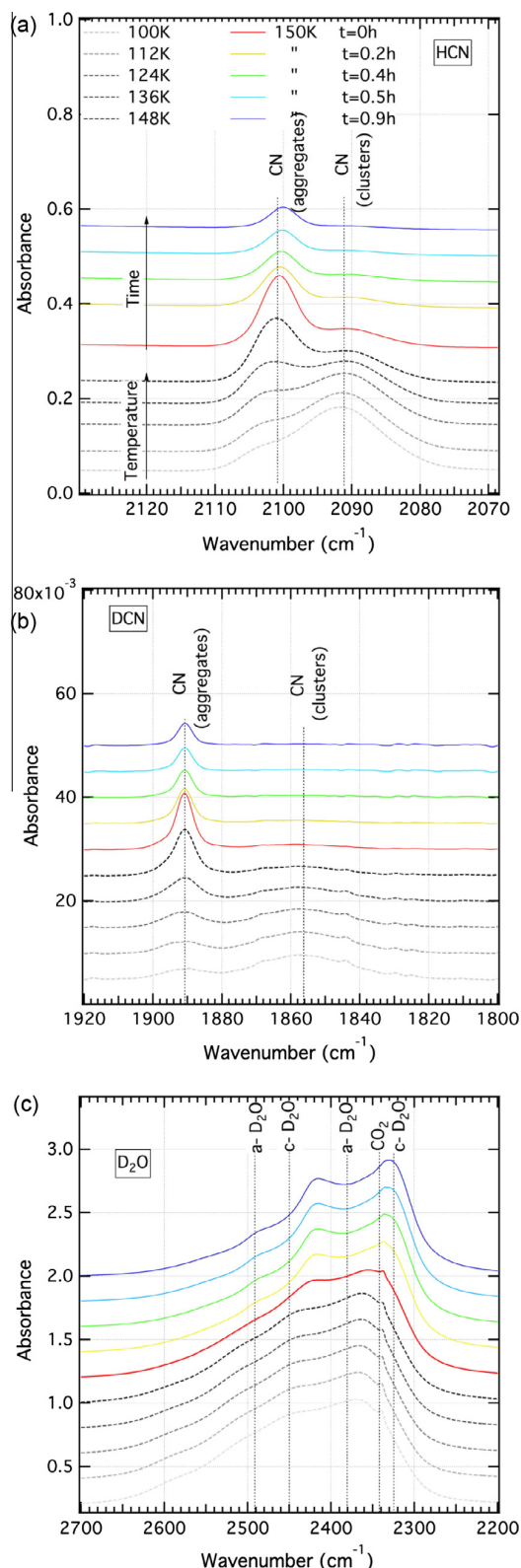
## 2. Experiments and method

Experiments were performed at Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG, Grenoble – France) and at

**Table 1**

The observed vibrational frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) of  $\text{H}_2\text{O}$ , HOD,  $\text{CD}_3\text{OD}$  and  $\text{CD}_3\text{ND}_2$  in the condensed  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$  and  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$  thin films.

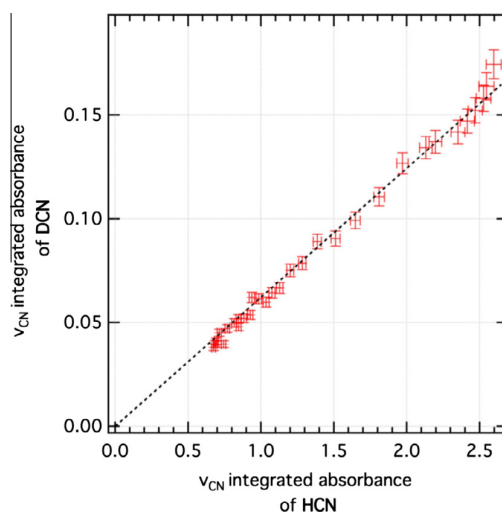
	Vibrational mode	Band position ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{H}_2\text{O}$	$\nu_1$ & $\nu_3$ , $\nu_2 + \nu_1$	$\sim 3300$ , 2230
HOD	$\nu_{\text{OD}}$ amorphous	2425
	$\nu_{\text{OD}}$ crystallized	2450
$\text{D}_2\text{O}$	$\nu_1$ & $\nu_3$	$\sim 2400$
$\text{CD}_3\text{OD}$	$\nu_{\text{OD}}$ (OD)	2450
	$\nu_{11}$ , $\nu_2$ , $\nu_3$ ( $\text{CD}_3$ )	2250, 2220, 2080
$\text{CD}_3\text{ND}_2$	$\nu_{10}$ , $\nu_1$ ( $\text{ND}_2$ )	2526, 2380
	$\nu_{11}$ , $\nu_2$ , $\nu_3$ ( $\text{CD}_3$ )	2238, 2215, 2080
HCN	$\nu_1$ (CN) in water	2091
	$\nu_1$ (CN) cluster	2100–2103
DCN	$\nu_1$ (CN) in water	1856
	$\nu_1$ (CN) cluster	1894–1890



**Fig. 2.** Temperature and time evolution of the FTIR absorption spectra for a mixture of  $D_2O$ :HCN. The plots show the three frequency ranges corresponding to (a) HCN, (b) DCN and (c)  $D_2O$ . While heating to 150 K, HCN (resp. DCN) molecules segregate to form clusters. At 150 K, the sample crystallizes (as observed on the spectra centered on  $D_2O$  vibrational modes) while HCN (resp. DCN) molecules desorb. Spectra are vertically offset to ensure clarity of the figure.

Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires de Marseille (PIIM, Marseille – France). At IPAG, films ( $\sim 1 \mu m$ ) of amorphous solid water (ASW) containing  $\sim 2\%$  of deuterated methanol ( $CD_3OD - 99.8\%$ ) or methylamine ( $CD_3ND_2 - 98\%$ ) were produced in a vacuum chamber at  $\sim 10^{-8}$  mbar. A co-injection system allowed to co-condense both gases on a KBr window held at 20 K with a SHI CH-202B-HC-4E two-stage He closed cycle refrigerator APD. No isotopic exchanges occurred in the gas phase prior condensation. The deposition rate of each compound ( $H_2O$ ,  $CD_3OD$  and  $CD_3ND_2$ ) was calibrated with a He–Ne interferometric system and adjusted with a microvalve. It is around  $5.5 \text{ monolayers s}^{-1}$  ( $ML \text{ s}^{-1}$ ) for  $H_2O$  and  $0.1 \text{ ML s}^{-1}$  for organic compounds. Typical concentration of  $CD_3OD$  or  $CD_3ND_2$  was around 2% (molecular ratio). Films were warmed up with a resistor and a PID controller (Lake Shore 331). In a first step, the sample was heated up to 100 K through a  $1 \text{ K min}^{-1}$  ramp. Then, it was heated up to a temperature between 110 and 150 K (temperature ramp  $5 \text{ K min}^{-1}$ ). As the sample reach this temperature, it was monitored with infrared spectroscopy, with time intervals ranging from minute to hours. Mid-infrared spectra ( $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ ) with  $1 \text{ cm}^{-1}$  spectral resolution were collected with a Vertex 70v FTIR spectrometer equipped with a GLOBAR source and a DTGS detector.

At PIIM, thin films of deuterated amorphous solid water (D-ASW) containing hydrogen cyanide (HCN) were condensed onto a gold plated copper surface held at  $\sim 50 \text{ K}$  in the reflection–absorption mode. As above, the films were formed in a vacuum chamber by a co-injection system. The gas-phase HCN monomer was synthesized via the thermal reaction of potassium cyanide, KCN, with an excess of stearic acid,  $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ , in a primary pumped vacuum line. HDO was also present in the D-ASW sample as a contamination, with an abundance as high as 15%. The HCN percentage in the ice sample was estimated using the integrated absorbance of the  $\nu_1$  stretching mode of HCN at 35 K ( $A = 2.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ; Dello Russo and Khanna (1996)), of the blended  $\nu_1$  and  $\nu_3$  stretching modes of  $D_2O$  ( $A = 72.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ mmol}^{-1}$ ) and the  $\nu_{OH}$  and  $\nu_{OD}$  stretching modes of HDO ( $A = 80.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ mmol}^{-1}$  and  $A = 30.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ mmol}^{-1}$ , respectively; Ikawa and Maeda (1968)). The deposition rate was  $> 15 \text{ ML s}^{-1}$  for  $D_2O$  and the HCN concentration was estimated to be  $\sim 25\%$ . The sample was warmed at  $2 \text{ K min}^{-1}$  from 50 K to

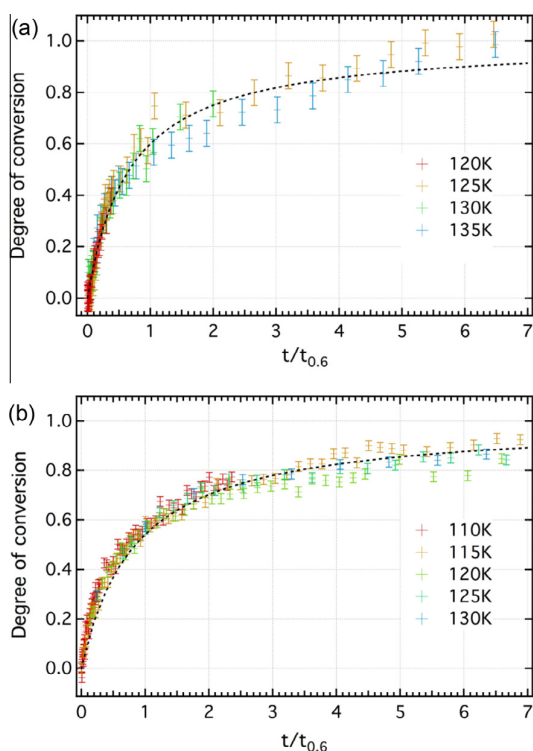


**Fig. 3.** The sum of the integrated absorbance of the CN bands of HCN at  $2091 \text{ cm}^{-1}$  and  $2100 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2a) versus the sum of the integrated absorbance of the CN bands of DCN at  $1856 \text{ cm}^{-1}$  and  $1890 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2b). Both remain linearly correlated as suggested by the linear fit (dash line).



**Table 2**  
Set of solid-state kinetic models used in our study.

Kinetic model ( <i>i</i> )	$f_i(\alpha)$	$g_i(\alpha)$	$\alpha$
Avrami–Erofeev (A2)	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$1 - e^{-(kt)^2}$
Avrami–Erofeev (A3)	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$1 - e^{-(kt)^3}$
Avrami–Erofeev (A4)	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$1 - e^{-(kt)^4}$
First order (O1)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$	$1 - e^{-kt}$
Second order (O2)	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$	$1 - 1/(kt + 1)$
Third order (O3)	$(1-\alpha)^3$	$[(1-\alpha)^{-2} - 1]/2$	$1 - 1/\sqrt{kt + 1}$



**Fig. 4.** Reduced-time plots for the H/D exchange process in (a) a mixture of H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD and (b) a mixture of H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> at different temperatures. The fits (dotted line) for a second order kinetic model at 125 K are plotted.

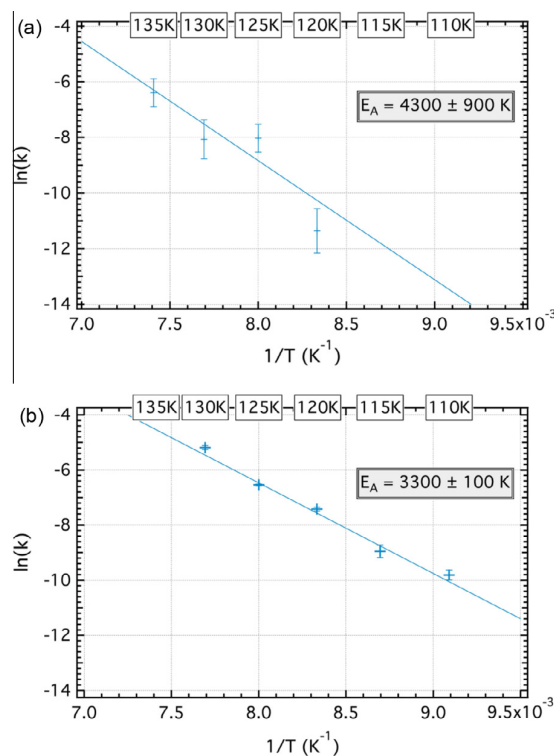
150 K and hold at this temperature a few hours while H/D exchanges were examined. During the experiment, mid-infrared spectra (4000–650 cm<sup>-1</sup>) with a 1 cm<sup>-1</sup> spectral resolution were collected with a Bruker Vertex 70 FTIR spectrometer, equipped with a GLOBAR source and a MCT detector.

### 3. Results

#### 3.1. Infrared spectra of ice mixtures

##### 3.1.1. H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD and H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> ice mixtures

Isothermal experiments were conducted at different temperatures (110 K, 115 K, 120 K, 125 K, 130 K and 135 K). Fig. 1 shows the spectral evolution of infrared spectra collected at 130 K over time for the H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD (Fig. 1a) and H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> ice (Fig. 1b) mixtures (1:50 ratio). At  $t = 0$  h, the broad vibrational mode at  $\sim 2250$  cm<sup>-1</sup> ( $\nu_2 + \nu_L$ ) of water ice,  $\nu_L$  being the libration mode, dominates the infrared spectrum. Weaker and narrower vibrational modes of the CD<sub>3</sub> or ND<sub>2</sub> functional groups of CD<sub>3</sub>OD or



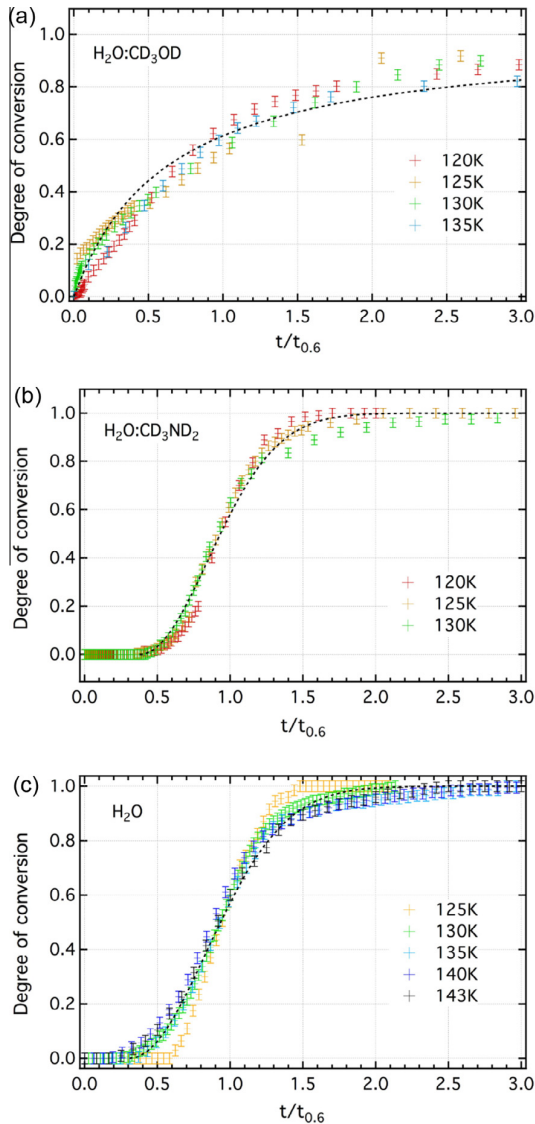
**Fig. 5.** Arrhenius plots of H/D exchange for (a) a mixture of H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD and (b) a mixture of H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub>. Activation energy  $E_A$  and frequency factor  $A$  values are listed in Table 3.

**Table 3**

Kinetic triplets (kinetic model and Arrhenius parameters) for H/D exchange and crystallization processes in H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD and H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> ice mixtures.

	Process	Kinetic model	$E_A$ (K)	$\ln(A)$
H <sub>2</sub> O:CD <sub>3</sub> OD	H/D exchange	O2	4300 ± 900	25 ± 7
		O1	4100 ± 900	23 ± 7
	Crystallization	O2	4550 ± 150	27.5 ± 1
H <sub>2</sub> O:CD <sub>3</sub> ND <sub>2</sub>	H/D exchange	O2	3300 ± 100	20 ± 1
		O1	3350 ± 100	20.5 ± 1
	Crystallization	Induction period + A2	5700 ± 100 5650 ± 60	36 ± 1 35 ± 1
H <sub>2</sub> O	Crystallization	Induction period + A2	6600 ± 100	42 ± 1
			5370 ± 30	31.2 ± 0.2

CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> are superimposed on this broad water band (see also Table 1). The CD<sub>3</sub> symmetric stretching mode peaks at  $\sim 2080$  cm<sup>-1</sup>, two CD<sub>3</sub> antisymmetric stretching modes peak in the range 2210–2250 cm<sup>-1</sup>. In addition, the OD stretching mode of CD<sub>3</sub>OD peaks at 2450 cm<sup>-1</sup>, the ND<sub>2</sub> symmetric stretching mode at  $\sim 2380$  cm<sup>-1</sup> and the ND<sub>2</sub> antisymmetric stretching mode at  $\sim 2526$  cm<sup>-1</sup>. Within a few hours, the  $\nu_{OD}$  stretching band of HOD appears at 2425 cm<sup>-1</sup> and continuously increases upon time. This evidences that H/D exchanges occurred between water and the deuterated organic molecules. These exchanges are observed at the laboratory time scale above 120 K for the CD<sub>3</sub>OD:H<sub>2</sub>O mixture, in agreement with the measurements of Ratajczak et al. (2009). They are slightly faster for the H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> ice mixture and were observed above 110 K. We note that the integrated absorbance of the CD<sub>3</sub> symmetric stretching mode at  $\sim 2080$  cm<sup>-1</sup> decreases by  $\sim 20\%$ . This decrease is larger in the case of H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD than in



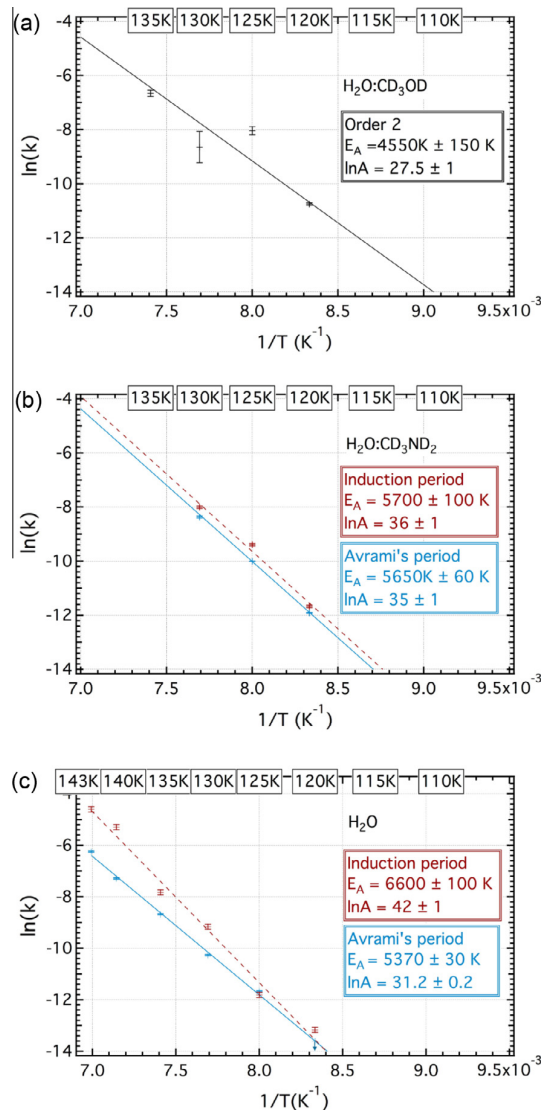
**Fig. 6.** Reduced-time plots for the crystallization of (a) a mixture of H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD, (b) a mixture of H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> and (c) pure H<sub>2</sub>O at different temperatures. The fits (dotted lines) are plotted for a second order kinetic model at 125 K (a), an Avrami ( $n = 2$ ) kinetic model at 125 K (b) and an Avrami ( $n = 2$ ) kinetic model at 130 K (c). The very first data points, related to the induction period, are not considered in the Avrami fits.

the case of H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub>. Several effects may explain this result, such as environmental modifications (crystallization modifies the shape of the band) and sublimation of the organic molecule. A slight decrease is also observed on other organic chemical groups of the same molecule, such as the CO stretching mode of CD<sub>3</sub>OD. This supports the idea that H/D exchanges on the methyl group are not of concern here, accordingly to the fact that such exchanges are negligible in liquid water at room temperature (Englander and Kallenbach, 1983). By contrast, the ND<sub>2</sub> antisymmetric stretching mode of CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> at  $\sim 2526\text{ cm}^{-1}$  seems to disappear entirely. Therefore, thermally-activated H/D exchanges seem to proceed on the amine and hydroxyl functional groups of CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> and CD<sub>3</sub>OD respectively, but not on the methyl functional group. Interestingly, the  $\nu_{\text{OD}}$  stretching band of HOD gets thinner and shifts toward smaller wavenumbers during the process. This spectral change is controlled by the crystallization of water ice (Hage

et al., 1994) and suggests a close link between the H/D exchange and the morphological changes (see below).

3.1.2. D<sub>2</sub>O:HCN ice mixture

In this experiment performed at PIIM, the sample was studied at 150 K. This temperature is a compromise in order to optimize exchange conditions, but it is low enough to avoid sublimation. After formation at 50 K, the sample was heated up to 150 K ( $2\text{ K min}^{-1}$  temperature ramp) and held a few hours at this temperature. Fig. 2a–c shows the temperature and time evolution of the infrared spectra of D<sub>2</sub>O:HCN ice mixture. At 100 K, the CN stretching mode  $\nu_1$  of HCN appears at  $\sim 2091\text{ cm}^{-1}$ . This band is interpreted as small clusters ( $n \geq 2$ ) of HCN, as observed in Pacansky (1977). The shoulder observed at  $2101\text{ cm}^{-1}$  is assigned to HCN large aggregates as this band peaks at the same position as pure HCN (Moore et al., 2010). The weak bands that peak between  $1830\text{ cm}^{-1}$  and  $1900\text{ cm}^{-1}$  are presumably due to a DCN contamination ( $< \sim 1\%$ ). DCN may indeed have been formed from H/D exchanges at 300 K in the primary pumped vacuum line with residual adsorbed D<sub>2</sub>O from previous experiments.



**Fig. 7.** Arrhenius plots for the crystallization process for (c) pure ASW ice and mixtures of (a) H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD and (b) H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub>.

Interestingly, the behavior of the DCN bands in the 1830–1900  $\text{cm}^{-1}$  range mimics that of the HCN bands. Upon heating the intensity of the 1891  $\text{cm}^{-1}$  band correlates with that at 2101  $\text{cm}^{-1}$  (HCN aggregates), while that of the 1856  $\text{cm}^{-1}$  correlates with the (small clusters) HCN band at 2091  $\text{cm}^{-1}$ . We therefore assign the 1856 and 1891  $\text{cm}^{-1}$  bands to “small cluster” and “aggregate” DCN, respectively. Intensity variations of those features suggest that aggregation occurs at temperatures as low as 120 K. At 150 K, the shift toward low wavenumbers of the aggregated molecule bands may be triggered by the crystallization of deuterated ASW. The relative abundances of HCN and DCN were determined through their CN integrated band absorbances in the 2070–2110 and 1830–1900  $\text{cm}^{-1}$  ranges. The C–H and C–D bands could not be used, because the C–D band at  $\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$  is merged within the broad  $\nu_1$  and  $\nu_3$  bands of  $\text{D}_2\text{O}$  ice in the 2250–2550  $\text{cm}^{-1}$  ranges (Fig. 2c). The crystallization of deuterated ASW was achieved within 1 h at 150 K (quantified from the spectral changes of the  $\nu_1$  and  $\nu_3$  vibrational modes of  $\text{D}_2\text{O}$  ice; Fig. 2c). The integrated absorbance of the CN bands of HCN and DCN were found to decrease and to remain linearly correlated (Fig. 3). We conclude that no exchange occurred and that the decrease of the intensity of the CN bands of HCN and DCN was fully controlled by sublimation. The high concentration of HCN in our sample ( $\sim 25\%$ ) may partly explain this observation, as aggregation prevents close interactions with  $\text{D}_2\text{O}$ . However, at 150 K ( $t = 0$ ), the fraction of HCN molecules neighbored by  $\text{D}_2\text{O}$  molecules should be large as  $\sim 20\%$  of HCN is still in the form of small clusters (see Fig. 2a). Still, at 150 K these HCN molecules did not exchange,

whereas at this temperature the exchange should be completed within a few minutes for  $-\text{OH}$  or  $-\text{NH}_2$  chemical groups. These results suggest that the kinetics of exchange with HCN is definitely much slower than that of  $-\text{OH}$  and  $-\text{NH}_2$  chemical groups, and is also much slower than ASW crystallization in our experimental conditions.

### 3.2. Kinetic approach

The rate of a solid-state chemical reaction  $d\alpha/dt$  is generally described by a single step kinetic equation:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_i(T)f_i(\alpha) \quad (1)$$

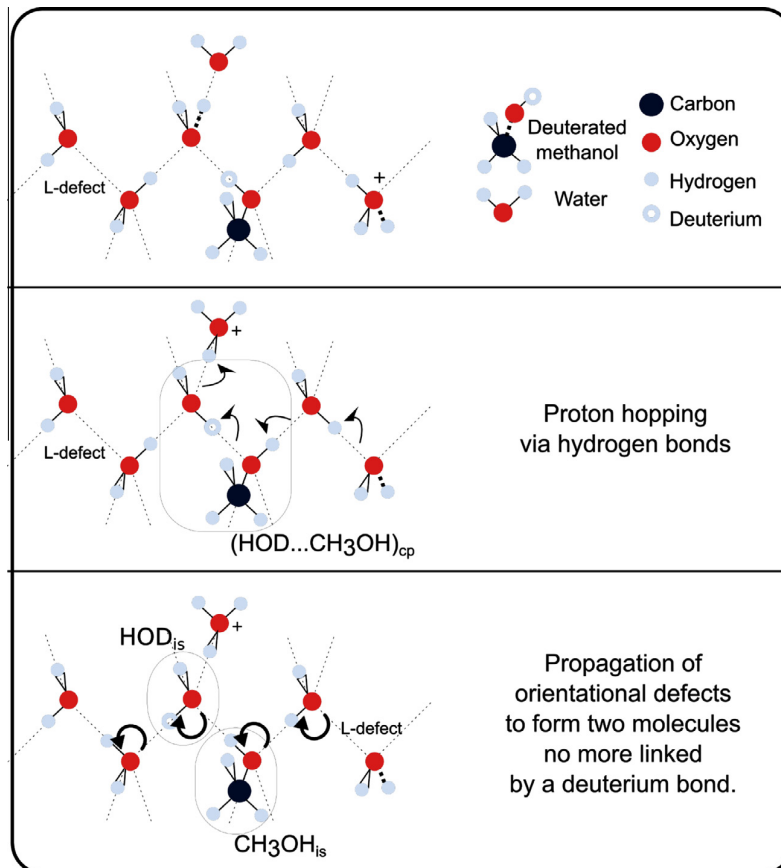
where  $t$  is the time,  $k_i$  is the rate constant,  $T$  is the temperature,  $f_i(\alpha)$  is the kinetic model and  $\alpha$  is the degree of conversion (e.g.  $\alpha \in [0, 1]$ ) that represents the progression of the studied physical process. The integrated form of the kinetic equation for isothermal conditions is then given by:

$$g_i(\alpha) = k_i(T)t \quad (2)$$

where  $g_i(\alpha)$  is the integrated kinetic model, defined by  $g_i(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{dx}{f(x)}$

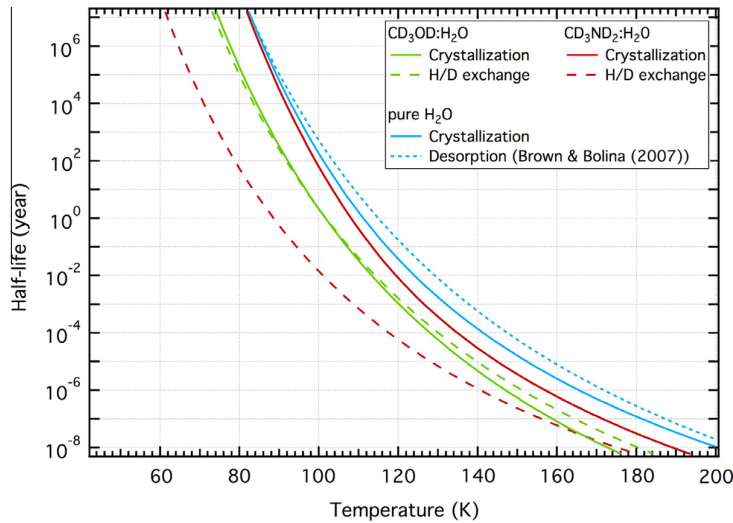
For thermally induced processes, the temperature dependence of the rate constant can be described in general by a Arrhenius type equation:

$$k_i(T) = A_i \exp\left(\frac{-E_{A_i}}{T}\right) \quad (3)$$

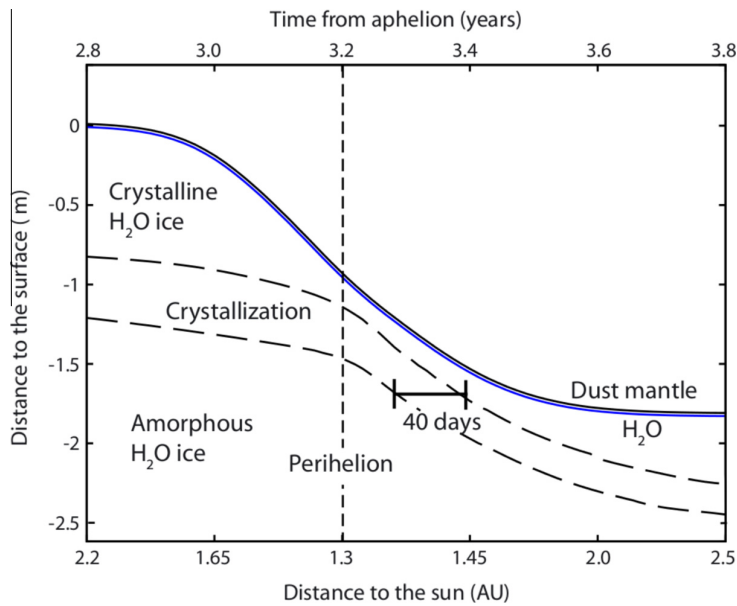


**Fig. 8.** Schematic representation of H/D exchanges mechanism which is the conversion of  $\text{CH}_3\text{OD}$  to isolated  $\text{CH}_3\text{OH}$  via proton hopping and propagation of orientational defects (adapted from Fisher and Devlin, 1995).





**Fig. 9.** Half-life of H/D exchange, crystallization and desorption processes as function of temperature. Values for H/D exchange and crystallization are derived from this work: a second-order kinetic model is used to determine the half-life of H/D exchanges and crystallization of the H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD and H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> ice mixture, the half-life includes both the induction and Avrami periods. The half-life for desorption is derived from the work of [Brown and Bolina \(2007\)](#), see their Eq. (4), with a sample thickness  $\theta_0$  of 0.9  $\mu\text{m}$ .



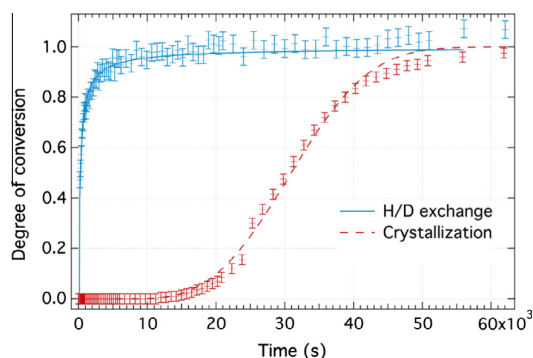
**Fig. 10.** Physical differentiation of the comet as a function of the distance to the Sun, during one revolution. Calculations have been performed at latitude  $\theta = 10^\circ$  with the same initial parameters as in [Marboeuf and Schmitt \(2014\)](#). Thermal inertia is  $\approx 40 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{1/2}$ .

where  $A_i$  is the pre-exponential factor (in  $\text{s}^{-1}$ ),  $E_{A_i}$  is the activation energy (in K).

Kinetic models are theoretical and empirical mathematical descriptions of experimental processes. Some of the kinetic models used in the literature are presented in [Table 2](#) and theoretical developments can be found in the review by [Khawam and Flanagan \(2006\)](#). In contrast to gas phase kinetics, it is difficult to retrieve information about individual reaction steps in condensed phase (liquid or solid phases) and a single kinetic model is used

to represent the entire process. As the kinetic equation describes the overall process, it is hazardous to draw conclusion on the reaction mechanism from the kinetic model.

A chemical process is kinetically described by the kinetic triplet, which consists of the kinetic model  $f_i(\alpha)$  and the two Arrhenius parameters ( $E_{A_i}$  and  $A_i$ ). Our strategy was to use a model-fitting method in order to determine the best adapted kinetic model. This model must be identical for different isothermal experiments, which means for different temperatures. The reduced time variable



**Fig. 11.** Degree of conversion for H/D exchange and crystallization versus time of a mixture of  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$  at 125 K. A fit of a second order kinetic model (line) and an Avrami ( $n = 2$ ) kinetic model (dotted line) is plotted for each process respectively. We note that H/D exchanges already occur during the induction period. The structural evolution of the sample during this period (formation of small nuclei) is similar to the structural evolution of the sample during the crystallization process (formation and growth of larger nuclei). Thus, the “hop-and-turn” process, and so H/D exchanges, can occur in both processes.

$t/t_x$ , where  $t_x$  is the time required to reach a specified conversion (e.g.,  $\alpha = 0.5$ ), can be used instead of the time  $t$ , to compare the plots  $\alpha$  versus  $t/t_x$  at each temperature. A similar shape of these plots provides direct evidence for a unique kinetic model over the whole considered temperature range. The accuracy of each model can then be evaluated by performing a linear fit of the plots  $g_i(\alpha)$  versus  $t/t_x$ . A standard  $\chi^2$ -test on these linear fits is used to select the best model. The reduced  $\chi^2$  associated with the kinetic model  $i$  ( $\overline{\chi_{r_i}^2}$ ) is the average of the reduced  $\chi^2$  obtained for this model at different temperatures ( $\chi_{r_i}^2(T)$ ). The lowest  $\overline{\chi_{r_i}^2}$  gives our best model. The rate constant  $k_i(T)$  at each temperature is simply evaluated as the slope of the plot  $g_i(\alpha)$  versus  $t/t_x$ . Finally, the Arrhenius parameters ( $E_A$  and  $A_i$ ) are deduced from an Arrhenius diagram,  $\ln(k(T))$  versus  $1/T$ .

### 3.3. Kinetics of H/D exchange

The formation of HOD molecules in the sample results from the process of H/D exchange between the deuterated organic molecule (R–D) and water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) in large excess.



The integrated absorbance of the  $\nu_{\text{OD}}$  stretching band of HOD is proportional to the fraction of HOD molecules (the  $\nu_{\text{OD}}$  stretching band is unsaturated as the maximal absorbance for this band is under 0.2). Thus, this band was employed as a tracer of H/D exchanges. The degree of conversion for H/D exchanges can be described by:

$$\alpha = \frac{I_{\nu_{\text{OD}}}(t)}{I_{\nu_{\text{OD}}}(t_{\infty})} \quad (5)$$

where  $I_{\nu_{\text{OD}}}(t)$  is the integrated absorbance of the  $\nu_{\text{OD}}$  stretching band at a time  $t$  and  $I_{\nu_{\text{OD}}}(t_{\infty})$  is the integrated absorbance of the  $\nu_{\text{OD}}$  stretching band at the end of the experiment, when the integrated absorbance no longer increases. The superposition of the plots  $\alpha$  versus  $t/t_x$  at different temperatures is shown in Fig. 4. The data overlap within error bars, therefore indicating that a unique kinetic model can be employed for temperatures between 110 K and 135 K. The displayed error bars correspond mainly to the correction for other band contributions to the integrated absorbance of the  $\nu_{\text{OD}}$  stretching band. Indeed, the  $\nu_{\text{OD}}$  stretching band is mixed with other vibrational bands in the spectra, mainly the combination

mode  $\nu_2 + \nu_1$  of water (see Fig. 1). The plots of  $g_i(\alpha)$  versus time for different kinetic models were linearly fitted, as plotted in Figs. A1 and A2. The corresponding  $\overline{\chi_{r_i}^2}$  are shown in Fig. A3. It is clear that pseudo second and third order (O2 and O3) kinetic models, with  $\overline{\chi_{r_i}^2} \sim 1$ , are the most accurate to describe the H/D exchanges in both mixtures ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ ). Kinetic constants were derived from the simplest O2 kinetic model to draw the Arrhenius diagrams shown in Fig. 5. The obtained activation energy  $E_A$  and frequency factor  $A$  values are listed in Table 3. Activation energies are  $4300 \pm 900$  K and  $3300 \pm 100$  K for  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$  and  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$  ice mixtures, respectively. The larger error bars for the  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$  ice mixture are due to the higher spectral congestion (extracting the  $\nu_{\text{OD}}$  stretching band of HOD was trickier than in the case of methylamine) and sublimation effects. These activation energies are similar to those derived for the  $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O}$  mixture, which range between 3000 K and 5000 K (Collier et al., 1984; Fisher and Devlin, 1995; Lamberts et al., 2015).

Although the best models for the two H/D exchange reactions are O2 and O3, it should be noted that astrochemical models generally adopt a pseudo first-order (O1) formulation for bimolecular reactive processes (a total second-order with partial first-order for each molecule) (e.g. Hasegawa et al., 1992). Kinetic parameters deduced from pseudo second-order models are obviously not applicable in such models. To circumvent this problem we provide Arrhenius parameters assuming a pseudo first-order kinetic model (Table 3) for the organic molecule. The activation energies are  $4100 \pm 900$  K and  $3350 \pm 100$  K for  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$  and  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$  ice mixtures, respectively. These values are thus very similar to those obtained using the pseudo second-order model. In particular, the difference in the activation energies between the two ice mixtures remains significant. We note, however, that in the case of methanol the pre-exponential factor is larger by a factor of  $\sim 7$  in the O2 model with respect to the O1 model.

### 3.4. Kinetics of crystallization

In the range of temperature where H/D exchanges occur (110–150 K), crystallization of the sample is observed. This well studied process consists in the physical transformation of a metastable phase of water ice, the amorphous solid water (ASW), to the stable cubic crystalline form (Ic). This molecular reorganization may be intimately related to the feasibility of isotopic exchange in amorphous solid water, as discussed by Devlin (2001). Here, the kinetics of crystallization of the  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$  and  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$  ice mixtures is described using the formalism employed above for H/D exchanges. The rate of crystallization of pure ASW has been investigated in many previous studies (Schmitt et al., 1989; Dohnálek et al., 1999, 2000; Hage et al., 1994, 1995; Jenniskens and Blake, 1996; Maté et al., 2012; Safarik et al., 2003; Safarik and Mullins, 2004; Smith et al., 2011). The kinetics has been shown to follow nucleation models but a large variation in the Avrami exponents and in the activation energies (from  $\sim 5000$  K to 10,000 K) was observed. Thus, in order to compare the two ice mixtures crystallization with pure ASW ice crystallization under the same experimental conditions, isothermal experiments on pure ASW were performed in the same temperature range.

Our approach to measure the crystallization kinetics consists of assuming that the blended water stretching band [ $\nu_1$  and  $\nu_3$ ] at  $\sim 3250$   $\text{cm}^{-1}$  is a linear combination of an amorphous spectrum and a crystallized spectrum, as shown in Fig. A4. The degree of conversion  $\alpha$  for the crystallization is then simply described by the linear combination coefficient. The superposition of the plots  $\alpha$  versus  $t/t_x$  for different temperatures is shown in Fig. 6. The displayed error

bars result from the linear decomposition method. For pure ASW ice and H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> ice mixtures, it is observed that the degree of conversion is close to zero for a significant period of time, which decreases when increasing temperature. Hage et al. (1995) observed the same phenomenon in a deuterated ASW film. This is not specific to water crystallization as it appears frequently in phase change kinetic. It is called an induction period and is interpreted as the time for nucleus of new solid phase to form and grow to detectable size (Brown et al., 1980; Söhnle and Mullin, 1988). In the present work, modifications of the IR bands are too faint to be detectable during this induction period even if structural rearrangement processes are already taking place. As kinetic models do not account for such an induction period, the corresponding data points were excluded and they are not reported in Figs. A5–A7 where  $g_i(\alpha)$  is plotted as function of  $t/t_z$  for different kinetic models.

The  $\chi^2_{r_i}$  associated to the kinetic models are shown in Fig. A8. It is interesting to note that the best model to describe the crystallization kinetics is not unique. Thus, for the H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD ice mixture, the best models are O2 and O3, while for pure ASW ice and H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> mixture the best model is an Avrami model (A2). The fits at 125 K (or 130 K) can be found in Fig. 6. Arrhenius diagrams are shown in Fig. 7 and the calculated Arrhenius parameters are given in Table 3. In the case of the H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD mixture, the activation energy associated to the crystallization process is found to be  $4550 \pm 150$  K. As mentioned above, in the case of pure ASW ice and H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> mixture, an induction period precedes the Avrami period. The temperature dependence of this induction period is well described by an Arrhenius type equation:

$$k_{ind} = \frac{1}{t_{ind}} = A_{ind} \exp\left(-\frac{E_{A,ind}}{T}\right) \quad (6)$$

where  $t_{ind}$  is the total duration of the induction period and  $A_{ind}$  and  $E_{A,ind}$  are the Arrhenius parameters. The corresponding Arrhenius diagrams are also shown in Fig. 7 and the Arrhenius parameters for the induction period are listed in Table 3. It should be noted that both the Avrami and induction periods must be considered when estimating the characteristic time for crystallization at a given temperature (see Section 4).

Table 3 shows that for our 1  $\mu\text{m}$  ( $\approx 3000$  ML) ASW film, pure or enriched with 2% organic molecules (CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> and CD<sub>3</sub>OD), the activation energies lie in the range 4500–7000 K, consistent with literature values (see above). It should be noted, however, that the organic molecules modify both the rate of ice crystallization (higher for CD<sub>3</sub>OD than CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub>) and the kinetic law.

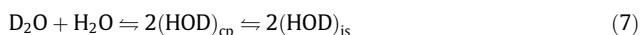
Finally, we note that the crystallization kinetics of deuterated water is slightly different from that of hydrogenated water. Hage et al. (1995) and Smith et al. (2011) have thus measured the Arrhenius parameters ( $A$ ;  $E_A$ ) for the crystallization of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O and they found that the onset temperature and the time needed for complete crystallization is higher in the case of deuterated ASW. For instance, at 140 K, 5 h are needed for D<sub>2</sub>O crystallization against half an hour for H<sub>2</sub>O. D<sub>2</sub>O is therefore less mobile than H<sub>2</sub>O but, on the other hand, more time is given to defect activity before the completion of crystallization. The kinetics of H/D exchange is therefore expected to be similar in H<sub>2</sub>O:DCN and D<sub>2</sub>O:HCN mixtures.

## 4. Discussion

### 4.1. Exchange mechanisms

We have shown that H/D exchanges occur quickly between water and both hydroxyl (–OD) and amine (–ND<sub>2</sub>) functional groups

above 110 K, with activation energies in the range 3000–5000 K. In contrast, no exchange is observed with CH<sub>3</sub> alkyl groups or with HCN. Many studies on H/D exchanges between H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in solid state suggest the strong implication of the hydrogen bond, although controversy exists in the detailed mechanism (Collier et al., 1984; Devlin, 2001; Fisher and Devlin, 1995; Gálvez et al., 2011; Lee et al., 2007; Lamberts et al., 2015; Pat-El et al., 2009). Two successive steps are generally invoked within the so-called “hop-and-turn” process (Eq. (6)): (1) a mechanism of proton hopping via hydrogen bond from D<sub>2</sub>O to H<sub>2</sub>O to form two coupled HOD molecules; (2) the propagation of orientational defects to form two isolated HOD molecules.



The two steps have been investigated by Collier et al. (1984). A schematic representation of the “hop-and-turn” process in H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD is shown in Fig. 8.

Our experiments have shown that H/D exchanges proceed through molecular groups able to form strong hydrogen bonds with water. Indeed, the proton affinities of CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>OH are  $107.7 \times 10^3$  K and  $91.5 \times 10^3$  K, respectively, while it is only  $\sim 86.2 \times 10^3$  K for HCN (e.g. Rablen et al., 1998). Proton affinity is a measure of the gas-phase basicity and it is correlated with the hydrogen bond strength (Rablen et al., 1998) or the polarizability of the atoms. It may thus give an estimate of the binding energy in solution or in ice. In this respect, the relative values for the proton affinity of CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH and HCN are consistent with our observations, supporting the interpretation that H/D exchanges are promoted in species with functional groups capable of strong hydrogen bonds with water. We also note that since the activation energies for H/D exchanges and crystallization are close, small differences in hydrogen bonding energy can simply make H/D exchanges too slow with respect to the water reorganization, as suggested by our D<sub>2</sub>O:HCN experiment.

Although the detailed mechanism for propagation of charge and orientational defects in ice is still debated (see Gálvez et al. (2011) and references therein), it appears that thermally activated H/D exchanges and crystallization are intimately related phenomena. As mentioned above, ASW crystallization has been widely studied but large variations in the kinetics parameters are reported in literature. These variations are primarily due to different experimental conditions. The crystallization process is indeed sensitive to many factors including the underlying substrate, film deposition temperature (Dohnálek et al., 2000; Maté et al., 2012), film thickness and density and, most importantly, deposition and heating rates. The induced variations are rather complex. Dohnálek et al. (2000) and Löfgren et al. (1996) have thus shown that the Avrami exponent increases (the slope of the sigmoid is steeper) and that the crystallization process is faster when decreasing thickness to 10–110 monolayers (ML) films. On the contrary, Safarik et al. (2003) observed crystallization acceleration with increasing thickness for films thicker than 55 nm (177 ML). The dependence of ASW crystallization with dopant was studied by Souda (2007). It was found that the incorporation of methanol molecules in the bulk of ASW ice lowers the crystallization temperature, which is in agreement with our observations (the lowest activation energy is for CD<sub>3</sub>OD, see Table 3). In addition, our results show that crystallization follows a second order kinetics, in contrast to pure ASW and H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> ice mixture for which the best model is A2. In Avrami kinetics, a first period with a slow rate, which corresponds to the nucleation of a significant number of new phase nuclei, is followed by a rapid transformation as nuclei grow. The transformation then slows down until completion. The first stage is drastically reduced in the case of H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD ice

mixture as if the nucleation process was instantaneous. The apparent O2 kinetics may thus simply reflect a truncated Avrami law.

#### 4.2. D/H composition of cometary ices

##### 4.2.1. Isotopic evolution of OH and NH<sub>2</sub> bearing molecules

In comets, water ice is the main compound in which other molecular species are probably diluted. Except CO and CO<sub>2</sub>, most molecular species are neighbored with water molecules. Ice sublimation is processed through a succession of physical processes involving energy and mass exchanges and transports within the porous cometary nucleus (Marboeuf et al., 2012). As a consequence of the control of the surface energy balance by solar illumination, a stratified medium takes place whose upper icy layer is composed of crystalline water ice and possibly clathrates. The more volatile species (e.g. CO, CH<sub>4</sub>) are partly released by ASW ice at low temperature and propagates from some depth through the porous medium by diffusion and successive adsorption and desorption on the walls of open pores, while others are mostly released at shallower depths during water ice crystallization or during decomposition of clathrates earlier formed during crystallization or by gas-ice reaction (Marboeuf et al., 2010). In this regard, all molecules expelled from the nucleus have strongly interacted with water molecules in the solid state.

Our experiments show that exchanges triggered by ASW crystallization occur over couples of minutes or hours on –OH and –NH<sub>2</sub> chemical groups at temperature above 110 K. Fig. 9 shows the half-time of three main thermal processes in ASW, i.e. H/D exchange, crystallization and H<sub>2</sub>O desorption, as function of the ice temperature. It is observed that H/D exchanges on –OH functional groups and ASW crystallization occur within similar timescales. In contrast, in the case of –NH<sub>2</sub> groups, H/D exchanges proceed at a significantly larger rate (smaller half-life) than crystallization, as expected from the activation energies listed in Table 3. Since in both cases H/D exchanges are faster than crystallization and desorption above 100 K, the fractionation of the –OH and –NH<sub>2</sub> groups should change upon thermal heating. The heating timescales are however different in the laboratory and in a comet. In particular, the temperature profile within a nucleus subsurface evolves slowly over months when a comet approaches the Sun. A model of cometary nucleus evolution was applied to Comet 67P/Churyumov–Gerasimenko (67P/CG) in Marboeuf and Schmitt (2014). The crystallization timescale is reported in Fig. 10 where it is found to be about 40 days on a thickness of a few tens of centimeters. Further simulations performed for the present study reveals variation of this timescale, from 4 days to several months, by varying the thickness of the dust crust mantle at the surface of the comet, the thermal conductivity of the porous medium and the CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O composition. As a result, cometary ASW crystallizes on timescales which are rather similar to those of our laboratory experiments.

We note that the formation of clathrates instead of pure crystalline water ice is an alternative process, which in the case of coexistence with proton acceptor guest species also favors water orientational mobility and hydrogen bonding (Devlin, 2001; Richardson et al., 1985). In addition, CH<sub>3</sub>OH is able to form weak hydrogen bond with the oxygen of the water molecules of the cages and seems to promote the formation of clathrates of other gases in specific conditions during the crystallization of amorphous ice mixtures (Williams and Devlin, 1997; Notesco and Bar-Nun, 2000).

In summary, the D/H composition of all molecular species that contain –OH or –NH<sub>2</sub> functional groups will evolve during nucleus activity. In addition, water molecules should exchange with

themselves, and will tend to homogenize their composition if the primitive ice is isotopically heterogeneous.

Now, the final composition of the chemical groups on these molecular species depends on whether thermodynamic equilibrium is attained. In fact, we can reasonably assume that this equilibrium is reached considering the faster H/D exchange kinetics with respect to the crystallization kinetics: Fig. 11 shows, on the same graph, the degree of conversion for both processes versus time at 125 K in the case of methylamine. It is clear that an H/D exchange equilibrium is attained around  $10 \cdot 10^3$  s, before the crystallization process runaway at  $25 \cdot 10^3$  s. H/D exchanges thus proceed during the very initial phase of the crystallization process. Smith and Kay (1999) have provided evidences that ice melts into a deeply metastable extension of normal liquid water during this phase (also called the glass transition). This liquid-like behavior naturally favors H/D exchange equilibrium. In this regard, the D/H ratio of the organic species may be related to the thermodynamic constant  $K(T)$  of Eq. (4) via the equilibrium equation:

$$K(T) = \frac{[\text{R-H}][\text{HOD}]}{[\text{R-D}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\frac{[\text{HOD}]}{[\text{H}_2\text{O}]}}{\frac{[\text{R-D}]}{[\text{R-H}]}} \quad (8)$$

The  $K(T)$  constant depends at first order on the nature of the molecular species (number of atoms, molecular structure) and at second-order on the nature and energetics of the chemical group (–OH versus –NH<sub>2</sub>). Hence, these parameters controls mobility and reorganization, and finally the ability to establish hydrogen bonds during ice crystallization. Unfortunately, we lack thermodynamic constant values for reactions between water and many of the molecules detected so far in comets, and experimental studies appear here necessary. An alternative strategy is however possible in the case of Comet 67P/CG, if D/H ratios can be obtained for a broad set of molecules.

##### 4.2.2. The HCN molecule

Our experiments show that H/D exchanges operate through hydrogen bonds. Strictly speaking, hydrogen bond requires a proton bound to an electronegative atom as N or O. But for the HCN molecule, H is bound to a carbon atom. Nevertheless, HCN is known as a very weak organic acid, and therefore weakly releases protons in liquid water. A strong hydrogen bond is reported in HCN multimers and HCN molecular crystal, involving H and N atoms from adjacent molecules (Müller et al., 1993; Pacansky, 1977). Studies also report that a hydrogen bond is present in H<sub>2</sub>O and HCN dimers (Bernstein et al., 1997). Therefore, a similar mechanism as that proposed for –OH and –NH<sub>2</sub> functional groups cannot be excluded. Our experiments do not support H/D exchanges between HCN and deuterated ASW. As reported above, this result is consistent with the proton affinity, but it does not rule out the possibility of exchanges in different conditions.

## 5. Conclusions

The main conclusions are the following:

1. D/H exchanges between –OH and –NH<sub>2</sub>/NH functional groups of organic molecules and amorphous water ice are controlled by proton exchange through hydrogen bonds. The process requires molecular motion and is strongly catalyzed by water ice crystallization.
2. The kinetics of the H/D exchanges have been determined experimentally. H/D exchange kinetics is best described by a pseudo second-order kinetic law with activation energies of  $4300 \pm 900$  K ( $36 \pm 7$  kJ mol<sup>–1</sup>) and  $3300 \pm 100$  K ( $27.5 \pm 0.8$  kJ mol<sup>–1</sup>) for H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD and H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> ice mixtures, respectively. The corresponding pre-exponential factors  $\ln(A(s^{-1}))$  are  $25 \pm 7$  and  $20 \pm 1$ , respectively. Physical conditions within



- cometary nucleus when a comet approaches the Sun make it plausible that –OH and –NH<sub>2</sub> functional groups of organic molecules equilibrate with water ice. The D/H composition of X–OH and X–NH<sub>2</sub> species may therefore not be representative of their initial composition prior to sublimation.
- In contrast, the H/D exchange between –CH bond and water ice is not of concern on the timescale of cometary subsurface evolution.
  - H/D exchanges between HCN and amorphous solid water are probably inhibited by the low kinetics of proton exchanges (through the water–HCN hydrogen bond) with respect to ASW crystallization.

## Acknowledgments

We warmly thank Alexandre Ratajczak for his work on the early stages of this project, and Olivier Brissaud for his support to experiments. Philip Peters is acknowledged for useful discussions. We thank Michael R. Combi and anonymous referee whose comments helped to improve the quality of the paper. Mathilde Faure is supported by a fellowship of Université Grenoble Alpes. This study has been supported by the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) and partially funded by the French national program Physique Chimie du Milieu Interstellaire.

## References

- Altwegg, K. et al., 2015. 67P/Churyumov–Gerasimenko, a Jupiter family comet with a high D/H ratio. *Science* 347, 1261952–1261952.
- Ball, J.A. et al., 1970. Detection of methyl alcohol in Sagittarius. *Astrophys. J.* 162, L203–L210.
- Bernstein, M.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J., 1997. The infrared spectra of nitriles and related compounds frozen in Ar and H<sub>2</sub>O. *Astrophys. J.* 476, A932–A942.
- Blake, G.A. et al., 1999. Sublimation from icy jets as a probe of the interstellar volatile content of comets. *Nature* 398, 213–216.
- Bockelée-Morvan, D. et al., 1991. Microwave detection of hydrogen sulphide and methanol in Comet Austin (1989c1). *Nature* 350, 318–320.
- Bockelée-Morvan, D. et al., 2000. New molecules found in Comet C/1995 O1 (Hale–Bopp). Investigating the link between cometary and interstellar material. *Astron. Astrophys.* 353, 1101–1114.
- Bockelée-Morvan, D. et al., 2004. The composition of cometary volatiles. In: *Comets II*, pp. 391–423.
- Brown, W.A., Bolina, A.S., 2007. Fundamental data on the desorption of pure interstellar ices.
- Brown, M.E., Dollimore, D., Galwey, A.K., 1980. Reactions in the Solid State. Elsevier.
- Brownlee, D.E. et al., 2006. Comet 81P/Wild 2 under a microscope. *Science* 314, 1711–1716 (Royal Astronomical Society 374, 1006–1014).
- Caselli, P., Ceccarelli, C., 2012. Our astrochemical heritage. *Astron. Astrophys. Rev.* 20, 1–68.
- Ceccarelli, C. et al., 2014. Deuterium fractionation: The Ariadne's thread from the pre-collapse phase to meteorites and comets today. In: Beuther, H. et al. (Eds.), *Protostars and Planets VI*. University of Arizona Press (Chapter).
- Cleeves, L.I. et al., 2014. The ancient heritage of water ice in the Solar System. *Science* 345, 1590–1593.
- Collier, W.B., Ritzhaupt, G., Devlin, J.P., 1984. Spectroscopically evaluated rates and energies for proton transfer and Bjerrum defect migration in cubic ice. *J. Phys. Chem.* 88, 363–368.
- Coutens, A. et al., 2012. A study of deuterated water in the low-mass protostar IRAS16293–2422. *Astron. Astrophys.* 539, 132–144.
- Coutens, A. et al., 2013. Deuterated water in the solar-type protostars NGC 1333 IRAS 4A and IRAS 4B. *Astron. Astrophys.* 560, A39–A55.
- Crovisier, J. et al., 1999. The thermal infrared spectra of Comets Hale–Bopp and 103P/Hartley 2 observed with the infrared space observatory. In: Sitko, Michael L., Sprague, Ann L., Lynch, David K. (Eds.), *Thermal Emission Spectroscopy and Analysis of Dust, Disks, and Regoliths*. Proceedings of a Meeting held at the Lunar and Planetary Institute, 28–30 April, 1999. Astronomical Society of the Pacific Conference Series, vol. 196, pp. 109–117.
- Crovisier, J. et al., 2004. The composition of ices in Comet C/1995 O1 (Hale–Bopp) from radio spectroscopy. Further results and upper limits on undetected species. *Astron. Astrophys.* 418, 1141–1157.
- Dello Russo, N.D., Khanna, R.K., 1996. Laboratory infrared spectroscopic studies of crystalline nitriles with relevance to outer planetary systems. *Icarus* 123, 366–395.
- Despois, D. et al., 1986. Observations of hydrogen cyanide in Comet Halley. *Astron. Astrophys.* 160, L11–L12.
- Devlin, J.P., 2001. Structure, spectra, and mobility of low-pressure ices: Ice I, amorphous solid water, and clathrate hydrates at  $T < 150$  K. *J. Geophys. Res.: Planets* 106, 33333–33349.
- Dohnálek, Z. et al., 1999. Substrate induced crystallization of amorphous solid water at low temperatures. *J. Chem. Phys.* 110, 5489–5492.
- Dohnálek, Z. et al., 2000. The effect of the underlying substrate on the crystallization kinetics of dense amorphous solid water films. *J. Chem. Phys.* 112, 5932–5941.
- Encrenaz, Th., Puget, J.-L., d'Hendecourt, L., 1991. From interstellar matter to comets – Elemental abundances in interstellar dust and in Comet Halley. *Space Sci. Rev.* 56, 83–92, ISSN 0038–6308.
- Englander, S.W., Kallenbach, N.R., 1983. Hydrogen exchange and structural dynamics of proteins and nucleic acids. *Q. Rev. Biophys.* 16, 521–655.
- Fisher, M., Devlin, J.P., 1995. Defect activity in amorphous ice from isotopic exchange data: Insight into the glass transition. *J. Phys. Chem.* 99, 11584–11590.
- Gálvez, Ó. et al., 2011. HDO infrared detection sensitivity and D/H isotopic exchange in amorphous and crystalline ice. *Astrophys. J.* 738, 133–138.
- Glavin, D.P., Dworkin, J.P., Sandford, S.A., 2008. Detection of cometary amines in samples returned by Stardust. *Meteorit. Planet. Sci.* 43, 399–413.
- Greenberg, J.M., 1982. What are comets made of? A model based on interstellar dust. In: Wilkening, L.L. (Ed.), *Comets*. University of Arizona Press, pp. 131–163.
- Hage, W. et al., 1994. Crystallization kinetics of water below 150 K. *J. Chem. Phys.* 100, 2743–2747.
- Hage, W. et al., 1995. Kinetics of crystallizing D<sub>2</sub>O water near 150 K by Fourier transform infrared spectroscopy and a comparison with the corresponding calorimetric studies on H<sub>2</sub>O water. *J. Chem. Phys.* 103, 545–550.
- Hartogh, P. et al., 2011. Ocean-like water in the Jupiter-family Comet 103P/Hartley 2. *Nature* 478, 218–220.
- Hasegawa, T.I., Herbst, E., Leung, C.M., 1992. Models of gas-grain chemistry in dense interstellar clouds with complex organic molecules. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 82, 167–195.
- Ikawa, S.-I., Maeda, S., 1968. Infrared intensities of the stretching and librational bands of H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, and HDO in solids. *Spectrochim. Acta Mol. Spectrosc.* 24, 655–665.
- Jefferts, K.B., Penzias, A.A., Wilson, R.W., 1973. Deuterium in the Orion nebula. *Astrophys. J.* 179, L57–L59.
- Jenniskens, P., Blake, D.F., 1996. Crystallization of amorphous water ice in the Solar System. *Astrophys. J.* 473, 1104–1113.
- Khawam, A., Flanagan, D.R., 2006. Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals. *J. Phys. Chem. B* 110, 17315–17328.
- Lamberts, T. et al., 2015. Thermal H/D exchange in polar ice – Deuteron scrambling in space. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 448, 3820–3828.
- Lasue, J. et al., 2008. Quasi-3D model to describe topographic effects on non-spherical comet nucleus evolution. *Planet. Space Sci.* 56, 1977–1991.
- Lee, C.-W. et al., 2007. Mechanistic study of proton transfer and H/D exchange in ice films at low temperatures (100–140 K). *J. Chem. Phys.* 127, 084701–084701.
- Linsky, J.L., 2007. D/H and nearby interstellar cloud structures. *Space Sci. Rev.* 130, 367–375.
- Löfgren, P. et al., 1996. Substrate dependent sublimation kinetics of mesoscopic ice films. *Surf. Sci.* 367, L19–L25.
- Marboeuf, U., Schmitt, B., 2014. How to link the relative abundances of gas species in coma of comets to their initial chemical composition? *Icarus* 242, 225–248.
- Marboeuf, U. et al., 2010. Clathrate hydrates formation in short-period comets. *Astrophys. J.* 708, 812–816.
- Marboeuf, U. et al., 2012. A cometary nucleus model taking into account all phase changes of water ice: Amorphous, crystalline, and clathrate. *Astron. Astrophys.* 542, 82–105.
- Maté, B., Rodríguez-Lazcano, Y., Herrero, V.J., 2012. Morphology and crystallization kinetics of compact (HGW) and porous (ASW) amorphous water ice. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 10595–10602.
- Mauersberger, R. et al., 1988. Deuterated methanol in Orion. *Astron. Astrophys.* 194, L1–L4.
- Meier, R. et al., 1998. Deuterium in Comet C/1995 O1 (Hale–Bopp): Detection of DCN. *Science* 279, 1707–1710.
- Moore, M.H. et al., 2010. Infrared spectra and optical constants of nitrile ices relevant to Titan's atmosphere. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 191, 96–112.
- Müller, B. et al., 1993. Raman studies of solid hydrogen cyanide (HCN, DCN) and of HCN argon matrices. *Spectrochim. Acta Mol. Spectrosc.* 49, 191–197.
- Mumma, M.J., Charnley, S.B., 2011. The chemical composition of comets—Emerging taxonomies and natal heritage. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 49, 471–524.
- Notesco, G., Bar-Nun, A., 2000. The effect of methanol clathrate–hydrate formation and other gas-trapping mechanisms on the structure and dynamics of cometary ices. *Icarus* 148, 456–463.
- Pacansky, J., 1977. The infrared spectrum of a molecular aggregate. The hydrocyanic acid dimer isolated in an argon matrix. *J. Phys. Chem.* 81, 2240–2243.
- Parise, B. et al., 2004. First detection of triply-deuterated methanol. *Astron. Astrophys.* 416, 159–163.
- Parise, B. et al., 2005. HDO abundance in the envelope of the solar-type protostar IRAS 16293–2422. *Astron. Astrophys.* 431, 547–554.
- Parise, B. et al., 2006. Testing grain surface chemistry: A survey of deuterated formaldehyde and methanol in low-mass Class 0 protostars. *Astron. Astrophys.* 453, 949–958.
- Pat-El, I. et al., 2009. An experimental study of the formation of an ice crust and migration of water vapor in a comet's upper layers. *Icarus* 201, 406–411.

Persson, M.V. et al., 2014. The deuterium fractionation of water on Solar-System scales in deeply-embedded low-mass protostars. *Astron. Astrophys.* 563, A74–A82.

Rablen, P.R., Lockman, J.W., Jorgensen, W.L., 1998. Ab initio study of hydrogen-bonded complexes of small organic molecules with water. *J. Phys. Chem. A* 102, 3782–3797.

Ratajczak, A. et al., 2009. Hydrogen/deuterium exchange in interstellar ice analogs. *Astron. Astrophys.* 496, L21–L24.

Richardson, H.H., Wooldridge, P.J., Devlin, J.P., 1985. Determination of proton-transfer rates and energetics for the clathrate hydrate of oxirane by FT-IR spectroscopy. *J. Phys. Chem.* 89, 3552–3555.

Robert, F., Merlivat, L., Javoy, M., 1979. Deuterium concentration in the early Solar System: Hydrogen and oxygen isotope study. *Nature* 282, 785–789.

Safarik, D.J., Mullins, C.B., 2004. The nucleation rate of crystalline ice in amorphous solid water. *J. Chem. Phys.* 121, 6003–6010.

Safarik, D.J., Meyer, R.J., Mullins, C.B., 2003. Thickness dependent crystallization kinetics of sub-micron amorphous solid water films. *J. Chem. Phys.* 118, 4660–4671.

Schmitt, B., Grim, R.J.A., Greenberg, J.M., 1989. Spectroscopy and physico-chemistry of CO:H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O ices. In: *Infrared Spectroscopy in Astronomy*. ESA Spec. Publ., SP-290, pp. 213–219.

Smith, R.S., Kay, B.D., 1999. The existence of supercooled liquid water at 150 K. *Nature* 398, 788–791.

Smith, R.S. et al., 2011. Crystallization kinetics and excess free energy of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O nanoscale films of amorphous solid water. *J. Phys. Chem. A* 115, 5908–5917.

Söhnle, O., Mullin, J.W., 1988. Interpretation of crystallization induction periods. *J. Colloid Interface Sci.* 123, 43–50.

Souda, R., 2007. Effects of methanol on crystallization of water in the deeply supercooled region. *Phys. Rev. B* 75, 184116–184116.

Williams, K.D., Devlin, J.P., 1997. Formation and spectra of clathrate hydrates of methanol and methanol-ether mixtures. *J. Mol. Struct.* 416, 277–286.

Ziurys, L.M., Turner, B.E., 1986. Detection of interstellar vibrationally excited HCN. *Astrophys. J.* 300, L19–L23.

Appendix A

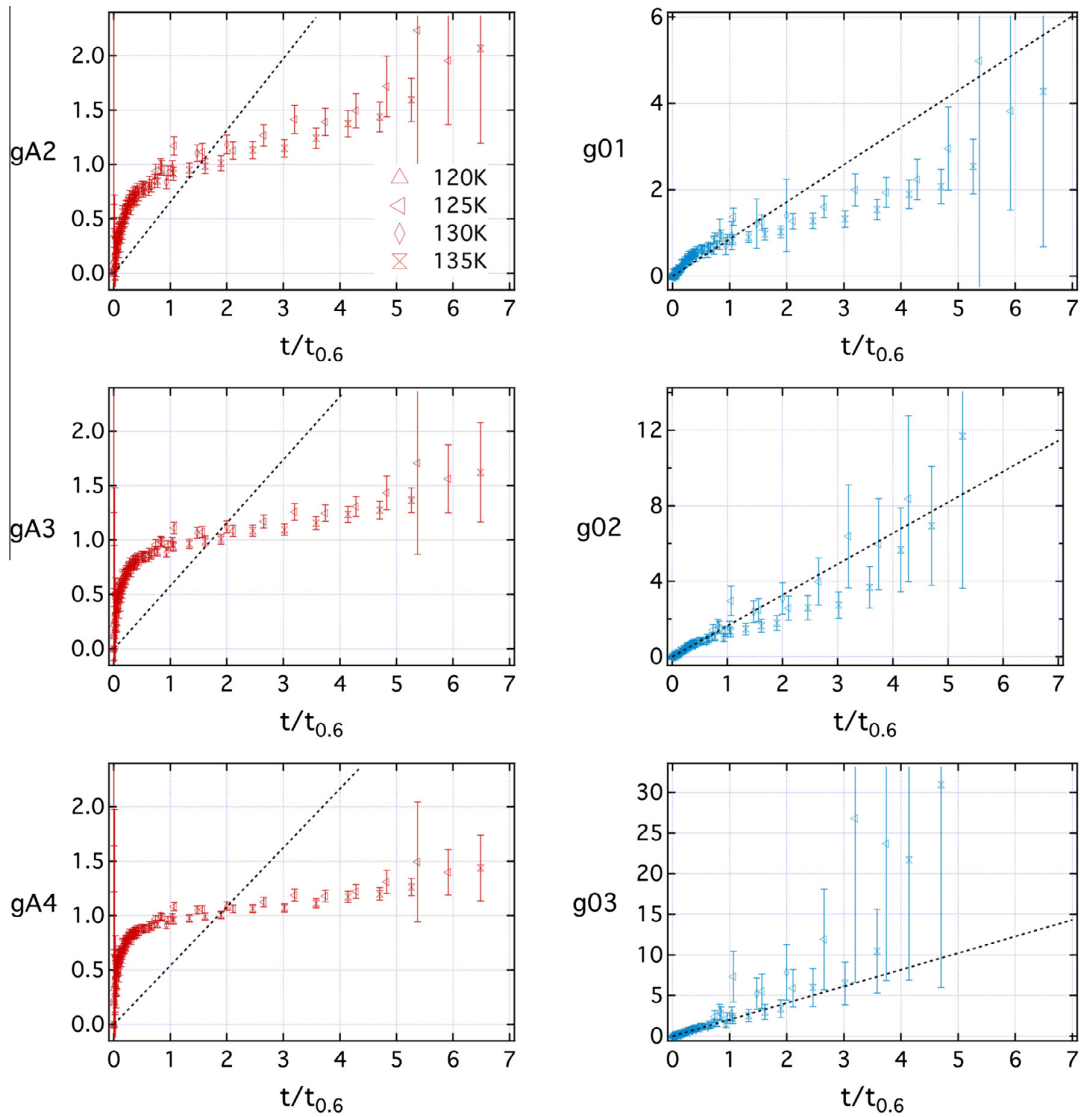
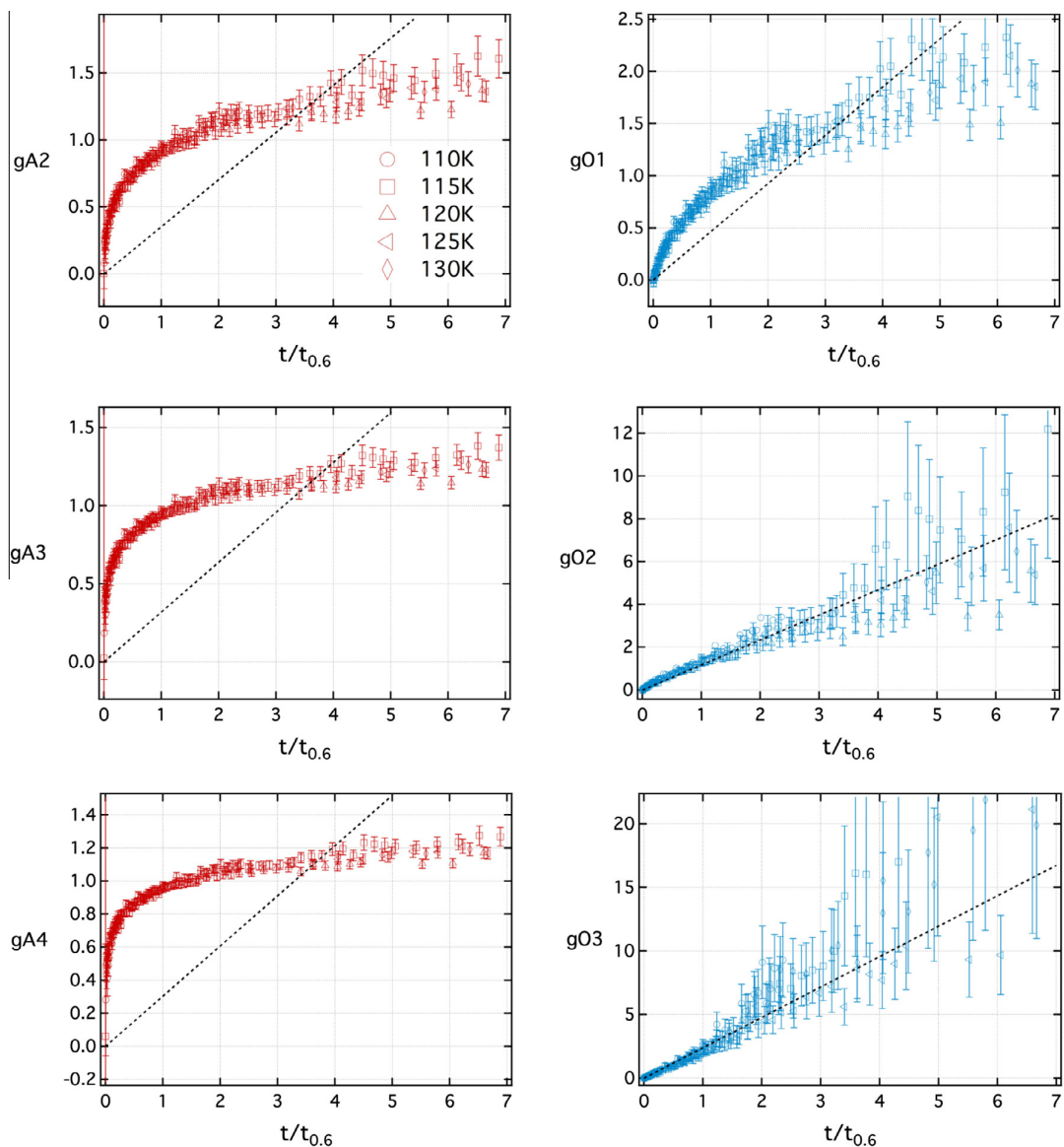
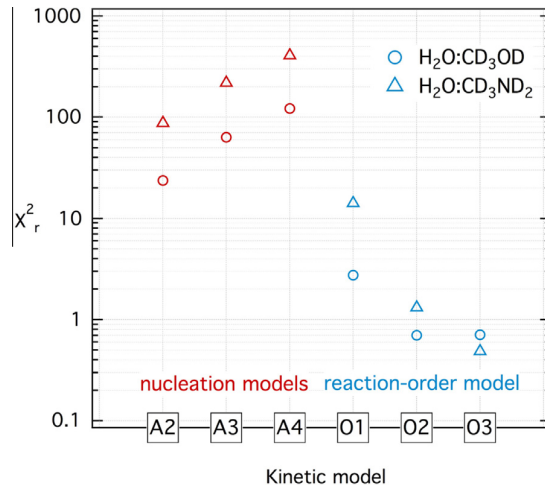


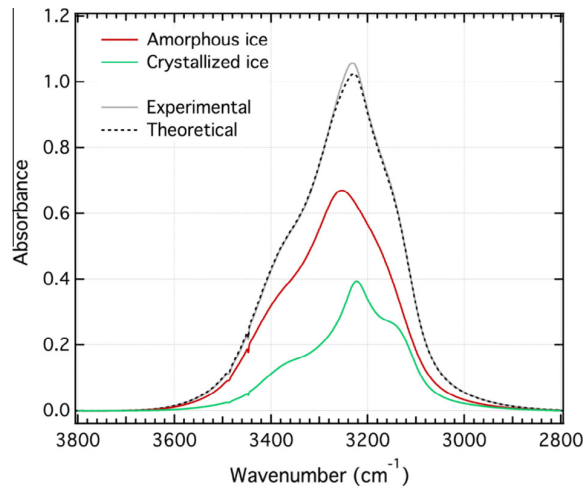
Fig. A1. H/D exchange function  $g_i$  for a mixture of H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD at different temperatures for various kinetic models  $i$  listed in Table 2. The linear fit for the isothermal experiment at 125 K is shown for each model (dotted line).



**Fig. A2.** H/D exchange function  $g_i$  for a mixture of  $H_2O:CD_3ND_2$  at different temperatures for various kinetic models  $i$  listed in Table 2. The linear fit for the isothermal experiment at 125 K is shown for each model (dotted line).

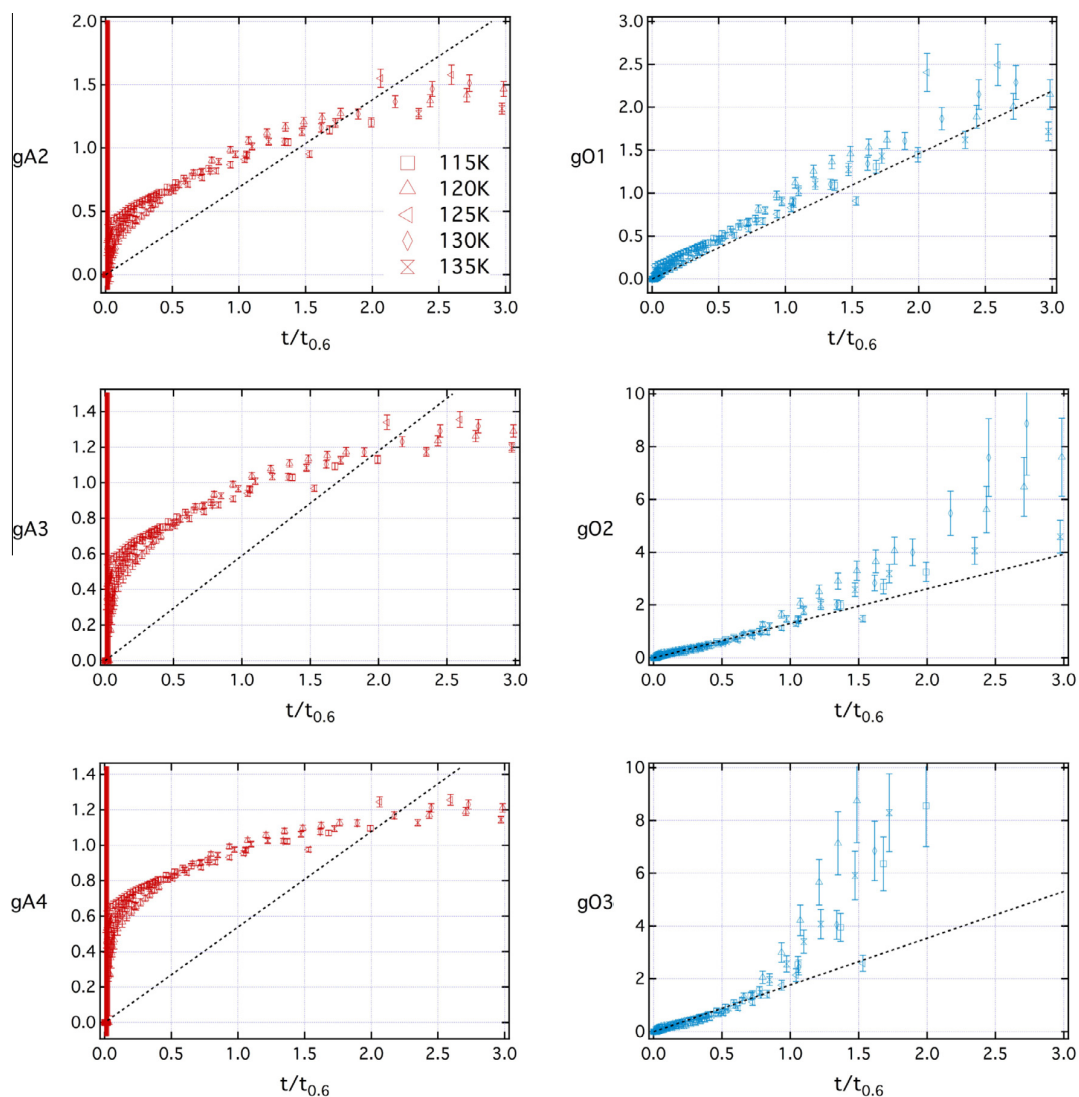


**Fig. A3.** Average reduced  $\chi_r^2$  for various kinetic models fitting the time dependence of integrated kinetic model  $g_i$  (Figs. A1 and A2). The average is done over 5 isothermal experiments ( $T = 110$  K, 115 K, 120 K, 125 K and 130 K) in the case of methylamine and 4 experiments ( $T = 120$  K, 125 K, 130 K and 135 K) in the case of methanol.

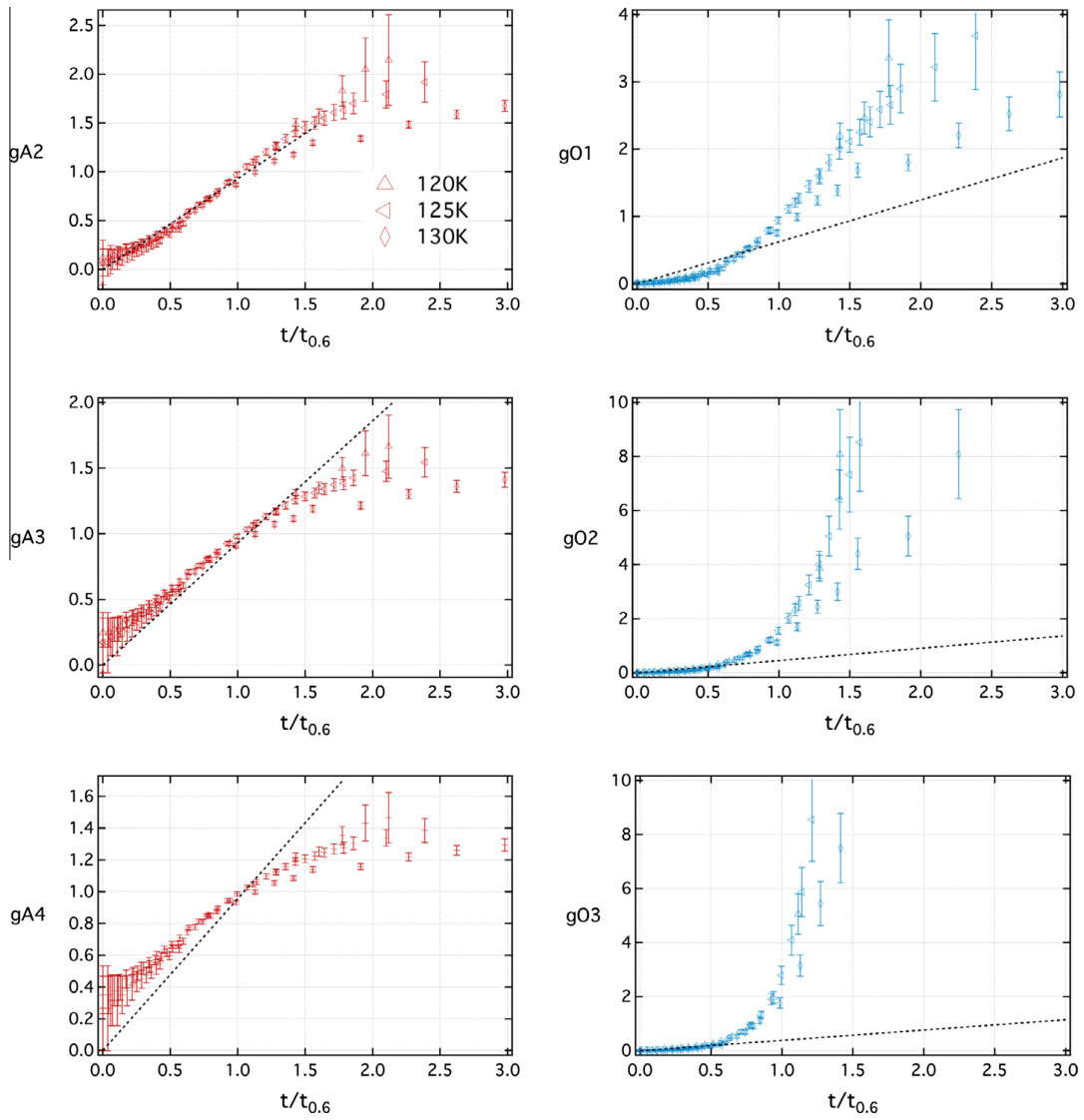


**Fig. A4.** Fourier transform infrared absorption spectra of the water stretching band  $\nu_1$  &  $\nu_3$  at  $\sim 3250$   $\text{cm}^{-1}$  obtained during an isothermal experiment (in gray). The dotted line corresponds to the theoretical spectrum ( $St$ ). It is the linear combination of an amorphous spectrum ( $(1 - \alpha) \times Sa$ ) (in red) and a crystallized spectrum ( $\alpha \times Sc$ ) (in green), the combination coefficient being the degree of conversion  $\alpha$  (i.e.  $St = (1 - \alpha) \times Sa + \alpha \times Sc$ ). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

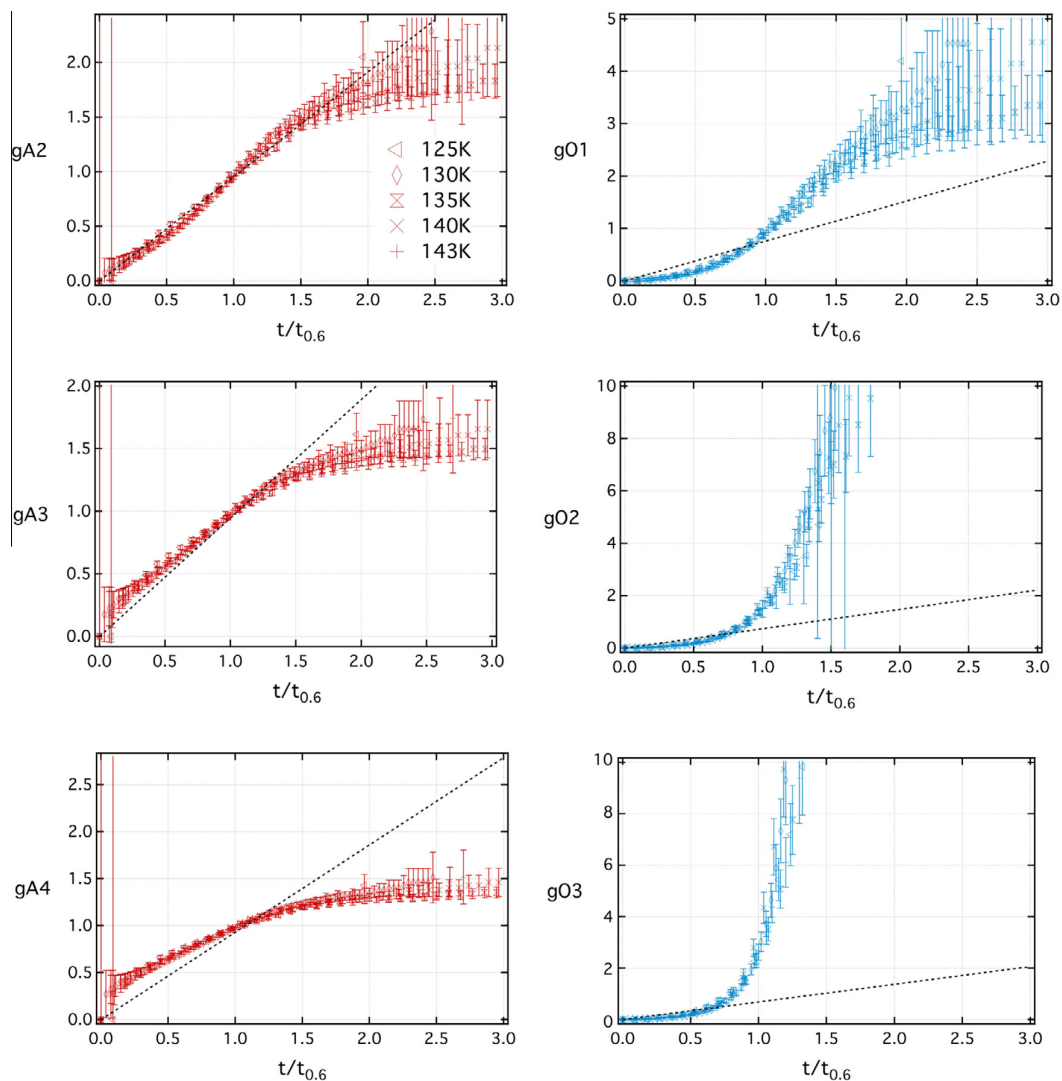




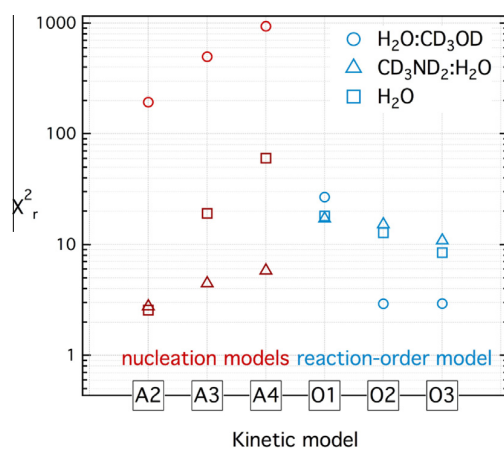
**Fig. A5.** Crystallization function  $g_i$  for a mixture of  $H_2O:CD_3OD$  at different temperatures for the various kinetic models listed in Table 2. Linear fits for the isothermal experiment at 125 K are shown (dotted line).



**Fig. A6.** Crystallization function  $g_i$  for a mixture of  $H_2O:CD_3ND_2$  at different temperatures for the various kinetic models listed in Table 2. Linear fits for the isothermal experiment at 125 K are shown (dotted line).



**Fig. A7.** Crystallization function  $g_i$  for  $H_2O$  pure at different temperatures for the various kinetic models listed in Table 2. Linear fits for the isothermal experiment at 125 K are shown (dotted line).



**Fig. A8.** Average reduced  $\chi_r^2$  for various integrated kinetic models  $g_i$  fitting the crystallization versus time showed in Figs. A5–A7. The average is done over 3 experiments ( $T = 120$  K,  $T = 125$  K and  $T = 130$  K) in the case of methylamine, 4 experiments ( $T = 120$  K,  $T = 125$  K,  $T = 130$  K,  $T = 135$  K) in the case of methanol and 5 experiments ( $T = 125$  K,  $T = 130$  K,  $T = 135$  K,  $T = 140$  K,  $T = 143$  K) in the case of pure  $H_2O$ .

### Complément : Augmentation parasite de l'absorbance au cours de l'expérience

Plusieurs phénomènes, autres que les échanges H/D, vont entraîner l'augmentation de l'absorbance intégrée de certaines bandes vibrationnelles au cours d'une expérience de dépôt et de chauffage d'un échantillon de glace. Une des difficultés de l'expérience est d'identifier ces phénomènes parasites influençant la bande  $\nu_{OD}$  de HOD, utilisée pour tracer les échanges, et d'estimer leur influence dans la quantification des échanges H/D.

La figure 2.12 montre l'évolution du taux de conversion du processus de cristallisation et de l'absorbance intégrée des bandes  $\nu_1$  &  $\nu_3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\nu_{OD}$  de HOD lors du maintien d'un échantillon de glace  $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$  à 125 K pendant plus de 4 jours. Les variations d'absorbance intégrée ( $\text{Abs}_{int}$ ) au cours du temps sont complexes. On observe plusieurs types de variations qui sont numérotées de 1 à 4 sur la figure 2.12 :

#### Numéro 1 :

Une augmentation linéaire de l'absorbance intégrée des bandes  $\nu_1$  &  $\nu_3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\nu_{OD}$  de HOD est observée sur des temps longs (figure 2.12, b et c). Pour comprendre l'origine de cette augmentation, une expérience "à vide" a été effectuée, c'est-à-dire qu'une expérience typique de chauffage est réalisée alors qu'aucun film de glace n'est formé. L'enceinte est placée sous vide ( $\sim 10^{-9}$  mbar) et la fenêtre est descendue à une température de 20 K. Puis, les vannes toujours fermées, elle est maintenue à cette température pendant une journée. Cette fenêtre est ensuite chauffée à  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à 125 K. Elle est alors maintenue à cette température pendant 3 jours avant un chauffage à 170 K. Il est important de noter que cette expérience est réalisée après une série d'expériences réalisées avec des mélanges de glace  $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O}$ .

Des spectres sont enregistrés régulièrement tout au long de l'expérience (figure 2.13). On remarque l'apparition de deux bandes à  $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 2450 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupements  $\nu_1$  &  $\nu_3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  et HDO et  $\nu_{OD}$  de HOD. Ainsi, un film se forme et s'épaissit tout au long de l'expérience alors qu'aucun échantillon n'est formé, ni aucune vanne ouverte. Ce dépôt résiduel provient probablement du collage de molécules sur les parois de l'enceinte lors des expériences précédentes. Entre chaque expérience, l'enceinte, maintenue sous vide ( $10^{-7}$  mbar), est chauffée à plus de 320 K pendant une journée minimum à l'aide de la résistance thermique positionnée sur le doigt froid et également à l'aide de cordons chauffants enroulés autour de l'enceinte et des lignes de mélange. Il semble néanmoins que de nombreuses molécules restent piégées dans l'enceinte et viennent se coller sur la fenêtre de KBr lors de l'expérience.

L'évolution de l'absorbance intégrée de ces deux bandes au cours de l'expérience "à vide" est visible sur la figure 2.14. On remarque que l'absorbance intégrée augmente régulièrement à température constante. A 20 K, l'augmentation est de  $(3.3 \pm 0.4) \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  pour la bande  $\nu_1$  &  $\nu_3$  et  $(1.5 \pm 0.4) \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  pour la bande  $\nu_{OD}$ . Cette différence d'augmentation de l'absorbance intégrée pour deux bandes différentes peut simplement provenir d'une différence de section efficace d'intégration. A 125 K, l'augmentation de l'absorbance intégrée de ces mêmes bandes est du même ordre de grandeur ( $(4.1 \pm 0.3) \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $(9.4 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  respectivement).

Lors de l'augmentation de température, pour passer de 20 K à 125 K, le dépôt est encore plus intense, avec une augmentation de l'absorbance intégrée de  $(1.9 \pm 0.4) \times 10^{-4}$  pour la bande  $\nu_1$  &  $\nu_3$  et  $(5.6 \pm 0.4) \times 10^{-5}$  pour la bande  $\nu_{OD}$ . Enfin, lorsque l'on augmente la température au-delà de 160 K, le film parasite formé se sublime à nouveau.

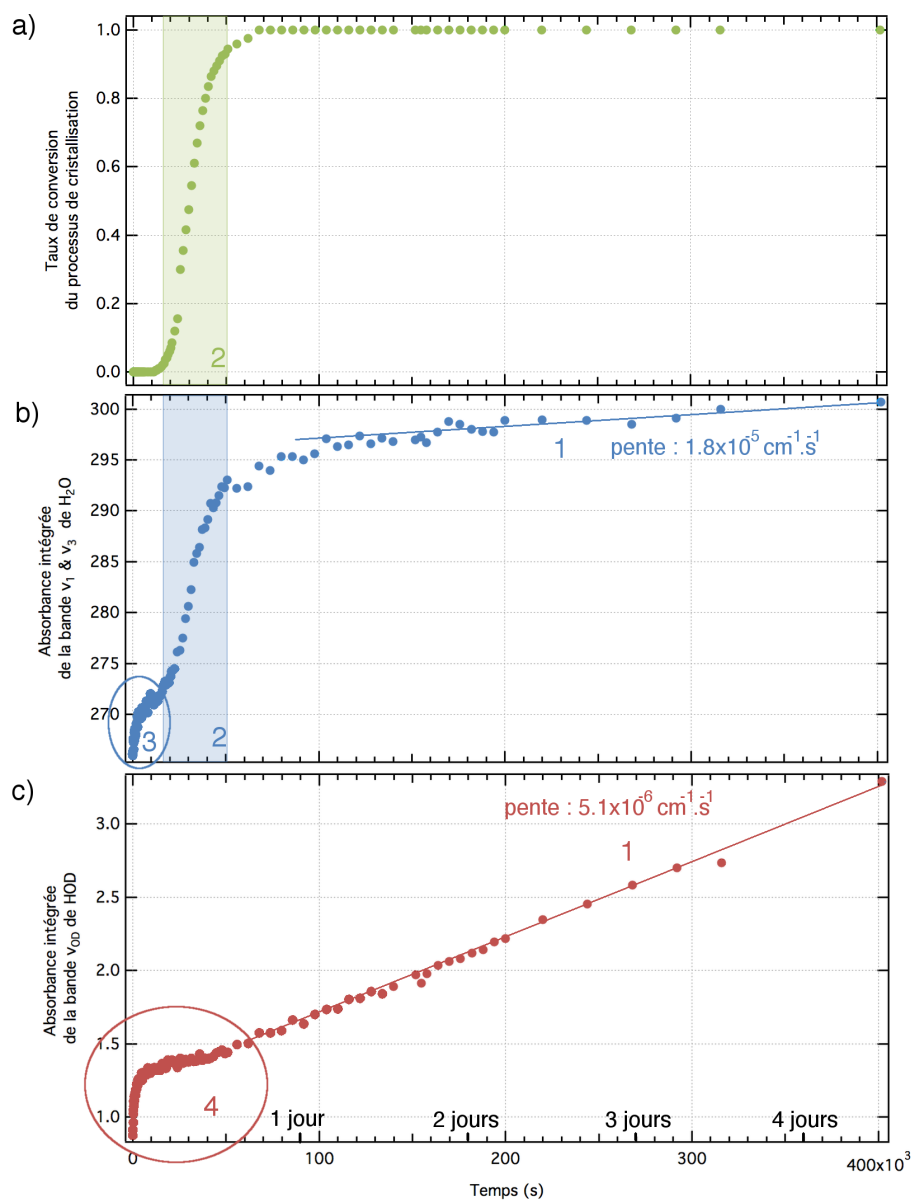


FIGURE 2.12 – Évolution a) du taux de conversion du phénomène de cristallisation, b) de l'absorbance intégrée des bandes  $\nu_1$  &  $\nu_3$  de  $H_2O$  et c) de l'absorbance intégrée de la bande  $\nu_{OD}$  de HOD en fonction du temps au cours d'une expérience type de chauffage d'un mélange intime de glace à  $H_2O:CD_3ND_2$  à 125 K. L'augmentation de l'absorbance intégrée est due en partie aux échanges H/D (4) mais également à des phénomènes parasites dus à des dépôts résiduels (1 et 3) ou des changements de section efficace d'absorption (2).

Ce dépôt parasite observé lors de cette expérience "à vide" a également lieu lors des expériences au cours desquelles un échantillon est préalablement formé sur la fenêtre de KBr. Les augmentations régulières d'absorbance intégrée observées sur la figure 2.12, b et c, chiffres 1, proviennent de ce phénomène et n'ont aucun lien avec les échanges H/D. L'échange H/D est suivi grâce à la bande  $\nu_{OD}$ . Ce dépôt parasite entraîne une augmentation de l'absorbance intégrée de cette bande de  $(9.4 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 125 K, bien plus faible que l'augmentation de  $(3.4 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  due aux échanges H/D (figure 2.12, c, chiffre 4). Ainsi, ce dépôt parasite n'empêche pas la quantification des échanges H/D, surtout au début du processus. En fin de processus, l'augmentation due au dépôt parasite peut devenir similaire voire supérieure à celui des échanges. Seuls les spectres correspondant à l'échange H/D sont utilisés pour quantifier les échanges, ceux dont l'augmentation de l'absorbance intégrée devient linéaire avec le temps ne sont plus pris en compte. Dans le cas de l'expérience présentée figure 2.12 par exemple, seuls les points jusqu'à  $30 \times 10^3$  secondes sont utilisés.

### Numéro 2 :

Une augmentation de l'absorbance intégrée de la bande vibrationnelle  $\nu_1$  &  $\nu_3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  est observée entre  $\sim 4 \text{ h}$  ( $\sim 15 \cdot 10^3 \text{ s}$ ) et  $\sim 13 \text{ h}$  ( $\sim 50 \cdot 10^3 \text{ s}$ ) après un maintien de l'échantillon à 125 K (figure 2.12, b, chiffre 2). Cette augmentation est liée au phénomène de cristallisation qui transforme la forme de la bande mais également le coefficient d'absorbance intégrée de cette bande (Annexe A). Au cours de la cristallisation d'une glace d'eau pure lors d'une augmentation de température de 110K à 150K, Ratajczak [2012] a montré que l'absorbance intégrée de la bande  $\nu_1$  &  $\nu_3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  augmente d'environ  $\sim 30\%$ . C'est également ce qui est observé dans mes expériences mais avec une augmentation plus faible. Dans le cas de l'expérience à 125 K, l'absorbance intégrée de la bande  $\nu_1$  &  $\nu_3$  passe de  $272 \text{ cm}^{-1}$  à  $295 \text{ cm}^{-1}$ , soit une augmentation de  $\sim 8\%$ . La différence observée peut provenir des conditions différentes entre les deux expériences, notamment le fait que Ratajczak [2012] travaille sur la cristallisation lors de l'augmentation de température. Au cours du point précédent, il a été montré que l'augmentation de température entraîne une augmentation significative de l'absorbance intégrée par dépôt parasite. Ce point n'est pas pris en compte dans l'expérience de Ratajczak [2012].

Ce phénomène a également lieu sur la bande  $\nu_{OD}$  de HOD, utilisée pour tracer les échanges. Néanmoins, ce phénomène entraîne une augmentation plus faible de l'absorbance intégrée de la bande  $\nu_{OD}$  que le phénomène d'échange H/D. Elle est estimée à 15% par Ratajczak [2012], ce qui est certainement une surestimation, comme dans le cas de la bande  $\nu_1$  &  $\nu_3$  de  $\text{H}_2\text{O}$ . De plus, le phénomène de cristallisation a lieu après le processus d'échange H/D. Ainsi, cette augmentation d'absorbance intégrée due à la cristallisation n'entrave pas la quantification du processus d'échange H/D.

### Numéro 3 :

Une augmentation de l'absorbance intégrée de la bande  $\nu_1$  &  $\nu_3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  est observée à l'instant où l'échantillon atteint la température de 125 K ( $t=0\text{s}$ ) (figure 2.12, b, chiffre 3). Cette augmentation n'est pas bien comprise. Elle pourrait provenir d'un retard dans le dépôt parasite plus important lors de l'augmentation de température déjà mentionné dans le premier point. Ce phénomène ne semble toucher que la bande  $\nu_1$  &  $\nu_3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  et non la bande  $\nu_{OD}$  de HOD, il ne gêne donc pas la quantification des échanges. Par contre, l'obtention du taux de conversion du phénomène de cristallisation est rendu plus difficile. Pour rappel, ce taux de conversion correspond au coefficient de combinaison linéaire permettant d'obtenir la bande  $\nu_1$

&  $\nu_3$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , en utilisant comme spectres de base pour la combinaison, un spectre de glace totalement amorphe et un spectre de glace totalement cristallisée (section 2.2.4). Si le spectre amorphe utilisé est pris comme étant le premier spectre obtenu à 125 K, il est impossible d'obtenir une combinaison linéaire permettant de reproduire de manière satisfaisante les premiers spectres de glaces amorphes. En effet, l'absorbance intégrée augmente mais cette augmentation ne peut être compensée par une fraction du spectre cristallisée dont la forme est différente. Pour obtenir un taux de conversion du processus de cristallisation comme présenté sur la figure (figure 2.12, a), les premiers spectres sont considérés comme totalement amorphes et la valeur du taux de conversion est maintenue à 0. Puis, dès que la forme de la bande commence à être modifiée (principalement lorsque la position du maximum change), alors le spectre mesuré l'instant précédent est pris comme le spectre de base du spectre amorphe. Les valeurs du taux de conversion sont ensuite déterminées grâce au calcul du coefficient de combinaison linéaire. De même, concernant le spectre cristallisée de référence, il est choisi comme le spectre dont la forme n'évolue plus, juste avant que son absorbance intégrée ne commence à évoluer de façon linéaire avec le temps, c'est-à-dire avant que l'augmentation de l'absorbance intégrée ne soit due qu'au dépôt parasite mentionné dans le premier point.

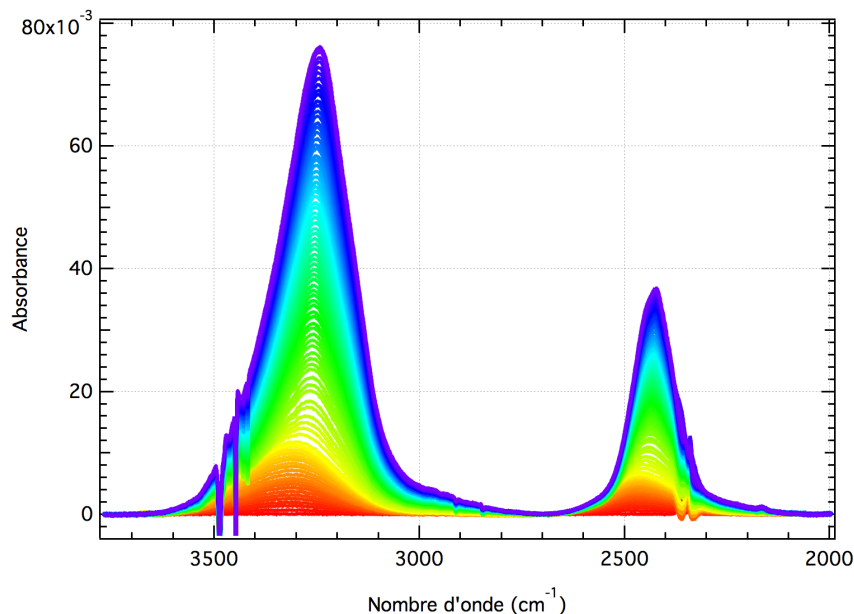


FIGURE 2.13 – Spectres IR dans la gamme  $2000\text{ cm}^{-1}$  -  $3800\text{ cm}^{-1}$  enregistrés régulièrement lors d'une expérience type "à vide". La bande à  $3250\text{ cm}^{-1}$  correspond aux modes vibrationnels  $\nu_1$  &  $\nu_3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  et HDO. La bande à  $2425\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode vibrationnel  $\nu_{OD}$  de HOD. En rouge, le spectre obtenu à 20 K au début de l'expérience ( $t = 0\text{ s}$ ). En violet, le spectre obtenu à 125 K en fin d'expérience, avant une augmentation de température jusqu'à sublimation de l'échantillon parasite formé.

En résumé, la quantification du processus d'échange n'est pas simple car des dépôts parasites et le phénomène de cristallisation influencent également la bande  $\nu_{OD}$  de HOD, traceur des échanges H/D. Néanmoins, l'augmentation de l'absorbance intégrée due aux dépôts parasites (numéro 1) est négligeable ( $\sim 3\%$ ) par rapport à l'augmentation due aux échanges (numéro 4) et l'augmentation due au phénomène de cristallisation (numéro 2) a lieu alors que les échanges se sont déjà produits. En prenant certaines précautions, il est ainsi possible de quantifier assez

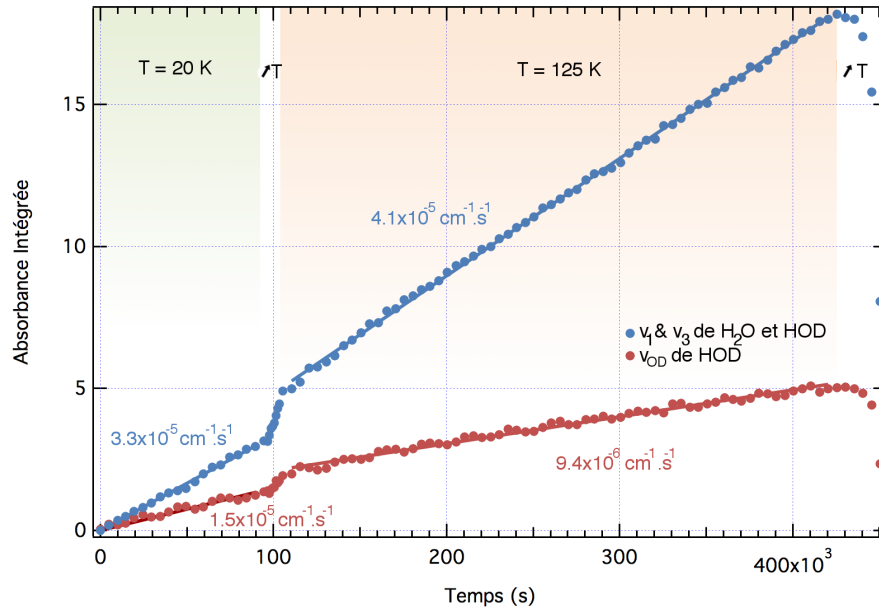


FIGURE 2.14 – Evolution de l'absorbance intégrée des bandes  $\nu_1$  &  $\nu_3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  et HDO et  $\nu_{OD}$  de HOD de la figure 2.13 au cours d'une expérience type "à vide" de chauffage à 125 K.

précisément les échanges H/D dans des mélanges de glace amorphe.

### 2.3.2 Application des échanges H/D dans un modèle simple de glace interstellaire

Les processus d'échange H/D dans les glaces entre l'eau et le méthanol ont été incorporés dans un modèle simple de glace interstellaire. Le but est d'essayer d'expliquer les fractionnements différents observés dans le gaz des cœurs chauds de faible et de haute masse.

#### Article : Échanges isotopiques d'atomes d'hydrogène entre l'eau et le méthanol dans les glaces interstellaires

##### Le modèle

Dans ce modèle, la glace interstellaire est composée seulement d'eau, de méthanol et tous leurs isotopologues deutérés. Trois processus sont considérés :

- **Désorption** des molécules, de la glace vers la phase gazeuse ;
- **Accrétion** des molécules, de la phase gazeuse à la glace ;
- **Échanges H/D** dans la glace entre toutes les espèces.

Pour les deux premiers processus, désorption et accrétion, le formalisme adopté est celui de Hasegawa et al. [1992]. Le modèle présenté dans cette thèse a la particularité d'ajouter le processus d'échange H/D dans les glaces et également de n'utiliser que des données expérimentales pour les différents processus (Sandford and Allamandola [1988] pour les énergies de désorption et Gibson et al. [2011] pour les coefficients de collage).

Pour les conditions initiales dans les glaces, le rapport  $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{H}_2\text{O}]$  est le rapport moyen observé dans les glaces interstellaires [Öberg et al., 2011]. Concernant les espèces



deutérees, le rapport  $[D]/[H]$  d'accrétion  $\alpha_{H_2O}$ , correspondant au rapport  $[D]/[H]$  dans la phase gazeuse lors de l'accrétion des molécules d'eau pour former le manteau glacé (section 2.1.1) est le paramètre libre.

La valeur  $\alpha(CH_3OH)$  est quand à elle déterminée grâce au rapport  $[CH_2DOH]/[CH_3OH]$ . Comme il n'y a pas d'échange H/D sur la fonction méthyle, ce rapport est considéré constant. Comme  $[CH_2DOH]/[CH_3OH]=3\alpha_{CH_3OH}$  (tableau 2.1), l'observation de ce rapport dans la phase gazeuse donne accès à  $\alpha_{CH_3OH}$  et permet ensuite, en considérant une formation par hydrogénation de manière statistique, de déterminer les concentrations des autres isotopologues du méthanol (tableau 2.1).

Ces glaces sont chauffées à différentes températures jusqu'à ce que les trois processus atteignent l'équilibre stationnaire. Une température de 100 K permet d'obtenir le rapport  $[CH_3OH]/[H_2O]$  observé dans le gaz de cœurs chauds. La température de 100 K est donc la température retenue pour comparer les résultats du fractionnement dans le gaz obtenu avec le modèle et celui obtenu par les observations.

## Résultats

Ce modèle simple de glace permet de reproduire les résultats de fractionnement observés à la fois dans les cœurs chauds de haute masse et ceux de faible masse. Pour obtenir ces valeurs, le paramètre libre,  $[HDO]/[H_2O]_{initial}$  dans la glace, est dans les gammes de valeurs données par les observations en phase gaz en direction de chacun de ces objets (figures 2 & 3 de l'article Faure et al. [2015a]). Les échanges H/D dans les glaces jouent donc un rôle prépondérant dans le fractionnement observé dans la phase gazeuse.

Pour comprendre l'origine de ce fractionnement différent entre ces deux types de cœur chaud, un résultat analytique à l'équilibre peut être obtenu en considérant que le rapport  $[HDO]/[H_2O]_{initial}$  dans la glace est constant. Cet approximation est faisable car l'eau est en excès dans les glaces interstellaires. L'expression simplifiée de la constante d'équilibre statistique de l'échange H/D entre l'eau et le méthanol à 100 K est donnée par :

$$K(T) = \frac{[CH_3OH][HDO]}{[CH_3OD][H_2O]} = K^{stat} \exp\left(\frac{-\Delta H}{T}\right) = 2 \exp\left(\frac{-50}{100}\right) \quad (2.26)$$

Le rapport  $[CH_3OH][HDO]/[CH_3OD][H_2O]$  peut être exprimé en fonction des rapports d'accrétion ( $\alpha_{H_2O}$  et  $\alpha_{CH_3OH}$ ) et du rapport  $[CH_2DOH]/[CH_3OD]$  (tableau 2.1) :

$$K(T) = \frac{[CH_3OH][HDO]}{[CH_3OD][H_2O]} = \frac{2}{3} \frac{\alpha_{H_2O}}{\alpha_{CH_3OH}} \times \frac{[CH_2DOH]}{[CH_3OD]} \quad (2.27)$$

En combinant les équations, on obtient l'évolution du rapport  $[CH_2DOH]/[CH_3OD]$  en fonction des rapports d'accrétion seulement :

$$\frac{[CH_2DOH]}{[CH_3OD]} \simeq 1.8 \frac{\alpha_{CH_3OH}}{\alpha_{H_2O}} \quad (2.28)$$

Pour les cœurs chauds de faible masse, où  $[CH_2DOH]/[CH_3OD] \geq 10$ , on a  $\alpha_{CH_3OH} \geq \alpha_{H_2O}$ . Le fractionnement atomique dans le gaz était plus important lors de la formation du méthanol sur les grains que lors de la formation de l'eau. Cela suggère que la formation de ces deux espèces sur les grains a eu lieu à des époques différentes, le méthanol s'étant formé sûrement plus tard dans un environnement plus froid et/ou les molécules de CO étaient déjà condensées.

Pour les cœurs chauds de masse élevée, où  $[\text{CH}_2\text{DOH}]/[\text{CH}_3\text{OD}] \sim 1$ , on a  $\alpha_{\text{CH}_3\text{OH}} \sim \alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ . Le fractionnement atomique dans le gaz était presque identique lors de la formation du méthanol sur les grains que lors de la formation de l'eau. Cela suggère que la formation de ces deux espèces sur les grains a eu lieu en même temps.

L'observation du fractionnement des différents isotopologues du méthanol permet ainsi de donner des informations sur l'histoire de l'évolution des cœurs chauds.

# Hydrogen isotope exchanges between water and methanol in interstellar ices

A. Faure<sup>1,2</sup>, M. Faure<sup>1,2</sup>, P. Theulé<sup>3</sup>, E. Quirico<sup>1,2</sup>, and B. Schmitt<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Univ. Grenoble Alpes, IPAG, 38000 Grenoble, France  
 e-mail: alexandre.faure@obs.ujf-grenoble.fr

<sup>2</sup> CNRS, IPAG, 38000 Grenoble, France

<sup>3</sup> Aix-Marseille Université, PIIM UMR-CNRS 7345, 13397 Marseille, France

Received 8 May 2015 / Accepted 22 September 2015

## ABSTRACT

The deuterium fractionation of gas-phase molecules in hot cores is believed to reflect the composition of interstellar ices. The deuteration of methanol is a major puzzle, however, because the isotopologue ratio  $[\text{CH}_2\text{DOH}]/[\text{CH}_3\text{OD}]$ , which is predicted to be equal to 3 by standard grain chemistry models, is much larger ( $\sim 20$ ) in low-mass hot corinos and significantly lower ( $\sim 1$ ) in high-mass hot cores. This dichotomy in methanol deuteration between low-mass and massive protostars is currently not understood. In this study, we report a simplified rate equation model of the deuterium chemistry occurring in the icy mantles of interstellar grains. We apply this model to the chemistry of hot corinos and hot cores, with IRAS 16293-2422 and the Orion KL Compact Ridge as prototypes, respectively. The chemistry is based on a statistical initial deuteration at low temperature followed by a warm-up phase during which thermal hydrogen/deuterium (H/D) exchanges occur between water and methanol. The exchange kinetics is incorporated using laboratory data. The  $[\text{CH}_2\text{DOH}]/[\text{CH}_3\text{OD}]$  ratio is found to scale inversely with the D/H ratio of water, owing to the H/D exchange equilibrium between the hydroxyl ( $-\text{OH}$ ) functional groups of methanol and water. Our model is able to reproduce the observed  $[\text{CH}_2\text{DOH}]/[\text{CH}_3\text{OD}]$  ratios provided that the primitive fractionation of water ice  $[\text{HDO}]/[\text{H}_2\text{O}]$  is  $\sim 2\%$  in IRAS 16293-2422 and  $\sim 0.6\%$  in Orion KL. We conclude that the molecular D/H ratios measured in hot cores may not be representative of the original mantles because molecules with exchangeable deuterium atoms can equilibrate with water ice during the warm-up phase.

**Key words.** astrochemistry – molecular processes – solid state: volatile – ISM: molecules

## 1. Introduction

Primordial deuterium (D) was produced during the Big Bang nucleosynthesis with an abundance relative to hydrogen (H) of  $[\text{D}]/[\text{H}]_{\text{primordial}} \sim 2.8 \times 10^{-5}$  (Fumagalli et al. 2011). Since these “dark ages”, stellar nucleosynthesis has converted a significant fraction of D to  $^3\text{He}$ . The D/H ratio present in the protosolar nebula (PSN) 4.6 Gyr ago is thus estimated as  $[\text{D}]/[\text{H}]_{\text{PSN}} \sim 2.1 \times 10^{-5}$  (Geiss & Gloeckler 1998), while the current value in the local interstellar medium (ISM) is  $[\text{D}]/[\text{H}]_{\text{local}} \sim 1.6 \times 10^{-5}$  (Linsky 2007). Among all the elements, the two stable isotopes of hydrogen have the largest mass difference. The difference in zero-point energies between a deuterated molecule and its hydrogenated counterpart leads therefore to strong fractionation effects at low temperature. A number of interstellar molecules are thus observed with deuterium enhancements of several orders of magnitude, that is molecular D/H ratios up to a few  $10^{-1}$  (see the recent review by Ceccarelli et al. 2014).

Of all the various deuterated interstellar molecules, methanol is an interesting species for several reasons. First, gas-phase methanol is ubiquitous and solid methanol is a major constituent of the ices coating the dust grains in the cold ISM. The fractional abundance of gaseous methanol (relative to H) is thus  $\sim 10^{-9}$  in cold clouds and  $\sim 10^{-6}$  in hot cores, where ices have sublimated. Second, methanol is one of the most deuterated interstellar molecules with, in particular, the triply deuterated isotopologue identified towards the low-mass protostar IRAS 16293-2422

with a fractionation ratio  $[\text{CD}_3\text{OH}]/[\text{CH}_3\text{OH}] \sim 0.01$  (Parise et al. 2004). Third, the large abundances of methanol cannot be explained by gas-phase reactions (Garrod et al. 2006; Geppert et al. 2006). Among possible processes on the grain surfaces, the most efficient mechanism in molecular clouds, seems to be the stepwise hydrogenation of solid CO by the highly mobile H atoms (see Watanabe et al. 2007, and references therein). The deuteration of methanol can also proceed through the addition of atomic deuterium on CO, or alternatively via H/D substitution reactions on  $\text{CH}_3\text{OH}$ , as demonstrated experimentally by Nagaoka et al. (2005, 2007). Observationally, the high deuterium enhancements observed for  $\text{CH}_2\text{DOH}$ ,  $\text{CHD}_2\text{OH}$ , and  $\text{CD}_3\text{OH}$  are consistent with the statistical addition of H and D atoms to CO, provided that the atomic  $[\text{D}]/[\text{H}]$  ratio in the gas-phase is  $\sim 0.1$ – $0.2$  during methanol formation (Parise et al. 2006). In this scenario, the deuteration of solid methanol simply scales with the gas-phase atomic  $[\text{D}]/[\text{H}]$  ratio. This latter is predicted to exceed 0.1 in regions with high density and heavy depletion, such as prestellar cores (Roberts et al. 2003).

Statistical models of CO hydrogenation, however, fail to explain the low abundance of  $\text{CH}_3\text{OD}$  observed in low- and intermediate-mass protostars (Parise et al. 2006; Ratajczak et al. 2011). Indeed, the gas-phase abundance ratio  $[\text{CH}_2\text{DOH}]/[\text{CH}_3\text{OD}]$  in these sources is found to be unexpectedly large ( $\geq 20$ ) compared to the value of 3 predicted by grain chemistry models (e.g. Charnley et al. 1997; Osamura et al. 2004). Two main mechanisms have been suggested to explain this

observational result. First,  $\text{CH}_3\text{OD}$  could be selectively destroyed in the post-evaporative gas-phase chemistry through protonation reactions because the dissociative recombination (DR) of  $\text{CH}_2\text{DOH}_2^+$  reforms  $\text{CH}_2\text{DOH}$ , while the DR of  $\text{CH}_3\text{ODH}^+$  can lead to both  $\text{CH}_3\text{OD}$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Osamura et al. 2004). Second, laboratory experiments have shown that H/D exchange reactions in solid state can produce a low  $\text{CH}_3\text{OD}$  abundance. Thus, in the experiments of Nagaoka et al. (2005, 2007), H/D substitution reactions with atomic deuterium were shown to lead to the formation of methyl-deuterated methanol isotopologues, but no hydroxyl-deuterated isotopologues. Thermally activated H/D exchanges between water and methanol were also studied by Souda et al. (2003), using secondary ion mass spectrometry, and by Ratajczak et al. (2009), using Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy. Rapid exchanges, within a few days or less, were found to start at 120 K in the experiment of Ratajczak et al. (2009) where  $\text{CD}_3\text{OD}$  was co-deposited in an intimate mixture with amorphous solid water (ASW). H/D exchanges were found to proceed through hydrogen bonds in the hydroxyl functional groups of methanol, but not in the  $-\text{CD}_3$  methyl groups, depleting  $\text{CD}_3\text{OD}$  and producing  $\text{CD}_3\text{OH}$  and HDO. The role of ASW crystallization in promoting molecular mobility was also emphasized by Ratajczak et al. (2009). Following this work, Faure et al. (2015) have recently determined the corresponding kinetic orders and rate constants, for both the H/D exchange and crystallization processes, in the temperature range 120–135 K.

The above mechanisms can thus explain, at least qualitatively, a ratio  $[\text{CH}_2\text{DOH}]/[\text{CH}_3\text{OD}]$  much larger than 3, as observed in low- and intermediate-mass protostars. A major puzzle, however, is that the reverse behaviour is observed in high-mass protostars: the methanol isotopologue ratio is found to be lower than 3,  $[\text{CH}_2\text{DOH}]/[\text{CH}_3\text{OD}] \sim 1$ , towards Orion KL (Jacq et al. 1993; Peng et al. 2012; Neill et al. 2013), W3(H<sub>2</sub>O) and possibly G24.78+0.08 (Ratajczak et al. 2011). The similar abundances of  $\text{CH}_3\text{OD}$  and  $\text{CH}_2\text{DOH}$  in these sources is currently not understood. A number of hypothesis have been suggested by several authors, but as yet none is really convincing. One possibility is that gas-phase chemistry in the hot core phase could alter the primitive fractionation ratio set in the ice mantles. However, in order to decrease the  $[\text{CH}_2\text{DOH}]/[\text{CH}_3\text{OD}]$  ratio from 3 to  $\sim 1$ , unrealistic high  $[\text{HDO}]/[\text{H}_2\text{O}]$  ratios ( $\geq 0.1$ ) are necessary (Charnley et al. 1997; Osamura et al. 2004). In addition, the chemical timescales required to modify the primitive fractionations are longer than the typical timescale of the hot core phase, which is at most a few  $10^4$  yr (Rodgers & Millar 1996). Processes in the ice offer an alternative, but a single mechanism should reconcile the different methanol isotopologue ratios in low- and high-mass sources. This mechanism has been elusive so far, which led several authors to suggest that an important piece of the puzzle is still missing (Ratajczak et al. 2011; Peng et al. 2012; Neill et al. 2013).

Yet there is a robust observational result: the deuterium enrichment of (gas-phase) organic molecules is larger in low mass than in massive protostars. The low- and high-mass sources for which deuterium fractionation has been best studied are IRAS 16293-2422 and Orion KL, respectively. Both sources were in particular the subject of recent multi-line studies of water and methanol, including deuterated isotopologues, using *Herschel*/HIFI (Coutens et al. 2012, 2013; Neill et al. 2013). In the Compact Ridge region within Orion KL, the fractionation ratio  $[\text{CH}_2\text{DOH}]/[\text{CH}_3\text{OH}]$  was found to be  $\sim 6 \times 10^{-3}$  (Neill et al. 2013) while it is  $\sim 0.4$  in IRAS 16293-2422 (Parise et al. 2006), that is about 70 times larger. In contrast, the  $[\text{HDO}]/[\text{H}_2\text{O}]$  ratio is similar in both sources: it was estimated as  $\sim 4 \times 10^{-3}$

in the Compact Ridge (Neill et al. 2013) and it lies in the range  $10^{-3}$ – $5 \times 10^{-2}$  in the hot corino of IRAS 16293-2422 (Coutens et al. 2013; Persson et al. 2013, 2014). A ratio above a few  $10^{-2}$  is however unlikely since the highest upper limit on the  $[\text{HDO}]/[\text{H}_2\text{O}]$  ratio in the ice phase is  $\sim 2 \times 10^{-2}$  (Parise et al. 2003; Gálvez et al. 2011). As a result, the deuterium fractionation of the (methyl-deuterated) methanol appears to be much larger (a factor of 10 or more) than that of water in IRAS 16293-2422, while the deuteration is similar for water and methanol in Orion KL.

In this work, experimental kinetic data are employed in a simplified grain surface chemistry network involving all hydrogenated and deuterated isotopologues of water and methanol. A standard rate equation model is employed using, in particular, the kinetic rate constant measured by Faure et al. (2015) for H/D exchanges between methanol and water in ASW. The results are compared to observations towards the hot cores of IRAS 16293-2422 and the Orion Compact Ridge, focusing on the evolution of the  $[\text{CH}_2\text{DOH}]/[\text{CH}_3\text{OD}]$  and  $[\text{HDO}]/[\text{H}_2\text{O}]$  ratios following the sublimation of the ice mantles. The model of deuterium chemistry is described in Sect. 2 and the results are presented in Sect. 3. In Sect. 4 we discuss the implications of our results and we conclude in Sect. 5.

## 2. Model

In the present work, a simplified grain surface chemistry network is developed using time-dependent rate equations. The code only deals with the hot core phase, when ices are thermally heated and sublimated, but the post-evaporative gas-phase chemistry is neglected. We thus assume that the hot core phase, which lasts  $\sim 10^4$  yr, is too short for gas-phase chemistry to alter the deuterium fractionation ratios set in the ice (see Rodgers & Millar 1996). Only gas-grain interactions, i.e. thermal desorption and adsorption, and hydrogen isotope exchange reactions in the ice are considered. We adopt the formulation of Hasegawa et al. (1992) for the desorption and accretion rates, as explained below. Molecules are physisorbed onto standard dust grains, which are characterized by a radius of  $0.1 \mu\text{m}$ , a density of  $3 \text{ g cm}^{-3}$  and  $1.3 \times 10^6$  surface sites for adsorption (i.e. one monolayer), corresponding to a surface density of sites  $n_s = 1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . With a gas-to-dust ratio of 100 by mass, the number density of the grains,  $n_d$ , is  $1.3 \times 10^{-12} n_H$ , where  $n_H$  is the total abundance of hydrogen atoms, i.e.  $n_H = n(\text{H}) + 2n(\text{H}_2)$ . With the ice compositions given below, the total number of monolayers on a grain is  $\sim 30$ . In all calculations, we assume that the gas and dust temperatures,  $T_g$  and  $T_d$ , are equal.

### 2.1. Thermal desorption and accretion

The desorption energies  $E_d$  of all species are that of water, taken from Sandford & Allamandola (1988). It is thus assumed that all species co-desorb with water, as found experimentally for  $\text{CH}_3\text{OH}$  co-deposited in an intimate mixture with water (Collings et al. 2004). In addition, desorption follows a first-order kinetics, as presumed by Sandford & Allamandola (1988). In fact, many recent studies on the thermal desorption of thick multi-layer ices have shown that the desorption kinetics resemble zeroth-order rather than first order reaction kinetics (Fraser et al. 2001; Brown & Bolina 2007; Burke & Brown 2010). We have checked, however, that the half-lives of  $\text{H}_2\text{O}$  ice derived from these studies (e.g. Brown & Bolina 2007) are in good

agreement with that of [Sandford & Allamandola \(1988\)](#). The desorption rate was thus taken as

$$k_{\text{des}} = \nu_{\text{des}} \exp\left(\frac{-E_{\text{d}}}{T}\right), \quad (1)$$

with  $\nu_{\text{des}} = 2.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  and  $E_{\text{d}} = 5070 \text{ K}$  for annealed ASW ([Sandford & Allamandola 1988](#)). At 100 K, this rate is  $\sim 1.9 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ , corresponding to a half-life of 116 yr. This can be compared with the value of 67 yr deduced from the experimental data of [Brown & Bolina \(2007\)](#). Desorption by cosmic rays and photodesorption are neglected in our model.

The sticking coefficient for all species striking a grain is assumed to be 1.0 (see e.g. [Gibson et al. 2011](#), for  $\text{H}_2\text{O}$  sticking on  $\text{H}_2\text{O}$  ice). The accretion rate for a given molecule  $i$  is therefore ([Hasegawa et al. 1992](#)):

$$k_{\text{acc}}(i) = \sigma_{\text{d}} \langle v(i) \rangle n_{\text{d}}, \quad (2)$$

where  $\sigma_{\text{d}}$  is the geometrical dust-grain cross section and  $\langle v(i) \rangle$  is the thermal velocity of molecule  $i$ . At 100 K and for  $n_{\text{H}} = 2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ , this rate is  $\sim 2.8 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$  for  $\text{H}_2\text{O}$ . Grains are neutral in our model.

## 2.2. Hydrogen isotope exchanges

In contrast to usual grain chemistry models, here the adsorbed species do not require large scale mobility to react. This is, first, because the reactant  $\text{H}_2\text{O}$  is in large excess and, as a result, each deuterated methanol molecule is always surrounded by four  $\text{H}_2\text{O}$  molecules. Second, H/D exchanges only require protons and deuterons to be labile in the ice. We therefore do not need to include the diffusion of molecular species via thermal hopping or quantum tunnelling in the rate equations. On the other hand, the lability of protons and deuterons, as well as the mobility of water molecules triggered by ASW crystallization, is included through the experimental H/D exchange rate constant.

The experiment of [Ratajczak et al. \(2009\)](#) had demonstrated that H/D exchanges between methanol and water occur in the hydroxyl functional group of methanol, but not in the methyl group. In the study of [Faure et al. \(2015\)](#), the kinetics of the following reaction was thus measured:



by monitoring the time evolution of HDO with FTIR spectroscopy. The rate constant for the forwards direction was shown to follow a simple Arrhenius law over the temperature range 120–135 K,

$$k_{\text{exch}} = \nu_{\text{exch}} \exp\left(\frac{-E_{\text{exch}}}{T}\right), \quad (4)$$

with  $\nu_{\text{exch}} = 9.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  and  $E_{\text{exch}} = 4100 \text{ K}$  if a first-order kinetics is assumed. The uncertainty on the activation energy  $E_{\text{exch}}$  is about 900 K, which translate into three orders of magnitude uncertainties in the pre-exponential factor  $\nu_{\text{exch}}$  ([Faure et al. 2015](#)). It is therefore crucial to adopt the previous numerical values of  $\nu_{\text{exch}}$  and  $E_{\text{exch}}$  as a kinetic doublet. In fact, the experimental data of [Faure et al. \(2015\)](#) are best reproduced by a second- or third-order kinetic model. A first-order approximation is adopted here for simplicity, but with the corresponding kinetic doublet. Finally, it should be noted that  $k_{\text{exch}}$  is an apparent or pseudo first-order rate constant since in the experiment  $\text{H}_2\text{O}$  was in great excess compared to  $\text{CD}_3\text{OD}$  and thus  $k_{\text{exch}}$  does

not depend on the order of the reaction with respect to  $\text{H}_2\text{O}$  (i.e. the partial order of  $\text{H}_2\text{O}$ ). At 100 K, the above pseudo first-order rate is  $\sim 1.5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ , corresponding to a half-life of 1.5 yr. This timescale is thus significantly shorter than the timescales for thermal desorption and accretion.

In the standard rate equations described below, the reaction flux  $R_{i,j}$ , in  $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , between two adsorbed species  $i$  and  $j$  is expressed in terms of a rate constant  $k_{i,j}$ , in  $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , analogous to those employed in gas-phase two-body reactions

$$R_{i,j} = k_{i,j} n_{\text{s}}(i) n_{\text{s}}(j), \quad (5)$$

where  $n_{\text{s}}(i)$  is the surface abundance of species  $i$ . The above first-order rate constant  $k_{\text{exch}}$  is thus related to the second-order rate constant  $k_{\text{CD}_3\text{OD};\text{H}_2\text{O}}$  via the expression

$$k_{\text{exch}} = k_{\text{CD}_3\text{OD};\text{H}_2\text{O}} n_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O}), \quad (6)$$

assuming a  $\text{H}_2\text{O}$  partial order of 1. The two-body rate constant for H/D exchanges between  $\text{CD}_3\text{OD}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  is, therefore,

$$k_{\text{CD}_3\text{OD};\text{H}_2\text{O}} = k_{\text{exch}} / n_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O}). \quad (7)$$

Thus, the reaction rate ‘‘constant’’ for H/D exchanges vary with time depending on the surface abundance of  $\text{H}_2\text{O}$ . This variation is however weak in practice (about 40% at 100 K) and it is mainly caused by sublimation. This treatment is analogous to that of the grain surface formation of  $\text{H}_2$  in gas-phase networks where the rate constant depends on the gas-phase abundance of hydrogen atoms.

As a consequence of the above treatment, the exchange rate constants  $k_{i,j}$  were set to zero in two circumstances: i) if the abundance of a solid reactant is below that of grains (unphysical); and ii) if the number of monolayers is lower than one. This latter condition was however found to occur only for grain temperatures above 110 K.

## 2.3. Reversibility

H/D exchange reactions are almost thermoneutral and they are reversible in the ice ([Collier et al. 1984](#)). This is exemplified in the chemical Eq. (3) above. In the experiment of [Faure et al. \(2015\)](#), only the forwards reaction rate constant was measured but microscopic reversibility predicts a relationship between the forwards  $k_{\text{f}}$  and backwards  $k_{\text{b}}$  rate constants: their ratio,  $k_{\text{f}}/k_{\text{b}}$ , should be equal to  $K(T)$ , the equilibrium constant. In the theory for gaseous molecules, this constant depends on the masses and partition functions of the reactants and products, and on the difference between their zero-point vibrational energies (e.g. [Richet et al. 1977](#)). A simplified expression for  $K(T)$  in liquid solutions is ([Bertrand & Burchfield 1975](#); [Fenby & Bertrand 1982](#)) as follows:

$$K(T) = K^{\text{stat}} \exp(-\Delta H/T), \quad (8)$$

where  $\Delta H$  is the effective enthalpy of the reaction and  $K^{\text{stat}}$  is the (high temperature) statistical equilibrium constant based on a completely random distribution of exchangeable (identical) particles such as protons and deuterons. We stress that this equation requires that the (standard) entropy of reaction is equal to  $\ln(K^{\text{stat}})$  at all temperature.

In the case of the prototypical H/D exchange reaction



it can be easily shown that  $K^{\text{stat}} = 4$ . The enthalpy  $\Delta H$  is unknown in the ice phase, but the equilibrium constant has been



measured in the liquid and gas phase. Although there is some variation in published values, a reference experimental value for the liquid phase is  $K(298\text{ K}) = 3.82$  (Simonson 1990), which compares well with the gas-phase theoretical value<sup>1</sup>  $K(300\text{ K}) = 3.83$ . This equilibrium constant  $K(298\text{ K}) = 3.82$  corresponds to an effective enthalpy  $\Delta H = 14\text{ K}$ , which is employed below.

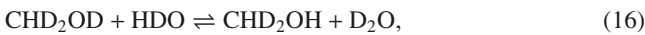
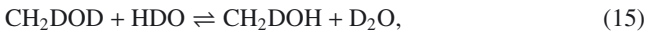
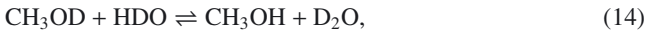
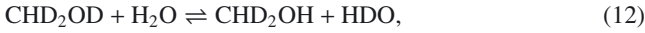
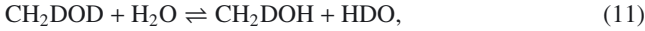
Similarly, in the case of the reaction



one can show that  $K^{\text{stat}} = 2$ . The equilibrium constant for this reaction was also measured in liquid phase by several authors (see Zhang & Martin 1992, and references therein). Values at 298 K are dispersed in the range 1.4–2 and we have thus adopted  $\Delta H = 50\text{ K}$  in the following.

We stress that the notion of reversibility may seem contradictory with the irreversible behaviour of the crystallization process, which promotes H/D exchanges. As discussed in Faure et al. (2015), however, H/D exchanges occur in the very initial phase of crystallization, during the nucleation process. The reversibility of H/D exchanges is thus consistent with the idea that amorphous water ice melts into a metastable liquid-like state prior to crystallizing (the glass transition), as suggested experimentally (see e.g. Smith & Kay 1999). In other words, crystallization is not expected to prevent exchanges to reach equilibrium.

In addition to reaction (10), seven other reversible reactions between the hydroxyl-deuterated isotopologues of methanol and water are considered:



Reactions (10)–(13) all proceed with the forwards second-order rate constant

$$k_f = 9.7 \times 10^9 \exp(-4100/T) \text{s}^{-1}/n_s(\text{H}_2\text{O}), \quad (18)$$

as deduced from Eqs. (4)–(7), and the backwards (second-order) rate constant

$$k_b = \frac{1}{2} k_f \exp(50.0/T), \quad (19)$$

as deduced from the measurements in liquid water (Bertrand & Burchfield 1975; Zhang & Martin 1992). We thus assume that all reactions (10)–(13) have the same enthalpy  $\Delta H = 50\text{ K}$ . Similarly, reactions (14)–(17) proceed with a forwards rate constant

$$k_f = 9.7 \times 10^9 \exp(-4100/T) \text{s}^{-1}/n_s(\text{HDO}), \quad (20)$$

<sup>1</sup> A theoretical value can be obtained from the ab initio data published in Hewitt et al. (2005).

and a backwards rate constant

$$k_b = 2k_f \exp(36.0/T). \quad (21)$$

Here we assume that H/D exchanges with HDO (which are of secondary importance in our network because of the predominance of  $\text{H}_2\text{O}$ ) proceed with the same (first-order) forwards rate constant as with  $\text{H}_2\text{O}$ . The enthalpy of these reactions is taken as  $\Delta H = 36\text{ K}$ , which is the enthalpy difference between reaction (10) and reaction (9). Indeed, in case of multiple equilibria, the principle of addition of enthalpies (Hess's law) allows us to calculate unknown enthalpy change from the combination of reactions.

The last reversible reaction is given by Eq. (9) for which the forwards rate constant is taken as in Eq. (18) and the backwards rate constant as

$$k_b = \frac{1}{4} k_f \exp(14.0/T). \quad (22)$$

It is thus assumed that H/D exchanges in  $\text{D}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  proceed with the same rate constant as in  $\text{CH}_3\text{OD} + \text{H}_2\text{O}$ . This hypothesis is consistent with a number of measurements in water ice (Park et al. 2010; Lamberts et al. 2015). In particular, the very recent FTIR experiment of Lamberts et al. (2015) on reaction (9) in ASW and for temperatures in the 90–140 K domain, has provided an activation energy of  $3840 \pm 125\text{ K}$ , which is in good agreement with the value of  $4100 \pm 900\text{ K}$  determined by Faure et al. (2015) for reaction (3). Reaction (9) was also studied in the range 135–150 K in cubic ice by Collier et al. (1984), who found an activation energy of  $\sim 4800\text{ K}$ . In the study of Collier et al. (1984), the H/D exchange mechanism was separated into a two-step reaction sequence, the so-called hop-and-turn mechanism. This study was extended to ASW samples in the 108 to 125 K domain by Fisher & Devlin (1995) and a significantly lower activation energy of  $\sim 3000\text{ K}$  was measured. However, protons were injected into the ASW samples in this case. Finally, Park et al. (2004) have also measured H/D exchanges between water molecule at ice surfaces and they obtained a rate of  $\sim 6 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$  at 140 K in rather good agreement with the value of  $2 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$  obtained from Eq. (4) above. However, as a result of the very low abundance of  $\text{D}_2\text{O}$  with respect to HDO and  $\text{CH}_3\text{OD}$  in our model, the reaction between  $\text{D}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  is of minor importance in our methanol network.

Finally, we emphasize that the kinetic parameters of Eq. (4) were derived experimentally by Faure et al. (2015) over the limited temperature range 120–135 K. They are expected to apply over a much larger range of temperatures, although deviations from the Arrhenius behaviour are likely at very low temperatures due to quantum effects (e.g. Mispelaer et al. 2012).

#### 2.4. Surface reaction network

The ice-phase species considered above are coupled to the gas phase through the accretion and thermal sublimation processes. The rate equations for a species  $i$  in the ice phase with concentration  $n_s(i)$  and in the gas phase with concentration  $n(i)$  are given by the following expressions:

$$\begin{aligned} \frac{dn_s(i)}{dt} = & \sum_l \sum_j k_{l,j} n_s(l) n_s(j) - n_s(i) \sum_j k_{i,j} n_s(j) \\ & + n(i) k_{\text{acc}}(i) - k_{\text{evap}} n_s(i), \end{aligned} \quad (23)$$

$$\frac{dn(i)}{dt} = -n(i) k_{\text{acc}}(i) + k_{\text{evap}} n_s(i). \quad (24)$$

**Table 1.** Initial conditions for the ice composition in IRAS 16293-2422.

Species	Abundance	Isotopologue	Fractionation
H <sub>2</sub> O	5.0(-5)	HDO	1.0(-4)–1.1(-1)
		D <sub>2</sub> O	2.5(-9)–2.8(-3)
CH <sub>3</sub> OH	1.5(-6)	CH <sub>3</sub> OD	1.2(-1)
		CH <sub>2</sub> DOH	3.6(-1)
		CH <sub>2</sub> DOD	4.3(-2)
		CD <sub>2</sub> HOH	4.3(-2)
		CD <sub>2</sub> HOD	5.2(-3)
		CD <sub>3</sub> OH	1.7(-3)
		CD <sub>3</sub> OD	2.1(-4)

**Notes.** The fractionation ratios of the deuterated isotopologues of methanol are purely statistical assuming an accreting ratio  $\alpha_m$  of 0.12. Numbers in brackets denote the power of ten, e.g.  $1.0(-4) = 1.0 \times 10^{-4}$ .

**Table 2.** Initial conditions for the ice composition in Orion KL.

Species	Abundance	Isotopologue	Fractionation
H <sub>2</sub> O	5.0(-5)	HDO	1.0(-4)–1.1(-1)
		D <sub>2</sub> O	2.5(-9)–2.8(-3)
CH <sub>3</sub> OH	2.0(-6)	CH <sub>3</sub> OD	2.0(-3)
		CH <sub>2</sub> DOH	6.0(-3)
		CH <sub>2</sub> DOD	1.2(-5)
		CD <sub>2</sub> HOH	1.2(-5)
		CD <sub>2</sub> HOD	2.4(-8)
		CD <sub>3</sub> OH	8.0(-9)
		CD <sub>3</sub> OD	1.6(-11)

**Notes.** The fractionation ratios of the deuterated isotopologues of methanol are purely statistical assuming an accreting ratio  $\alpha_m$  of  $2 \times 10^{-3}$ .

The above equations are identical to standard gas-grain chemical models (e.g. Hasegawa et al. 1992) except that i) diffusion of adsorbed species is not needed and therefore purposely not included in Eq. (23); and ii) gas-phase reactions are ignored in Eq. (24). Chemical reactions are thus restricted to H/D exchanges in the solid phase through the rate constants  $k_{i,j}$  defined in Eqs. (18)–(22).

The numerical method employed to solve the previous coupled differential equations is adapted to stiff ordinary differential equations (ODE) systems, as implemented in the LSODE solver from the ODEPACK package (Hindmarsh 1983). Abundances are followed up to steady-state, which occurs within  $\sim 10^3$  yr at a density of  $n_H = 2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$  and  $T=100$  K. There are nine reversible surface reactions in our network, Eq. (9)–(17), involving eleven species listed in Tables 1, 2 below.

### 2.5. Initial conditions

The chemical model was run for two different initial conditions, representative of the ice composition measured towards low-mass and massive protostars. The initial ice-phase abundances were thus taken as the median ice composition determined by Öberg et al. (2011): the methanol abundance (by number) relative to water is 3% towards low-mass protostars and 4% towards high-mass protostars. A mean H<sub>2</sub>O ice abundance of  $5 \times 10^{-5} n_H$ ,

i.e.  $10^{-4} n(\text{H}_2)$ , is assumed for both low- and high-mass sources (Öberg et al. 2011). The initial fractionation ratios were computed using a purely statistical model. Thus, if  $p_D$  is the probability of accretion of D atoms on a grain, the statistical fractionation ratio of HDO ( $R(\text{HDO}) \equiv [\text{HDO}]/[\text{H}_2\text{O}]$ ) is

$$R(\text{HDO}) = 2p_D/(1 - p_D) = 2\alpha_w, \quad (25)$$

where  $\alpha_w$  is the accreting D/H ratio during the formation of water,  $\alpha_w = [\text{D}]/[\text{H}]/\sqrt{2}$ . The  $\sqrt{2}$  arises because the accretion of an atom is inversely proportional to the square root of its mass (assuming the sticking coefficient is identical for H and D). Similarly, for D<sub>2</sub>O, we find

$$R(\text{D}_2\text{O}) = \alpha_w^2. \quad (26)$$

As discussed below, the accreting D/H ratio can vary with time and we have therefore assumed that methanol can form with an accreting D/H ratio  $\alpha_m$  different from that of water. We find therefore for the isotopologues of methanol as follows:

$$R(\text{CH}_3\text{OD}) = \alpha_m, \quad (27)$$

$$R(\text{CH}_2\text{DOH}) = 3\alpha_m, \quad (28)$$

$$R(\text{CH}_2\text{DOD}) = 3\alpha_m^2, \quad (29)$$

$$R(\text{CD}_2\text{HOH}) = 3\alpha_m^2, \quad (30)$$

$$R(\text{CD}_2\text{HOD}) = 3\alpha_m^3, \quad (31)$$

$$R(\text{CD}_3\text{OH}) = \alpha_m^3, \quad (32)$$

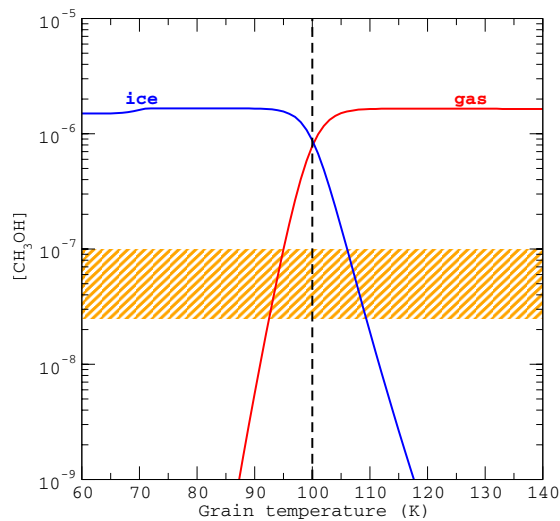
$$R(\text{CD}_3\text{OD}) = \alpha_m^4. \quad (33)$$

The  $\alpha_w$  and  $\alpha_m$  ratios cannot be directly measured in the interstellar gas. The  $\alpha_m$  ratio can, however, be inferred from the measured D/H ratios of gaseous methanol, assuming that the initial (statistical) deuteration of CH<sub>2</sub>DOH in the ice is conserved during the heating and hot core phase (Ratajczak et al. 2009; Faure et al. 2015). In this hypothesis, the observed fractionation ratio  $R(\text{CH}_2\text{DOH})$  can serve as a proxy of  $\alpha_m$ . As discussed in the Introduction, the best studied low- and high-mass protostars are IRAS 16293-2422 and Orion KL, respectively. In IRAS 16293-2422, the gas-phase  $R(\text{CH}_2\text{DOH})$  ratio was found to be  $\sim 0.37$  (Parise et al. 2006)<sup>2</sup>. In the Orion Compact Ridge, this ratio is  $\sim 5.8 \times 10^{-3}$  (Neill et al. 2013). From Eq. (28), these values correspond to  $\alpha_m$  ratios of  $\sim 0.12$  and  $\sim 2 \times 10^{-3}$ . These values were employed in Eqs. (27)–(33) to specify the initial conditions listed in Table 1 for IRAS-16293-2422 and in Table 2 for the Compact Ridge. The different values of  $\alpha_m$  in low- and high-mass protostars are discussed in Section 4. In the case of water, Eqs. (25), (26) were used but a large range of  $\alpha_w$  values between  $10^{-5}$  and  $5 \times 10^{-2}$  was adopted, based on the observational constraints. The D/H ratio of water ice is thus employed as a free parameter in our model, in agreement with the hypothesis that the deuterium fractionation ratios of solid water and methanol can be different.

Finally, elaborate theoretical models of the grain surface chemistry of deuterium exist in the literature (e.g. Charnley et al. 1997; Cazaux et al. 2011; Sipilä et al. 2013; Taquet et al. 2014; Lee & Bergin 2015). These are partly based on laboratory data, which may suggest deviations from statistical distributions in some cases. Modelling the deuterium fractionation processes of

<sup>2</sup> Slightly larger values were derived for the other low-mass sources IRA4A, IRAS4B and IRAS2 (Parise et al. 2006).

A&amp;A 584, A98 (2015)



**Fig. 1.** Gas phase and ice abundance of  $\text{CH}_3\text{OH}$  as a function of grain temperature. The abundance observed towards IRAS 16293-2422 is represented by the orange hatched zone (Parise et al. 2004). The solid vertical dashed line denotes the standard hot-core dust temperature  $T_d = 100$  K. See text for details.

ices is clearly beyond the scope of the present paper, which intentionally focuses on a unique surface chemistry process, the deuteron scrambling in water ice.

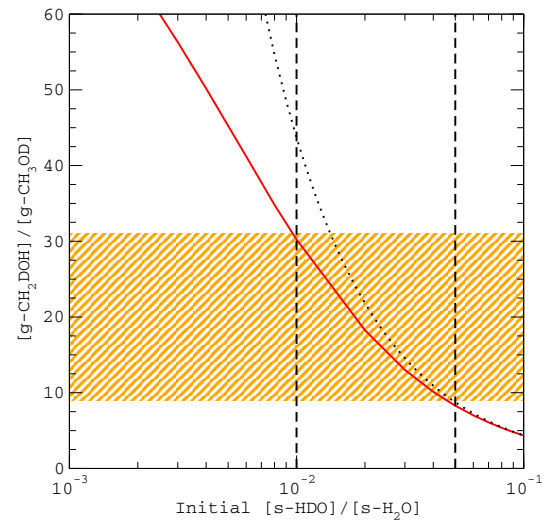
### 3. Results

The coupled set of rate Eqs. (23), (24) was solved subject to the initial conditions listed in Tables 1 and 2 for IRAS 16293-2422 and the Orion Compact Ridge, respectively. The density was fixed at  $n_H = 2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$  for both sources, which is typical of hot core regions. The (equal) gas and dust temperatures,  $T_g$  and  $T_d$ , were varied between 60 and 140 K, assuming an instantaneous temperature jump. For grain temperatures above 90 K, the steady-state was reached in less than  $10^3$  yr, which is shorter than the duration of the hot core phase. Only the steady-state solutions are therefore discussed in the following.

#### 3.1. Low-mass protostar: IRAS 16293-2422

The steady-state gas- and ice-phase abundances of  $\text{CH}_3\text{OH}$  in IRAS 16293-2422 are plotted in Fig. 1 as a function of dust temperature. In this plot, the initial solid water fractionation ratio is taken as  $[\text{s-HDO}]/[\text{s-H}_2\text{O}] = 1\%$ . We can observe that for temperatures lower than 85 K, the gas-phase abundance of  $\text{CH}_3\text{OH}$  (relative to  $n_H$ ) is almost negligible, i.e. below  $10^{-9}$ . However, above this critical temperature, the abundance increases sharply and solid methanol is entirely sublimated for temperatures higher than 110 K. We find the high temperature gas-phase abundance ( $1.6 \times 10^{-6}$ ) is slightly larger than the low-temperature ice-phase abundance ( $1.5 \times 10^{-6}$ ). As we show below, this difference is caused by the H/D exchange reaction between methanol and water.

The  $\text{CH}_3\text{OH}$  abundance (relative to  $n_H$ ) in IRAS 16293-2422 was estimated as  $\sim 5 \times 10^{-8}$  using a  $\text{CH}_3\text{OH}$  column density of  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , as derived by Parise et al. (2004), and a  $\text{H}_2$  column density of  $\sim 10^{23} \text{ cm}^{-2}$  for the hot corino of IRAS 16293-2422 (Chandler et al. 2005). The orange hatched zone in Fig. 1



**Fig. 2.** Gas-phase abundance ratio of the singly deuterated isotopologues of methanol,  $[\text{g-CH}_2\text{DOH}]/[\text{g-CH}_3\text{OD}]$ , as function of the initial water ice deuteration. The dust temperature is taken as 100 K. The dotted line corresponds to Eq. (36). The ratio observed towards IRAS 16293-2422 is represented by the orange hatched zone (Parise et al. 2004).

depicts the corresponding uncertainty of a factor of 2. It is found from Fig. 1 that the observed abundance is consistent with a dust temperature of  $\sim 95$  K. Hence, only a small fraction of the ice mantles seem to have evaporated into the gas phase (assuming that the ice composition in IRAS 16293-2422 is typical of low-mass sources). We recall, however, that in addition to an instantaneous temperature jump our model assumes single-size and single-temperature dust grains. If grains with different sizes have different temperatures, then ice mantles could be only partially released into the gas phase because of the grain temperature distribution (see e.g. Maret et al. 2005). In the following, we therefore employ a standard hot-core temperature  $T_d = 100$  K. This choice implies that warm ( $T_d \geq 100$  K) mantles represent only a few percent of the total ice reservoir in IRAS 16293-2422. We have also checked that our conclusions are unchanged when using  $T_d = 95$  K.

The gas-phase isotopologue ratio  $[\text{g-CH}_2\text{DOH}]/[\text{g-CH}_3\text{OD}]$  obtained with our model is plotted in Fig. 2 as function of the free parameter, the initial water ice deuteration  $[\text{s-HDO}]/[\text{s-H}_2\text{O}]$ . The ratio is found to exceed the statistical value of 3 over the entire range of initial water deuteration. Isotopic H/D exchanges between methanol and water at  $\sim 100$  K can thus quantitatively explain the large  $[\text{g-CH}_2\text{DOH}]/[\text{g-CH}_3\text{OD}]$  ratios observed in low-mass protostars. In particular, our model matches the observational ratio towards IRAS 16293-2422 ( $20 \pm 11$ ) for an initial  $[\text{s-HDO}]/[\text{s-H}_2\text{O}]$  in the range  $\sim 1-5 \times 10^{-2}$ . This range of values is consistent with the observational upper limits derived towards low-mass protostars, i.e.  $[\text{s-HDO}]/[\text{s-H}_2\text{O}] \leq 2 \times 10^{-2}$  (Parise et al. 2003; Gálvez et al. 2011), and with the most recent theoretical works, i.e.  $[\text{s-HDO}]/[\text{s-H}_2\text{O}] \leq 5 \times 10^{-2}$  (Lee & Bergin 2015). The observation of the two singly deuterated forms of methanol in the gas-phase thus provides an indirect measurement of the primitive deuteration of water, which has sublimated in the hot corino region. The large difference between this primitive D/H ratio ( $[\text{s-HDO}]/[\text{s-H}_2\text{O}] \sim 2\%$ ) and that of methanol ( $[\text{s-CH}_2\text{DOH}]/[\text{s-CH}_3\text{OH}] = 36\%$ , see Table 1)



implies a strong heterogeneity of the molecular D/H enrichments in the grain mantles. This is further discussed in the next section.

We can now try to understand the above result analytically. The increase of the  $[g\text{-CH}_2\text{DOH}]/[g\text{-CH}_3\text{OD}]$  ratio with decreasing water deuteration was in fact expected since the amount of gaseous  $\text{CH}_3\text{OD}$  should scale with  $[s\text{-HDO}]/[s\text{-H}_2\text{O}]$ . Indeed, since the timescale for isotopic exchanges at 100 K is short compared to the desorption and accretion timescales (see Sects. 2.1 and 2.2), all H/D exchange reactions (9)–(17) attain equilibrium in the ice. In the case of the dominant process, Eq. (10), we can write at steady-state and at chemical equilibrium

$$\frac{[\text{CH}_3\text{OH}][\text{HDO}]}{[\text{CH}_3\text{OD}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{k_f}{k_b} = 2 \exp(-50/T_d). \quad (34)$$

The above equation holds for both the ice and the gas phase, since the desorption rate is taken equal for all species. This was checked and confirmed numerically. As the initial abundance of  $\text{CH}_2\text{DOH}$  is conserved in the ice (since no H/D exchange occur on the methyl group), we can combine Eqs. (28) and (34) and we obtain

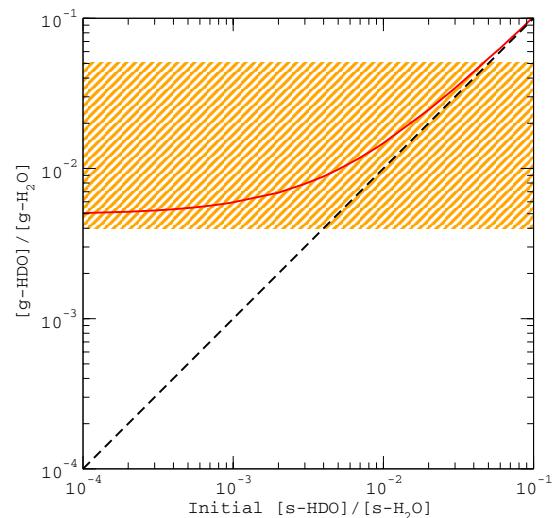
$$\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]} = 3\alpha_m \times 2 \exp(-50/T_d) \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HDO}]}. \quad (35)$$

For a dust temperature  $T_d = 100$  K and  $\alpha_m = 0.12$ , we finally get

$$\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]} = \frac{0.44}{[\text{HDO}]/[\text{H}_2\text{O}]}. \quad (36)$$

Equation (36) is plotted in Fig. 2 as a dotted line. We can observe that it reproduces very well the ratio  $[g\text{-CH}_2\text{DOH}]/[g\text{-CH}_3\text{OD}]$  for initial water deuteration larger than  $\sim 5 \times 10^{-2}$ . In this regime, the main reservoir of exchangeable deuterium atoms in the ice is water ( $[s\text{-HDO}] > 2.5 \times 10^{-6}$ ) and the HDO abundance is not modified by H/D exchanges with methanol since the (initial)  $\text{CH}_3\text{OD}$  abundance is only  $1.8 \times 10^{-7}$ . In contrast, at lower initial water deuteration, i.e.  $[s\text{-HDO}]/[s\text{-H}_2\text{O}] \lesssim 5 \times 10^{-2}$ , the relative amount of deuterium atoms in  $\text{CH}_3\text{OD}$  becomes significant. In this regime, water gets enriched in deuterium through H/D exchanges with  $\text{CH}_3\text{OD}$  and the model deviates from Eq. (36) since the solid HDO abundance has increased.

In order to illustrate this last point, in Fig. 3 we plotted the D/H ratio of gaseous water as function of the initial D/H ratio of water ice. If the D/H ratio of water ice was conserved during the sublimation process, i.e. if there was no H/D exchange, then the curve would follow the  $y = x$  function represented by the dashed line. As expected, however, when the initial  $[s\text{-HDO}]/[s\text{-H}_2\text{O}]$  is lower than  $\sim 5 \times 10^{-2}$ , the gas-phase ratio is systematically increased with respect to the initial ice-phase value, by up to a factor of 50 at  $[s\text{-HDO}]/[s\text{-H}_2\text{O}] = 10^{-4}$ . For the best value  $[s\text{-HDO}]/[s\text{-H}_2\text{O}] = 2\%$  (see Fig. 2), the  $[g\text{-HDO}]/[g\text{-H}_2\text{O}]$  values is found to be  $2.5 \times 10^{-2}$ . As shown in Fig. 3, this is consistent with the range of observational ratios  $[g\text{-HDO}]/[g\text{-H}_2\text{O}]$  measured in the hot corino of IRAS 16293 by Coutens et al. (2013). We emphasize that observational uncertainties are large owing to optical thickness problems. In any case, if the post-evaporative chemistry has no significant effect on the deuterium and water chemistry, as assumed here, our model then predicts a D/H ratio for gaseous water of  $\sim 2.5\%$  in the hot corino of IRAS 16293-2422. This value is in good agreement with the best-fit value of 1.8% derived by Coutens et al. (2013) from their multi-line analysis. On the other hand, if the low value of  $9.2 \pm 2.6 \times 10^{-4}$  derived from the interferometric observations of Persson et al. (2013) is confirmed, then our model suggests



**Fig. 3.** Gas-phase deuterium fractionation of water,  $[g\text{-HDO}]/[g\text{-H}_2\text{O}]$ , as function of the initial water ice deuteration. The ratio observed towards IRAS 16293-2422 is represented by the orange hatched zone (Coutens et al. 2013).

**Table 3.** Comparison between observational fractionation ratios in the IRAS 16293-2422 hot corino source and our best model.

Species	Best model	Observations	References
HDO	2.5(−2)	6.6(−4)–5.0(−2)	Coutens et al. (2013) Persson et al. (2014)
D <sub>2</sub> O	1.7(−4)	≤3.0(−4)	Coutens et al. (2013)
CH <sub>3</sub> OD	2.0(−2)	1.8 <sup>+2.2</sup> <sub>−1.2</sub> (−2)	Parise et al. (2006)
CH <sub>2</sub> DOH	3.6(−1)	3.7 <sup>+3.8</sup> <sub>−1.9</sub> (−1)	Parise et al. (2006)
CH <sub>2</sub> DOD	7.2(−3)	–	–
CD <sub>2</sub> HOH	4.4(−2)	7.4 <sup>+8.4</sup> <sub>−4.4</sub> (−2)	Parise et al. (2006)
CD <sub>2</sub> HOD	8.8(−4)	–	–
CD <sub>3</sub> OH	1.8(−3)	8.0 <sup>+6.0</sup> <sub>−6.0</sub> (−3)	Parise et al. (2004)
CD <sub>3</sub> OD	3.5(−5)	–	–

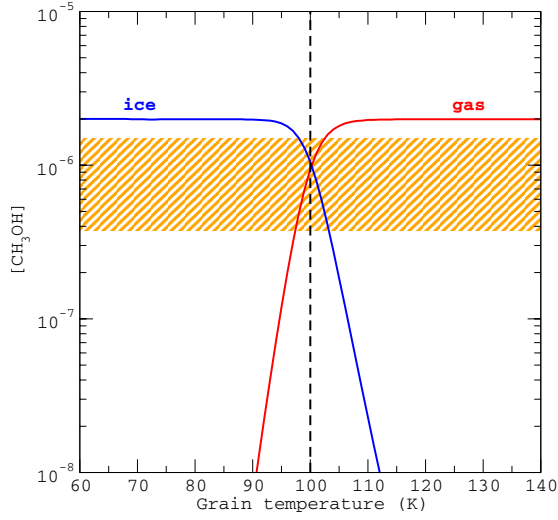
**Notes.** Numbers in brackets denote the power of ten.

that a significant additional production of gaseous  $\text{H}_2\text{O}$  must occur during the (short) hot core phase.

Finally, in Table 3, we summarize the results of our best model, corresponding to an initial  $[s\text{-HDO}]/[s\text{-H}_2\text{O}]$  of 2%. A good agreement with the observations is obtained, including the multiply deuterated isotopologues. The next isotopologue to be discovered is obviously  $\text{CH}_2\text{DOD}$ , for which our model predicts a column density of  $\sim 1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  or an abundance (relative to  $n_{\text{H}}$ ) of  $5.8 \times 10^{-9}$ . To the best of our knowledge, however, experimental frequencies in the millimetre range are not available for this isotopologue. We can also notice that the fractionation ratio of  $\text{D}_2\text{O}$  predicted by our model ( $1.7 \times 10^{-4}$ ) agrees within a factor of  $\sim 2$  with the best-fit value of  $7 \times 10^{-5}$  derived by Coutens et al. (2013). The value quoted in Table 3 is the upper limit at  $3\sigma$ .

### 3.2. High-mass protostar: Orion Compact Ridge

The steady-state gas- and ice-phase abundances (relative to  $n_{\text{H}}$ ) of  $\text{CH}_3\text{OH}$  in the Compact Ridge are plotted in Fig. 4 as a



**Fig. 4.** Gas phase and ice abundance of  $\text{CH}_3\text{OH}$  as a function of grain temperature. The abundance towards Orion KL is represented by the orange hatched zone (Neill et al. 2013). The solid vertical dashed line denotes  $T_d = 100$  K. See text for details.

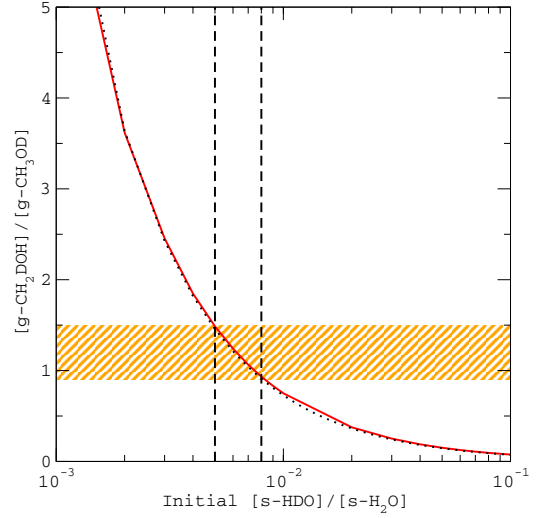
function of dust temperature. In this plot, the initial water fractionation ratio is again taken as  $[\text{s-HDO}]/[\text{s-H}_2\text{O}] = 1\%$ . As observed previously, the  $\text{CH}_3\text{OH}$  abundance increases sharply above 90 K and solid methanol is entirely sublimated for temperatures higher than 110 K. The  $\text{CH}_3\text{OH}$  abundance in the Compact Ridge is estimated as  $\sim 7.5 \times 10^{-7}$ , with a column density of  $6.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (Neill et al. 2013). The orange hatched zone in Fig. 4 depicts the corresponding uncertainty of a factor of 2. It is found that the observed abundance is consistent with a dust temperature of  $\sim 100$  K. Thus, in contrast to IRAS 16293-2422, our model suggests that a large fraction ( $\geq 40\%$ ) of the ice mantles has evaporated in the compact ridge (assuming that the ice composition in the Compact Ridge is typical of high-mass sources). In the following, a standard hot-core dust temperature of 100 K is employed.

The gas-phase ratio  $[\text{g-CH}_2\text{DOH}]/[\text{g-CH}_3\text{OD}]$  obtained with our model is plotted in Fig. 5 as function of the initial water ice deuteration  $[\text{s-HDO}]/[\text{s-H}_2\text{O}]$ . It is found to be below the statistical value of 3, as soon as the initial water deuteration is larger than  $\sim 3 \times 10^{-3}$ . Thus, isotopic H/D exchanges between methanol and water can also quantitatively explain the small  $[\text{g-CH}_2\text{DOH}]/[\text{g-CH}_3\text{OD}]$  ratios observed in high-mass protostars. In particular, our model matches the observational ratio towards the Compact Ridge ( $\sim 1.2 \pm 0.3$ ) for an initial  $[\text{s-HDO}]/[\text{s-H}_2\text{O}]$  in the range  $5\text{--}8 \times 10^{-3}$ . Again, the determined range of D/H ratios for water ice is consistent with the upper limits derived towards high-mass protostars, i.e.  $[\text{s-HDO}]/[\text{s-H}_2\text{O}] < 10^{-2}$  (Dartois et al. 2003). In contrast to IRAS 16293-2422, the deduced primitive D/H ratio of water ice ( $[\text{s-HDO}]/[\text{s-H}_2\text{O}] \sim 0.6\%$ ) is similar to that of methanol (see Table 2) in that it corresponds to a statistical deuteration with an accreting D/H atomic ratio  $\alpha_m \sim \alpha_w \sim 2\text{--}3 \times 10^{-3}$ .

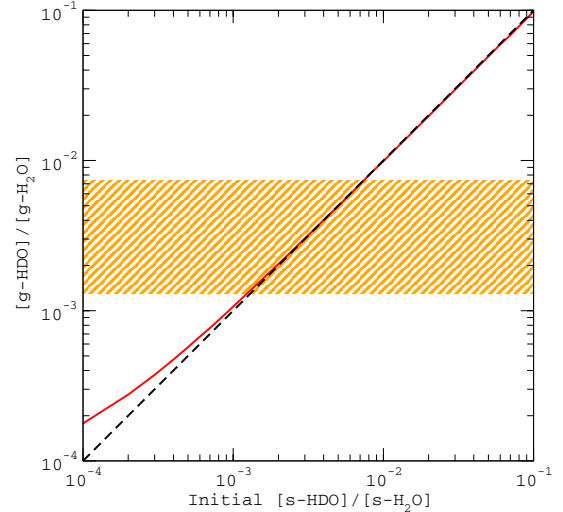
As above, we can employ Eq. (35) for a dust temperature  $T_d = 100$  K and  $\alpha_m = 2 \times 10^{-3}$ , i.e.

$$\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]} = \frac{0.0073}{[\text{HDO}]/[\text{H}_2\text{O}]} \quad (37)$$

Equation (37), plotted in Fig. 5 as a dotted line, reproduces very well the ratio  $[\text{g-CH}_2\text{DOH}]/[\text{g-CH}_3\text{OD}]$  for all initial water deuterations over the range  $10^{-3}\text{--}10^{-1}$ . Indeed, in this case



**Fig. 5.** Gas-phase abundance ratio of the singly deuterated isotopologues of methanol,  $[\text{g-CH}_2\text{DOH}]/[\text{g-CH}_3\text{OD}]$ , as function of the initial (cold) water ice deuteration. The dotted line corresponds to Eq. (37). The ratio towards Orion KL is represented by the orange hatched zone (Neill et al. 2013).



**Fig. 6.** Gas-phase deuterium fractionation of water,  $[\text{g-HDO}]/[\text{g-H}_2\text{O}]$ , as function of the initial water ice deuteration. The ratio observed towards Orion KL is represented by the orange hatched zone (Neill et al. 2013).

the dominant reservoir of exchangeable deuterium atoms in the ice is always water ( $[\text{HDO}] > 5 \times 10^{-8}$  while  $[\text{CH}_3\text{OD}] = 4 \times 10^{-9}$ ). Hydroxyl-deuterated methanol thus gets enriched in deuterium through H/D exchanges with HDO, except when  $[\text{s-HDO}]/[\text{s-H}_2\text{O}] \lesssim 3 \times 10^{-3}$  where the ratio  $[\text{g-CH}_2\text{DOH}]/[\text{g-CH}_3\text{OD}]$  exceeds 3.

In Fig. 6 we plotted the D/H ratio of gaseous water as function of the initial D/H ratio of water ice. As expected, the gas-phase ratio is only (and slightly) increased with respect to the initial ice-phase value when the initial  $[\text{s-HDO}]/[\text{s-H}_2\text{O}]$  is lower than  $\sim 10^{-3}$ . For the best value  $[\text{s-HDO}]/[\text{s-H}_2\text{O}] = 0.6\%$ , the  $[\text{g-HDO}]/[\text{g-H}_2\text{O}]$  ratio is thus found to be  $6.0 \times 10^{-3}$ . This is in good agreement with the observational values derived by

**Table 4.** Comparison between observational fractionation ratios in the Orion Compact Ridge hot core source and our best model.

Species	Best model	Observations	References
HDO	6.0(-3)	$3.8^{+3.6}_{-2.5}(-3)$	Neill et al. (2013)
D <sub>2</sub> O	1.0(-5)	–	–
CH <sub>3</sub> OD	4.9(-3)	$5.0^{+1.0}_{-1.0}(-3)$	Neill et al. (2013)
CH <sub>2</sub> DOH	6.0(-3)	$5.8^{+1.2}_{-1.2}(-3)$	Neill et al. (2013)
CH <sub>2</sub> DOD	2.9(-5)	–	–
CD <sub>2</sub> HOH	1.2(-5)	–	–
CD <sub>2</sub> HOD	2.5(-8)	–	–
CD <sub>3</sub> OH	8.2(-9)	–	–
CD <sub>3</sub> OD	1.7(-11)	–	–

**Notes.** Numbers in brackets denote the power of ten.

Neill et al. (2013) in the Compact Ridge,  $[g\text{-HDO}]/[g\text{-H}_2\text{O}] = 3.8^{+3.6}_{-2.5} \times 10^{-3}$ . As a result, in this source, the post-evaporative chemistry of water seems negligible.

Finally, in Table 4, we summarize the results of our best model, corresponding to an initial  $[s\text{-HDO}]/[s\text{-H}_2\text{O}]$  of 0.6%. A very good agreement with the observations is obtained again, but we stress that no multiply deuterated isotopologues are detected in the Compact Ridge. Our model predicts in particular column densities for CH<sub>2</sub>DOD and CD<sub>2</sub>HOH of  $\sim 2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  and  $\sim 9.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , respectively, corresponding to abundances (relative to  $n_{\text{H}}$ ) of  $2.7 \times 10^{-11}$  and  $1.2 \times 10^{-11}$ .

#### 4. Discussion

The above chemical kinetics model can be summarized by the following three phases: first, the cold accretion phase, corresponding to the prestellar stage of star formation. In this initial phase, we have assumed that the D/H ratio of both water and methanol is statistical and proceeds in the ice through the addition of H and D atoms on solid O and CO, respectively. This deuteration process takes place when the dust temperature is around 10 K and water ice is amorphous. The key parameter during this phase is the accreting D/H gas-phase ratio, which controls the level of deuteration in the ice. This parameter was fixed for methanol by assuming that the fractionation of the gas-phase CH<sub>2</sub>DOH, as observed in hot cores, reflects the primitive methanol ice deuteration. As the accreting D/H ratio increases with time (see below), as well as the O and CO depletion onto grains, a different fractionation for water was explored. At this stage, the ratio  $[s\text{-CH}_2\text{DOH}]/[s\text{-CH}_3\text{OD}]$  is equal to 3, which is the statistical value. In the second stage, the warm-up phase, the dust mantles are heated by the nascent protostar. In our model, the temperature jumps from 10 K to 100 K are instantaneous. During this phase, amorphous water is converted to the stable cubic crystalline form and this reorganization process is accompanied, in its very initial phase, by the mobility of water and the lability of protons and deuterons. Hydrogen isotope exchanges are triggered during this phase, as demonstrated experimentally by Faure et al. (2015). At this stage, the ratio  $[s\text{-CH}_2\text{DOH}]/[s\text{-CH}_3\text{OD}]$  is no longer equal to 3 because the -OH groups of methanol have equilibrated with water ice. The  $[s\text{-CH}_2\text{DOH}]/[s\text{-CH}_3\text{OD}]$  ratio is therefore inversely

proportional to the  $[s\text{-HDO}]/[s\text{-H}_2\text{O}]$  ratio. In the third stage, the hot core phase, the mantles are (partially or entirely) sublimated and the  $[g\text{-CH}_2\text{DOH}]/[g\text{-CH}_3\text{OD}]$  ratio established in the ice during the warm-up phase is transferred (and conserved) into the gas phase.

The main result of this work is that except for the -CH functional groups, the gas-phase molecular D/H ratios measured in hot cores cannot be employed to infer the primitive deuteration in the ices. Molecules with functional groups able to establish hydrogen bonds (e.g. -OH or -NH) are indeed expected to equilibrate with water ice during the warm-up phase, with short timescales with respect to desorption. For these species, the fractionation ratio  $[XD]/[XH]$  should scale inversely with the fractionation of water through the equilibrium constant. We have shown that this is the case for hydroxyl-deuterated methanol and that the  $[g\text{-CH}_2\text{DOH}]/[g\text{-CH}_3\text{OD}]$  ratios measured in hot cores reflect H/D equilibrium in water ice: ratios above the statistical value of 3 show evidence of a large fractionation of methanol relative to water, while values below 3 attest a similar fractionation for methanol and water. As a result, the  $[g\text{-CH}_2\text{DOH}]/[g\text{-CH}_3\text{OD}]$  ratio is a very sensitive probe of the  $[s\text{-HDO}]/[s\text{-H}_2\text{O}]$  ratio, for which only upper limits can be determined observationally (Gálvez et al. 2011). This result certainly extends to other interstellar molecules containing different functional groups, such as formic acid (HCOOH), methylamine (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>), formamide (HCONH<sub>2</sub>), etc. We emphasize that the H/D exchange rate constant between methylamine and water has been measured in the laboratory by Faure et al. (2015). The activation energy was found to be even lower ( $\sim 3300$  K) than in the case of methanol. To the best of our knowledge, however, the deuterated isotopologues of CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> have not been detected yet in the ISM. Another interesting candidate is ammonia (NH<sub>3</sub>), which is abundant in ice ( $\sim 5\%$  with respect to water) and for which all multiply-deuterated isotopologues have been identified (Roueff et al. 2005). H/D exchanges between NH<sub>3</sub> and D<sub>2</sub>O have been observed recently by Lamberts et al. (2015). H/D exchanges between water and -NH bearing molecules will be addressed in a future, dedicated study. In contrast, molecules containing only -CH functional groups, such as H<sub>2</sub>CO, should conserve their primitive fractionation. The particular case of HCN was also investigated by Faure et al. (2015) and no proton exchange was observed.

We stress that the chemical processes involved in our kinetics model are identical in low- and high-mass sources, and the main difference lies in the initial fractionation ratios. By comparing our model with hot core observations, we have thus found that the primitive deuteration of water and methanol ices was similar in the Orion Compact Ridge ( $\alpha_{\text{m}} \sim \alpha_{\text{w}} \sim 0.2\text{--}0.3\%$ ) while the deuteration of methanol ices was much higher than that of water in IRAS 16293-2422 ( $\alpha_{\text{m}} \sim 12\%$  and  $\alpha_{\text{w}} \sim 1\%$ ). Our results therefore suggest that the molecular D/H ratio in the ice mantles was rather homogeneous in Orion but highly heterogeneous in IRAS 16293-2422. This result may be linked to different dynamical timescales of the prestellar core phases, the longer timescales in low-mass sources allowing a larger gas-phase  $[D]/[H]$  ratio. It is in particular striking that the level of water deuteration is similar in both sources (i.e. about 1%), while the methanol deuteration is larger by an order of magnitude in IRAS 16293-2422. The differential deuteration of the grain mantles in low-mass protostars was modelled recently by several authors (Cazaux et al. 2011; Taquet et al. 2012, 2013, 2014). In the multi-layer approach of Taquet et al., in particular, an increase of the D/H ratio towards the mantle surface is predicted. This result is a direct consequence of the increase of the



accreting D/H ratio with time. In these models, the CO depletion factor and the ortho-to-para (OPR) ratio of  $H_2$  are of crucial importance because they control the abundance of the deuterated isotopologues of  $H_3^+$ , which are the main deuteron donors in the cold gas. The D/H ratios in the ice mantles can therefore vary, from prestellar core to prestellar core for a given species, and from species to species for a given core. In agreement with the results of [Taquet et al. \(2014\)](#), our model indicates that differential deuteration occurred in the ices of IRAS 16293-2422, where the bulk of water ice was formed at low accreting D/H ratio (i.e. early times), while the bulk of methanol ices was formed at later times in a gas enriched in atomic deuterium. This does not exclude a high D/H ratio for water in the uppermost layers of the grains: these HDO molecules also equilibrate with the water bulk upon heating. In the presence of ice segregation, however, H/D exchanges might be limited because some methanol molecules may not be surrounded by water before sublimating. This might occur in ices where the methanol abundance is much higher than a few percent (see e.g. [Dartois et al. 1999](#)) in which case the gas-phase  $[CH_2DOH]/[CH_3OD]$  ratio could be close to statistical.

Finally, hydrogen isotope exchanges are expected to play an important role in astronomical environments other than hot cores. In the ISM, whatever the desorption mechanism, i.e. thermal heating, cosmic-ray impacts or UV photon induced desorption, accompanying changes in the structure of water ice are expected to promote H/D exchanges. In this context, it is worth mentioning the detection of  $CH_3OH$  and  $CH_2DOH$  in prestellar cores where the dust temperature is  $\sim 10$  K ([Bacmann et al. 2007](#); [Bizzocchi et al. 2014](#)). In these sources, the presence of gas-phase methanol demonstrates the occurrence of non-thermal (or locally thermal) evaporation processes. The derived  $[CH_2DOH]/[CH_3OH]$  fractionation ratios were found in the range 5–30%, i.e. slightly smaller than the values measured in hot corinos, with upper limits on the column density of  $CH_3OD$  corresponding to  $[CH_2DOH]/[CH_3OD] \geq 10$ , i.e. much larger than the statistical value ([Bacmann et al. 2007](#); [Bizzocchi et al. 2014](#)). This result may suggest the presence of H/D exchanges triggered by the non-thermal desorption. Another obvious application of H/D exchanges is in comets. Any molecules containing -ND or -OD groups in a cometary nucleus should indeed experience thermal H/D exchanges with water when the comet approaches the Sun. This was in fact postulated by [Blake et al. \(1999\)](#) to explain correlated measurements between  $[HDO]/[H_2O]$  and  $[DCN]/[HCN]$  ratios in comet Hale-Bopp. H/D exchanges between HCN and water are however not supported experimentally ([Faure et al. 2015](#)). To our knowledge, no other deuterated molecules have been detected so far in comets. Results from the ROSETTA mission towards comet 67P/Churyumov-Gerasimenko should provide new clues in this context ([Altwegg et al. 2015](#)).

## 5. Conclusions

We have reported a simplified kinetics model of the deuterium chemistry occurring in the icy mantles of interstellar grains. The chemistry was based on a statistical initial deuteration, i.e. the statistical addition of H and D atoms on cold O and CO, followed by an instantaneous warm-up phase during which thermal H/D exchanges occur between water and methanol. The kinetic rate constants for H/D exchanges were taken from laboratory data. The model was applied to the chemistry of hot corinos and hot cores, with IRAS 16293-2422

and the Orion KL Compact Ridge as prototypes, respectively. For the first time, our model was able to reproduce quantitatively the observed gas-phase  $[CH_2DOH]/[CH_3OD]$  ratios, which are found to scale inversely with  $[HDO]/[H_2O]$  owing to the H/D exchange equilibrium between the hydroxyl (-OH) functional groups of methanol and water in the ice. Primitive fractionations of water ice  $[HDO]/[H_2O] \sim 2\%$  in IRAS 16293-2422 and  $\sim 0.6\%$  in the Compact Ridge were deduced, suggesting highly heterogeneous D/H ratios in the ices of IRAS 16293-2422. Molecules with functional groups able to establish hydrogen bonds (e.g. -OH or -NH) are thus expected to equilibrate with water ice during any thermal (or non-thermal) heating event. Similar results are expected in other astronomical environments, in particular, in cometary nuclei. This shows the relevance of using a reduced microphysics code based on laboratory experiments to interpret astronomical observations. We therefore strongly recommend incorporating the H/D exchange kinetic data in any detailed model of the deuterium chemistry in interstellar or cometary ices.

*Acknowledgements.* This work was supported by the CNRS program “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire” (PCMI). One of us (M.F.) is also supported by a fellowship of the Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche. Aurore Bacmann, Pierre Hily-Blant and Sébastien Maret are acknowledged for useful discussions.

## References

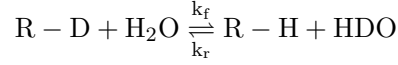
- Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., et al. 2015, *Science*, **347**, 1261952  
 Bacmann, A., Lefloch, B., Parise, B., Ceccarelli, C., & Steinacker, J. 2007, in *Molecules in Space and Laboratory*, 9  
 Bertrand, G.-L., & Burchfield, T.-E. 1975, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1547  
 Bizzocchi, L., Caselli, P., Spezzano, S., & Leonardo, E. 2014, *A&A*, **569**, A27  
 Blake, G. A., Qi, C., Hogerheijde, M. R., Gurwell, M. A., & Muhleman, D. O. 1999, *Nature*, **398**, 213  
 Brown, W. A., & Bolina, A. S. 2007, *MNRAS*, **374**, 1006  
 Burke, D. J., & Brown, W. A. 2010, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 5947  
 Cazaux, S., Caselli, P., & Spaans, M. 2011, *ApJ*, **741**, L34  
 Ceccarelli, C., Caselli, P., Bockelée-Morvan, D., et al. 2014, *Protostars and Planets VI*, 859  
 Chandler, C. J., Brogan, C. L., Shirley, Y. L., & Loinard, L. 2005, *ApJ*, **632**, 371  
 Charnley, S. B., Tielens, A. G. G. M., & Rodgers, S. D. 1997, *ApJ*, **482**, L203  
 Collier, W.-B., Ritzhaupt, G., & Devlin, J.-P. 1984, *J. Phys. Chem.*, **88**, 363  
 Collings, M. P., Anderson, M. A., Chen, R., et al. 2004, *MNRAS*, **354**, 1133  
 Coutens, A., Vastel, C., Caux, E., et al. 2012, *A&A*, **539**, A132  
 Coutens, A., Vastel, C., Cazaux, S., et al. 2013, *A&A*, **553**, A75  
 Dartois, E., Schutte, W., Geballe, T. R., et al. 1999, *A&A*, **342**, L32  
 Dartois, E., Thi, W., Geballe, T. R., et al. 2003, *A&A*, **399**, 1009  
 Faure, M., Quirico, E., Faure, A., et al. 2015, *Icarus*, **261**, 14  
 Fenby, D. V., & Bertrand, G.-L. 1982, *Aust. J. Chem.*, **35**, 237  
 Fisher, M., & Devlin, J.-P. 1995, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11584  
 Fraser, H. J., Collings, M. P., McCoustra, M. R. S., & Williams, D. A. 2001, *MNRAS*, **327**, 1165  
 Fumagalli, M., O’Meara, J. M., & Prochaska, J. X. 2011, *Science*, **334**, 1245  
 Gálvez, Ó., Maté, B., Herrero, V. J., & Escribano, R. 2011, *ApJ*, **738**, 133  
 Garrod, R., Park, I. H., Caselli, P., & Herbst, E. 2006, *Faraday Discussions*, **133**, 51  
 Geiss, J., & Gloeckler, G. 1998, *Space Sci. Rev.*, **84**, 239  
 Geppert, W. D., Hamberg, M., Thomas, R. D., et al. 2006, *Faraday Discussions*, **133**, 177  
 Gibson, K. D., Killelea, D. R., Yuan, H., Becker, J. S., & Sibener, S. J. 2011, *J. Chem. Phys.*, **134**, 034703  
 Hasegawa, T. I., Herbst, E., & Leung, C. M. 1992, *ApJS*, **82**, 167  
 Hewitt, A. J., Doss, N., Zobov, N. F., Polyansky, O. L., & Tennyson, J. 2005, *MNRAS*, **356**, 1123  
 Hindmarsh, A.-C. 1983, in *Scientific computing*, eds. R.-S. Stepleman et al. (Amsterdam: North-Holland), 1, 55  
 Jacq, T., Walmsley, C. M., Mauersberger, R., et al. 1993, *A&A*, **271**, 276  
 Lamberts, T., Ioppolo, S., Cuppen, H., Fedoseev, G., & Linnartz, H. 2015, *MNRAS*, **448**, 3820  
 Lee, J.-E., & Bergin, E. A. 2015, *ApJ*, **799**, 104  
 Linsky, J. L. 2007, *Space Sci. Rev.*, **130**, 367  
 Maret, S., Ceccarelli, C., Tielens, A. G. G. M., et al. 2005, *A&A*, **442**, 527

A. Faure et al.: Hydrogen isotope exchanges in interstellar ices

- Mispelaer, F., Theule, P., Duvernay, F., Roubin, P., & Chiavassa, T. 2012, *A&A*, **540**, A40
- Nagaoka, A., Watanabe, N., & Kouchi, A. 2005, *ApJ*, **624**, L29
- Nagaoka, A., Watanabe, N., & Kouchi, A. 2007, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 3016
- Neill, J. L., Crockett, N. R., Bergin, E. A., Pearson, J. C., & Xu, L.-H. 2013, *ApJ*, **777**, 85
- Öberg, K. I., Boogert, A. C. A., Pontoppidan, K. M., et al. 2011, *ApJ*, **740**, 109
- Osamura, Y., Roberts, H., & Herbst, E. 2004, *A&A*, **421**, 1101
- Parise, B., Simon, T., Caux, E., et al. 2003, *A&A*, **410**, 897
- Parise, B., Castets, A., Herbst, E., et al. 2004, *A&A*, **416**, 159
- Parise, B., Ceccarelli, C., Tielens, A. G. G. M., et al. 2006, *A&A*, **453**, 949
- Park, S.-C., Jung, K.-H., & Kang, H. 2004, *J. Chem. Phys.*, **121**, 2765
- Park, S.-C., Moon, E.-S., & Kang, H. 2010, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 12000
- Peng, T.-C., Despois, D., Brouillet, N., Parise, B., & Baudry, A. 2012, *A&A*, **543**, A152
- Persson, M. V., Jørgensen, J. K., & van Dishoeck, E. F. 2013, *A&A*, **549**, L3
- Persson, M. V., Jørgensen, J. K., van Dishoeck, E. F., & Harsono, D. 2014, *A&A*, **563**, A74
- Ratajczak, A., Quirico, E., Faure, A., Schmitt, B., & Ceccarelli, C. 2009, *A&A*, **496**, L21
- Ratajczak, A., Taquet, V., Kahane, C., et al. 2011, *A&A*, **528**, L13
- Richet, P., Bottinga, Y., & Janoy, M. 1977, *Ann. Rev. Earth Plan. Sci.*, **5**, 65
- Roberts, H., Herbst, E., & Millar, T. J. 2003, *ApJ*, **591**, L41
- Rodgers, S. D., & Millar, T. J. 1996, *MNRAS*, **280**, 1046
- Roueff, E., Lis, D. C., van der Tak, F. F. S., Gerin, M., & Goldsmith, P. F. 2005, *A&A*, **438**, 585
- Sandford, S. A., & Allamandola, L. J. 1988, *Icarus*, **76**, 201
- Simonson, J.-M. 1990, *J. Chem. Thermodyn.*, **22**, 739
- Sipilä, O., Caselli, P., & Harju, J. 2013, *A&A*, **554**, A92
- Smith, R. S., & Kay, B. D. 1999, *Nature*, **398**, 788
- Souda, R., Kawanowa, H., Kondo, M., & Gotoh, Y. 2003, *J. Chem. Phys.*, **119**, 6194
- Taquet, V., Ceccarelli, C., & Kahane, C. 2012, *ApJ*, **748**, L3
- Taquet, V., Peters, P. S., Kahane, C., et al. 2013, *A&A*, **550**, A127
- Taquet, V., Charnley, S. B., & Sipilä, O. 2014, *ApJ*, **791**, 1
- Watanabe, N., Mouri, O., Nagaoka, A., et al. 2007, *ApJ*, **668**, 1001
- Zhang, B., & Martin, M.-L. 1992, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7089

**Complément : Mesure du coefficient de vitesse direct**

Les échanges H/D entre l'eau et certaines molécules organiques sont des processus réversibles :



On a donc deux coefficients de vitesse (souvent appelés constantes de vitesse) associés à cette réaction : le coefficient de vitesse direct ( $k_f$ ), associé à la formation de R-H et le coefficient de vitesse inverse ( $k_r$ ), associé à la formation de R-D. Nos expériences permettent d'accéder directement au coefficient de vitesse direct, en utilisant l'évolution du rapport entre la concentration en molécule d'eau deutéré [HOD] formée et la concentration finale, à l'équilibre  $[HOD]_{eq}$ . Cette affirmation n'est pas triviale et le but de ce complément est de la justifier. Partons de la définition de la vitesse de réaction :

$$v = \frac{d[R - D]}{dt} = -k_f[R - D]_t[H_2O]_t + k_r[R - H]_t[HDO]_t \quad (2.29)$$

à l'état stationnaire, la vitesse de réaction est nulle :

$$-k_f[R - D]_{eq}[H_2O]_{eq} + k_r[R - H]_{eq}[HDO]_{eq} = 0 \quad (2.30)$$

Il est possible de travailler également avec l'écart à l'équilibre  $E_t$  à l'instant  $t$  tel que :

$$E_t = [R - D]_t - [R - D]_{eq} \quad (2.31)$$

$$= [H_2O]_t - [H_2O]_{eq} \quad (2.32)$$

$$= [R - H]_t - [R - H]_{eq} \quad (2.33)$$

$$= [HDO]_t - [HDO]_{eq} \quad (2.34)$$

En utilisant l'écart à l'équilibre pour écrire la vitesse de réaction, on a :

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (2.35)$$

$$= -k_f(E_t + [R - D]_{eq})(E_t + [H_2O]_{eq}) + k_r(E_t + [R - H]_{eq})(E_t + [HDO]_{eq}) \quad (2.36)$$

$$= (k_r - k_f)E_t^2 + (-k_r([R - H]_{eq} + [HOD]_{eq}) - k_f([R - D]_{eq} + [H_2O]_{eq}))E_t - k_f[R - D]_{eq}[H_2O]_{eq} + k_r[R - H]_{eq}[HOD]_{eq} \quad (2.37)$$

Plusieurs éléments permettent de simplifier cette dernière équation différentielle :

- La relation à l'équilibre (equation 2.30) entraîne que la somme des deux derniers termes est nulle.
- L'eau est en large excès tout au long de la réaction. Cela donne les relations suivantes :

$$[H_2O]_t \gg [CD_3OD]_t \quad (2.38)$$

$$\gg [CD_3OH]_t \quad (2.39)$$

$$\gg [HOD]_t \quad (2.40)$$

$$[H_2O]_t \simeq [H_2O]_{eq} \Rightarrow E_t^2 \ll 1 \quad (2.41)$$

- La constante d'équilibre de l'échange ( $K(T)=k_f/k_r$ ) peut être estimée pour une température autour de 100 K si l'on considère un équilibre statistique (equation 2.26) :

$$K(T) = k_f/k_r \quad (2.42)$$

$$= 2 \exp\left(\frac{-\Delta H}{T}\right) \quad (2.43)$$

$$\simeq 1 \quad (2.44)$$

$$\Rightarrow k_f \simeq k_r \quad (2.45)$$

En prenant en compte les trois points précédents, l'équation différentielle 2.37 devient :

$$\frac{dE}{dt} = -k_f[H_2O]_{eq}E_t \quad (2.46)$$

Une solution de cette équation est :

$$E_t = E_{t=0} \exp(-k_f[H_2O]_{eq}t) \quad (2.47)$$

D'après les équations 2.34 et 2.41 et sachant que initialement  $[HOD]_{t=0} \simeq 0$  alors l'équation précédente devient :

$$\frac{[HOD]_t}{[HOD]_{eq}} = 1 - \exp(-kt) \quad (2.48)$$

avec  $k=k_f[H_2O]_{eq}$

On trouve ainsi une loi cinétique de pseudo-ordre 1 avec un coefficient de vitesse associé  $k$  prenant en compte la concentration du réactif en large excès  $[H_2O]$ . Dans nos expériences, nous déterminons le coefficient de vitesse ( $k$ ) grâce à l'évolution du taux de conversion en fonction du temps ( $\alpha(t)$ ), donné par  $[HOD]_t/[HOD]_{eq}$ . Le coefficient de vitesse que l'on détermine est donc bien, à une constante près, le coefficient de vitesse dans le sens direct. Cette constante  $[H_2O]_{eq}$  est bien prise en compte dans le modèle d'évolution de glaces interstellaires.

## Chapitre 3

# Irradiation et chauffage de matière carbonée : recherche de l'origine de la matière organique réfractaire cométaire et chondritique

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>102</b>
3.1.1	Scénarios de formation de la matière carbonée primitive	102
3.1.2	Expérience de chauffage de matières organiques	105
3.1.3	Expériences d'irradiation sur des matières organiques	106
<b>3.2</b>	<b>Les processus d'irradiation dans le disque protosolaire</b>	<b>107</b>
3.2.1	Le vent solaire	107
3.2.2	Le rayonnement cosmique galactique	107
3.2.3	Interaction des ions avec la matière	110
<b>3.3</b>	<b>Expériences</b>	<b>112</b>
3.3.1	Choix des échantillons	113
3.3.2	Préparation des échantillons	115
	Pour l'irradiation	115
	Pour le chauffage	116
3.3.3	Expériences d'irradiation	117
	Expériences à haute énergie	117
	Expériences à basse énergie	117
3.3.4	Expériences de chauffage	118
<b>3.4</b>	<b>Résultats</b>	<b>118</b>
3.4.1	Résultats des irradiations à haute énergie ( $E \geq 500$ keV)	118
	Irradiation de PSOC1532 par des ions Zn à 590 MeV	119
	Irradiation de PEG1450 par des ions C à 12 MeV	124
3.4.2	Résultats des irradiations à basse énergie ( $E \leq 500$ keV)	129
3.4.3	Résultats des expériences de chauffage	134
	Spectroscopie Infrarouge des matériaux carbonés chauffés	134
	Spectroscopie Raman des matériaux carbonés chauffés	139
<b>3.5</b>	<b>Discussion</b>	<b>142</b>



3.5.1	Spectroscopie Raman des expériences d'irradiation et de chauffage de précurseurs carbonés : comparaisons avec la littérature . . . . .	142
	Évolution de la bande G des matériaux carbonés irradiés en laboratoire	142
	Évolution des bandes D et G des matériaux carbonés chauffés en laboratoire . . . . .	148
3.5.2	Comparaison avec la matière organique chondritique et cométaire . .	150
3.5.3	Dose nucléaire maximale reçue par les cosmomatériaux . . . . .	157
<b>3.6</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>162</b>

## 3.1 Introduction

Nous avons vu dans le premier chapitre que la matière organique réfractaire des cosmomatériaux<sup>1</sup> correspondait à un solide carboné désordonné polyaromatique. Ce composé est différent des composés réfractaires interstellaires qui sont proches des carbones amorphes hydrogénés et contiennent des petites entités polyaromatiques. La matière carbonée interstellaire a donc subi de nombreuses modifications au cours de la phase de disque protoplanétaire et encore après, lors de l'évolution du système solaire. La matière organique des cosmomatériaux n'est donc pas héritée telle quelle du MIS mais très probablement formée dans le disque protoplanétaire.

### 3.1.1 Scénarios de formation de la matière carbonée primitive

Des tentatives de scénarios ont été proposées pour la formation de la matière solide carbonée depuis des dizaines d'années.

Un procédé de type Fisher-Tropsch a été proposé par Hayatsu et al. [1977]. Ce procédé est décomposé en de nombreuses étapes qui permettent de passer de simples molécules de CO et H<sub>2</sub> à une variété d'hydrocarbures. Morgan et al. [1991] suggèrent, quant à eux, une formation par assemblage de PAHs par réactions en phase gazeuse. Dernièrement, Cody et al. [2011] invoquent une formation par polymérisation de formaldéhyde (H<sub>2</sub>CO) suivie d'une altération aqueuse sur le corps parent. Le composé ainsi formé présente de nombreux groupements fonctionnels et les différences observées entre les matériaux chondritiques et cométaires seraient expliquées par des différences d'altération.

L'irradiation par des photons UV ou des ions énergétiques de glaces organiques, suivie de la sublimation des molécules volatiles par chauffage, a montré la possibilité de former un matériau organique réfractaire [Strazzulla, 1997; Schutte et al., 1993; Bernstein et al., 1995; Muñoz Caro, G. M. and Schutte, W. A., 2003; Muñoz Caro et al., 2014; Modica, 2014]. Ce matériau est principalement composé de macromolécules complexes. Il est possible de former des entités polyaromatiques des quelques cycles en ajoutant du benzène à la glace organique irradiée [Callahan et al., 2013] mais le résidu reste différent de l'IOM au niveau structurel et chimique. La condensation de glace sur les grains de poussière dans les parties externes du disque protoplanétaire, soumise aux rayonnements galactiques et au vent solaire, pourrait être une première étape dans la formation d'un composé solide carboné. Cette formation satisfait à une formation dans un environnement froid, favorable au fort fractionnement en deutérium observé, mais le carbone réfractaire formé est différent du carbone désordonné observé dans

1. Les cosmomatériaux correspondent aux matériaux extraterrestres issus de corps autres que les planètes. Ils se réfèrent ainsi principalement aux matériaux cométaires, chondritiques et micrométéoritiques.

les objets primitifs et des étapes supplémentaires sont nécessaires pour aboutir à un composé carboné chondritique.

Les scénarios simples ne permettent pas d'expliquer les caractéristiques complexes observées et le scénario de formation de la matière solide carbonée chondritique et cométaire reste encore incompris. Plusieurs processus sont probablement mis en jeu, qui peuvent nécessiter de longues chaînes de réactions et l'implication de processus thermiques ou radiolytiques. Pour tenter de contraindre les processus de formation de la matière solide carbonée, des indices sur les régions du disque protoplanétaire dans lesquelles les processus se produisent sont recherchés dans la composition et la structure de la matière carbonée des corps primitifs du système solaire.

Le fractionnement isotopique global supérieur à celui de la nébuleuse présolaire indique qu'une partie des composés s'est trouvée dans un environnement froid au cours de sa formation. Cela entraîne trois scénarios possibles :

- une partie de la matière solide s'est directement formée dans un environnement froid et ionisé du disque protoplanétaire ;
- la matière solide peut se former n'importe où dans le disque protoplanétaire mais elle est transportée à un moment donné dans une zone froide et ionisée. Cela lui permet d'échanger ses atomes d'hydrogène et de deutérium avec l'environnement et de s'enrichir en deutérium après sa formation ;
- une partie de la matière solide est directement issue du milieu interstellaire qui est très enrichi.

Des éléments formés à haute température (chondres, CAI) sont mélangés à la matière carbonée dans les matériaux primitifs du système solaire et des grains de silicate sous forme cristalline sont observés alors que seule la forme amorphe est présente dans le MIS. Cela n'exclut aucun des scénarios précédents mais appuie le fait qu'un mélange radial et vertical de la matière a lieu dans le disque protoplanétaire entraînant la matière organique dans des environnements physico-chimiques variés. De plus, cela montre que certaines zones du disque peuvent atteindre de très hautes températures. Soit lors de phénomènes transitoires intenses (pour expliquer notamment la formation des chondres), soit à des températures plus basses mais sur des plus longues périodes (pour expliquer les phénomènes de cristallisation).

Les mesures de fractionnement au sein de la matière solide chondritique montrent un fractionnement variable à l'échelle de quelques micromètres avec notamment la présence de "hot-spots" caractérisés par un fort fractionnement en deutérium [Remusat et al., 2009]. Cela a été interprété par Remusat [2011] comme une indication de la formation de la matière réfractaire dans des régions extrêmement variées du disque protoplanétaire. Un mélange vertical et radial au sein du disque avant l'agglomération des poussières pour former des petits corps permet d'expliquer les hétérogénéités isotopiques.

Les mesures plus fines de fractionnement dans l'IOM chondritique en fonction du type d'hydrogène considéré ont montré une dépendance de la deutération en fonction de l'énergie de la liaison C-H. Une liaison C-H plus faible sera plus apte à être rompue pour réagir avec des molécules deutérées en phase gazeuse. Gourier et al. [2008] et Remusat [2011] en ont conclu que la matière réfractaire, une fois formée dans les régions à forte densité et haute température dans le plan central du disque, était transportée par turbulence dans les régions froides et ionisées par le rayonnement cosmique où l'espèce deutérée dominante ( $\text{H}_2\text{D}^+$ ) peut échanger avec la matière réfractaire en surface des grains [Robert et al., 2011]. Un schéma

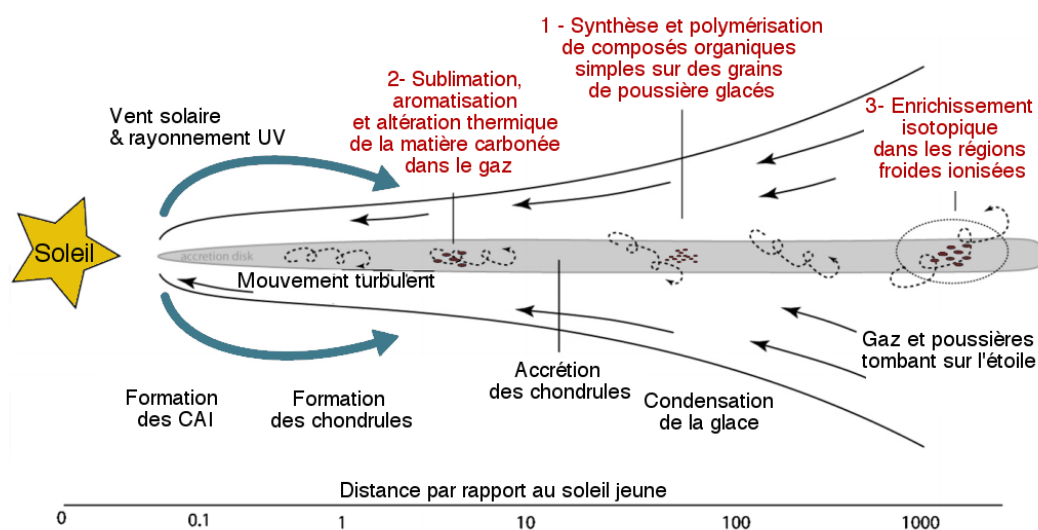


FIGURE 3.1 – Schéma récapitulatif de la localisation potentielle des processus influençant la formation de la matière carbonée solide dans le disque protoplanétaire. Synthèse de larges macromolécules, probablement dans les régions froides où les molécules simples peuvent condenser sur les grains. L'irradiation par le soleil jeune ou par le rayonnement cosmique galactique peut alors entraîner des réactions de polymérisation de composés simples. Le transport de ces particules dans les régions internes ou externes du disque permet ensuite la sublimation et l'aromatisation de ces molécules ou un enrichissement en deutérium. L'accrétion de ces constituants piègerait cette matière organique au sein des petits corps, mélangés avec d'autres constituants inorganiques. Extrait de Remusat [2011].

récapitulatif de la localisation potentielle des processus influençant la formation de la matière carbonée solide dans le disque protoplanétaire est présenté figure 3.1.

Néanmoins, ce scénario ne permet pas d'expliquer les hétérogénéités isotopiques du carbone observé dans l'IOM. Les mesures de fractionnement de l'IOM au cours d'une pyrolyse montrent deux composantes. La composante instable thermiquement, composée de carbones aliphatiques, d'entités polyaromatiques et de groupements carboxyliques et hydroxyles, est plus riche en deutérium et  $^{13}\text{C}$  que la composante plus stable thermiquement, composée principalement de PAH et d'hétérocycles. Okumura and Mimura [2011] proposent ainsi qu'une large partie de la matière carbonée présente dans l'IOM est issue du MIS. La composante instable, riche en D et  $^{13}\text{C}$ , est issue des glaces polaires du MIS et la composante stable, plus pauvre en D et  $^{13}\text{C}$ , provient des PAHs du MIS. Un processus additionnel dans le disque protoplanétaire permet ensuite de diminuer la deutération.

Malgré l'ensemble de ces observations, il est délicat de déterminer précisément les conditions physico-chimiques dans lesquelles évolue la matière carbonée et il est difficile de savoir si une partie de cette matière a pu traverser cette phase de disque protoplanétaire sans être modifiée profondément. Le disque protoplanétaire est une phase complexe, avec notamment un mélange de matière ayant rencontré des conditions physiques très différentes et l'implication probable de processus énergétiques comme le chauffage et l'irradiation par des photons et des particules.

La présence d'entités polyaromatiques est une des caractéristiques importantes de la matière organique des cosmomatériaux. Clarifier les processus nécessaires pour leur formation apporterait des indices sur les précurseurs possibles de l'IOM et permettrait de comprendre davantage le scénario de formation de la matière réfractaire dans le disque protosolaire. Deux types de processus sont invoqués pour former ces carbones désordonnés polyaromatiques : des processus thermiques et/ou des processus radiolytiques. Les effets de ces processus sur la matière carbonée ont été étudiés expérimentalement.

### 3.1.2 Expérience de chauffage de matières organiques

L'évolution de matière organique au cours d'un traitement thermique a largement été étudiée, principalement pour les enjeux pétroliers. L'évolution de la matière carbonée chauffée entraîne une série de transformations chimiques et structurales conduisant, suivant le précurseur considéré, à la synthèse de matériaux carbonés contenant une large fraction d'atomes de carbone  $\text{sp}^2$ , voire à la synthèse d'un graphite pur [Oberlin, 1984; Ferrari and Robertson, 2000; Ilie et al., 2000; Bonal, 2006].

Une première étape est l'étape de carbonisation. Les hétéroatomes sont éliminés (on parle de deshydrogénation et desoxygénation) ainsi qu'une faible fraction des carbones aliphatiques, entraînant la production de volatiles ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,...). Les carbones  $\text{sp}^2$  se rassemblent pour former des petits amas de carbones polyaromatiques.

La deuxième étape est l'étape de graphitisation secondaire. Alors que les hétéroatomes sont toujours éliminés, un changement structurel important se produit lors de l'augmentation du nombre de carbones  $\text{sp}^2$  par rapport aux carbones  $\text{sp}^3$ . Des empilements de couches polyaromatiques se forment, tout d'abord désorientées les unes par rapport aux autres, elles vont tendre vers un alignement parfait à plus ou moins grande échelle pour les précurseurs dits graphitisables. Les autres précurseurs, dits non-graphitisables (comme des solides carbonés contenant une large proportion d'atomes d'oxygène), ne pourront évoluer jusqu'au stade de

graphite et resteront sous forme d'un solide carboné désordonné polyaromatique.

### 3.1.3 Expériences d'irradiation sur des matières organiques

De nombreuses expériences d'irradiation de matière organique ont déjà été effectuées en laboratoire. En effet, l'irradiation de matière organique est un moyen de former des matériaux conducteurs stables dans les conditions ambiantes et les premières expériences d'irradiation de polymères ont été effectuées dans ce sens dans les années 1970 [Seymour, 1981; Schoch and Bartko, 1987].

L'étude de l'implication de l'irradiation dans la formation et l'évolution de la matière organique interstellaire a commencé dans les années 1980 avec des expériences sur des glaces organiques [Moore et al., 1983; Strazzulla et al., 1984; Foti et al., 1984; Strazzulla et al., 1983]. Ces expériences ont montré l'efficacité de l'irradiation dans la formation de solides organiques réfractaires sous forme de carbones amorphes, usuellement appelé IPHAC pour Ion Produced Hydrogenated Amorphous Carbon. Enfin, dans les années 1990, des expériences sont réalisées pour étudier l'impact de l'irradiation ionique sur des matériaux organiques semblables aux composés organiques réfractaires présents dans les chondrites, les comètes ou d'autres surfaces extraterrestres [Foti et al., 1991; Strazzulla and Baratta, 1992]. Depuis, les expériences sur des solides organiques ont montré que l'irradiation ionique entraîne un assombrissement de la matière [Strazzulla et al., 2006; Brunetto et al., 2006], une déshydrogénation intense [Calcagno et al., 1992; Godard et al., 2011], un cross-linking<sup>2</sup> (ou réticulations) et des scissions de chaînes ([Licciardello, 1990; Balanzat et al., 1995], l'apparition d'insaturations (C=C, C=O et C≡C) [Balanzat et al., 1994; Reynaud et al., 2001]. Cependant, l'ensemble de ces effets n'a pas lieu avec la même intensité suivant le précurseur organique utilisé. Par exemple, le PMMA (polyméthylméthacrylate) de formule  $(C_5H_8O_2)_n$  est plus facilement sujet à la scission de chaîne qu'à la réticulation, à la différence du polyéthylène  $(C_2H_4)_n$  et du polystyrène  $(C_8H_8)_n$  [Calcagno et al., 1992].

L'ensemble des expériences conduisent à une amorphisation du carbone [Foti and Reitano, 1990; Strazzulla and Baratta, 1992; Baratta et al., 1996]. Certaines mettent en avant la formation d'îlots de carbones  $sp^2$  sous forme d'entités polyaromatiques lors d'irradiation de composés carbonés amorphes contenant très peu de carbones aromatiques [Costantini et al., 2002]. Compagnini et al. [1992] ont étudié la formation d'îlots  $sp^2$  aromatiques suivant le précurseur utilisé. L'irradiation de carbones amorphes hydrogénés conduit à la formation de petites entités aromatiques alors que l'irradiation de carbones graphitiques hydrogénés entraîne une destruction partielle de ces entités.

Plus récemment, Laurent et al. [2014] et Le Guillou et al. [2013] ont montré la possibilité d'obtenir un fractionnement isotopique de l'hydrogène au cours d'irradiations de matière organique ( $D/H \geq 300$ ). L'IOM des cosmomatériaux étant fortement deutérée, ce résultat est particulièrement intéressant dans le but de déterminer les processus mis en jeu dans le disque protoplanétaire pour la formation de l'IOM.

**Le chauffage de la matière carbonée dans le disque permet la formation de carbones désordonnés polyaromatiques cependant des mouvement radiaux à grande échelle sont nécessaires pour expliquer le fort fractionnement observé. Un processus alternatif est l'irradiation. L'effet radiolytique semble, dans certains cas,**

2. Mécanisme entraînant la formation de nouvelles liaisons entre chaînes voisines.

pouvoir former des larges entités polyaromatiques [Costantini et al., 2002; Compagnini et al., 1992]. De plus, une formation sous l'effet d'irradiation pourrait permettre d'expliquer la deutération des composés

L'objectif de ce chapitre est de comparer la formation de composés polyaromatiques similaires aux composés carbonés des cosmomatériaux sous l'effet d'irradiation d'ions chargés ou de chauffage. Des matériaux simples, sans structures polyaromatiques, contenant seulement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène sont utilisés comme précurseurs pour porter une attention particulière à la mise en place d'entités polyaromatiques.

## 3.2 Les processus d'irradiation dans le disque protosolaire

Tout au long de leur évolution dans le disque protoplanétaire et dans le système solaire, les grains de poussière puis les surfaces de corps dépourvus de magnétosphères, comme les comètes et les astéroïdes, sont soumis à deux rayonnements particuliers : le rayonnement cosmique et le vent solaire.

### 3.2.1 Le vent solaire

Le vent solaire consiste en un flux de particules qui s'échappe du soleil et remplit l'ensemble du disque protoplanétaire, puis le système solaire. Ce vent est directement lié à l'activité magnétique du soleil et entraîne avec lui un champ magnétique. Ce plasma est principalement composé de protons (96%), d'ions  $\text{He}^+$  (4%) et d'électrons en quantité suffisante pour maintenir la neutralité. Le reste consiste en des ions plus lourds qui peuvent être multiplement chargés comme  $\text{O}^{6+}$  et  $\text{O}^{7+}$ . Ce plasma reflète approximativement la composition de la photosphère (tab. 3.1). En moyenne, ce vent se déplace à  $450 \text{ km.s}^{-1}$  (soit  $10^3 \text{ eV}$  par unité de masse atomique<sup>3</sup>) et sa densité, qui décroît avec la distance au soleil par effet de dilution, est de l'ordre de  $6 \text{ cm}^{-3}$  à 1 AU [Reisenfeld et al., 2013]. Le vent solaire peut être décomposé en 3 régimes : le vent lent permanent, plus dense et fortement ionisé ; le vent rapide permanent, moins dense et plus faiblement ionisé et le vent sporadique, dense, fortement ionisé, avec des ions pouvant atteindre des vitesses de plusieurs milliers de  $\text{km.s}^{-1}$ . Les caractéristiques du vent solaire peuvent varier à l'échelle de plusieurs années, suivant la quantité de trous coronaires (liés aux cycles du soleil) et également sur l'échelle de la journée lors de la production de vent sporadique. Ce dernier est produit par les éjections de masse coronale ou lors des événements de co-rotations (chocs entre le vent lent et le vent rapide). La contribution des différents régimes du vent solaire au flux d'atomes d'oxygène sur une période de 3 ans est présentée figure 3.2 (la forme du spectre est similaire pour les autres atomes [R. A. Mewaldt, 2007]).

### 3.2.2 Le rayonnement cosmique galactique

Le rayonnement cosmique galactique est un flux de particules énergétiques qui circulent dans le milieu interstellaire. Comme le vent solaire, il est composé principalement de protons (87%) mais également d'ions lourds dont les abondances par rapport à l'oxygène sont regroupées tableau 3.1. A la différence du vent solaire, ces particules peuvent atteindre des énergies supérieures à  $10^{14} \text{ MeV.uma}^{-1}$ . Les sources permettant d'atteindre de telles énergies ne sont

3. L'unité de masse atomique (uma) est définie comme 1/12 de la masse d'un atome de carbone contenant 12 nucléons, non lié, au repos et dans son état fondamental. En d'autres termes, un atome de carbone  $^{12}\text{C}$  a une masse de 12 uma. Un nucléon (proton ou neutron) a une masse proche de l'unité de masse atomique. Une uma vaut  $1,660538921 \times 10^{-27} \text{ kg}$ .

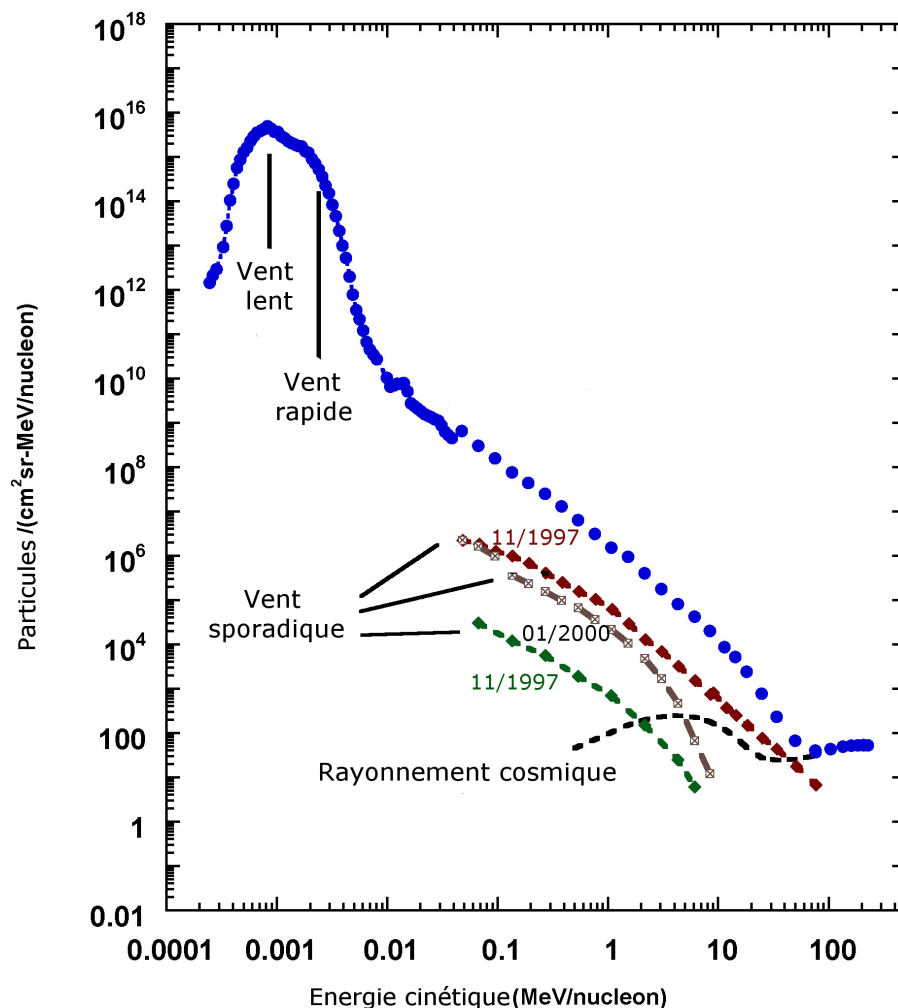


FIGURE 3.2 – Fluence des atomes d’oxygène du vent solaire en fonction de leur énergie cinétique entre septembre 1997 et juin 2000 (une période de 33 mois incluant des conditions d’activité solaire minimales et maximales). L’ensemble du spectre est obtenu à l’aide de 3 instruments : ULEIS, SIS et CRIS à bord du satellite ACE (Advanced Composition Explorer). En bleu, le spectre total. En couleur, trois événements sporadiques (deux en novembre 1997 et un en janvier 2000). En noir, le spectre correspondant à une partie du rayonnement cosmique. D’après Mewaldt et al. [2001].

	Vent lent	Vent rapide	Vent sporadique	Vent en globalité	Photosphère	Rayons Cosmiques
He/O	77.0	84.0	93.3	93.2	186	35.0
C/O	0.672	0.702	0.625	0.672	0.589	0.99
N/O	0.139	0.154	0.138	0.145	0.148	0.25
Mg/O	0.131	0.118	0.200	0.141	0.087	0.19
Si/O	0.166	0.168	0.180	0.170	0.071	0.13
S/O	0.062	0.037	0.064	0.053	0.029	0.21
Fe/O	0.116	0.080	0.146	0.109	0.069	0.09
C <sup>6+</sup> /C <sup>5+</sup>	1.189	0.609	1.491	1.950	-	-
C <sup>7+</sup> /C <sup>6+</sup>	0.249	0.087	0.526	0.253	-	-

TABLE 3.1 – Abondance moyenne et rapports d'état de charge pour différents régimes de vent solaire [Reisenfeld et al., 2013] et pour le rayonnement cosmique galactique à 1 AU pendant un minimum solaire [George et al., 2009].

pas encore clairement identifiées mais le caractère isotrope du flux de rayonnement cosmique montre qu'il provient d'un large ensemble de sources au sein de la galaxie comme les explosions de supernovae et les ondes de chocs dans le milieu interstellaire. Au sein du système solaire, les rayonnements cosmiques galactiques sont modulés par le vent solaire. Cette modulation est significative pour les ions d'énergie inférieure à  $\sim 10^4$  MeV.nucléons<sup>-1</sup> et il est ainsi difficile de connaître le flux de rayonnement cosmique à ces énergies. Le spectre du rayonnement cosmique galactique dans le système solaire pour différents ions est montré figure 3.3.

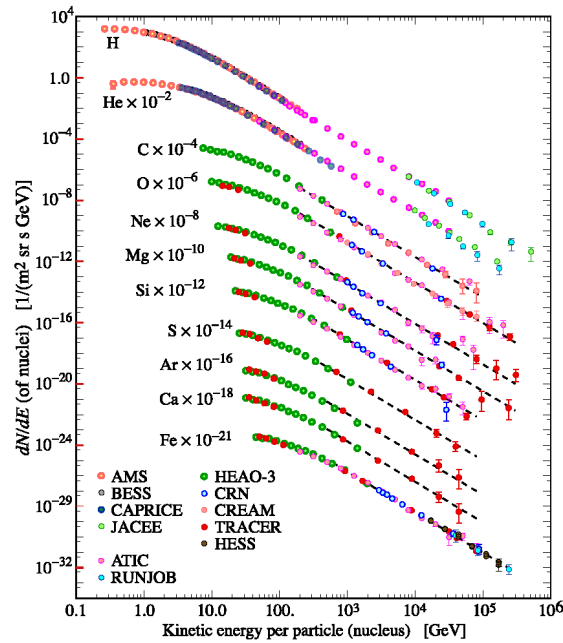


FIGURE 3.3 – Flux de particules du rayonnement cosmique galactique en fonction de l'énergie cinétique par nucléon mesuré par différents instruments [Olive and Others, 2014]. Cette figure a été créée par P. Boyle et D. Muller.



### 3.2.3 Interaction des ions avec la matière

Un ion énergétique qui pénètre un matériau va interagir avec les noyaux et les électrons de celui-ci. Ces interactions vont dissiper l'énergie de l'ion incident. Ainsi, après une certaine distance parcourue, appelée profondeur de pénétration, l'ion s'implante. La description physique de l'interaction entre l'ion incident et la matière a été largement développée depuis la découverte de la radioactivité à la toute fin du 19ème siècle, dans un premier temps dans le but de mieux comprendre la constitution de la matière puis ensuite pour les applications de l'implantation d'ion et des applications de la physique nucléaire. L'interaction entre l'ion et la matière est complexe car il faut prendre en compte à la fois l'évolution de l'ion incident et celle des noyaux et des électrons de la matière, qui de plus, interagissent les uns avec les autres et avec l'ion incident. La première description complète de ce phénomène est donnée par Lindhard, Scharff and Schiott en 1963 [Lindhard et al., 1963]. Depuis, cette description s'est améliorée et affinée, principalement à l'aide des techniques numériques mais également par l'apport empirique d'expériences de plus en plus pointues. Le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) a été conçu pour calculer les caractéristiques de l'interaction des ions avec la matière (<http://www.srim.org/>).

Dans la description actuelle, l'interaction ion/matière se produit de deux façons différentes :

- des excitations électroniques et des ionisations dues à une interaction électronique ;
- des déplacements des noyaux atomiques dus à une interaction nucléaire.

Ces deux interactions sont décorréelées et peuvent être calculées séparément.

**L'interaction électronique :** l'ion interagit exclusivement avec les nuages électroniques. L'ion dissipe son énergie dans un plasma d'électrons, les noyaux étant considérés comme fixes et répartis de manière uniforme. L'évolution du pouvoir d'arrêt<sup>4</sup> électronique avec l'énergie de l'ion incident est présentée sur la figure 3.4. Lorsque l'énergie de l'ion incident est suffisamment élevée (>100 keV), il est complètement dénudé de ses électrons, le pouvoir d'arrêt électronique est alors simplement décrit par la formule de Bethe [Bethe, 1930]. Pour des ions incidents d'énergies très élevées, il faut également ajouter des corrections dues aux effets relativistes. Lorsque l'énergie de l'ion incident est plus faible, peu d'électrons sont arrachés, et l'ion peut être considéré comme presque neutre. L'interaction se produit alors par collision quasi-élastique avec les électrons de valence. Dans ce cas, la description est plus complexe et le pouvoir d'arrêt électronique est alors donné par la formule de Lindhard-Scharff-Schiøtt (LSS). On peut noter que plus l'énergie de l'ion incident est faible, plus l'énergie est perdue dans les électrons de valence. Il y a donc de plus grandes perturbations des liaisons chimiques pour les ions incidents de faibles énergies [Ziegler and Iafrate, 1980] et également une modification de la valeur du pouvoir d'arrêt électronique avec la présence de liaisons multiples dans le matériau [Ziegler and Manoyan, 1988]. Pour une énergie donnée de l'ion incident ( $E = \frac{1}{2}mv^2$ ) dans le régime haute énergie (>100 keV), le pouvoir d'arrêt électronique augmente avec la masse ( $m$ ) de l'ion incident. Les variations sont plus complexes dans le régime à plus basse énergie (figure 3.5).

**L'interaction nucléaire :** l'ion interagit directement avec les noyaux atomiques.

L'ion incident dissipe son énergie par collisions élastiques successives avec les noyaux du ma-

4. Le pouvoir d'arrêt correspond à la quantité d'énergie déposée par un ion ou une particule par unité de longueur parcourue dans le matériau. Ce pouvoir d'arrêt dépend de la particule incidente, de son énergie et du matériau considéré.

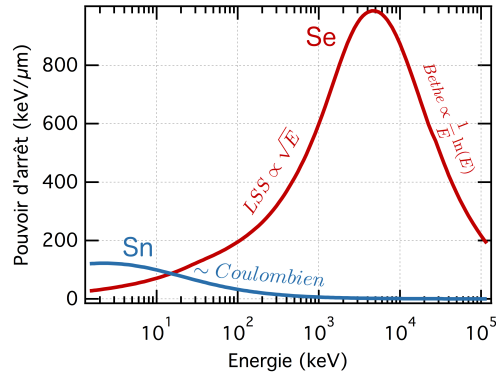


FIGURE 3.4 – Pouvoir d'arrêt électronique (Se) et pouvoir d'arrêt nucléaire (Sn) calculés par le logiciel SRIM en fonction de l'énergie de l'ion incident pour l'irradiation d'un polymère, le polyéthylène glycol ( $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ ), par des ions carbonés.

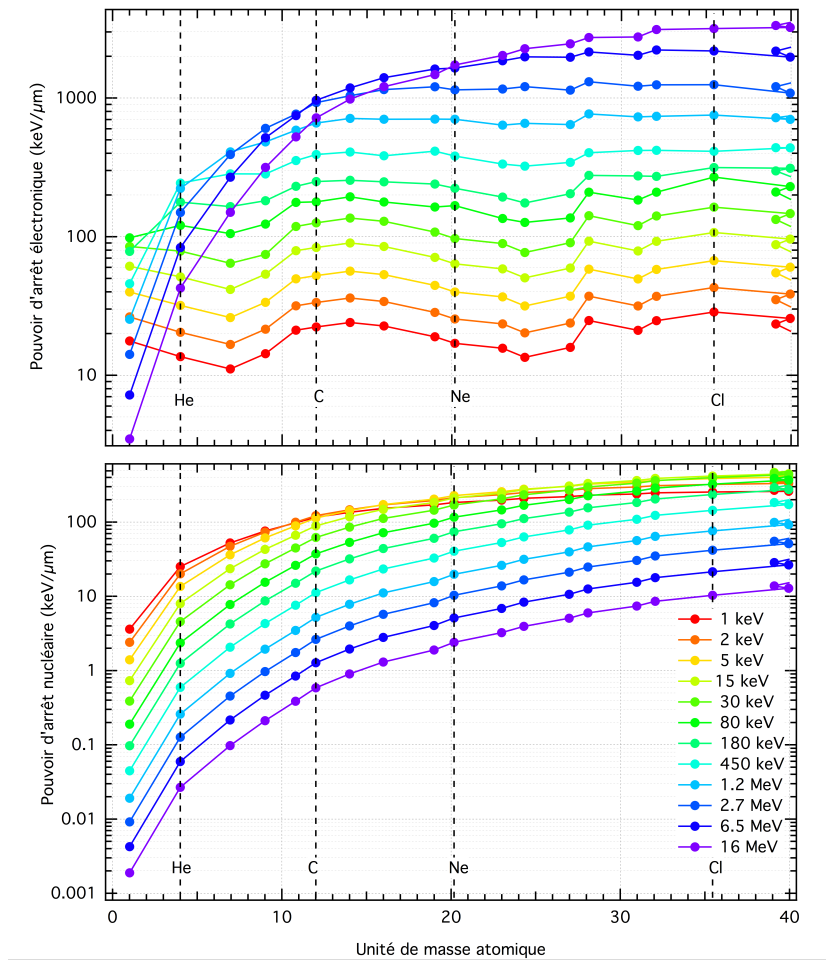


FIGURE 3.5 – Évolution du pouvoir d'arrêt électronique (en haut) et nucléaire (en bas) en fonction de l'unité de masse atomique de l'ion incident pour différentes énergies de l'ion incident.

tériau. Ainsi, pour une énergie donnée ( $E = \frac{1}{2}mv^2$ ), le pouvoir d'arrêt nucléaire augmente avec la masse ( $m$ ) de l'ion incident (figure 3.5). La difficulté est de définir le potentiel répulsif entre l'ion et le noyau. La base de ce potentiel est un potentiel coulombien mais il faut également prendre en compte l'écrantage qui provient à la fois des électrons du matériau et de l'ion incident. Le pouvoir d'arrêt nucléaire est d'autant plus important que l'énergie de l'ion incident est faible. L'évolution du pouvoir d'arrêt nucléaire avec l'énergie de l'ion incident est présenté sur la figure 3.4. L'interaction nucléaire entraîne le déplacement des noyaux. Si l'énergie de la collision est suffisante, les noyaux déplacés ne retournent pas à leur position initiale et laissent des espaces, appelés "vacances", dans le réseau atomique initial. Après déplacement, les noyaux relaxent en dissipant leur énergie dans le matériau et entraînent ainsi de fortes modifications chimiques et structurales.

Les modifications physiques, chimiques et structurales subies par la matière lors d'irradiations sont au cœur de ce chapitre. Il est donc important de connaître les paramètres qui vont régir ces modifications. Lors de l'interaction ions/matière, la nature de l'ion (masse et charge) et l'énergie (ou vitesse) à laquelle il se trouve s'exprime par l'intermédiaire du pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire. Ce dernier prend également en compte la nature de la matière traversée (densité, composition, types de liaisons). Les paramètres clés dans la description des expériences d'irradiation sont donc :

- l'énergie totale reçue par interaction nucléaire par atome : la dose nucléaire ( $D_n$ ) ;
- l'énergie totale reçue par interaction électronique par atome : la dose électronique ( $D_e$ ).

Pour pouvoir comparer également les effets entre divers matériaux, la dose nucléaire ou électronique s'exprime en énergie reçue par atome. Cependant, la dose est souvent donnée dans la littérature en énergie reçue par  $\text{cm}^2$ , cette unité sera donc également régulièrement utilisée.

Il est important de remarquer que la fluence ( $F$ ), qui indique le nombre d'ions reçus par unité de surface, n'est pas un paramètre pertinent car il ne prend pas en compte la façon dont l'énergie est déposée tout au long de parcours de l'ion dans le matériau. Le flux d'ions ( $\phi = F/\text{temps d'irradiation}$ ) l'est encore moins mais c'est un paramètre à surveiller, un flux trop élevé peut entraîner un échauffement de l'échantillon et changer ainsi les conditions physiques de l'expérience.

### 3.3 Expériences

Les expériences menées au cours de cette thèse ont pour but d'étudier la voie de l'irradiation et du chauffage comme processus énergétiques permettant la mise en place d'un carbone désordonné polyaromatique similaire à la matière réfractaire observée dans les objets primitifs du système solaire. Il est cependant impossible de reproduire les phénomènes complexes d'irradiation par le vent solaire et le rayonnement cosmique de par la composition extrêmement variée des ions impliqués et leur gamme d'énergie excessivement large. Cependant la théorie de l'interaction ion/matière est assez complète pour permettre des extrapolations à partir d'expériences simples, en se référant seulement aux paramètres clés de l'irradiation, c'est-à-dire, aux doses nucléaires et électroniques reçues par la matière.

Les expériences sont décomposées en trois catégories :

- Les irradiations à "basse énergie", plus proche de l'énergie moyenne du vent solaire et pour lesquelles les doses électroniques et nucléaires déposées dans la matière sont similaires ( $E \lesssim 500 \text{ keV}$ ) ;

- Les irradiations à "haute énergie", plus proche du rayonnement cosmique et pour lesquelles la dose nucléaire est négligeable devant la dose électronique ( $E \gtrsim 500$  keV) ;
- Les chauffages, jusqu'à des températures de  $1000^\circ\text{C}$  correspondant à de courts événements thermiques.

### 3.3.1 Choix des échantillons

Pour se rapprocher de la composition de la matière organique cométaire, les précurseurs utilisés sont des matériaux organiques composés seulement des éléments carbone, hydrogène et oxygène. Plusieurs matériaux organiques ont été utilisés au cours des différentes expériences et leurs spectres infrarouges sont présentés figure 3.7 :

- Le PSOC 1532  
Des premières expériences ont été effectuées sur de la matière organique soluble (SOM) d'un charbon immature, le PSOC1532, caractérisé par une proportion importante d'oxygène ( $H/C=0.904$ ;  $O/C=0.246$ ). Cette matière organique soluble a été extraite par un mélange méthanol (2/3), toluène (1/3) à partir de PSOC1532 de la banque de charbon de l'université de Pennsylvanie. La composition chimique de cette SOM n'est pas connue précisément. La spectroscopie infrarouge a montré la présence de groupements aliphatiques  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  et la présence d'insaturations avec les groupements  $\text{C}=\text{O}$  et  $\text{C}=\text{C}$  (figure 3.7). Des cycles ont été mis en évidence dans le PSOC1532 par des études par spectrométrie de masse [Smith et al., 1994]. La présence de telles structures est nuisible pour nos expériences car on cherche à étudier leur formation par irradiation, ainsi, d'autres précurseurs ont été préférés pour la suite des expériences.
- Le polyéthylène glycol 1450 (PEG1450)  
Le PEG1450 est un polymère de formule  $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$  qui se présente sous la forme d'un solide mou (figure 3.6, a). La composition chimique est parfaitement connue et les spectres infrarouges permettent de retrouver tous les groupements chimiques de ce polymère (figure 3.7). Le PEG1450 ne contient aucune entité aromatique.
- Le sucrose  
Le sucrose est formé d'une molécule de glucose liée à une molécule de fructose. C'est un glucide de formule  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (figure 3.6, b). Le coke de sucrose (obtenu par chauffage à  $400^\circ\text{C}$  de sucrose) est régulièrement utilisé comme analogue de matière organique météoritique primitive [Charon et al., 2014]. Non chauffé, le sucrose ne contient pas de cycles aromatiques.
- La cellulose  
La cellulose est une macromolécule polymère constitutive du bois qui se présente sous la forme d'un solide blanc floconneux (figure 3.6, c). Elle est constituée de chaînes de molécules de D-Glucose qui se lient entre elles par des liaisons hydrogènes. C'est donc un glucide de formule  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ . Non chauffé, la cellulose ne contient pas de cycles aromatiques.
- La lignine  
La lignine est également une macromolécule polymère qui se présente sous une forme de poudre de couleur marron claire. C'est un des principaux composants du bois. La

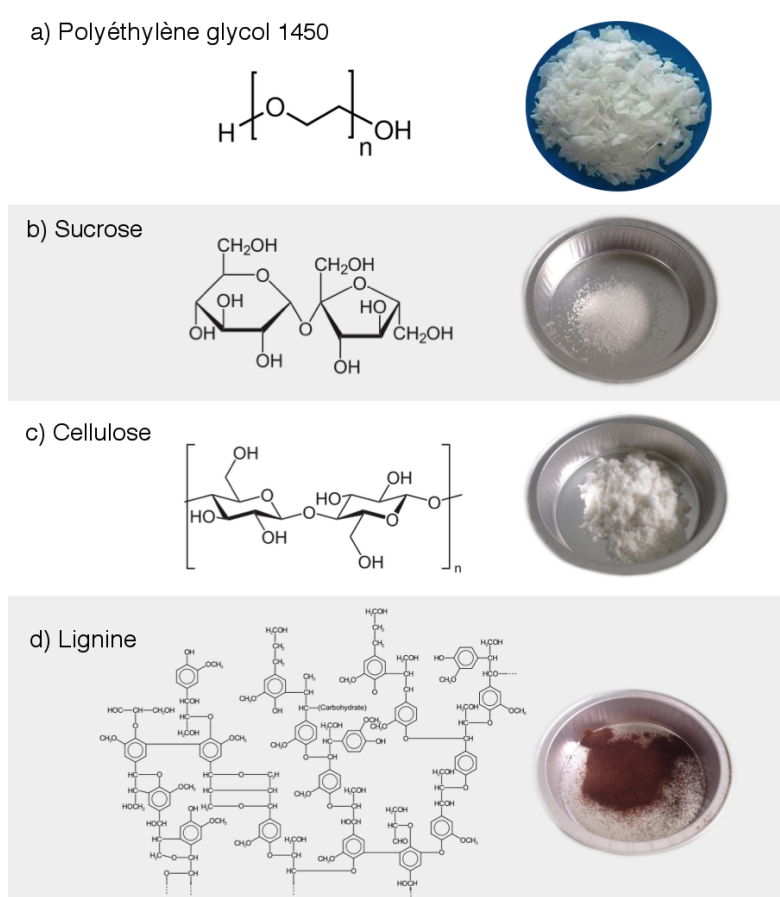


FIGURE 3.6 – Schémas de la structure et images des précurseurs utilisés lors des expériences de chauffage et d’irradiation. Les molécules entre crochets sont les monomères, ces entités de base se répètent  $n$  fois pour former le polymère. La lignine est composée de trois monomères différents, en quantités variables et agencés les uns aux autres de manière aléatoire. Un schéma seulement partiel de sa structure est présentée.

constitution exacte de la lignine est variable mais en moyenne, sa composition est telle que  $O/C=0.3$  et  $H/C=1.1$  (figure 3.6, d). Elle est composée de trois types de monomères dont la proportion varie suivant les conditions physico-chimiques de sa formation. Chaque monomère contient un cycle aromatique. Notre étude cherche à observer la mise en place de structures polyaromatiques. La présence initiale d'unités aromatiques permet d'étudier la création d'entité polyaromatiques à partir d'un précurseur contenant préalablement des carbones aromatiques.

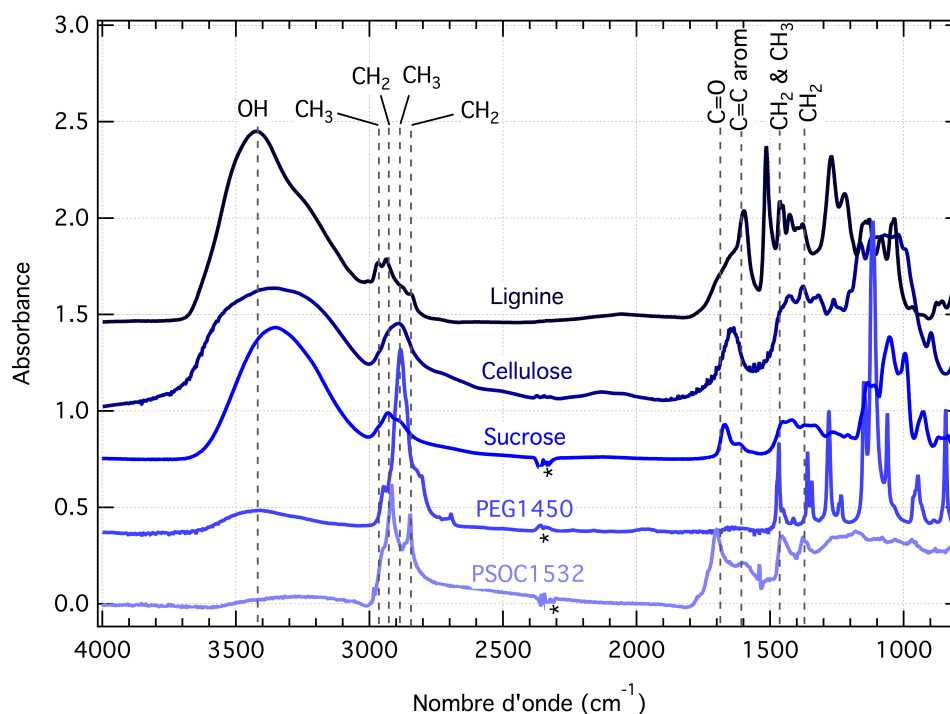


FIGURE 3.7 – Spectres infrarouges (Annexe A) des différents précurseurs utilisés pour les expériences de chauffage ou d'irradiation. Ces spectres ont été obtenus à l'IPAG et sont corrigés de la ligne de base. Les principales bandes sont assignées. La bande signalée par un astérisque correspond à une contamination en  $CO_2$  gazeux.

### 3.3.2 Préparation des échantillons

#### Pour l'irradiation

Pour les expériences d'irradiation, les échantillons de matériaux précurseurs sont préparés sous forme de couches minces, selon deux procédés différents et également sous forme de pastille.

**L'évaporation simple** L'évaporation simple permet la formation de couches minces sur une fenêtre support. Le précurseur à déposer est dissout dans un solvant. Quelques gouttes de cette solution sont déposées sur la fenêtre support. Le solvant s'évapore à l'air libre ne laissant qu'une couche de soluté (le précurseur) sur la surface.

Cette méthode a été utilisée pour préparer les échantillons de SOM de PSOC1532 irradiés au GANIL. Le solvant contenant la SOM est dilué par deux avec du méthanol. Cinq gouttes de cette solution sont déposées sur une fenêtre de sélénure de zinc (ZnSe) qui est conservée

sous hotte jusqu'à l'évaporation totale du solvant. Cette méthode est simple et rapide mais le film mince obtenu n'est pas très homogène.

**L'induction centrifuge** L'induction centrifuge est plus connue en anglais sous le nom de *spin-coating*

Comme pour la technique précédente, le précurseur est également dissout dans un solvant et quelques gouttes sont déposées à la surface d'une fenêtre. La fenêtre est alors placée dans un spin-coater de type POLOS SPIN150i où elle est mise en rotation. Cela permet d'étaler la solution alors que le solvant s'évapore (figure 3.8). Cette technique permet d'obtenir des films plus minces et de meilleure qualité qu'une simple évaporation. Cependant cette technique est plus longue à mettre en place car, pour chaque précurseur, il faut déterminer le solvant adéquat ainsi que la rampe et la vitesse de rotation.

Cette méthode est utilisée pour la formation des films minces de PEG1450. Le polymère est dissout dans de l'éthanol ( $0.11 \text{ g.ml}^{-1}$ ). Cinq gouttes de cette solution sont déposées sur une fenêtre de ZnSe. A l'aide d'un spin-coater, la fenêtre est mise en rotation à 900 rotations par minute pendant 25 minutes, temps au bout duquel l'éthanol est évaporé.

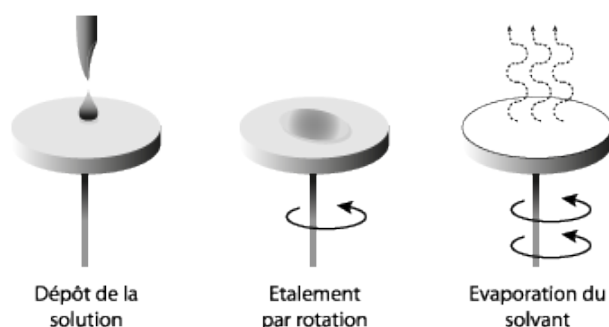


FIGURE 3.8 – Schéma des différentes étapes de formation d'un film à l'aide d'un spin-coater.

**La préparation de pastilles** Certains échantillons sont également préparés sous forme de pastilles de matière organique pure. Elles peuvent être analysées par spectroscopie Raman (une méthode d'analyse de surface) mais l'analyse par spectroscopie infrarouge est impossible, l'échantillon étant optiquement épais. La préparation sous forme de pastilles est utilisée dans le cas d'irradiations à basse énergie dont les effets sont localisés en surface (la profondeur de pénétration n'est que de quelques dizaines de nanomètres) et où l'analyse par spectroscopie infrarouge en transmission est inopérante.

Pour préparer une pastille, 300 mg de matière organique sont finement broyées. Ils sont placés dans un support sous vide ( $10^{-2}$  mbar) pour limiter la présence d'eau et comprimés à l'aide d'une presse hydraulique jusqu'à 250 bar pendant plusieurs heures. On obtient ainsi une pastille d'un centimètre de diamètre et de quelques millimètres d'épaisseur.

### Pour le chauffage

Dans le cas des expériences de chauffage, les échantillons sont chauffés sans préparation particulière. Une préparation est nécessaire seulement pour l'analyse ultérieure des échantillons chauffés. Des pastilles de matière organique mélangée à du bromure de potassium

(KBr) sont alors produites. Le KBr étant transparent dans l'infrarouge, ce type de préparation permet l'analyse quantitative par spectroscopie infrarouge (Annexe A). 1 mg de cette matière organique chauffée est broyé et mélangé de manière homogène à 300 mg de poudre de KBr finement broyée également. Comme précédemment, le mélange est placé sous vide et comprimé plusieurs heures jusqu'à l'obtention d'une pastille d'un centimètre de diamètre et de quelques millimètres d'épaisseur.

### 3.3.3 Expériences d'irradiation

Les irradiations à haute énergie ont été effectuées au Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL), à Caen. Celles à basse énergie ont eu lieu au Centre de Sciences Nucléaire et de Sciences de la Matière (CSNSM) à Orsay, avec l'implanteur d'ions IRMA.

#### Expériences à haute énergie

Plusieurs lignes de faisceau, à différentes énergies, sont disponibles. Pour atteindre des énergies élevées (jusqu'à plusieurs MeV), les ions qui parviennent dans ces lignes ont subi de fortes accélérations depuis leur formation. Au niveau de la source, les atomes sont ionisés par chauffage ou par l'action de forts champs électromagnétiques. Les ions produits sont alors triés suivant leur charge avant d'être légèrement accélérés par un premier cyclotron. Cette première accélération permet de guider les ions plus efficacement dans une série de deux cyclotrons beaucoup plus efficaces qui permettront aux ions d'atteindre des énergies supérieures au MeV. Les ions sont ensuite conduits dans des lignes de faisceau distinctes qui alimenteront différentes salles d'expérience.

L'échantillon à irradier est placé dans une enceinte sous vide, en bout de ligne, perpendiculairement à l'arrivée du faisceau. Le support de l'échantillon peut pivoter pour prendre position face à un spectromètre infrarouge. Ainsi, il est possible de prendre des mesures infrarouges *in situ* au cours de l'irradiation en interrompant le faisceau ionisant.

Deux séries d'expériences ont été effectuées au GANIL dont les paramètres sont regroupés dans les tableaux 3.2 et 3.3. Une première sur des échantillons de PSOC1532. Elle s'est déroulée sur la ligne IRRSUD avec un faisceau de Zinc à 9 MeV/uma et un flux variable, parfois haché, entre  $2.10^8$  ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> et  $8.10^8$  ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Quatre échantillons ont été irradiés, sous vide (P=10<sup>-6</sup> mbar) et à température ambiante, à différentes doses (avec une dose maximale de  $2.10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>).

Une deuxième série d'expériences a été effectuée sur des échantillons de PEG1450 sur la ligne SME du GANIL. Un faisceau de carbone à 12 MeV avec un flux allant jusqu'à  $5.10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> a permis d'irradier le polymère sous vide (P=10<sup>-6</sup> mbar) et à température ambiante jusqu'à des doses de  $4.10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>.

#### Expériences à basse énergie

Trois accélérateurs d'ions sont développés au CSNSM (ARAMIS, SIDONIE et IRMA). Cela permet un accès à une large gamme d'ions et d'énergies. Les expériences ont été effectuées par l'implanteur d'ion IRMA. Il permet de travailler sur une grande variété d'ions avec une énergie comprise entre 5 et 190 keV. La source d'ion est de type Bernas-Nier, c'est-à-dire que l'ionisation a lieu par impact électronique dans un plasma entretenu par l'action d'une cathode chaude sur un gaz ou une vapeur d'éléments à ioniser. Le faisceau d'ions est ensuite dirigé par l'action de différents potentiels vers l'échantillon. Il n'y a pas d'analyse possible



Caractéristiques du matériau : PSOC1532				
Composition		Masse volumique (g.cm <sup>3</sup> )		
H/C=1, O/C=3		1.1		
Caractéristiques de l'irradiation				
Pouvoir d'arrêt électronique Se (keV.μm)		Pouvoir d'arrêt nucléaire Sn (keV.μm)		Profondeur de pénétration (μm)
3500		2.3		132
Doses				
Dose totale ions.cm <sup>-2</sup>	Dose électronique		Dose nucléaire	
	keV.cm <sup>-3</sup>	eV.atome <sup>-1</sup>	keV.cm <sup>-3</sup>	eV.atome <sup>-1</sup>
2x10 <sup>12</sup>	7.0x10 <sup>19</sup>	6.1x10 <sup>-1</sup>	4.5x10 <sup>16</sup>	3.9x10 <sup>-4</sup>
4x10 <sup>12</sup>	1.4x10 <sup>20</sup>	1.2x10 <sup>0</sup>	8.9x10 <sup>16</sup>	7.8x10 <sup>-4</sup>
6x10 <sup>12</sup>	2.1x10 <sup>20</sup>	1.8x10 <sup>0</sup>	1.3x10 <sup>17</sup>	1.2x10 <sup>-3</sup>
2x10 <sup>13</sup>	7.0x10 <sup>20</sup>	6.1x10 <sup>0</sup>	4.5x10 <sup>17</sup>	3.9x10 <sup>-3</sup>

TABLE 3.2 – Caractéristiques de l'expérience d'irradiation de PSOC1532 par des ions Zinc à 590 MeV.

*in-situ* et les échantillons sont mis à l'air avant d'être analysés par spectroscopie.

Une seule série d'expérience a été réalisée. Des échantillons de PEG1450 ont été irradiés sous vide ( $P=10^{-6}$  mbar) et à température ambiante par des ions C à 40 keV avec un flux d'ions d'environ  $3.10^{10}$  ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> (intensité de 2.2 μA à 3.5 μA). Les paramètres de cette série d'irradiation sont regroupés dans le tableau 3.4.

### 3.3.4 Expériences de chauffage

Les expériences de chauffage ont eu lieu à l'IPAG à l'aide d'un four tubulaire de type MTF. Un long tube en verre de 38 mm de diamètre maintenu sous vide par une pompe turbomoléculaire est introduit dans le corps d'un four à fils enroulés. Cette technique permet de chauffer des petits échantillons jusqu'à 1200 °C avec un haut degré d'uniformité. Quelques grammes de matière organique sont placés dans un récipient en céramique. Ce dernier est alors introduit à l'intérieur du tube, au centre du four, de manière à assurer un chauffage homogène. Le tube est maintenu à une pression inférieure à  $10^{-6}$  mbar. L'échantillon est chauffé en plusieurs dizaines de minutes à une température comprise entre 400 °C et 1000 °C. Il est maintenu pendant 1 heure à cette température avant de refroidir librement sous vide (en plusieurs heures). Un échantillon de cellulose a été chauffé pendant plus d'une dizaine de jours à 1000 °C pour observer les effets de temps de chauffage. Un résumé des différentes expériences de chauffage est présenté dans le tableau 3.5

Les expériences de chauffage n'ont pu être effectuées sur le PEG1450. Lors du chauffage, l'ensemble de l'échantillon s'évapore et est aspiré dans le système de pompage.

## 3.4 Résultats

### 3.4.1 Résultats des irradiations à haute énergie ( $E \geq 500$ keV)

Au cours des irradiations à haute énergie effectuées au GANIL (tableaux 3.2 et 3.3), on observe le noircissement des échantillons (figure 3.9). Le PSOC1532, dont les échantillons sont formés par simple évaporation, semble même s'écailler pour les deux plus hautes doses

Caractéristiques du matériau : PEG1450				
Composition		Masse volumique (g.cm <sup>3</sup> )		
H/C=2, O/C=0.5		1.15		
Caractéristiques de l'irradiation				
Pouvoir d'arrêt électronique Se (keV.μm)		Pouvoir d'arrêt nucléaire Sn (keV.μm)		Profondeur de pénétration (μm)
820		0.75		15.7
Doses				
Dose totale ions.cm <sup>-2</sup>	Dose électronique		Dose nucléaire	
	keV.cm <sup>-3</sup>	eV.atome <sup>-1</sup>	keV.cm <sup>-3</sup>	eV.atome <sup>-1</sup>
1.5x10 <sup>13</sup>	1.2x10 <sup>20</sup>	1.1x10 <sup>0</sup>	1.1x10 <sup>17</sup>	1.0x10 <sup>-3</sup>
6.0x10 <sup>13</sup>	4.0x10 <sup>20</sup>	4.5x10 <sup>0</sup>	4.5x10 <sup>17</sup>	4.1x10 <sup>-3</sup>
1.5x10 <sup>14</sup>	1.2x10 <sup>21</sup>	1.1x10 <sup>1</sup>	1.1x10 <sup>18</sup>	1.0x10 <sup>-2</sup>
2.4x10 <sup>14</sup>	2.0x10 <sup>21</sup>	1.8x10 <sup>1</sup>	1.8x10 <sup>18</sup>	1.6x10 <sup>-2</sup>
4.0x10 <sup>14</sup>	3.3x10 <sup>21</sup>	3.0x10 <sup>1</sup>	3.0x10 <sup>18</sup>	2.7x10 <sup>-2</sup>

TABLE 3.3 – Caractéristiques de l'expérience d'irradiation de PEG1450 par des ions Carbone à 12 MeV.

atteintes ( $6.10^{12}$  ions.cm<sup>-2</sup> et  $2.10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>).



FIGURE 3.9 – Evolution des échantillons de PEG1450 irradiés par des ions carbonés à 12 MeV, du moins irradié à gauche ( $1.5 \times 10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup> soit une dose nucléaire de  $0.001$  eV.atome<sup>-1</sup>) au plus irradié à droite ( $4.0 \times 10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup> soit une dose nucléaire de  $0.027$  eV.atome<sup>-1</sup>).

La spectroscopie Raman apporte peu d'information. Les spectres Raman visibles ( $\lambda=514.32$  nm) sont entièrement fluorescents et les matériaux organiques semblent trop fragiles pour ne pas être modifiés par la spectroscopie Raman UV ( $\lambda=244.06$  nm).

Les profondeurs de pénétration des ions Zn à 590 MeV et des ions C à 12 MeV sont de  $132 \mu\text{m}$  et  $15.7 \mu\text{m}$  respectivement alors que les échantillons de PSOC1532 et de PEG1450 font de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$  et  $10 \mu\text{m}$  d'épaisseur respectivement. Il n'y a donc pas d'implantation dans le cas de l'irradiation du PSOC1532 et on peut considérer les implantations négligeables dans le cas de l'irradiation du PEG1450. L'échantillon est irradié sur toute son épaisseur et la spectroscopie infrarouge en transmission est ainsi une technique privilégiée pour l'étude de l'évolution chimique de ces échantillons.

### Irradiation de PSOC1532 par des ions Zn à 590 MeV

Certaines fenêtres de ZnSe utilisées pour déposer les échantillons étaient contaminées par la présence de composés organiques, qui se manifestent par la présence de bandes relativement fines au niveau des groupements aliphatiques ( $2800 \text{ cm}^{-1}$ - $3000 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour se débarrasser de ces signatures parasites lorsque l'on s'intéresse à l'évolution des groupements aliphatiques de l'échantillon, le spectre infrarouge correspondant au spectre le plus irradié est soustrait à l'ensemble des spectres. En suivant ce traitement, l'évolution du spectre de l'échantillon

Caractéristiques du matériau : PEG1450				
Composition		Masse volumique (g.cm <sup>3</sup> )		
H/C=2, O/C=0.5		1.15		
Caractéristiques de l'irradiation				
Pouvoir d'arrêt électronique Se (keV.μm)		Pouvoir d'arrêt nucléaire Sn (keV.μm)		Profondeur de pénétration (μm)
132		56		0.2
Doses				
Dose totale ions.cm <sup>-2</sup>	Dose électronique		Dose nucléaire	
	keV.cm <sup>-3</sup>	eV.atome <sup>-1</sup>	keV.cm <sup>-3</sup>	eV.atome <sup>-1</sup>
5.0x10 <sup>14</sup>	6.6x10 <sup>20</sup>	6.0x10 <sup>0</sup>	2.8x10 <sup>20</sup>	2.5x10 <sup>0</sup>
1.0x10 <sup>15</sup>	1.3x10 <sup>21</sup>	1.2x10 <sup>1</sup>	5.6x10 <sup>20</sup>	5.1x10 <sup>0</sup>
5.0x10 <sup>15</sup>	6.6x10 <sup>21</sup>	6.0x10 <sup>1</sup>	2.8x10 <sup>21</sup>	2.5x10 <sup>1</sup>
1.0x10 <sup>16</sup>	1.3x10 <sup>22</sup>	1.2x10 <sup>2</sup>	5.6x10 <sup>21</sup>	5.1x10 <sup>1</sup>
3.0x10 <sup>16</sup>	4.0x10 <sup>22</sup>	3.6x10 <sup>2</sup>	1.7x10 <sup>22</sup>	1.5x10 <sup>2</sup>

TABLE 3.4 – Caractéristiques de l'expérience d'irradiation de PEG1450 par des ions Carbone à 40keV.

Température	400 ° C	600 ° C	800 ° C	1000 ° C	
Temps	1 heure	1 heure	1 heure	1 heure	13 jours
Précurseur	Cellulose Lignine Sucrose	Cellulose Lignine	Cellulose Lignine	Cellulose Lignine	Cellulose

TABLE 3.5 – Tableau récapitulatif des différentes expériences de chauffage.

irradié jusqu'à  $2.10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup> dans la gamme 2800 cm<sup>-1</sup>- 3000 cm<sup>-1</sup> est présentée figure 3.10. On observe clairement une diminution de l'intensité de l'ensemble des bandes, le matériau organique est érodé. On remarque également que la position de la bande d'absorption autour de 2920 cm<sup>-1</sup>, liée au mode vibrationnel d'élongation symétrique du groupement CH<sub>2</sub> ( $\nu_s$ CH<sub>2</sub>), se décale vers les plus hauts nombres d'onde.

L'absorbance intégrée d'une bande d'absorption est directement proportionnelle à la quantité du groupement chimique correspondant présent dans l'échantillon (Annexe A). Cependant, l'absorbance intégrée est parfois difficile à extraire des spectres. Cinq bandes sont congestionnées entre 2800 cm<sup>-1</sup> et 3000 cm<sup>-1</sup> [Orthous-Daunay et al., 2013]. De plus, dans le cas de cette expérience, le mode  $\nu_s$ CH<sub>2</sub> se décale avec l'irradiation et la contamination des fenêtres tombe dans cette gamme spectrale, rendant encore plus difficile tout ajustement. Si l'on considère que la largeur de l'ensemble des bandes est identique, l'intensité d'une bande permet de donner une indication sur la quantité relative d'un groupement chimique dans l'échantillon.

L'évolution en fonction de la dose de l'intensité de chacune des bandes est présentée sur la figure 3.11 ainsi que l'évolution du rapport CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>. On observe à nouveau la diminution globale de l'ensemble des bandes. Le groupement CH<sub>2</sub> diminue néanmoins plus rapidement que le groupement CH<sub>3</sub>, comme le montre l'évolution du rapport CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>. Ce rapport augmente fortement à partir de 10<sup>11</sup> ions.cm<sup>-2</sup>. L'augmentation de ce rapport est due à une déshydrogénation (diminution des CH<sub>2</sub> qui contiennent l'essentiel des hydrogènes) et/ou à un cross-linking des chaînes aliphatiques de l'échantillon. Les incertitudes sur ces évolutions sont de l'ordre de 5-10%, principalement à cause de la correction qu'il a fallu apporter pour

supprimer les bandes parasites mais également à cause du léger décalage des bandes au cours de l'irradiation.

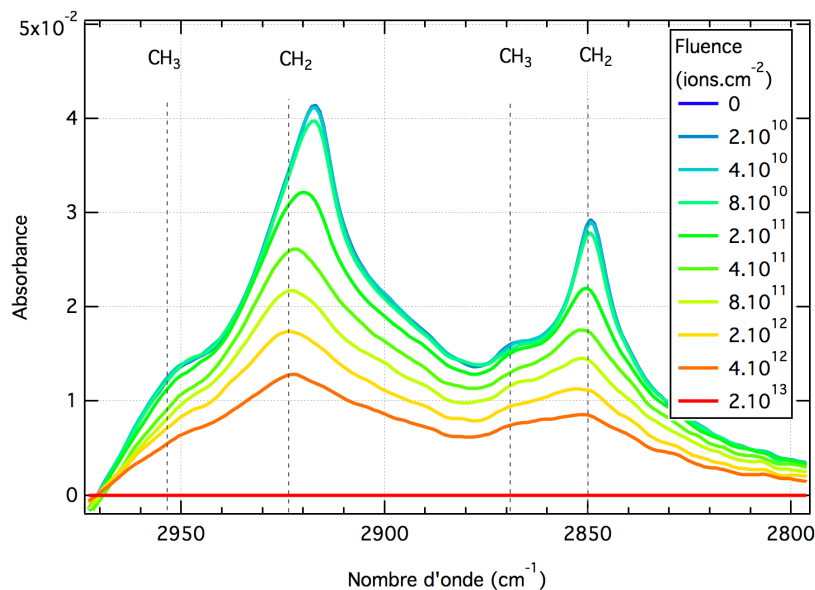


FIGURE 3.10 – Spectres infrarouges, dans la gamme ( $2800\text{ cm}^{-1}$ - $3000\text{ cm}^{-1}$ ), obtenus *in-situ* lors de l'irradiation de PSOC1532 par des ions Zinc à 590 MeV. À chaque spectre est soustrait le signal de l'échantillon en fin d'irradiation (à  $2.10^{13}\text{ ions.cm}^{-2}$ ) pour éliminer les signaux dus à une contamination dans cette gamme (voir texte).

La région des empreintes digitales<sup>5</sup> (entre  $500\text{ cm}^{-1}$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$ ) n'est pas touchée par cette contamination organique, l'évolution des spectres simplement corrigés de leur ligne de base est présentée figure 3.12. Jusqu'à  $4.10^{12}\text{ ions.cm}^{-2}$ , la forme de cette région évolue peu avec l'irradiation. Par la suite, il se forme un large massif beaucoup moins structuré. Les bandes d'absorption à  $1700\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  des groupements C=O et C=C sont clairement visibles. Il est possible de faire un ajustement de ces deux bandes en utilisant une double gaussienne. On obtient ainsi l'aire intégrée correspondant à chacune des bandes vibrationnelles individuellement. L'évolution de leur absorbance intégrée est présentée figure 3.11, c. L'incertitude sur l'absorbance intégrée de ces bandes de faible intensité est élevée, principalement à cause du développement du large massif dans cette gamme de nombre d'onde. On observe une diminution monotone de l'absorbance intégrée de ces deux bandes. La bande C=C diminue légèrement plus rapidement pour les plus faibles doses, puis, au delà de  $10^{12}\text{ ions.cm}^{-2}$ , ce sont les groupements C=O qui sont le plus affectés. Néanmoins, ces deux groupements semblent subir une évolution similaire. Comme il n'y a pas de formation d'alcynes ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), qui peuvent être observés par l'apparition d'un mode vibrationnel d'élongation à  $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ , ni d'unités polyaromatiques, qui sont détectées par l'apparition du mode vibrationnel d'élongation de la liaison C-H aromatique, cette diminution est principalement liée à l'érosion de l'échantillon.

Des mesures de spectroscopie Raman visible ont montré que l'échantillon était complètement fluorescent (Annexe A) avant irradiation et pour toutes les doses effectuées. Par contre, les spectres Raman UV (figure 3.13) montrent la présence de bandes autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Ces

5. La région des empreintes digitales est la région du spectre infrarouge comprise entre  $500\text{ cm}^{-1}$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Cette zone, souvent plus complexe spectralement, comprend de nombreux modes de déformation. Elle est nommée ainsi par les chimistes car elle permet d'identifier un composé et de s'assurer de sa pureté.

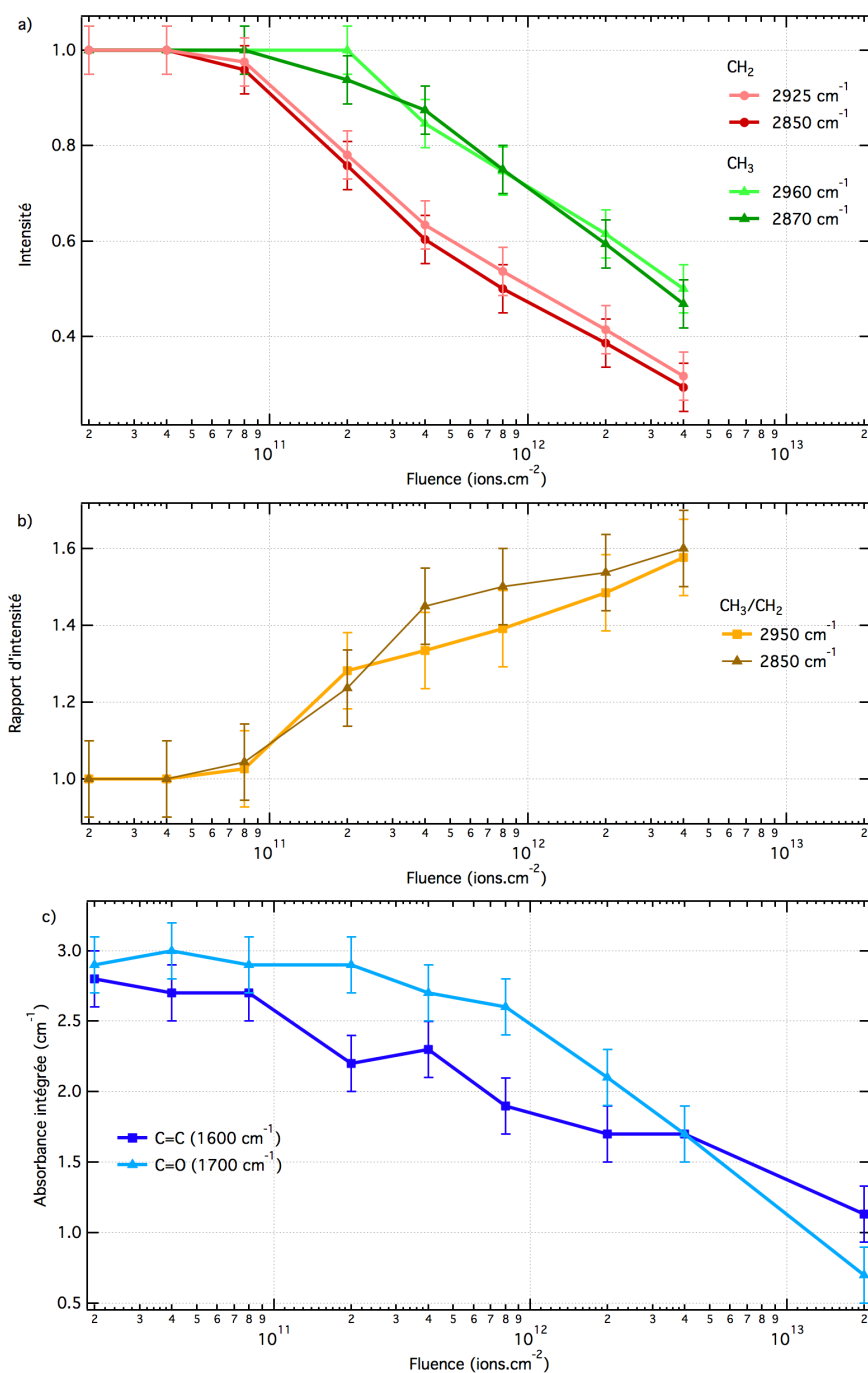


FIGURE 3.11 – Évolution de l'intensité des bandes liées à CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> (a) et de leur rapport CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub> (b) en fonction de la dose reçue lors de l'irradiation de PSOC1532 par des ions Zinc à 590 MeV. Les valeurs sont obtenues en utilisant les bandes à 2925 cm<sup>-1</sup> et 2960 cm<sup>-1</sup> (couleurs claires), ou les bandes à 2850 cm<sup>-1</sup> et 2870 cm<sup>-1</sup> (couleurs foncées). Les intensités et les rapports sont normalisés par rapport à la valeur initiale (avant irradiation). (c) Évolution de l'absorbance intégrée des bandes d'absorption de C=O et C=C en fonction de la dose reçue lors de l'irradiation de PSOC1532 par des ions Zinc à 590 MeV.

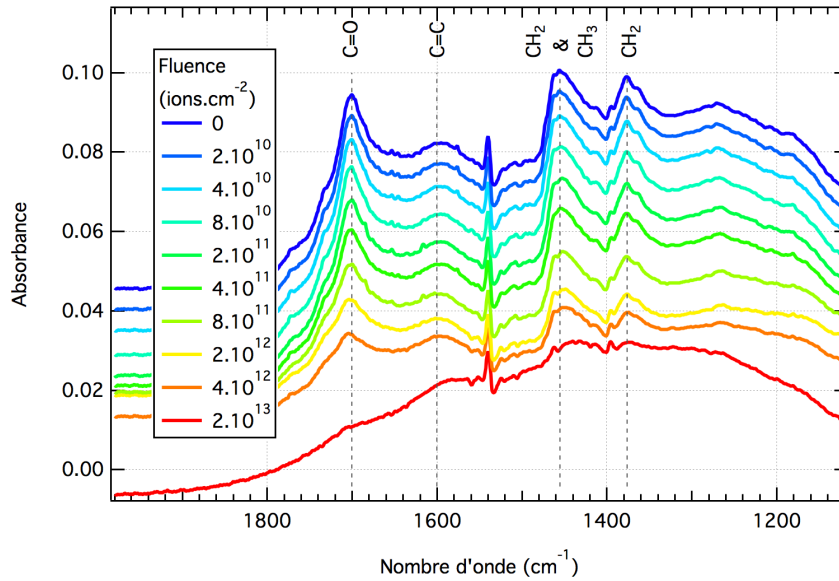


FIGURE 3.12 – Spectres infrarouges, dans la gamme ( $1100\text{ cm}^{-1}$ - $1900\text{ cm}^{-1}$ ), obtenus *in-situ* lors de l'irradiation de PSOC1532 par des ions Zinc à 590 MeV. Les spectres sont décalés pour une meilleure lisibilité.

bandes, nommées les bandes D et G, apparaissent lors de la présence de cycles aromatiques dans les matériaux organiques (paragraphe 3.4.2). Aucune évolution des spectres Raman UV n'est observée au cours de l'irradiation. Ainsi, il se peut que la structure de l'échantillon ne soit pas modifiée au cours de l'irradiation mais le plus probable reste que le matériau soit trop fragile et qu'ainsi l'analyse Raman UV, énergétique, crée elle-même ces structures.

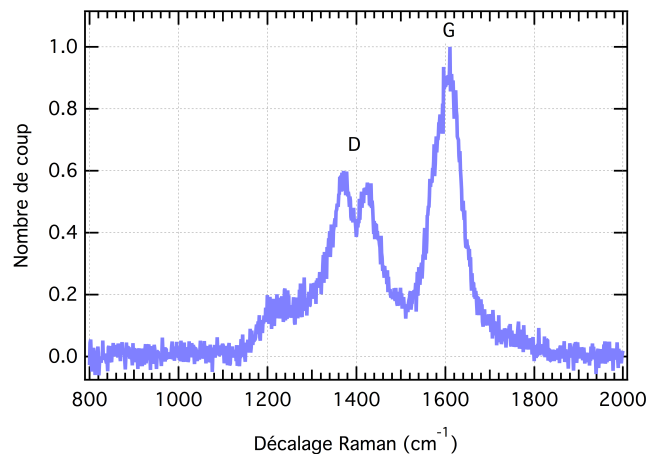


FIGURE 3.13 – Spectres Raman UV ( $\lambda=244.06\text{nm}$ ) d'un échantillon de PSOC1532 laissant apparaître une bande D structurée et une bande G.

L'irradiation de PSOC1532 par des ions zinc à 590 MeV entraîne une forte érosion de l'échantillon caractérisée par une diminution de l'absorbance de l'ensemble du spectre. On observe une augmentation du rapport  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ , ce qui indique principalement une déshydrogénation de l'échantillon.

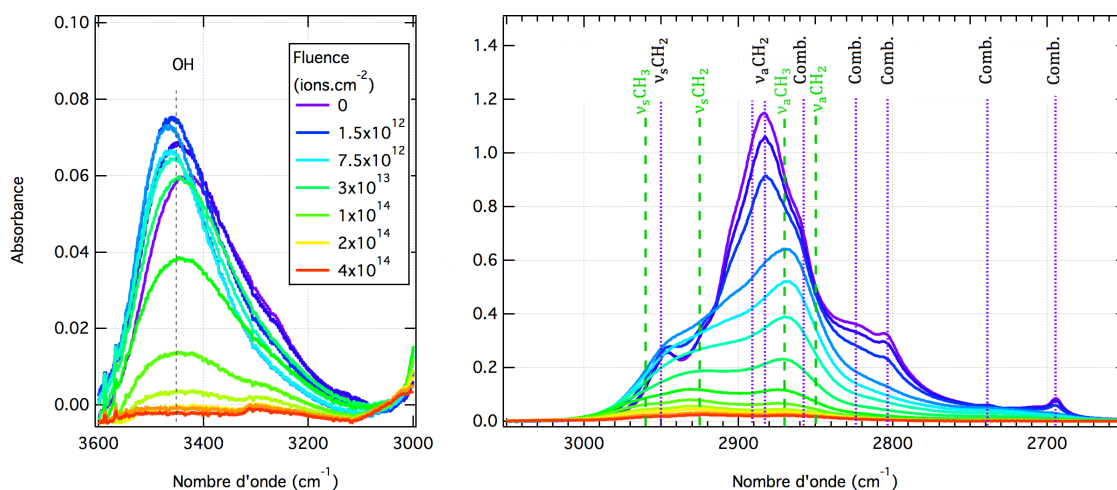


FIGURE 3.14 – Spectres infrarouges obtenus *in-situ* lors de l’irradiation de PEG1450 par des ions Carbone à 12 MeV dans la gamme  $2650\text{ cm}^{-1}$ - $3600\text{ cm}^{-1}$ . Les traits verticaux violet indiquent les modes vibrationnelles et les combinaisons de modes du polymère avant irradiation. Les traits pointillés vert indiquent les modes de vibrations qui apparaissent lors de l’irradiation.

### Irradiation de PEG1450 par des ions C à 12 MeV

Les positions des bandes d’absorption liées aux groupements  $\text{CH}_2$  sont particulièrement congestionnées dans le cas du PEG1450. En effet, le polymère possède, en plus des modes vibrationnels d’élongation symétriques et antisymétriques de  $\text{CH}_2$  ( $\nu_s\text{CH}_2$  à  $2950\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_a\text{CH}_2$  à  $2885\text{ cm}^{-1}$  et  $2890\text{ cm}^{-1}$ ), des combinaisons de modes vibrationnels dues aux vibrations entre monomères adjacents dans la chaîne hélicoïdale formée par le polymère [Miyazawa et al., 1962]. Ces combinaisons entraînent l’apparition de bandes à  $2700\text{ cm}^{-1}$ ,  $2740\text{ cm}^{-1}$ ,  $2805\text{ cm}^{-1}$ ,  $2824\text{ cm}^{-1}$  et  $2862\text{ cm}^{-1}$ . En plus de l’ensemble de ces 8 modes vibrationnels du PEG1450 non-irradié, vont s’ajouter les modes vibrationnels d’élongation symétriques et antisymétriques du matériau formé par irradiation ( $\nu_s\text{CH}_2$ ,  $\nu_a\text{CH}_2$ ,  $\nu_s\text{CH}_3$  et  $\nu_a\text{CH}_3$ ). Ces bandes sont visibles sur la figure 3.14 et sont regroupées dans le tableau 3.6. Il devient hasardeux de quantifier chaque bande individuellement et même de déterminer l’intensité au pic de chacune d’elles. Il n’est donc pas possible de déterminer l’évolution du rapport  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ . On remarque néanmoins une forte diminution de l’ensemble des bandes d’absorption liées à  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  et OH.

Dans la région des empreintes digitales, les bandes d’absorption sont moins congestionnées (figure 3.15). On observe clairement l’apparition d’une bande à  $1700\text{ cm}^{-1}$  associée aux groupements  $\text{C}=\text{O}$  et on distingue l’apparition d’une autre bande à  $1600\text{ cm}^{-1}$  associée aux groupements  $\text{C}=\text{C}$ . Comme dans le cas de l’irradiation haute énergie des échantillons de PSOC1532, il est possible de faire un ajustement de ces deux bandes en utilisant une double gaussienne. Enfin, une bande très faible apparaît à  $2110\text{ cm}^{-1}$ , elle est associée au mode vibrationnel d’élongation des groupements  $\text{C}\equiv\text{C}$ .

L’absorbance intégrée des différentes bandes vibrationnelles est directement proportionnelle à la quantité des différents groupements chimiques présents dans l’échantillon (Annexe A). Cela est utilisé pour rendre compte de l’évolution chimique du polymère lors de l’irradiation :

- Les groupements OH sont représentés par l’absorbance intégrée de la bande d’étirement

Mode vibrationnel	Position (cm <sup>-1</sup> )
PEG 1450 non-irradié	
$\nu_s^1$ CH <sub>2</sub>	2950
$\nu_{as}^1$ CH <sub>2</sub>	2885 2890
Combinaison de $\delta_{as}^2$ CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (1453) et $\varpi^3$ CH <sub>2</sub> & $\tau^4$ CH <sub>2</sub> (1415)	2862
Combinaison de $\delta_s^2$ CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (1470) et $\varpi^3$ CH <sub>2</sub> & $\tau^4$ CH <sub>2</sub> (1364)	2824
Combinaison de $\delta_{as}^2$ CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (1453) et $\varpi^3$ CH <sub>2</sub> & $\tau^4$ CH <sub>2</sub> (1364)	2805
Combinaison de $\delta_{as}^2$ CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (1453) et $\varpi^3$ CH <sub>2</sub> & $\tau^4$ CH <sub>2</sub> (1283)	2740
Combinaison de $\delta_{as}^2$ CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (1453) et $\varpi^3$ CH <sub>2</sub> & $\tau^4$ CH <sub>2</sub> (1236)	2700
$\delta_s^2$ CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	1470
$\delta_{as}^2$ CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	1453
$\varpi^3$ CH <sub>2</sub> & $\tau^4$ CH <sub>2</sub>	1415
	1364
	1283
	1236
$\nu^1$ C-C & $\gamma^5$ CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	1149
$\nu^1$ C-O & $\nu^1$ C-C	1119
$\nu^1$ C-O-C & $\gamma^5$ CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	947
	844
PEG 1450 irradié	
$\nu_s^1$ CH <sub>3</sub>	2960
$\nu_s^1$ CH <sub>2</sub>	2925
$\nu_{as}^1$ CH <sub>3</sub>	2870
$\nu_{as}^1$ CH <sub>2</sub>	2850
$\nu^1$ C≡C	2110
$\nu^1$ C=O	1700
$\nu^1$ C=C	1600

<sup>1</sup> Vibration d'élongation, mode d'étirement

<sup>2</sup> Vibration de déformation, mode de cisaillement (déformation symétrique dans le plan)

<sup>3</sup> Vibration de déformation, mode de basculement (déformation asymétrique dans le plan)

<sup>4</sup> Vibration de déformation, mode d'agitation (déformation symétrique hors du plan)

<sup>5</sup> Vibration de déformation, mode de torsion (déformation asymétrique hors du plan)

TABLE 3.6 – Assignement des différentes bandes vibrationnelles observées dans le spectre IR du PEG1450.



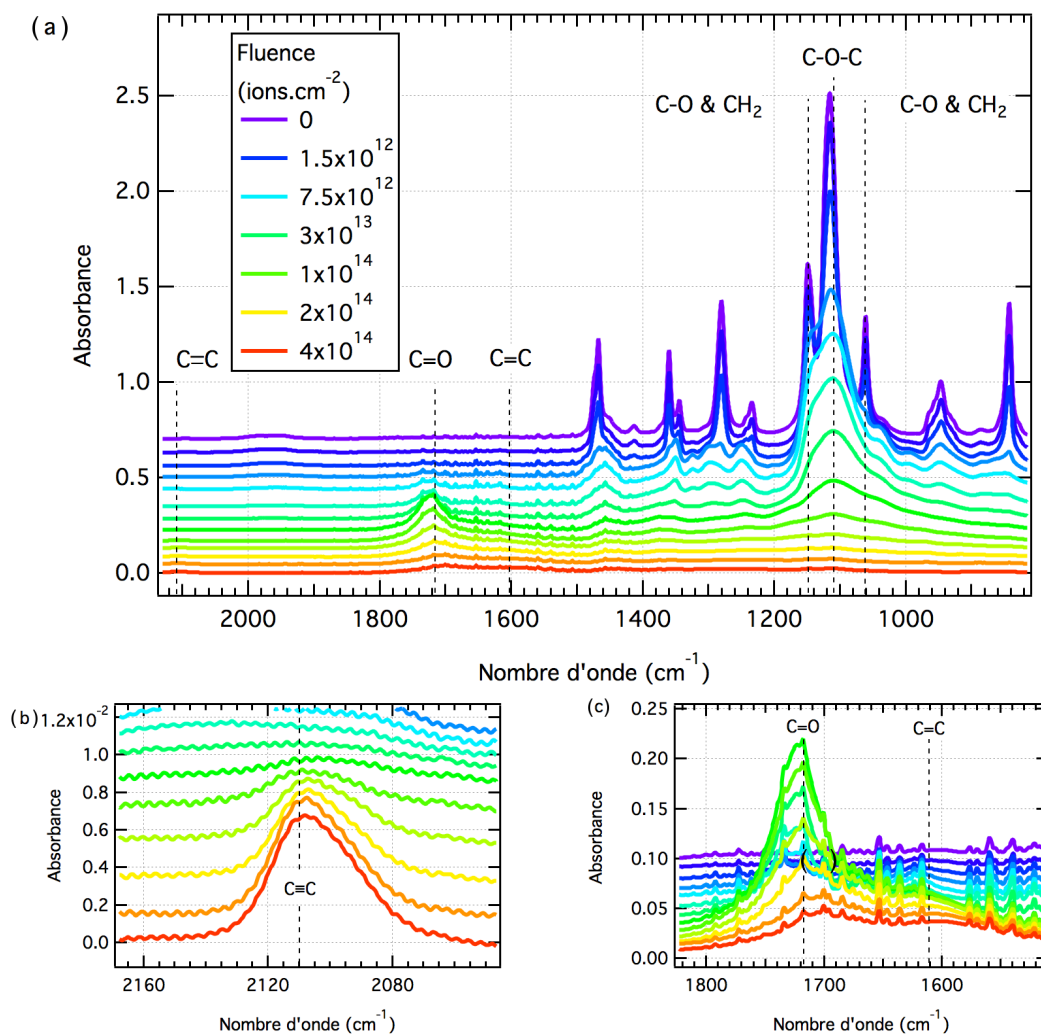


FIGURE 3.15 – Spectres infrarouges, corrigés de la ligne de base, obtenus *in-situ* lors de l'irradiation de PEG1450 par des ions Carbone à 12 MeV dans la gamme 800 cm<sup>-1</sup>-2150 cm<sup>-1</sup> (a). Les spectres sont décalés pour une meilleure lisibilité. Les modes vibrationnels exploités dans cette thèse sont indiqués. Les bandes d'absorption qui ne sont pas indiquées correspondent à des modes vibrationnels de CH<sub>2</sub> [Miyazawa et al., 1962]. Des agrandissements dans la gamme de la bande C≡C (b) et C=O (c) sont présentés.

vibrationnelle  $\nu_1$  de OH entre  $3050\text{ cm}^{-1}$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$  ;

- Les groupements aliphatiques ( $\text{CH}_2+\text{CH}_3$ ) sont représentés par l'absorbance intégrée de l'ensemble des bandes vibrationnelles entre  $2600\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  ;
- Les groupements C=O sont représentés par l'absorbance intégrée de la bande à  $1700\text{ cm}^{-1}$  obtenue après un ajustement gaussien ;
- Les groupements C=C sont représentés par l'absorbance intégrée de la bande à  $1600\text{ cm}^{-1}$  obtenue après un ajustement gaussien ;
- Le squelette du polymère est représenté par l'absorbance intégrée mesurée entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ , intervalle de nombre d'onde pour lequel la plupart des bandes sont liées aux groupements C-O-C et C-O associés au squelette du polymère.
- Le groupement  $\text{C}\equiv\text{C}$  est représenté par l'absorbance intégrée de la bande à  $2110\text{ cm}^{-1}$ .

L'évolution des constituants chimiques au cours de l'irradiation est présentée figure 3.16. Cette évolution peut être découpée en quatre régimes :

**Régime 1 :** pas de modifications chimiques.

**Régime 2 :** les groupements aliphatiques et le squelette carboné du polymère commencent à être touchés par l'irradiation à partir de  $1.4\times 10^{12}\text{ ions.cm}^{-2}$ . La diminution de l'intensité des bandes liées au squelette du polymère indique que les chaînes aliphatiques oxygénées  $[-\text{C}-\text{O}-\text{C}]_n$  sont coupées. La quantité des groupements aliphatiques diminue rapidement (de  $\sim 60\%$ ) alors que simultanément, on observe une insaturation du composé avec l'apparition de groupements C=O et C=C. Cela indique que les groupements aliphatiques et les hydroxyles formés lors du découpage des chaînes du polymère sont déshydrogénés et forment les groupements C=C et C=O observés.

**Régime 3 :** les groupements OH disparaissent rapidement à partir de  $3.10^{13}\text{ ions.cm}^{-2}$  alors qu'apparaissent des liaisons  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Le composé perd de l'oxygène et la déshydrogénation devient encore plus importante. Les chaînes du polymère continuent à être cassées.

**Régime 4 :** il n'y a plus d'hydrogène et presque tout l'oxygène est sous forme C=O dès  $1.2\times 10^{14}\text{ ions.cm}^{-2}$ . Commence alors la destruction des groupements C=O et, dans une moindre mesure, des groupements C=C. Des groupements  $\text{C}\equiv\text{C}$  sont encore formés.

Concernant la spectroscopie Raman, les mesures réalisées avec l'excitatrice visible ( $514\text{ nm}$ ) ont montré que l'échantillon de PEG1450 devenait complètement fluorescent (Annexe A) dès les premières irradiations et pour toutes les doses effectuées. Comme pour le PSOC1532, les mesures réalisées avec l'excitatrice UV ( $244\text{ nm}$ ) montrent la présence de bandes D et G mais aucune évolution des spectres Raman UV n'est observée au cours de l'irradiation. Là encore, le polymère est probablement trop fragile pour supporter une analyse Raman UV.

**L'irradiation haute énergie du PEG1450 entraîne la déshydrogénation et la carbonisation de la matière organique. Après à peine quelques  $10^{14}\text{ ions.cm}^{-2}$ , toute trace du précurseur est effacée et on obtient une matière organique composé principalement de carbones insaturés sous forme C=C et  $\text{C}\equiv\text{C}$ .**

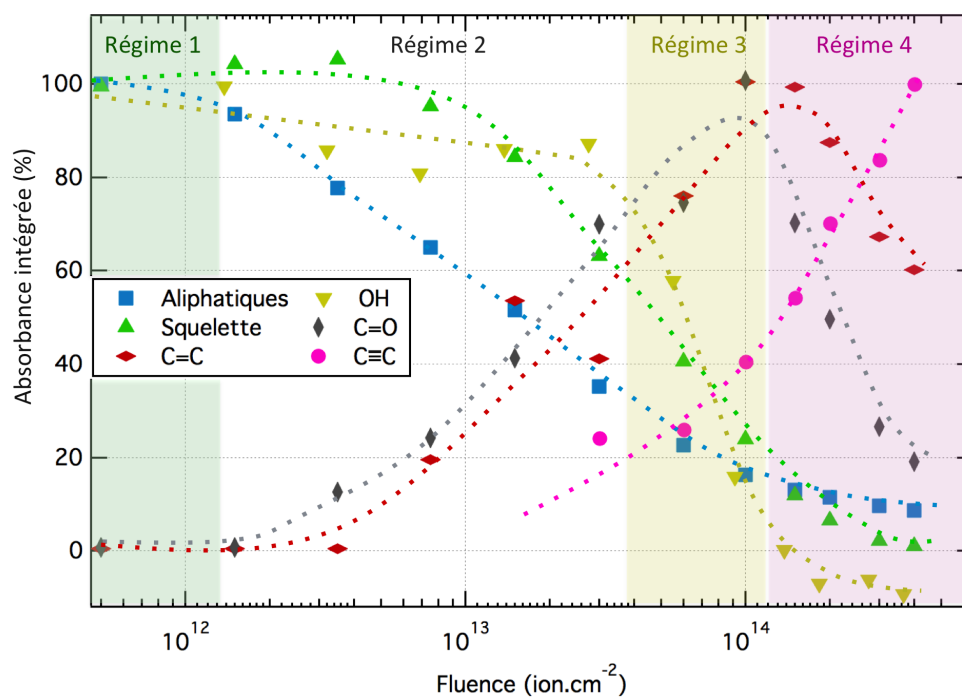


FIGURE 3.16 – Evolution de l'absorbance intégrée de bandes associées à différents groupements chimiques (voir texte) en fonction de la dose reçue par le polymère lors de son irradiation par des ions C à 12 MeV. L'absorbance intégrée est donnée en pourcentage par rapport à l'absorbance intégrée maximale atteinte lors de l'irradiation. Par exemple, l'absorbance intégrée de la bande à  $2100\text{ cm}^{-1}$  des groupements  $\text{C}\equiv\text{C}$  atteint 100 % en fin d'expérience car elle est maximale, néanmoins, elle reste très faible par rapport aux autres bandes d'absorption. Les lignes en pointillés permettent de guider le lecteur.

Pour les deux expériences d'irradiation effectuées à haute énergie sur le charbon PSOC1532 et sur le polymère PEG1450. L'irradiation entraîne une forte déshydrogénation, pouvant aller jusqu'à la formation d'alcynes ( $C\equiv C$ ). Les spectres Raman, fluorescents dans le visible et caractéristiques d'un matériau très fragile dans l'UV, indiquent que le matériau carboné formé est différent d'un composé désordonné polyaromatique (stable et non-fluorescent). De plus, aucun signe de cycles aromatiques, comme le mode vibrationnel d'un C-H aromatique à  $3050\text{ cm}^{-1}$  ou encore une bande D dans les spectres Raman correspondant à un mode de respiration de cycles, ne sont décelés. Les insaturations formées par une irradiation à haute énergie semblent être principalement de nature oléfinique et non aromatique.

### 3.4.2 Résultats des irradiations à basse énergie ( $E \leq 500\text{ keV}$ )

Au cours des irradiations à basse énergie (tableaux 3.4), on observe un assombrissement du polymère (figure 3.17). Les échantillons deviennent gris foncé avec des reflets métalliques violacés.



FIGURE 3.17 – Evolution des échantillons de PEG1450 irradiés par des ions C à 40 keV, du moins irradié à gauche ( $5.0 \times 10^{14}\text{ ions.cm}^{-2}$  soit une dose nucléaire de  $2.5\text{ eV.atome}^{-1}$ ) au plus irradié à droite ( $3.0 \times 10^{15}\text{ ions.cm}^{-2}$  soit une dose nucléaire de  $150\text{ eV.atome}^{-1}$ ).

Pour les faisceaux de basse énergie, la profondeur typique de pénétration est de quelques centaines de nanomètres. Nos échantillons mesurant quelques dizaines de micromètres, seule la surface est irradiée et la grande majorité de l'échantillon reste intact. La spectroscopie infrarouge en transmission analyse l'ensemble de l'échantillon, les effets de l'irradiation sont alors fortement dilués et les essais de spectroscopie IR n'ont montré aucune évolution du spectre au cours de l'irradiation. La spectroscopie ATR (réflexion totale atténuée) permet l'analyse à l'aide du faisceau réfléchi en surface de l'échantillon. La profondeur de pénétration du faisceau est réduite à 1 ou 2 micromètres mais cette technique pénètre encore trop dans la matière et elle n'a pas non plus permis de distinguer chimiquement les différents échantillons irradiés.

La spectroscopie Raman permet une analyse localisée en surface. Les échantillons irradiés à basse énergie ont le bon goût de ne pas être systématiquement fluorescents et la spectroscopie Raman visible est ainsi une technique privilégiée pour l'étude de l'évolution chimique de ces échantillons. L'évolution des spectres Raman visibles de PEG1450 avec la dose reçue est présentée sur la figure 3.18. Au cours de l'irradiation, on observe une augmentation de la fluorescence qui diminue ensuite à partir de  $5.1\text{ eV.atomes}^{-1}$ . Cette fluorescence est en partie expliquée par la présence importante d'hydrogènes ( $>40\%$ ) dans un carbone amorphe [Ferrari and Robertson, 2000]. Ainsi, dès  $5.1\text{ eV.atome}^{-1}$ , il y a formation d'un composé carboné fortement hydrogéné puis, un processus de déshydrogénation pour des doses supplémentaires. Les signatures du polymère initial (modes de vibration d'élongation et de déformation) sont clairement visibles jusqu'à  $5.1\text{ eV.atomes}^{-1}$  puis sont largement réduites. Enfin, deux bandes larges et congestionnées apparaissent également à  $1350\text{ cm}^{-1}$  et  $1550\text{ cm}^{-1}$ , passée cette dose particulière de  $5.1\text{ eV.atomes}^{-1}$ . Ce sont les bandes D (pour désordre) et G (pour graphitique)

qui sont liées à la structure globale de la matière carbonée.

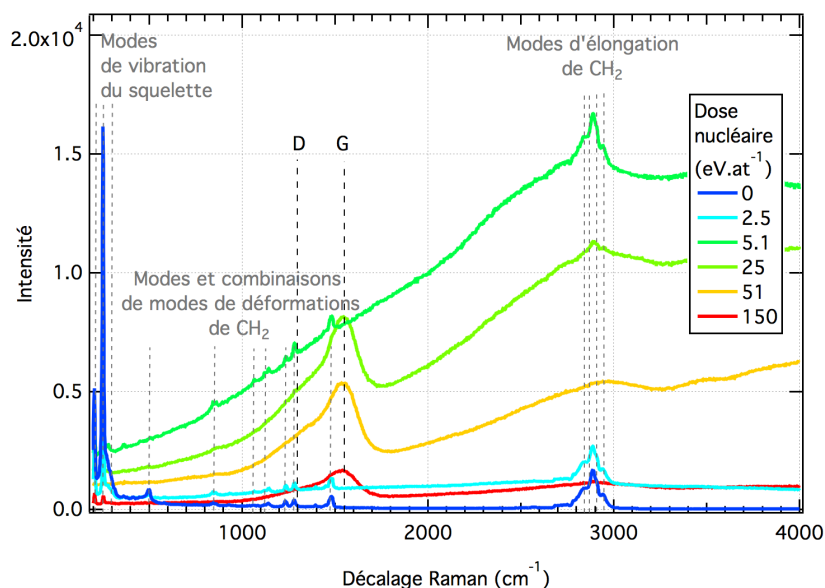


FIGURE 3.18 – Spectres Raman obtenus lors de l'irradiation de PEG1450 par des ions C à 40 keV. Sont indiqués, en gris, les modes de vibrations d'élongation et de déformation présents dans le polymère initial, en noir, les bandes D et G qui apparaissent au cours de l'irradiation.

### Les bandes D et G

Les bandes D et G sont caractéristiques de la matière organique carbonée. Elles sont présentes dans les carbones amorphes désordonnés comme dans des structures plus ordonnées proches du graphite ou du diamant. Elles varient principalement en fonction de l'hybridation des atomes de carbone et de leur organisation. Leur interprétation est discutée dans la littérature [Casiraghi et al., 2005; Ferrari and Robertson, 2000; Sadezky et al., 2005].

La bande G est caractéristique du graphite. Pour de tels composés, cette bande apparaît seule, sans la bande D, à  $1581\text{ cm}^{-1}$  (figure 3.19). Son origine vient de la vibration d'élongation dans le plan de paires de carbones hybridés  $sp^2$  (figure 3.20). Le graphite étant formé d'un réseau de carbone  $sp^2$ , cette bande est très intense. La bande G est donc présente dans le graphite mais également dans tous les composés contenant des atomes de carbone oléfiniques ou aromatiques, avec une position variable entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Sa largeur à mi-hauteur varie également, elle augmente avec le désordre des longueurs et des angles de liaison [Ferrari and Robertson, 2000; Schwan et al., 1996], c'est-à-dire avec la taille des structures aromatiques, leur distribution et leur arrangement dans le matériau, mais également avec la présence d'atomes d'hydrogène [Casiraghi et al., 2005].

La bande D est en fait composée de plusieurs bandes [Sadezky et al., 2005]. La principale, la bande D1, située à  $1350\text{ cm}^{-1}$  est un mode de respiration de cycles aromatiques (figure 3.20). La structure du graphite parfait empêche les mouvements de respiration de cycles, il faut casser cette structure localement pour permettre le développement de ce mode. Ainsi, l'incorporation de **désordre** dans un graphite entraîne l'apparition de cette bande. Les autres bandes (D2, D3 et D4) de plus faible intensité, apparaissent à  $1620\text{ cm}^{-1}$ ,  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $1200$

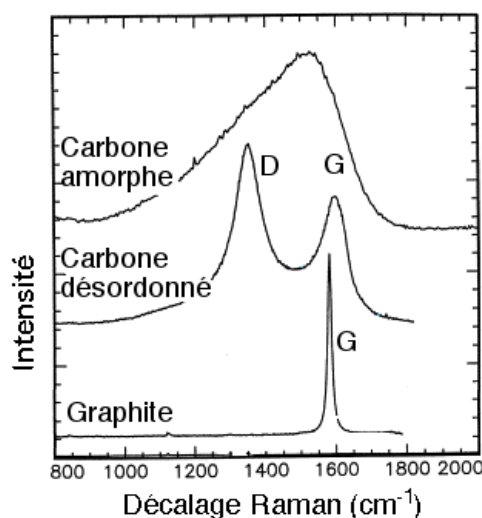


FIGURE 3.19 – Représentation de spectres Raman caractéristiques d'un carbone amorphe, d'un carbone désordonné et d'un graphite. Le carbone désordonné représenté contient beaucoup plus d'atomes de carbone  $sp^2$  que de d'atomes de carbone  $sp^3$  ( $I_D/I_G$  élevé). Les carbones désordonnés contenant un mélange plus proportionné d'atomes de carbone  $sp^2$  et  $sp^3$  sont caractérisés par des rapports  $I_D/I_G \leq 1$ .

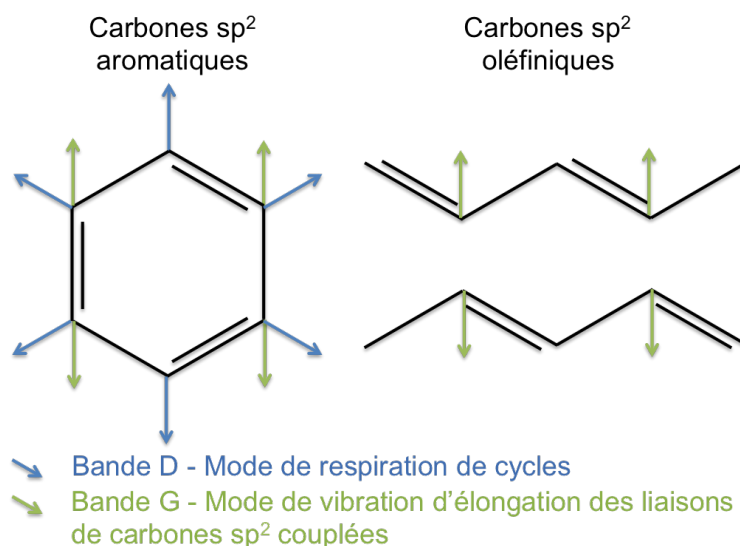


FIGURE 3.20 – Représentation des modes principaux impliqués dans l'apparition des bandes D et G. La bande D est le résultat de plusieurs modes de vibration mais le mode de respiration des cycles est le mode principalement impliqué. Le mode de vibration d'élongation des liaisons de carbones  $sp^2$  couplées (mode communément appelé  $E_{2g}$ ) est le mode de vibration à l'origine de la bande G.

$\text{cm}^{-1}$  respectivement et sont également liées à l'augmentation de désordre et à la proportion de carbone amorphe. Les positions des bandes D2 et D3 sont proches de la position de la bande G et vont affecter sa forme.

Il est parfois difficile d'ajuster le spectre Raman avec la bande G et l'ensemble des bandes D, le résultat étant souvent dégénéré. Ainsi, un grand nombre d'analyses Raman considèrent seulement la présence d'une seule bande D pour l'ajustement et la détermination de la position et de la largeur à mi-hauteur de la bande G. Différents profils d'ajustement sont utilisés dans la littérature. L'ajustement par deux Lorentziennes est souvent utilisé dans les cristaux et les graphites désordonnés. L'ajustement par deux Gaussiennes est utilisé dans les cas des matériaux désordonnés. Un ajustement plus fin est parfois effectué en utilisant un profil de Lorentzienne pour la bande D et un profil asymétrique, le profil de Breit-Wigner-Fano (BWF), pour la bande G.

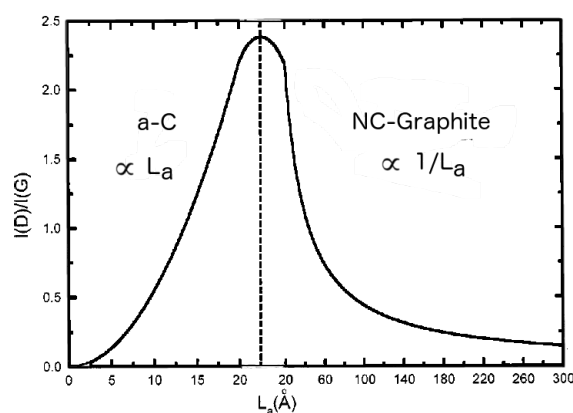


FIGURE 3.21 – Variation du rapport  $I_D/I_G$  avec la taille des structures polyaromatiques  $L_a$  lors d'un processus entraînant la formation d'un carbone plus ordonné, partant d'un carbone amorphe (extrait de Ferrari and Robertson [2000]).

**Le rapport d'intensité entre la bande D et la bande G ( $I_D/I_G$ ) permet de donner une indication sur la taille des structures polyaromatiques** (figure 3.21 tirée de Ferrari and Robertson [2000]). Partant d'un carbone amorphe pour lequel les bandes D et G sont complètement congestionnées, l'apparition d'unités aromatiques va entraîner la mise en place de modes de respiration (apparition d'une bande D bien définie). Tant que la largeur des structures polyaromatiques est suffisamment faible pour ne pas bloquer le mode de respiration, l'intensité de la bande D va augmenter avec le nombre de cycles et donc, avec la largeur des unités aromatiques. Au delà d'une certaine taille ( $\sim 2$  nm), le mode de respiration des cycles est bloqué. Il y a alors diminution de l'intensité de la bande D [Tuinstra and Koenig, 1970]. L'intensité de la bande G est quant à elle principalement liée à la présence d'atomes de carbone  $\text{sp}^2$ , peu importe leur agencement sous forme de cycles. Elle augmente légèrement avec l'augmentation du nombre de carbone  $\text{sp}^2$  (oléfiniques ou aromatiques) mais l'évolution du rapport  $I_D/I_G$  suit principalement celui de la bande D. Il est important de noter que le graphe présenté figure 3.21 ne peut être quantitatif. Il dépend du matériau considéré, par exemple de la quantité d'atomes d'hydrogène, mais également du processus mis en jeu. Dans l'exemple ci-dessus, le processus entraîne la formation d'un carbone plus ordonné en partant d'un carbone amorphe. Un processus inverse d'amorphisation ne suivrait pas la même trajectoire. Ce graphe ne peut donc pas être utilisé quantitativement pour d'autres processus ou d'autres précurseurs, comme cela est parfois observé dans certaines publications.

Lors de l'irradiation du PEG1450 par des ions C à 12 MeV, les bandes D et G qui apparaissent peuvent être ajustées par deux gaussiennes. Pour cela, le spectre est préalablement corrigé de la photoluminescence par la soustraction d'un continuum (figure 3.22). Les résultats obtenus par un ajustement à l'aide de Lorentziennes ou d'un profil BWF pour la bande G, donnent des résultats moins satisfaisants. Il est ainsi possible d'extraire les paramètres des ajustements : l'intensité maximale atteinte ( $I_{max}$ ), la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la position, en fonction de la dose appliquée (figure 3.23). Les bandes D et G ne sont visibles que pour trois doses seulement, il est donc difficile de faire une étude détaillée de l'évolution de ces bandes. Le peu de variation des différents paramètres suggère néanmoins que la structure du carbone amorphe formé lors de l'irradiation (à la suite de la destruction du polymère) n'évolue que très peu lors de la poursuite de l'irradiation. Il semble seulement que le matériau soit érodé (diminution à la fois de l'intensité de la bande D et de la bande G). Le rapport  $I_D/I_G$  du composé carboné formé par irradiation est de 0.6. Ce rapport n'est pas modifié lors de la poursuite de l'irradiation indiquant que la taille des entités polyaromatiques formées n'évolue pas davantage. La valeur élevée de la largeur de la bande D, en partie congestionnée à la bande G, indique que le carbone formé ressemble à un carbone amorphe. De plus, le faible rapport  $I_D/I_G$  indique que les entités polyaromatiques formées sont très petites et/ou très peu nombreuses.

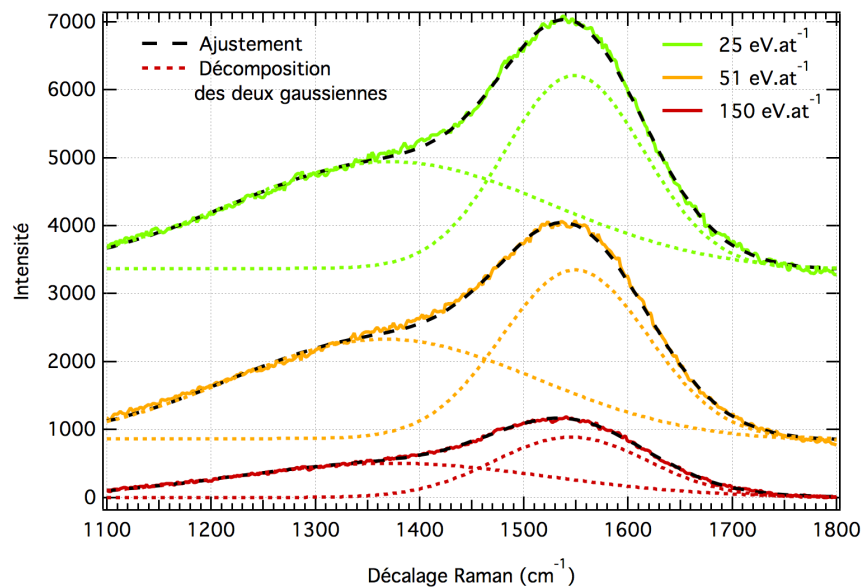


FIGURE 3.22 – Spectres Raman, corrigés de la ligne de base, obtenus lors de l'irradiation de PEG1450 par des ions C à 40 keV. En tirets, l'ajustement obtenu en utilisant deux gaussiennes. En pointillés, la forme de chaque gaussienne. Les spectres sont décalés pour une meilleure lisibilité.

L'irradiation à basse énergie du PEG1450 entraîne une déshydrogénation de la matière organique. Après  $25 \text{ eV.atome}^{-1}$ , toute trace du précurseur est effacée et on obtient une matière carbonée amorphe composée d'un mélange d'atomes de carbone  $sp^2$  et  $sp^3$ . Des petites entités polyaromatiques peuvent être présentes mais le composé est différent d'un carbone désordonné polyaromatique.



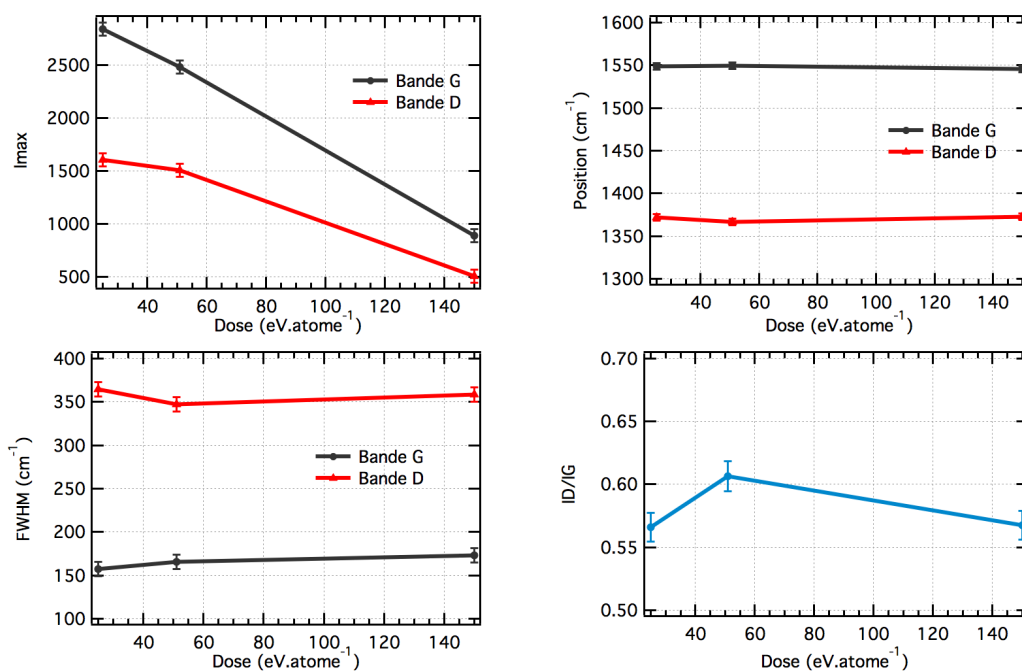


FIGURE 3.23 – Évolution des différents paramètres de l'ajustement par deux gaussiennes des bandes D et G (3.22) et du rapport  $I_D/I_G$  lors de l'irradiation par des ions C à 40 keV.

### 3.4.3 Résultats des expériences de chauffage

Au cours des expériences de chauffage, la matière organique noircit et devient brillante dès 400 °C pour chacun des précurseurs (cellulose, sucrose et lignine) (figure 3.24). Le matériau formé est tellement opaque qu'il a été nécessaire de diminuer la quantité de matériaux chauffés pour la préparation des pastilles. Pour la pastille non-chauffée, 1 mg de matière organique est utilisé pour 300 mg de KBr alors que pour les échantillons de cellulose chauffés à 1000 °C, la quantité de matière organique a été divisée par 4 pour la même quantité de KBr.

#### Spectroscopie Infrarouge des matériaux carbonés chauffés

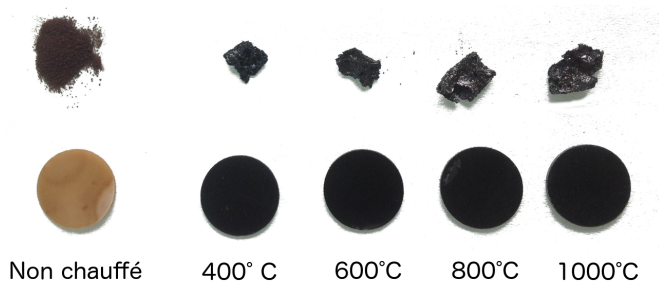


FIGURE 3.24 – Evolution des échantillons de lignine chauffés pendant 60 minutes. En haut, la matière brute. En bas, sous forme de pastilles lignine-KBr.

L'évolution infrarouge de chacun des échantillons est présentée figure 3.25. On observe :

- Une disparition des bandes caractéristiques du précurseur initial, avec des spectres similaires dès 400 °C, peu importe le précurseur ;

- L'apparition de nouveaux modes vibrationnels à  $1700\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  associés à la formation de C=C et C=O ; et à  $3050\text{ cm}^{-1}$ ,  $1040\text{ cm}^{-1}$ ,  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $1190\text{ cm}^{-1}$  associés à la présence d'atomes d'hydrogènes liés à des cycles aromatiques.

Comme dans le cas des irradiations à haute énergie, des critères sont associés aux différents groupements chimiques pour permettre de suivre l'évolution chimique du polymère chauffé. L'absorbance intégrée d'une bande vibrationnelle est directement proportionnelle à la quantité d'un groupement chimique dans l'échantillon. Ainsi, dès que possible, l'absorbance intégrée sera prise comme le critère de choix pour le suivi d'un groupement organique.

Les modes associés à C=O et C=C (à  $1700\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  respectivement) sont en partie superposés et également superposés à un large massif qui s'étend de  $1550\text{ cm}^{-1}$  à  $900\text{ cm}^{-1}$ . La contribution du large massif est soustrait par une correction de base linéaire entre  $1550\text{ cm}^{-1}$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre corrigé est alors ajusté par deux gaussiennes sur cette même gamme [ $1550\text{ cm}^{-1}$  -  $1800\text{ cm}^{-1}$ ]. On obtient ainsi l'absorbance intégrée de chaque groupement individuellement.

Au niveau des groupements aliphatiques [ $2800\text{ cm}^{-1}$ - $3100\text{ cm}^{-1}$ ], 6 modes vibrationnels sont congestionnés, quatre modes associés aux groupements aliphatiques CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> ( $2960\text{ cm}^{-1}$ ,  $2925\text{ cm}^{-1}$ ,  $2870\text{ cm}^{-1}$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$ ), un mode associé aux hydrogènes aromatiques ( $3050\text{ cm}^{-1}$ ) et un mode associé à une résonance de Fermi ou au groupement CH ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ). La décomposition en six gaussiennes est hasardeuse et nécessite de forcer la valeur de certains paramètres. Pour assurer le suivi de ces groupements aliphatiques, l'absorbance au pic ( $I_{max}$ ) sera simplement considérée.

Six critères sont ainsi définis pour suivre l'évolution chimique des composés organiques lors du chauffage :

- L'absorbance intégrée
  - du mode d'étirement vibrationnel à  $1700\text{ cm}^{-1}$  pour les groupements C=O
  - du mode d'étirement vibrationnel à  $1600\text{ cm}^{-1}$  pour les groupements C=C
  - du mode d'étirement vibrationnel à  $3050\text{ cm}^{-1}$  pour les hydrogènes aromatiques
- L'absorbance au pic ( $I_{max}$ )
  - du mode d'étirement vibrationnel à  $2960\text{ cm}^{-1}$  pour les groupements CH<sub>3</sub>
  - du mode d'étirement vibrationnel à  $2925\text{ cm}^{-1}$  pour les groupements CH<sub>2</sub>
  - du mode d'étirement vibrationnel à  $3450\text{ cm}^{-1}$  pour les groupements OH

L'évolution de ces différents critères en fonction de la température atteinte par l'échantillon pendant 1 heure est présentée figure 3.26 avec l'évolution du rapport CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>. On observe une évolution complexe des composés organiques.

**Jusqu'à 400 ° C**, on observe une forte diminution ( $\sim 70\%$ ) de la quantité de groupements CH<sub>2</sub>. Cette évolution peut provenir de différentes modifications chimiques (figure 3.27) :

- le cross-linking (formation de liaison entre chaînes voisines), qui peut être accompagné de la cassure de chaînes aliphatiques ;
- une déshydrogénation, indiquée par l'augmentation de la quantité de groupements C=C.

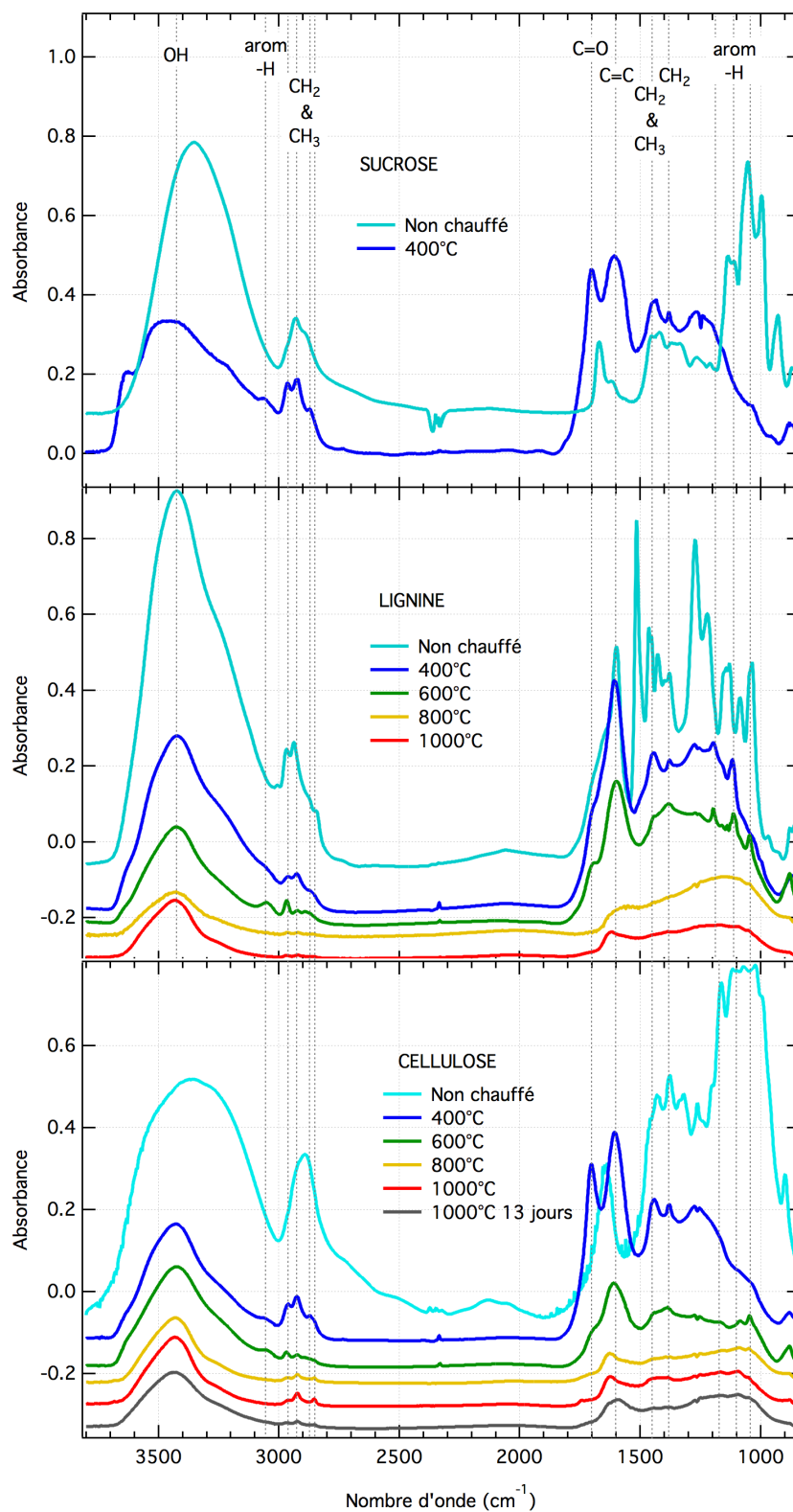


FIGURE 3.25 – Évolution des spectres infrarouges, corrigés de la ligne de base, en fonction de la température pour trois précurseurs différents : Sucrose, Cellulose, Lignine. Les spectres sont décalés pour une meilleure lisibilité et les principales bandes vibrationnelles sont indiquées.

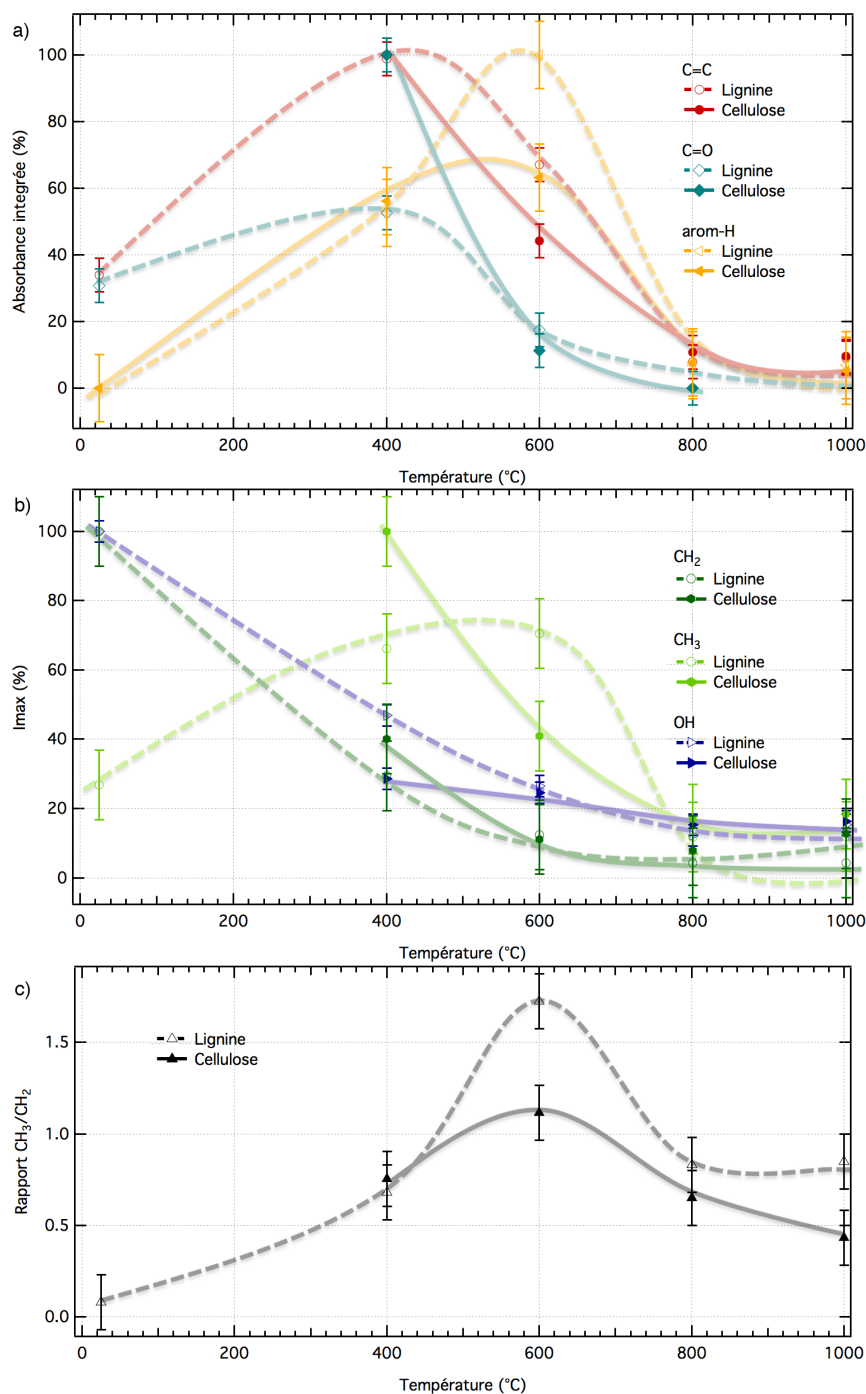


FIGURE 3.26 – Evolution de l’absorbance intégrée (a) et de l’absorbance au pic (b) de bandes associées à différents groupements chimiques en fonction de la température à laquelle le composé organique (lignine ou cellulose) est maintenu pendant 1 heure. L’absorbance intégrée (resp. l’absorbance au pic) est donnée en pourcentage par rapport à l’absorbance intégrée maximale (resp. l’absorbance au pic maximale) atteinte lors du chauffage par l’ensemble des composés organiques. Le rapport  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ , calculé à partir du rapport des absorbances au pic, est également indiqué sur la figure c. Les traits pleins et en pointillés sont seulement des indications permettant de guider le lecteur.

La déshydrogénation touche également les groupements OH. Ils diminuent fortement ( $\sim 50\%$ ) alors que les groupements C=O apparaissent dans l'échantillon. Enfin, on observe l'apparition d'atomes d'hydrogène aromatiques. Ces derniers sont formés par la déshydrogénation de cycles aliphatiques déjà présents dans l'échantillon ou par la combinaison d'un phénomène de déshydrogénation et de cross-linking (figure 3.27).

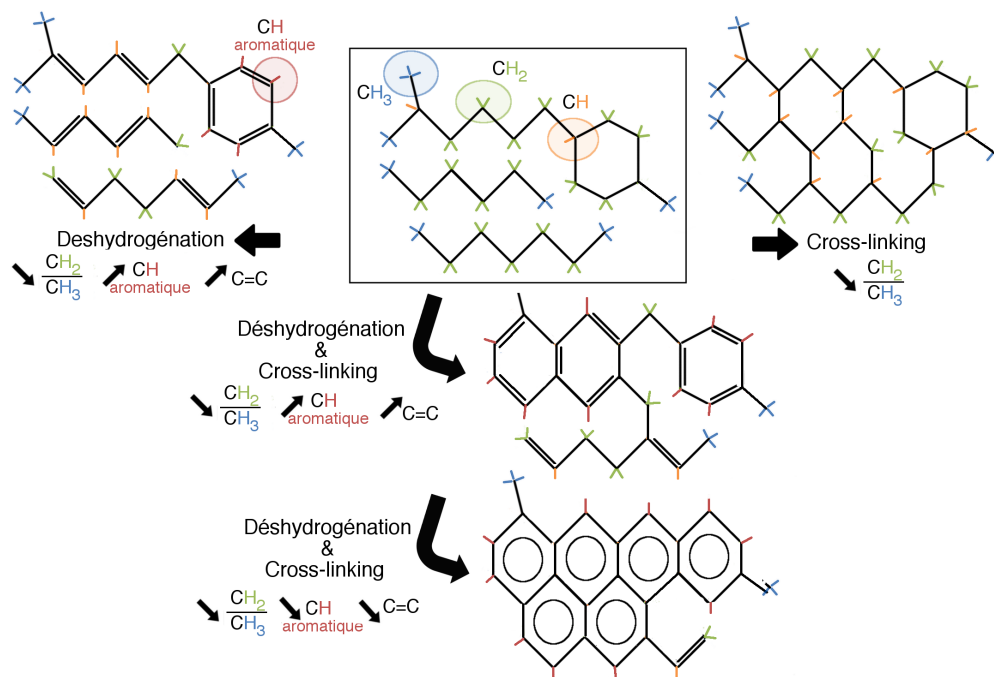


FIGURE 3.27 – Illustration des processus de déshydrogénation et de cross-linking sur un composé aliphatique. Sur la dernière étape de déshydrogénation et cross-linking, la diminution du nombre d'atomes d'hydrogène aromatiques n'est pas visible car l'exemple utilisé ne contient pas suffisamment d'atomes de carbone, on observe cependant une stagnation de leur nombre.

**De 400 ° C à 600 ° C**, la quantité de groupements  $CH_2$  et  $OH$  diminue toujours légèrement, la déshydrogénation continue. Les groupements  $C=O$  mais également  $C=C$  diminuent fortement ( $\sim 80\%$  et  $\sim 40\%$  resp.) alors que la quantité d'atomes d'hydrogène aromatiques continue d'augmenter. Ce sont donc les liaisons  $C=C$  oléfiniques qui sont détruites en faveur de la formation de liaisons  $C=C$  aromatiques, indiquant le cross-linking de liaisons oléfiniques pour former des cycles aromatiques. Le composé se restructure complètement.

**De 600 ° C à 800 ° C**, la quantité des groupements  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $OH$ ,  $C=C$  et  $C=O$  continuent de diminuer pour atteindre moins de  $\sim 20\%$  de leur quantité maximale. La quantité d'hydrogènes aromatiques diminue très fortement ( $\sim 90\%$ ), signe que les unités aromatiques s'assemblent pour former des structures polyaromatiques.

**De 800 ° C à 1000 ° C**, le composé n'évolue plus chimiquement, la quantité de chaque groupement reste constante.

## Spectroscopie Raman des matériaux carbonés chauffés

En plus de ces informations sur l'évolution du contenu chimique de ces échantillons, la spectroscopie Raman permet d'observer l'évolution structurale au cours du chauffage. L'évolution des spectres Raman de ces mêmes composés est présentée figure 3.28.

Les spectres Raman des précurseurs sont différents. Le spectre Raman du sucrose n'est pas fluorescent et laisse apparaître les bandes liées aux modes et combinaisons de modes de déformation de  $\text{CH}_2$  et les modes d'élongation de  $\text{CH}_2$ . Le spectre de la cellulose est quant à lui fluorescent. Après seulement  $400^\circ\text{C}$ , il devient extrêmement difficile de différencier les différents précurseurs car les spectres Raman sont similaires : seules les bandes D et G sont observées à  $1350\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  (3.4.2) ainsi qu'un massif dans la gamme [ $2500\text{ cm}^{-1}$  -  $3300\text{ cm}^{-1}$ ], correspondant aux harmoniques et combinaisons de modes des bandes D et G. Les spectres sont tous légèrement fluorescents à  $400^\circ\text{C}$ , signe de la présence élevée d'hydrogènes ( $>40\%$ ).

De la même manière que dans le chapitre 3.4.2, les bandes D et G sont ajustées par deux gaussiennes après avoir corrigé la ligne de base due à la fluorescence. Il est alors possible d'extraire les différents paramètres des bandes D et G : intensité maximale ( $I_{max}$ ), position et largeur à mi-hauteur (FWHM). L'évolution de ces paramètres avec la température est présentée sur la figure 3.29.

A la différence des résultats obtenus lors de l'irradiation à basse énergie, on observe des variations importantes dans la forme des bandes D et G. La largeur à mi-hauteur de la bande D diminue et les bandes D et G sont ainsi clairement dissociées. Cette dissociation est caractéristique d'un carbone désordonné polyaromatique pour lequel les entités polyaromatiques s'orientent de manière aléatoire les unes par rapport aux autres. Le rapport  $I_D/I_G$  augmente avec la température de chauffage. L'intensité de la bande D augmente même de manière absolue entre le chauffage de 13 jours à  $1000^\circ\text{C}$  de la cellulose et le chauffage plus court de 60 minutes, entraînant un rapport  $I_D/I_G$  supérieur à 1. Les entités polyaromatiques, toujours désordonnées les une par rapport aux autres, deviennent plus nombreuses ou plus larges.

**Le chauffage de matériaux organiques entraîne une déshydrogénation, une désoxygénation et un cross-linking des chaînes du polymère. Après  $400^\circ\text{C}$ , toute trace du précurseur est effacée et on obtient une matière organique composée d'un mélange de carbones  $\text{sp}^2$  et  $\text{sp}^3$  dont une partie est sous forme de cycles polyaromatiques. Le chauffage supplémentaire, jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  entraîne une déshydrogénation intense et un élargissement ou une augmentation en nombre des entités polyaromatiques.**

En résumé, l'irradiation et le chauffage de matière organique entraîne, par l'action en proportions variables des processus de déshydrogénation, désoxygénation et cross-linking de composés carbonés précurseurs, la formation d'un matériau carboné composé d'un mélange de d'atomes de carbone  $\text{sp}^2$  et  $\text{sp}^3$ . L'irradiation à haute énergie forme un carbone amorphe contenant des alcynes ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) mais pas d'unités aromatiques. L'irradiation basse énergie forme également un carbone amorphe dès  $25\text{ eV.atome}^{-1}$ , quelques cycles aromatiques sont formés mais l'apport d'une dose supplémentaire ne permet ni d'élargir ces structures pour former des entités polyaromatiques, ni la formation d'alcynes ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Le chauffage entraîne quant à lui la formation de structures polyaromatiques d'autant plus large que le temps de chauffage et la température sont élevés (dans la limite de l'expérience, c'est-à-dire jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 13 jours). A la différence de l'irradiation, aucun alcyne n'est formé.

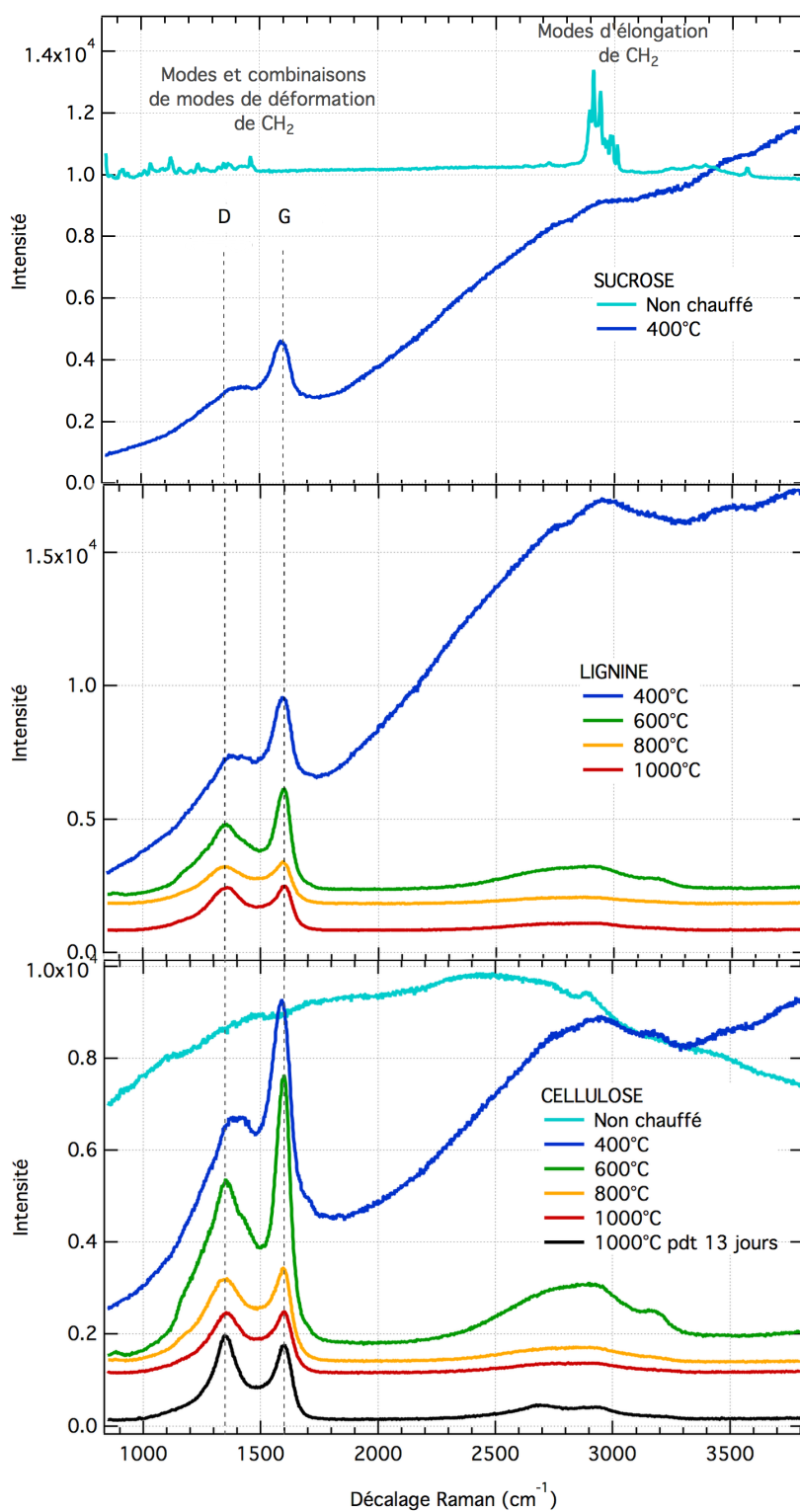


FIGURE 3.28 – Évolution des spectres Raman en fonction de la température pour trois pré-curseurs différents : Sucrose, Cellulose, Lignine. Les spectres sont décalés pour une meilleure lisibilité et les bandes D et G sont indiquées.

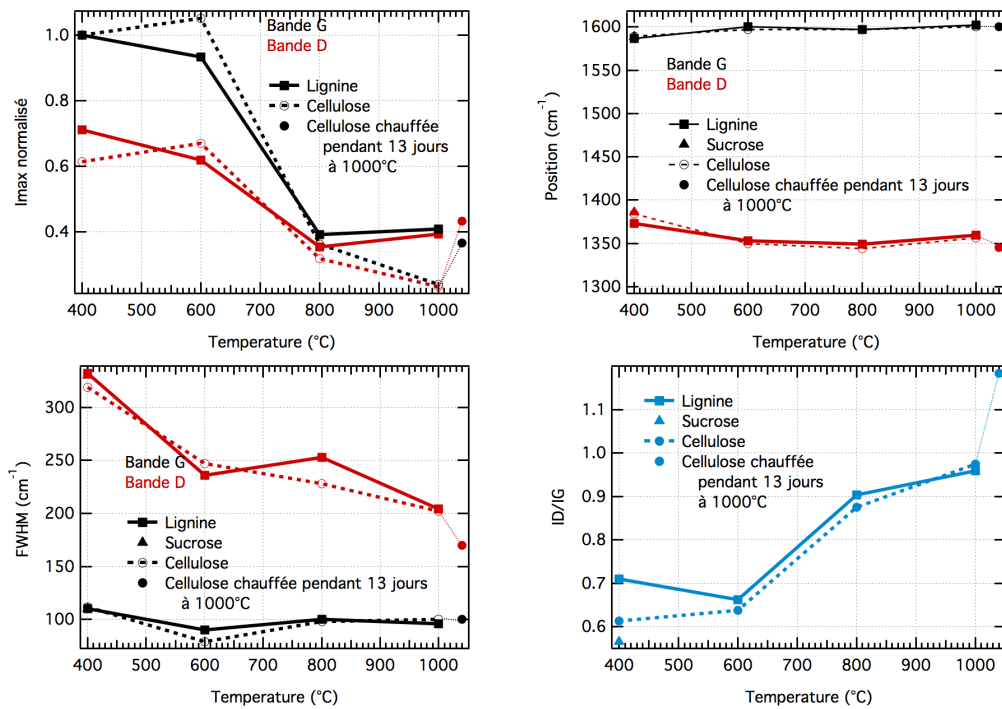


FIGURE 3.29 – Évolution des différents paramètres de l'ajustement par deux gaussiennes des bandes D et G (3.28) et du rapport ID/IG ( $=I_{max}(D)/I_{max}(G)$ ) lors du chauffage de différents précurseurs. La valeur du paramètre correspondant à un chauffage à 1000 °C durant 13 jours (au lieu de 1 heure habituellement) est décalée en abscisse pour une meilleure lisibilité.



## 3.5 Discussion

### 3.5.1 Spectroscopie Raman des expériences d'irradiation et de chauffage de précurseurs carbonés : comparaisons avec la littérature

#### Évolution de la bande G des matériaux carbonés irradiés en laboratoire

Dans cette section, l'analyse est focalisée sur l'évolution des spectres Raman lors de l'irradiation de matière carbonée en laboratoire, plus particulièrement sur la mise en place et l'évolution de la bande G.

De nombreuses expériences d'irradiation de matière carbonée ont été effectuées en laboratoire par différents groupes et dans certains cas, l'évolution structurale a été suivie par spectroscopie Raman. Le but de cette section est de comparer les effets d'irradiation sur les spectres Raman de différents précurseurs organiques. L'ensemble des précurseurs organiques étudiés, les caractéristiques des expériences et les auteurs sont regroupés dans le tableau 3.7. Seuls les résultats obtenus à basse énergie sont ajoutés aux résultats de la littérature car les spectres Raman des matériaux irradiés à haute énergie étant fluorescents, les bandes D et G, potentiellement présentes, ne peuvent être visibles. Les pouvoirs d'arrêt électroniques et nucléaires dépendent de la composition du matériau irradié. Or, la composition initiale du matériau organique n'est pas forcément bien connue et, de plus, cette composition évolue au cours de l'irradiation. Les données du tableau sont donc des estimations et les valeurs des pouvoirs d'arrêt sont précises à 10 % près. Le calcul de la dose reçue par atome prend en compte ces pouvoirs d'arrêt et la nature de l'échantillon irradié (composition et densité). Cela entraîne de nouveau des incertitudes sur les valeurs obtenues et l'incertitude finale sur la dose nucléaire reçue par l'échantillon est de l'ordre de 20%.

Les précurseurs organiques sont variés, avec des échantillons initialement riches en oxygène (>10% en nombre) comme le polyimide, le PEG1450 et le mélange de glace, ou pauvre en oxygène (<5% en nombre) comme les résidus réfractaires, les suies ou les graphites pyrolysés hautement ordonnés (HOPG). Certains échantillons possèdent des cycles aromatiques (les suies riches en aromatiques, le polyimide) alors que d'autres en sont dépourvus (le PEG1450).

Dans le spectre Raman, la bande D, souvent plus large que la bande G, est plus difficile à extraire. Dans certains cas, il n'est pas possible de déterminer avec une précision correcte sa position et son intensité. Au contraire, la bande G est plus facile à quantifier précisément. Les auteurs ont utilisé des profils différents pour ajuster les bandes D et G (deux gaussiennes, deux lorentziennes ou un profil lorentzien pour la bande D et un profil de BWF pour la bande G). Les différences de valeur sur la position, la largeur et l'intensité obtenues lors de l'utilisation des différents ajustements sont suffisamment faibles pour notre étude, comparées aux incertitudes sur la dose reçue par atome. La faible différence obtenue pour les différents ajustements vient du fait que les matériaux irradiés sont caractérisés par une bande D, et plus particulièrement une sous-bande D2, de faible intensité. Or, cette sous-bande D2 est à l'origine de la nécessité d'utiliser un profil asymétrique lors de l'ajustement de la bande G. Cette sous-bande D2 étant de faible intensité dans les matériaux fortement irradiés, les profils de BWF et de Lorentz sont très proches.

L'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction de sa position est présentée figure 3.30. Comme cela a déjà été observé [Baratta et al., 1996; Baratta et al., 2004; Brunetto et al., 2009], l'ensemble des points suit une même tendance générale. La bande G des échantillons irradiés à faible dose nucléaire se situe à  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  (zone 1). Lorsque la dose augmente, la bande G se décale vers les plus petits nombres d'onde et s'élargit pour

Matériau	Composition initiale	Ions (Énergie)	Se <sup>a</sup> (keV.μm <sup>-1</sup> )	Sn <sup>a</sup> (keV.μm <sup>-1</sup> )	Dose électronique <sup>b</sup> max (eV.atome <sup>-1</sup> )	Dose nucléaire <sup>b</sup> max (eV.atome <sup>-1</sup> )	Référence
Météorite Allende	C <sub>0.1</sub> Mg <sub>1.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> SiO <sub>4</sub>	Ar (40 keV) He (40 keV)	230 140	725 7	190 560	590 30	Brunetto et al. [2014]
Résidu réfractaire	C (+ trace de H)	He (3 keV)	37	18	670	330	Strazzulla and Baratta [1992]
Suie riche en aromatiques	C (+ trace de H et O)	Ar (400 keV)	685	206	670	20	Brunetto et al. [2009]
Suie riche en aliphatiques	C (+ trace de H et O)	Ar (400 keV)	685	206	430	130	Brunetto et al. [2009]
HOPG <sup>c</sup>	C	He (3 keV)	37	18	140	70	Baratta et al. [2008]
Carbone amorphe	H/C = 4 % O/C < 5 %	He (3keV)	37	18	330	160	Baratta et al. [2004]
PEG1450	C <sub>2n</sub> H <sub>4n+2</sub> O <sub>n+1</sub>	C (40 keV)	130	56	360	150	Ce travail
Polyimide	C <sub>22n</sub> H <sub>10n</sub> O <sub>5n</sub> N <sub>2n</sub>	Cu (60 MeV)	5400	30	3	0.02	Costantini et al. [2002]
		S (50 MeV)	3300	7	8	0.02	
		F (30 MeV)	1560	2	1070	1.5	
Mélange de glace H <sub>2</sub> O:CH <sub>4</sub> :N <sub>2</sub> (1:6:3)	H/C = 4.3 O/C = 0.17 N/C = 1	He (30 keV)	80	5	485	30	Ferini et al. [2004]

TABLE 3.7 – Résumé des différentes expériences d'irradiation effectuées sur des composés organiques.

<sup>a</sup> L'incertitude sur la composition du matériau au cours de l'irradiation entraîne une incertitude de l'ordre de 10% sur les pouvoirs d'arrêt.

<sup>b</sup> Les incertitudes sur la composition du matériau, sa densité et les valeurs des pouvoirs d'arrêt entraînent une incertitude de l'ordre de 20% sur les doses reçues par atome.

<sup>c</sup> *Highly Ordered Pyrolytic Graphitic* - Graphite pyrolysé hautement ordonné

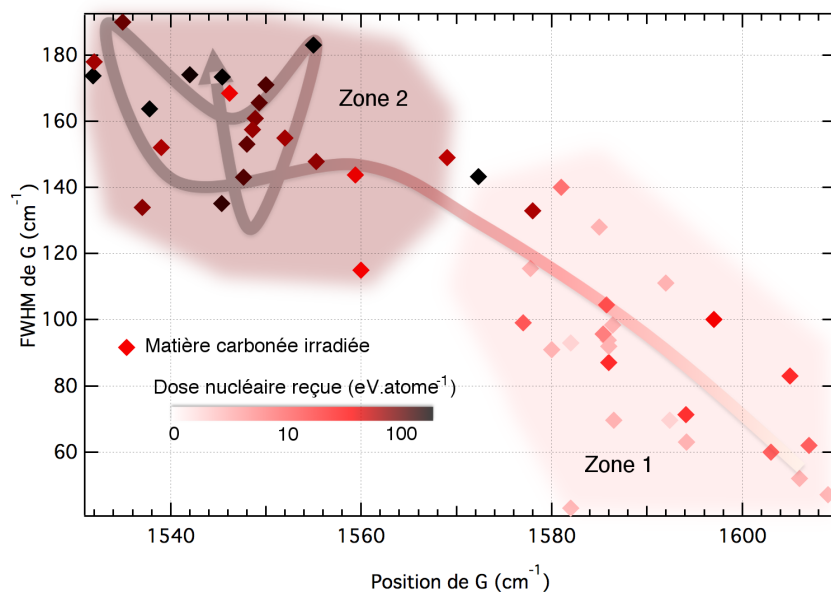


FIGURE 3.30 – Évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la position de la bande G pour différents précurseurs carbonés. Lors de l'augmentation de la dose nucléaire, l'échantillon passe d'une zone 1 à une zone 2. Dans la zone 1, l'évolution est similaire pour tous les échantillons, ils suivent la même trajectoire : la largeur à mi-hauteur augmente alors que la position de la bande G se décale vers les plus petits décalages Raman. Dans la zone 2, l'évolution de l'échantillon dans le diagramme en fonction de la dose reçue dépend du précurseur, il n'y a pas de trajectoire monotone commune.

atteindre une largeur à mi-hauteur de l'ordre de  $160 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  (zone 2). Cette évolution est souvent nommée trajectoire d'amorphisation car elle correspond à l'obtention d'un carbone proche d'un carbone amorphe lorsque la dose reçue est suffisamment élevée. Le terme de trajectoire semble cependant inapproprié dans notre étude car l'ensemble des échantillons situés dans la zone 2 ne semble pas suivre une même trajectoire suivant la dose nucléaire reçue.

L'évolution de la position et de la largeur à mi-hauteur de la bande G au cours de l'irradiation est présentée figure 3.31. En utilisant la **dose nucléaire seulement** pour rendre compte de l'irradiation, on observe que l'évolution de la bande G ne dépend pas du précurseur organique. Cela n'est pas le cas en utilisant la dose totale reçue. En effet, une forte dose électronique ne semble pas modifier fortement la forme des bandes D et G et donc la structure de l'échantillon.

Pour une dose nucléaire inférieure à  $10 \pm 3 \text{ eV/atome}^{-1}$ , la bande G est caractérisée par une largeur à mi-hauteur comprise entre 40 et  $120 \text{ cm}^{-1}$  et une position supérieure à  $1575 \text{ cm}^{-1}$  (zone 1). Au-delà de cette dose, la bande G s'élargit pour atteindre des largeurs à mi-hauteur supérieures à  $140 \text{ cm}^{-1}$  et se déplace vers des plus petits décalages Raman, entre  $1530 \text{ cm}^{-1}$  et  $1570 \text{ cm}^{-1}$  (zone 2). Des irradiations supplémentaires, jusqu'à des valeurs de plusieurs centaines d'électron-volts par atome, ne modifient plus la forme de la bande G. Certains précurseurs organiques ne possèdent pas de bandes D et G initialement ou sont fluorescents (comme le mélange de glace, le PEG1450, le résidu réfractaire et le polyimide). Lorsque la fluorescence disparaît à des doses inférieures à  $10 \pm 3 \text{ eV/atome}^{-1}$  (comme pour le polyimide) la bande G apparaît et est positionnée dans la zone 1. Lorsque la fluorescence disparaît pour des doses supérieures à  $10 \pm 3 \text{ eV/atome}^{-1}$  (pour les trois autres composés), les paramètres de la bande G sont directement positionnés dans la zone 2.

Le fait que les différences structurelles soient principalement fonction de la dose nucléaire et non de la dose électronique montre que l'interaction nucléaire est l'interaction qui modifie en profondeur la structure de l'échantillon. Par exemple, le polyimide est irradié par une dose totale (nucléaire et électronique) qui atteint les  $1070 \text{ eV/atome}^{-1}$ , pourtant la largeur et la position de la bande G sont toujours situées dans la zone 1. L'énergie transmise à l'échantillon par l'interaction nucléaire entraîne des vacances atomiques, cela facilite les scissions de chaînes et le cross-linking et ainsi, une restructuration globale de la matière.

Dans un cristal parfait, l'énergie minimale que doit recevoir un atome pour être déplacé de façon durable<sup>6</sup> jusqu'à un site interstitiel proche est typiquement de 5-10 eV. L'énergie que doit recevoir un atome pour être déplacé de façon permanente jusqu'à un site interstitiel assez éloigné est donc plus élevée. Il est important de noter que cette énergie est l'énergie seuil que doit recevoir un atome en une fois lors d'une collision. La détermination de cette énergie, nommée énergie de déplacement ( $E_d$ ), est complexe.  $E_d$  dépend de la masse de l'atome déplacé, du matériau et de la température mais peu de la nature de l'ion incident.  $E_d$  est d'environ 5-10 eV pour l'hydrogène. Pour le carbone, sa valeur est de 35 eV dans le cas du diamant, 10-20 eV dans la cas du graphite [McKenna et al., 2016; Nakai et al., 1991] et 10 eV dans le cas d'un carbone amorphe [Sun et al., 2005]. Le logiciel SRIM utilise une valeur moyenne de 28 eV. Les carbones  $sp^3$  sont plus résistants à l'irradiation que les carbones  $sp^2$ , d'où la valeur plus élevée dans le cas du diamant. En ce qui concerne le graphite, l'anisotropie entraîne une valeur plus élevée lors de l'irradiation dans le plan des feuillets de graphène, d'où les valeurs variables dans la littérature et une valeur plus élevée que dans le cas d'un carbone amorphe.

6. avec suffisamment d'énergie pour ne pas revenir instantanément à sa position initiale

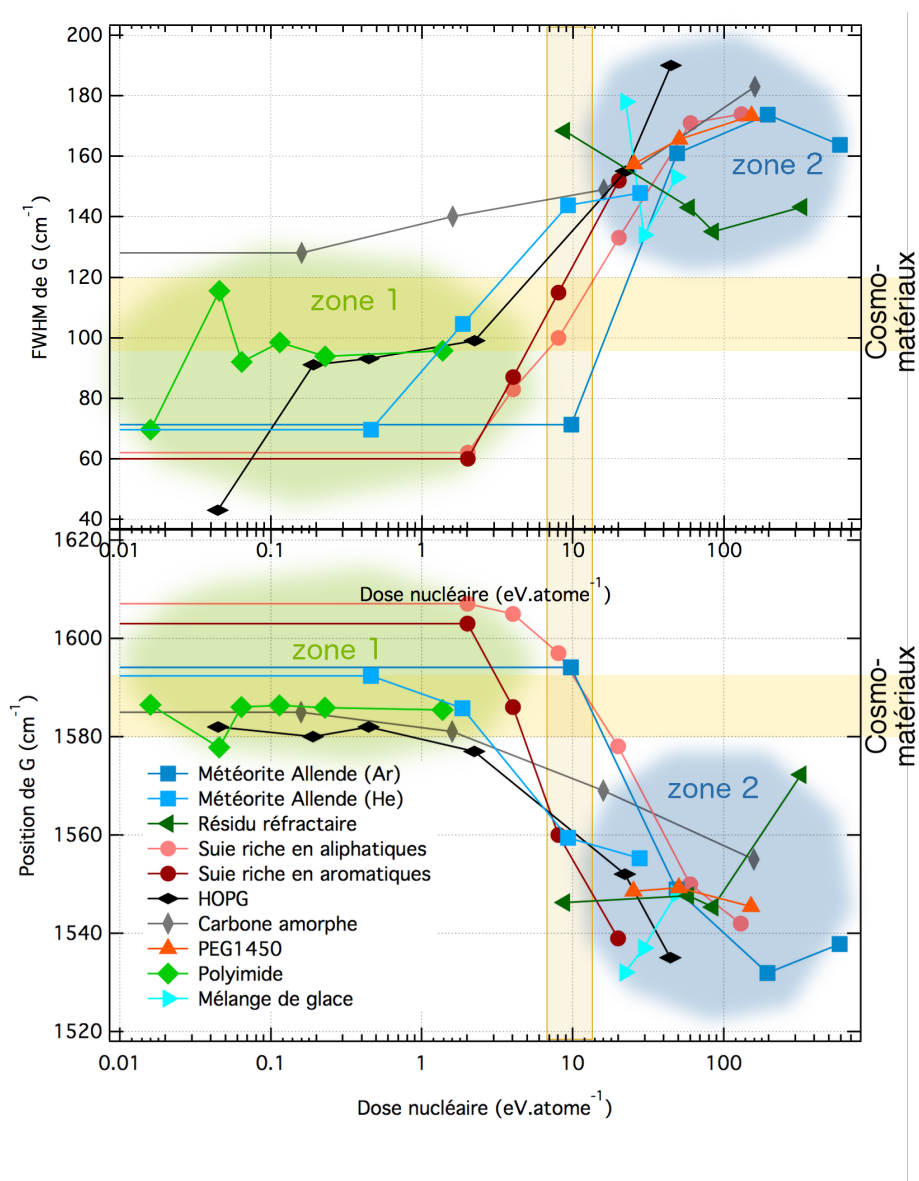


FIGURE 3.31 – Évolution de la largeur à mi-hauteur (en haut) et de la position (en bas) de la bande G pour différents précurseurs carbonés en fonction de la dose nucléaire reçue par atome. La forme de la bande G change pour une dose reçue de  $10 \pm 3 \text{ eV}/\text{atome}^{-1}$ , délimitant deux zones distinctes dans le graphique. Les bandes jaunes indiquent les positions et largeur à mi-hauteur de différents cosmomatériaux (UCAMMs, IDPs, poussières cométaires de la mission Stardust et chondrites).

Le matériau formé par irradiation est un carbone amorphe contenant des structures polyaromatiques, la valeur de l'énergie de déplacement est ainsi de l'ordre de 10 eV. La dose particulière de  $10 \pm 3 \text{ eV/atome}^{-1}$  est semblable à cette valeur seuil de l'énergie de déplacement d'un atome de carbone et correspond donc à une dose telle que chaque atome a reçu en moyenne suffisamment d'énergie pour être déplacé vers un nouveau site interstitiel. Ainsi, le changement significatif de la bande G, donc le changement structural important du matériau, n'est observé que lorsque chaque atome du matériau a reçu, en moyenne, assez d'énergie pour être déplacé. Cela ne signifie pas que c'est le cas pour chaque atome individuellement mais cela montre qu'une restructuration du matériau nécessite de très nombreux déplacements atomiques.

Le polyimide irradié [Costantini et al., 2002] est un cas particulier intéressant. Ce dernier est irradié par des ions énergétiques de plusieurs dizaines de MeV. Ces conditions d'irradiation se rapprochent donc de nos expériences à haute énergie effectuées sur le PSOC1532 et le PEG (section 3.3.3). Cependant, alors que la fluorescence, présente dans les spectres Raman visibles de nos échantillons, persiste jusqu'à la fin de nos expériences et la quasi-totale érosion de nos échantillons, la fluorescence présente dans les spectres Raman visible du polyimide disparaît rapidement. Deux bandes D et G apparaissent distinctement, signe de la formation d'un carbone désordonné polyaromatique. D'autres expériences d'irradiation de polyimide ont été effectuées à des énergies intermédiaires (faisceau d'ions Argon à 600 keV [De Bonis et al., 1999] et faisceau d'ions Bore à 120 keV [Xu et al., 1991]), pour lesquelles le pouvoir d'arrêt nucléaire est seulement  $\sim 10$  fois moins élevé que le pouvoir d'arrêt électronique. Ils ont également obtenu un carbone désordonné puis, pour des doses nucléaires supérieures à  $\sim 10 \text{ eV.atome}^{-1}$ , la formation d'un carbone amorphe. La transformation du polymère en un carbone désordonné polyaromatique lors d'une irradiation à haute énergie peut provenir de sa composition initiale particulière. Le polyimide est composé de cycles aromatiques (figure 3.32) à la différence du polyéthylène glycol (PEG) irradié dans nos expériences, composé seulement de carbones aliphatiques.

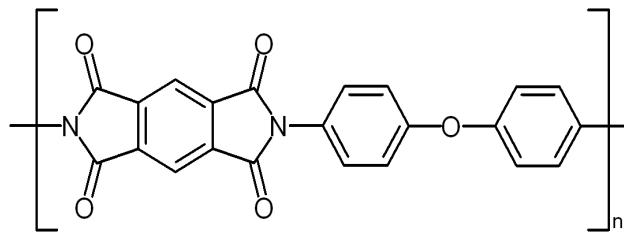


FIGURE 3.32 – Structure du polyimide (ou Kapton).

Concernant les irradiations à basse énergie, les précurseurs caractérisés par un spectre Raman visible non fluorescent et contenant préalablement des structures polyaromatiques (les suies riches en aliphatiques ou aromatiques et les graphites ordonnés) voient leurs spectres Raman évoluer progressivement d'un carbone désordonné à un carbone amorphe, le rapport  $I_D/I_G$  diminue, la bande G se décale vers les plus bas décalages Raman alors que les deux bandes s'élargissent [Brunetto et al., 2009]. Nos expériences, effectuées sur un polymère ne contenant pas d'entités polyaromatiques, ne permettent pas de passer par un carbone désordonné polyaromatique. Un carbone amorphe est directement formé au delà de  $10 \text{ eV.atome}^{-1}$ .

**Les expériences d'irradiation à haute et basse énergie entraînent la formation**

d'un carbone amorphe au delà d'une dose nucléaire reçue de  $10 \text{ eV.atome}^{-1}$ , peu importe le précurseur considéré. Le passage par un composé désordonné polyaromatique pour des doses intermédiaires semble possible mais cela dépend du précurseur utilisé. Il semblerait que les précurseurs contenant préalablement des entités polyaromatiques (voir seulement des unités aromatiques) permettent la formation d'un composé désordonné polyaromatique lors d'irradiation haute ou basse énergie et pour des doses nucléaires inférieures à  $10 \text{ eV.atome}^{-1}$ .

### Évolution des bandes D et G des matériaux carbonés chauffés en laboratoire

Les expériences de chauffage de polymères organiques effectuées au cours de cette thèse ont montré la perte des signatures chimiques du précurseur dès  $400^\circ \text{C}$  et de fortes modifications structurales des échantillons. Dillon et al. [1984] ont également suivi par spectroscopie Raman l'évolution structurale de composés carbonés amorphes. Les films de carbone amorphe sont formés soit par pulvérisation d'ions argon sur une cible en carbone, soit par la production de décharges radio-fréquences dans un gaz de méthane. Ces précurseurs sont ensuite chauffés pendant 30 minutes, sous hydrogène ou azote, à des températures allant jusqu'à  $1000^\circ \text{C}$ . Les résultats concernant l'évolution des spectres Raman lors du chauffage de Dillon et al. [1984] et de cette thèse sont regroupés dans la figure 3.33.

L'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction de sa position (figure 3.33, c) est quasi-linéaire jusqu'à  $\sim 500^\circ \text{C}$ . Plus l'échantillon est chauffé, plus la bande G s'affine et se décale vers les hautes longueurs d'onde. Au-delà de  $\sim 500^\circ \text{C}$ , il n'y a plus de tendance générale avec l'augmentation de température et les paramètres de la bande G restent situés dans la zone HT du diagramme. Cette évolution est l'inverse de ce qui est observé lors de l'irradiation. Dans les expériences de chauffage effectuées au cours de cette thèse, la variation des bandes D et G est beaucoup plus faible. La bande G est déjà fine et positionnée à haute longueur d'onde (zone HT) lorsqu'elle apparaît dans le spectre à  $400^\circ \text{C}$ . Néanmoins, les chauffages intermédiaires, entre  $25^\circ \text{C}$  et  $400^\circ \text{C}$ , n'ont pas été effectués et cachent peut-être une plus large évolution de la bande G, à l'image de la trajectoire suivie par la bande G dans ce diagramme aux cours des expériences de chauffage de Dillon et al. [1984].

L'évolution de la position de la bande G en fonction de la position de la bande D est présentée figure 3.33, a. De même, on observe une évolution monotone jusqu'à  $\sim 500^\circ \text{C}$  puis, pour des températures supérieures, les points restent dans un même espace diagramme (zone HT sur la figure). La relation entre la largeur de la bande D et le rapport  $I_D/I_G$  est moins claire (3.33, b). Cela peut en partie être expliqué par les plus grandes difficultés à extraire les paramètres de la bande D (section 3.5.1).

Les expériences de chauffage et d'irradiation à haute et basse énergie sont compatibles avec les résultats obtenus dans la littérature. Le chauffage est efficace pour former des carbones désordonnés polyaromatiques dès  $400^\circ \text{C}$ . Les effets de l'irradiation dépendent quant à eux fortement de la dose nucléaire reçue et du précurseur. Ainsi, les expériences à basse énergie pour lesquelles l'énergie est principalement déposée par interaction nucléaire permettent une restructuration importante de la matière avec pour effet une amorphisation. Les effets de l'irradiation haute énergie sont principalement une restructuration chimique et une érosion du matériau. Nos expériences haute et basse énergie n'ont pas permis d'identifier la mise en place d'entités polyaromatiques contrairement à d'autres études. Les travaux de Costantini et al. [2002] à haute énergie sur un polymère

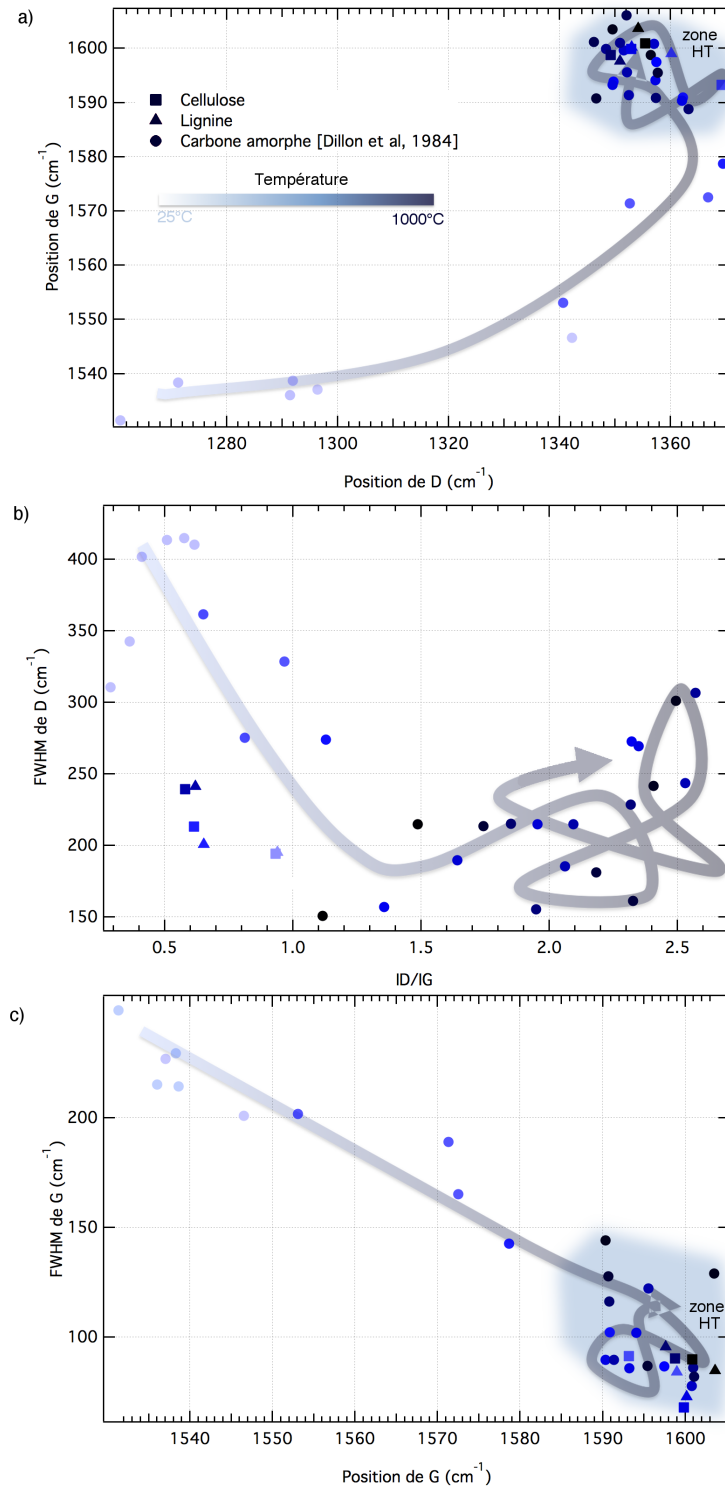


FIGURE 3.33 – Diagramme des paramètres spectraux Raman obtenus pour différents précurseurs carbonés (cellulose, lignine et carbone amorphe) montrant la position de la bande G en fonction de la position de la bande D (a), la largeur à mi-hauteur de la bande D en fonction du rapport de l'intensité au pic des bandes D et G (b) et la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction de sa position. Les flèches permettent de guider le lecteur sur la tendance générale de l'évolution des paramètres des bandes D et G en fonction du chauffage appliqué.



contenant préalablement des unités aromatiques ou les irradiations à basse énergie de suies [Brunetto et al., 2009] ou de graphites [Baratta et al., 2004] ont révélé le passage par un carbone désordonné contenant des entités polyaromatiques.

### 3.5.2 Comparaison avec la matière organique chondritique et cométaire

Afin d'évaluer les processus physiques (chauffage et irradiation) subis par les poussières du disque protoplanétaire et les objets primitifs du système solaire, les matériaux organiques chauffés et irradiés en laboratoire sont comparés spectroscopiquement avec la matière organique extraite des cosmomatériaux.

#### Comparaison par spectroscopie infrarouge

La figure 3.34 présente les spectres infrarouges de matière organique extraite de divers matériaux (chondrites carbonées et IDPs) en parallèle de spectres de composés organiques formés en laboratoire par irradiation à haute énergie et chauffage. Pour rappel, les spectres infrarouges des échantillons irradiés à basse énergie n'ont pu être obtenus à cause des trop faibles profondeurs d'irradiation. Pour l'ensemble des composés, on retrouve un massif correspondant aux groupements aliphatiques (entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) et un autre massif, beaucoup plus large, entre  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Deux bandes à  $1700\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ , associées aux groupement C=O et C=C respectivement, sont visibles en bordure du large massif. De manière globale, on remarque que le rapport entre l'absorbance intégrée des groupements aliphatiques (entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) et l'absorbance intégrée du groupement C=C est plus faible dans le cas des échantillons chauffés que pour les autres composés, signe de la présence plus importante de carbones aromatiques et/ou oléfiniques que de carbones aliphatiques pour les échantillons chauffés. Lorsque l'on détaille plus précisément la forme de chaque massif, on distingue également des différences entre les composés.

La figure 3.35 permet de comparer la forme des différents massifs aliphatiques. A l'inverse de ce qui est observé dans les spectres de chondrites, la forme du massif aliphatique des spectres d'IDPs est très variable et il est impossible de généraliser leur comparaison avec les matériaux analogues. Le grain F2 est très différent des matériaux chauffés ou irradiés. Les grains N, K3 et Y ont un massif aliphatique dont la forme ressemble à celle des chondrites et également à celle des matériaux chauffés (sauf  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et irradiés. Pour les autres grains d'IDPs, le massif est trop plat pour pouvoir visualiser une forme particulière.

Le graphe "b" de la figure 3.36 permet de visualiser les rapports d'absorbance intégrée  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  normalisés à l'absorbance intégrée de la bande C=C. Les IDPs ne possédant pas de bande à  $1600\text{ cm}^{-1}$  n'apparaissent pas sur ce diagramme. Comme cela était suggéré par les formes similaires des massifs aliphatiques, les rapports normalisés  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  des chondrites sont similaires à ceux observés dans les matériaux irradiés et proche de ceux des matériaux chauffés. Pour ces derniers, ce rapport varie beaucoup lors du chauffage entre  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La figure 3.37 présente la forme du large massif, entre  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  pour les différents composés. Pour les IDPs, les différences sont encore plus flagrantes qu'entre les massifs aliphatiques et les bandes d'absorption de C=O et C=C sont parfois difficiles à distinguer. Concernant les chondrites, la forme du massif des chondrites MET00426 et PCA91082 ressemble aux matériaux irradiés ou chauffés en dessous de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . On retrouve notamment la bande d'absorption de C=O à une intensité proche de la bande d'absorption C=C et les deux bandes d'absorption des groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  disjointes vers  $1400\text{ cm}^{-1}$ .

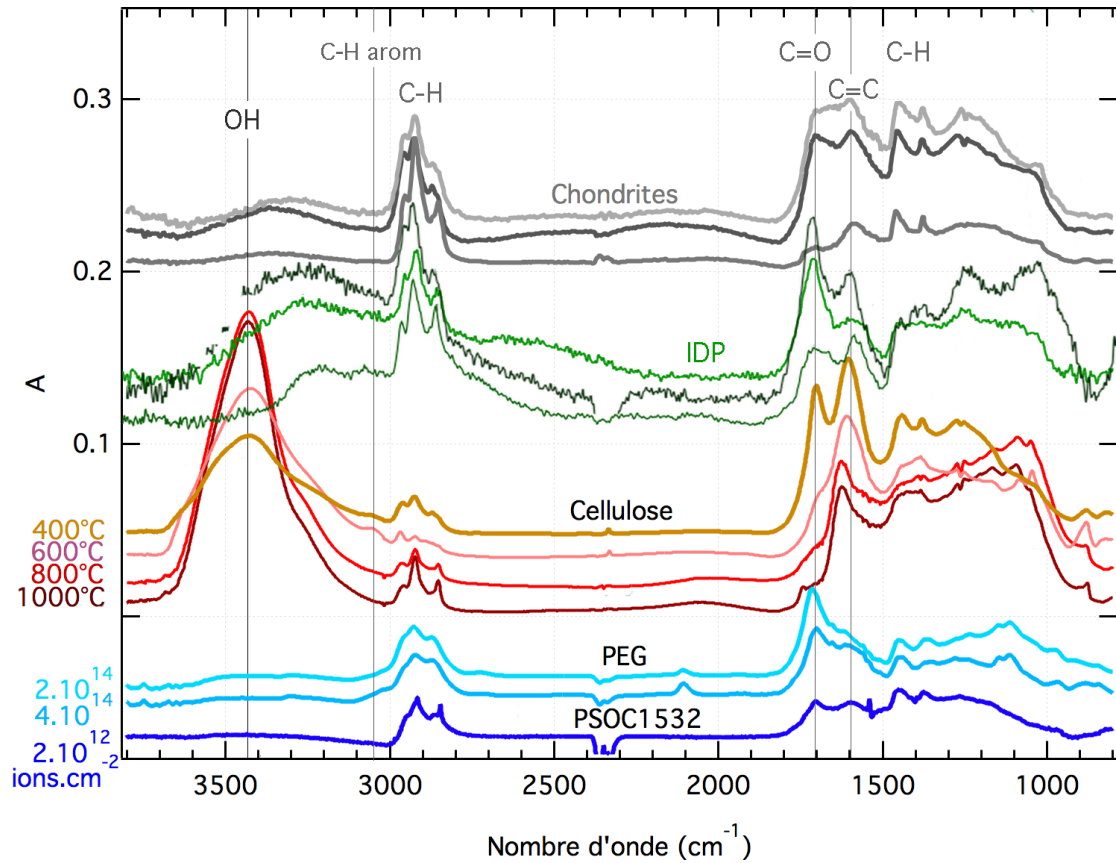


FIGURE 3.34 – Spectres IR de composés organiques extraits de chondrites carbonées et d'IDPs comparés aux spectres IR de matériaux organiques chauffés et irradiés. La matière organique chondritique est extraite des chondrites carbonées primitives PCA91082, QUE93005 et MET00426 [Quirico et al., 2014]. La matière organique de poussières interplanétaires (IDPs) est extraite des grains L2021-K3, W711613-N et W711613-B [Matrajt et al., 2005]. La matière organique chauffée correspond à des échantillons de cellulose chauffée une heure à 600 ° C (1), 800 ° C (2) et 1000 ° C (3) et pendant 13 jours à 1000 ° C (4). La matière organique irradiée au GANIL correspond à l'échantillon de PEG1450 soumis à une dose de  $4 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup> (a) et à l'échantillon de PSOC1532 irradié à  $4 \times 10^{12}$  ions.cm<sup>-2</sup> (soit une dose principalement électronique de 30 eV.atome<sup>-1</sup> et 1.2 eV.atome<sup>-1</sup>) (b). Les échelles d'absorbance ne sont pas respectées et les spectres sont décalés pour une meilleure lisibilité.

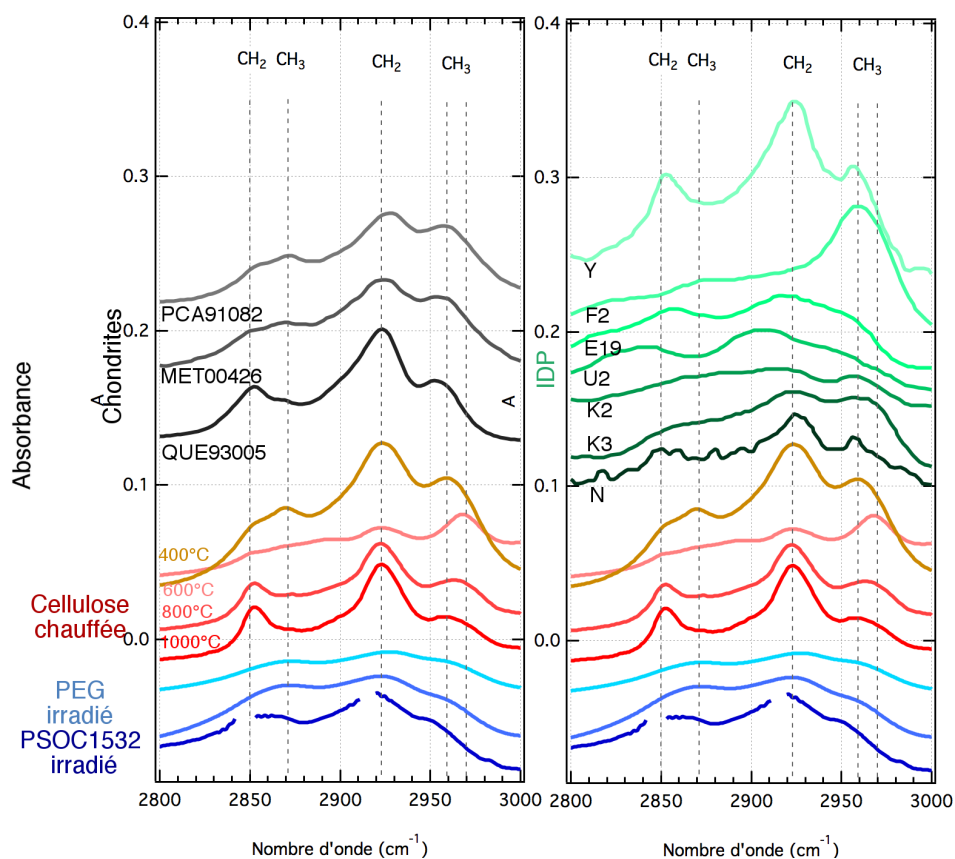


FIGURE 3.35 – Spectres IR de composés organiques extraits de chondrites carbonées (à gauche) et d’IDPs (à droite) comparés aux spectres IR de matériaux organiques chauffés et irradiés, centrés sur la gamme de longueur d’onde correspondant aux modes vibrationnels des groupements aliphatiques. La matière organique chondritique est extraite des chondrites carbonées primitives PCA91082, QUE93005 et MET00426 [Quirico et al., 2014]. La matière organique de poussières interplanétaires (IDPs) est extraite des grains analysés par Matrajt et al. [2005]. La matière organique irradiée au GANIL correspond à l’échantillon de PEG1450 soumis à une dose de  $4 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup> et à l’échantillon de PSOC1532 irradié à  $4 \times 10^{12}$  ions.cm<sup>-2</sup> (soit une dose principalement électronique de 30 eV.atome<sup>-1</sup> et 1.2 eV.atome<sup>-1</sup>). Les échelles d’absorbance ne sont pas respectées et les spectres sont décalés pour une meilleure lisibilité.

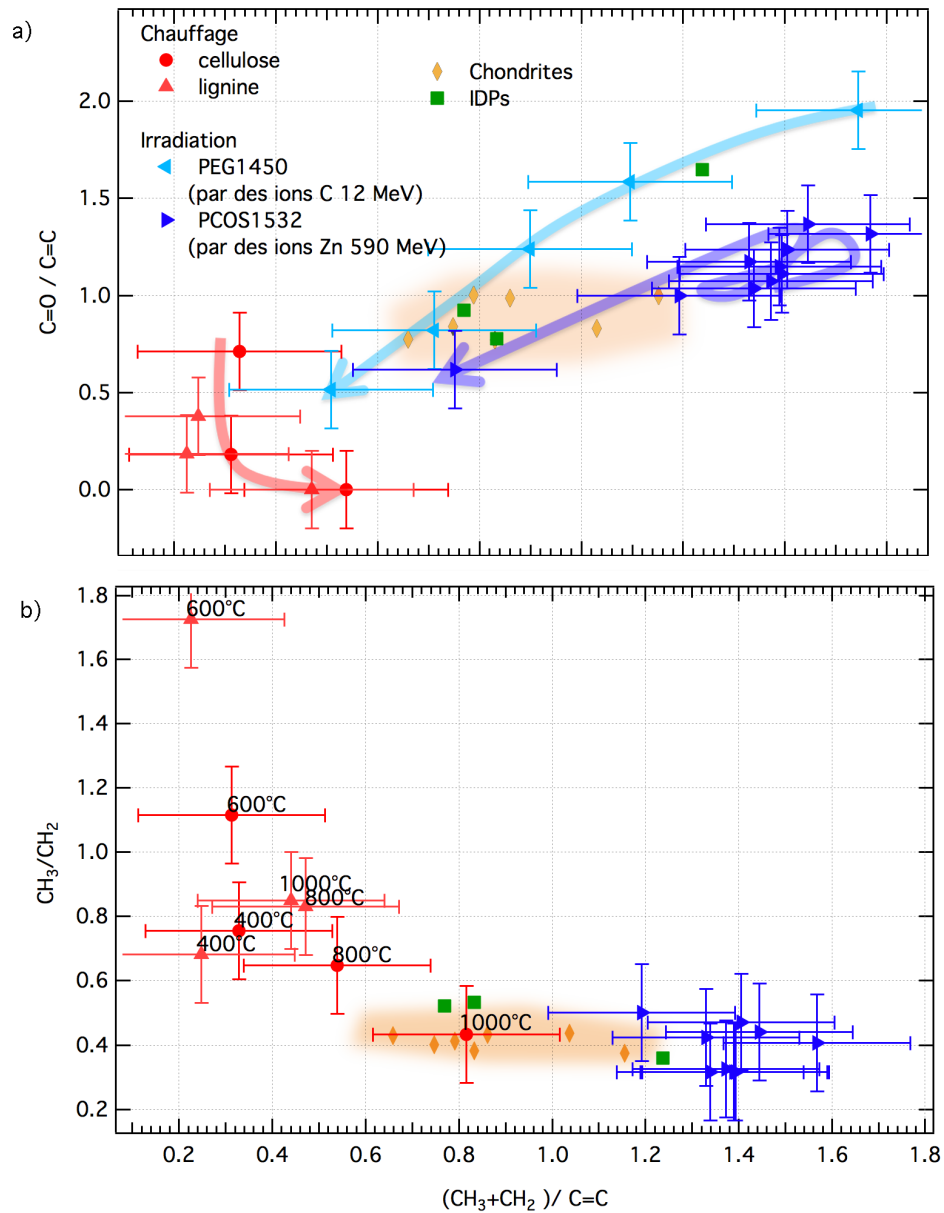


FIGURE 3.36 – Évolution de l'absorbance intégrée de la bande C=O à 1700 cm<sup>-1</sup> (a) et de rapport d'absorbance intégrée de CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub> (b) en fonction de l'absorbance intégrée mesurée sur l'ensemble du massif des aliphatiques entre 2800 cm<sup>-1</sup> et 3000 cm<sup>-1</sup>. Les absorbances intégrées sont normalisées à l'absorbance intégrée de la bande C=C à 1600 cm<sup>-1</sup>. Les valeurs concernant les chondrites sont extraites de Quirico et al. [2014] et celles des IDPs de [Matrajt et al., 2005]. Les flèches indiquent les trajectoires suivies au cours de l'irradiation ou du chauffage.

D'autres chondrites, comme la chondrite QUE93005, possèdent une bande d'absorption de C=O moins intense que la bande C=C, comme cela est observé lors des chauffages au delà de 600 °C.

La bande à 2100 cm<sup>-1</sup>, correspondant aux groupements C≡C, est cependant une différence flagrante entre les cosmomatériaux et les matériaux irradiés à haute énergie. Elle est totalement absente dans les cosmomatériaux et apparaît au bout d'une dose électronique d'une dizaine d'électronvolts par atome lors de l'irradiation de polymères par des ions à haute énergie (C à 12 MeV). Elle n'apparaît pas dans le spectre de PSOC1532 irradié par des ions Zinc à 590 MeV car la dose électronique ne dépasse pas 6.1 eV.atome<sup>-1</sup>. Cette bande à 2100 cm<sup>-1</sup> est également observée dans les spectres IR de polyimide irradié par des ions à haute énergie pour des doses électroniques de plus d'une dizaine d'électronvolts par atome [Steckenreiter et al., 1999]. Cette observation peut indiquer que les cosmomatériaux n'ont pas subi d'irradiation à haute énergie supérieure à une dose électronique de ~10 eV.atome<sup>-1</sup>. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour observer des effets de précurseurs ou la possible destruction des groupements C≡C par d'autres processus énergétiques comme le chauffage.

La bande d'absorption du groupement C=C est située à 1600 cm<sup>-1</sup> dans le cas des chondrites et dans la plupart des échantillons chauffés ou irradiés. Elle se décale vers 1640 cm<sup>-1</sup> dans le cas d'un chauffage intense (800-1000 °C). Ces variations de position ne sont pas bien comprises : le chauffage long de 13 jours à 1000 °C entraîne de nouveau un décalage de la bande vers 1600 cm<sup>-1</sup> et les chauffages de 700 °C à 1000 °C de carbones amorphes pendant une trentaine de minutes par Dartois et al. [2005] ne montrent pas de décalage vers les plus hauts nombres d'onde (figure 3.34). Pour le moment, il est donc difficile de tirer des conclusions à l'aide de la position de cette bande.

Le graphe "a" de la figure 3.36 permet de visualiser les rapports d'absorbance intégrée C=O/C=C entre les différents matériaux. Les composés chauffés à ~400 °C permettent de former des matériaux dont les rapports C=O/C=C sont similaires à ceux des chondrites mais le chauffage supplémentaire (≥600 °C) détruit les groupements C=O et ce rapport devient alors plus faible. L'irradiation entraîne également une diminution de ce rapport mais ce dernier étant beaucoup plus élevé lors de la formation des groupements C=C et C=O à faible dose, le rapport C=O/C=C chondritique est atteint pour des doses électroniques ~5-15 eV.atome<sup>-1</sup>.

Une large bande d'absorption à 3400 cm<sup>-1</sup>, correspondant à un mode vibrationnel du groupement OH, est présente dans tous les échantillons de cellulose chauffés à plus de 600 °C (figure 3.34). L'intensité de cette bande diminue au cours du chauffage mais elle reste très intense même à 1000 °C alors qu'elle est très faible dans tous les spectres de cosmomatériaux. Cependant, cette bande n'est pas visible dans les échantillons chauffés de Dartois et al. [2005]. Suivant le précurseur, il semble que cette bande puisse être totalement absente des spectres après chauffage. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour comprendre la résistance de cette bande au chauffage mais son absence dans certaines expériences montre qu'il est possible de former des matériaux carbonés avec des signatures spectrales proches des cosmomatériaux par des processus de chauffage.

**Les matériaux irradiés à haute énergie permettent de reproduire les rapports C=O/C=C observés dans les chondrites pour des doses élevées dépendantes du précurseur (≥ 10<sup>12</sup> ions.cm<sup>2</sup>) . De plus, les rapports CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub> varient peu au cours des expériences d'irradiation et semblent compatibles avec les matériaux chondritiques. Néanmoins, les échantillons irradiés à haute énergie contiennent des alcynes alors qu'ils n'ont jamais été détectés dans les cosmomatériaux.**

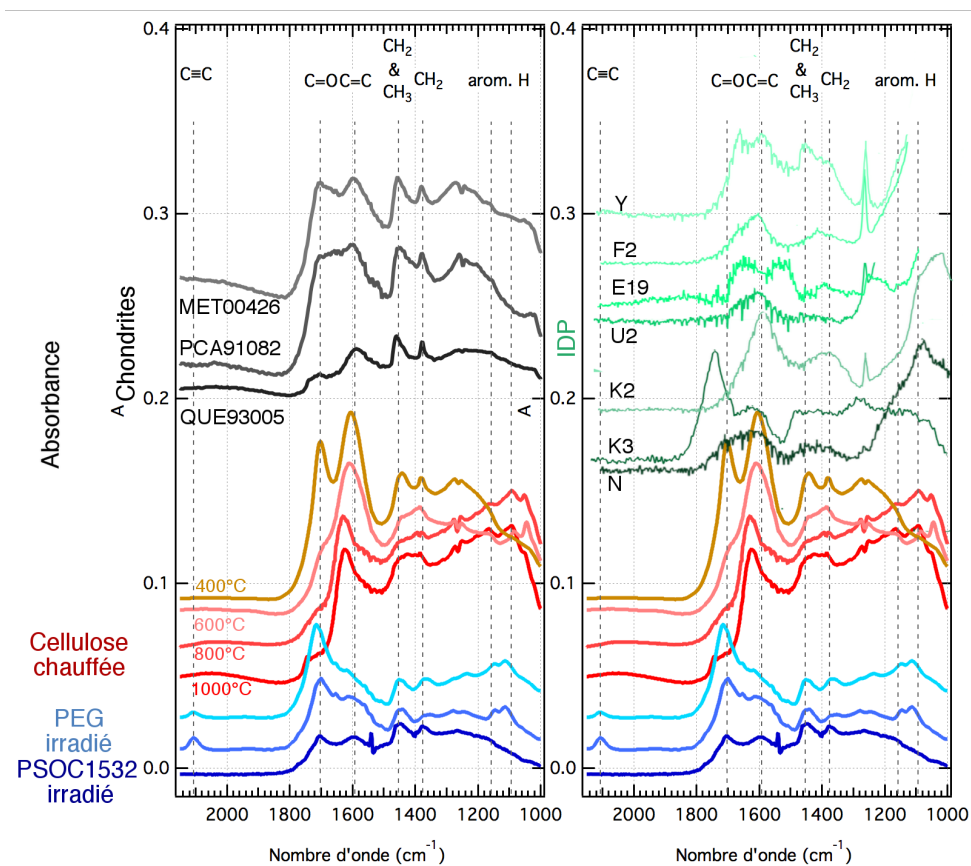


FIGURE 3.37 – Spectres IR, entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $2150\text{ cm}^{-1}$ , de composés organiques extraits de chondrites carbonées (à gauche) et d'IDPs (à droite) comparés aux spectres IR de matériaux organiques chauffés et irradiés. Les composés sont identiques à ceux de la figure 3.35.

Les matériaux chauffés en dessous de 600 ° C permettent de reproduire la gamme des rapports C=O/C=C des chondrites. Au delà, les carbonyles sont détruits et ce rapport diminue fortement. Ce résultat semble exclure des températures supérieures à 600 ° C pour la matière carbonée primitive. La forme du massif aliphatique est également très proche de celui des chondrites pour l'échantillon obtenu à 400 ° C. Une différence majeure réside dans la large bande d'absorption vers 3400 cm<sup>-1</sup> présente dans les échantillons chauffés et non dans les cosmomatériaux. Néanmoins, des précurseurs moins oxygénés pourraient permettre la réduction significative de cette bande. Sans cette large bande, le spectre de cellulose obtenu après un chauffage d'une heure à 400 ° C est fortement ressemblant aux spectres infrarouges des chondrites.

### Comparaison par spectroscopie Raman

La figure 3.38 présente les spectres Raman, dans la région des bandes D et G, de matières organiques extraites de divers cosmomatériaux en parallèle de spectres de composés organiques formés en laboratoire par irradiation basse énergie et chauffage. Pour rappel, aucun spectre Raman des échantillons irradiés à haute énergie n'a pu être exploité. Ils sont fluorescents dans le visible et ils semblent trop fragiles pour pouvoir être étudiés par spectroscopie Raman UV.

Le rapport  $I_{max}(D)/I_{max}(G)$  est variable mais toujours inférieur à 1 dans les cosmomatériaux. Ces variations se retrouvent dans les échantillons de cellulose chauffés pour lesquels ce rapport augmente avec la température de chauffage, pour devenir supérieur à 1 dans le cas du chauffage à 1000 ° C pendant 13 jours. Les effets d'irradiation basse énergie sont différents. Pour nos expériences, les bandes D et G apparaissent seulement après la perte de fluorescence, autour d'une dose nucléaire de 10 eV.atome<sup>-1</sup>. Une fois en place, leur forme, et ainsi le rapport  $I_{max}(D)/I_{max}(G)$ , n'évoluent plus. Dans d'autres expériences, comme dans les irradiations de suies par Brunetto et al. [2009], les spectres Raman, initialement caractérisés par un rapport  $I_{max}(D)/I_{max}(G)$  supérieur à 1, voient ce rapport diminué jusqu'à l'obtention d'un carbone amorphe. Ils transitent ainsi par un spectre Raman dont la forme des bandes D et G est compatible avec celle des bandes observées dans les matériaux carbonés primitifs.

La figure 3.39 permet de visualiser les variations de forme et de position de la bande G entre les cosmomatériaux et les échantillons de laboratoire. L'ensemble des points (cosmomatériaux et échantillons de laboratoire) s'aligne selon une droite : la bande G s'élargit en se déplaçant vers les plus bas nombres d'onde. Sur ce graphe, les tendances générales subies par les échantillons de laboratoire au cours du chauffage et de l'irradiation basse énergie sont reportées. La position de la bande G des chondrites et des UCAMMs est faiblement variable, elle est située à 1590±10 cm<sup>-1</sup> et 1580±5 cm<sup>-1</sup> respectivement. Celle des IDPs et des poussières de la mission Stardust sont plus largement variables, à 1570±15 cm<sup>-1</sup> et 1585±15 cm<sup>-1</sup> respectivement.

Le comportement opposé de la bande G en fonction du chauffage et de l'irradiation rend difficile toute conclusion quant aux processus énergétiques subis par la matière organique lors de la formation et de l'évolution des matériaux carbonés dans le disque protoplanétaire et dans le système solaire. Il est notamment difficile de déterminer, à l'aide du diagramme 3.39, une dose maximale reçue par un matériau en utilisant seulement la position de sa bande G, sans connaître son histoire thermique. Inversement, toute conclusion sur une température su-

bie par matériau carboné, par la seule utilisation de ce graphique, serait hasardeuse sans une estimation préalable de la dose nucléaire reçue.

**L’irradiation de précurseurs organiques sans structures polyaromatiques entraîne la formation d’un carbone amorphe dans le cas d’une irradiation basse énergie et la formation d’un composé fragile dans le cas d’une irradiation haute énergie. Seule l’irradiation haute énergie d’un précurseur déjà aromatique (la polyimide) et le chauffage permettent de former un carbone désordonné polyaromatique.**

L’irradiation et le chauffage ont des effets différents sur la structure de la matière. Il est donc possible qu’une partie de l’histoire du matériau soit effacée lors de l’action successive de chauffages et d’irradiations. D’autres indicateurs sont à considérer, comme le fractionnement isotopique par exemple, pour déterminer les actions individuelles du chauffage ou de l’irradiation lors de la formation de la matière carbonée primitive.

### 3.5.3 Dose nucléaire maximale reçue par les cosmomatériaux

Dans les figures 3.39 et 3.31, les cosmomatériaux (à part quelques grains interplanétaires), se trouvent dans la même zone du diagramme que la matière irradiée à des doses nucléaires inférieures à  $10 \text{ eV.atome}^{-1}$  (Zone 1). Cette valeur particulière,  $D_{seuil}$ , de  $10 \pm 3 \text{ eV.atome}^{-1}$ , discutée dans le paragraphe 3.5.1 semble être la dose nucléaire maximale reçue par les cosmomatériaux. En prenant l’énergie de déplacement d’un atome de carbone de  $10 \text{ eV}$  dans les carbones amorphes [Sun et al., 2005], on obtient un nombre de vacance de l’ordre de  $\sim 1$  déplacement.atome $^{-1}$  de carbone. En prenant la valeur de  $28 \text{ eV}$ , utilisée par le logiciel SRIM et par la plupart des auteurs, cela revient alors à  $0.35 \pm 0.15$  déplacement.atome $^{-1}$ . Cette valeur est en bon accord avec les valeurs déterminées dans le cas des IDPs de  $\sim 0.5$  déplacement.atome $^{-1}$  [Baratta et al., 2004] et  $0.2 \pm 0.1$  déplacement.atome $^{-1}$  [Brunetto et al., 2009].

Les différences observées dans ces valeurs peuvent provenir de l’estimation de la masse volumique de la matière organique, nécessaire dans le calcul de la dose nucléaire reçue par atome. De plus, cette masse volumique varie au cours de l’irradiation, ce qui n’est jamais pris en compte. Il est également important de garder à l’esprit que les effets thermiques entraînent un affinement et un décalage de la bande G vers les plus hauts nombres d’onde, c’est-à-dire un déplacement dans le graphe 3.39 à l’inverse des effets d’irradiation. La valeur maximale d’irradiation nucléaire de  $10 \pm 3 \text{ eV.atome}^{-1}$  ( $\sim 0.35$  déplacement.atome $^{-1}$ ) n’est à considérer que dans le cas de matériaux ayant peu subi de transformations thermiques.

Dans cette condition, il est intéressant d’estimer le temps nécessaire pour atteindre une telle dose au cours de l’évolution des cosmomatériaux. Cette entreprise est néanmoins hasardeuse de par le nombre d’approximations nécessaires.

Tout d’abord, connaître la position de la matière dans le système solaire est un élément essentiel car le flux de vent solaire diminue avec le carré de la distance à l’étoile centrale. Les comètes, par exemple, se forment dans les zones les plus externes du disque protoplanétaire par agglomération de matière (grains de poussières silicatés, carbonés, glace). Or, une partie de ces poussières a probablement fréquenté des zones plus internes avant d’être incorporée dans les noyaux cométaires. Ces poussières ont alors pu subir des flux de vent solaire éle-



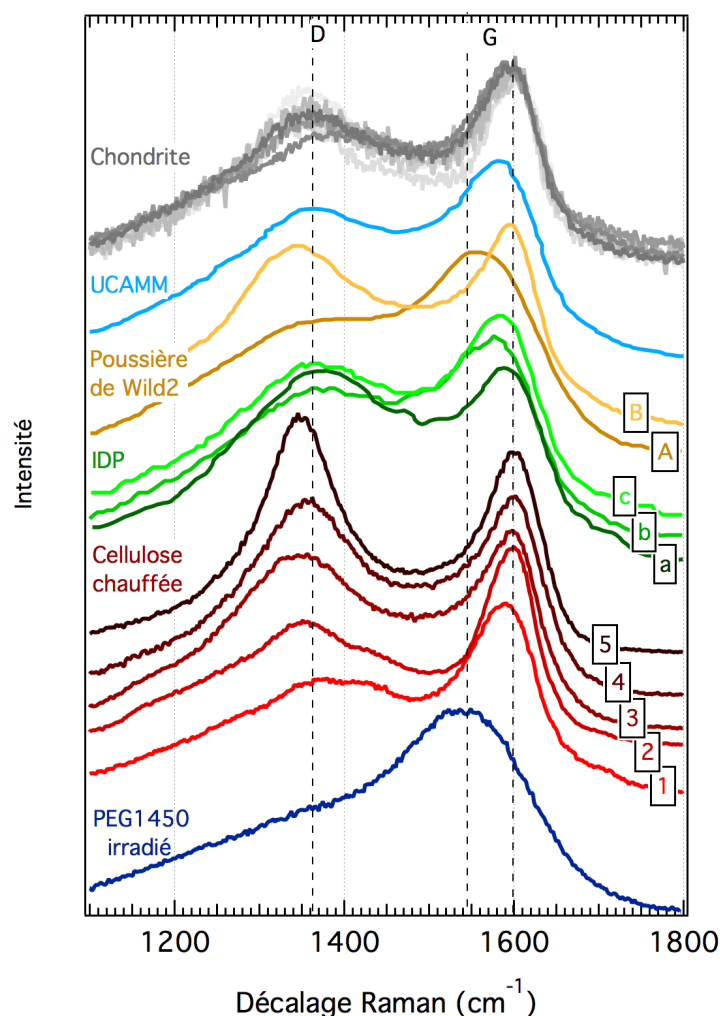


FIGURE 3.38 – Spectres Raman de composés organiques extraits de cosmomatériaux comparés aux spectres Raman de matériaux organiques chauffés et irradiés à une dose nucléaire supérieure de  $10 \text{ eV} \cdot \text{atome}^{-1}$ . La matière organique chondritique est extraite de chondrites carbonées primitives classifiées CR2, CM2, CI2 et non-classifiée C2 [Quirico et al., 2014]. La matière organique de poussières interplanétaires (IDP) est extraite des grains de W7116B-N (a), L2021-K2 (b) et L2021-K3 (Cc) [Muñoz Caro et al., 2006]. Celle des poussières collectées au voisinage de la comète Wild2 par la sonde Stardust est extraite du grain 1 de la trace 13 (A) et du grain 30 de la piste 35 (B) Sandford et al. [2006]. Le spectre Raman des micrométéorites ultracarbonées (UCAMM) est issu des travaux de Dobrică et al. [2011]. La matière organique chauffée correspond à des échantillons de cellulose chauffés une heure à  $400^\circ \text{C}$  (1),  $600^\circ \text{C}$  (2),  $800^\circ \text{C}$  (3) et  $1000^\circ \text{C}$  (4) et pendant 13 jours à  $1000^\circ \text{C}$  (5). L'ensemble des spectre est normalisé à l'intensité au pic de la bande G. Les spectres sont décalés pour une meilleure lisibilité.

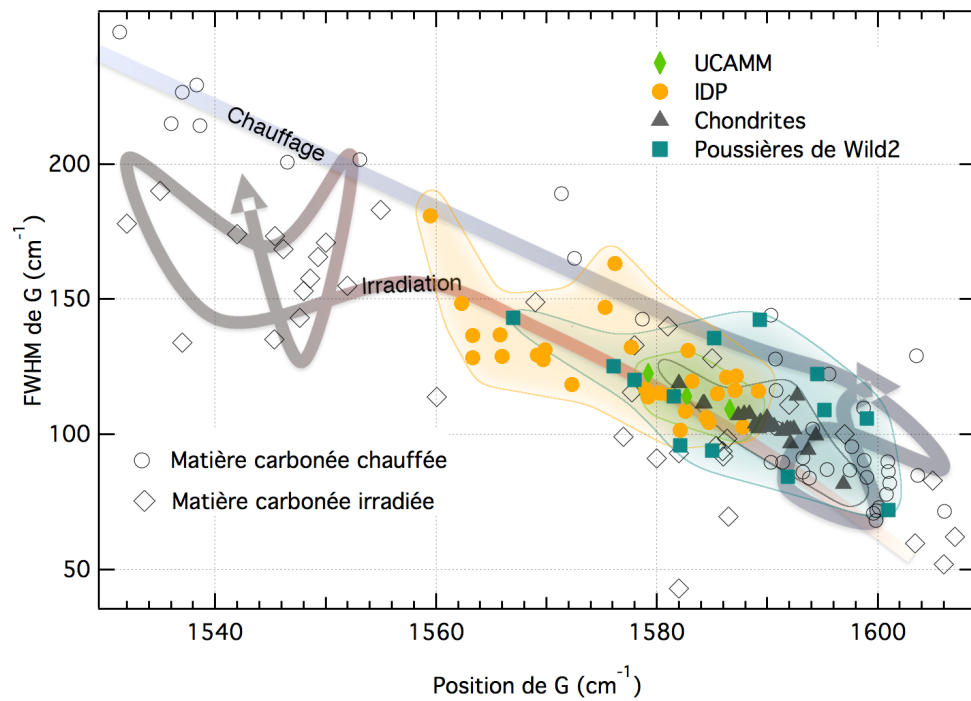


FIGURE 3.39 – Largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande G en fonction de la position de la bande G pour les matériaux organiques chauffés (cellulose, lignine) ou irradiés (3.7 et pour les cosmomatériaux. : les poussières interplanétaires (IDPs) [Busemann et al., 2009], les micrométéorites ultra-carbonées (UCAMMs) [Dobrică et al., 2011], les poussières issues de la mission stardust [Rotundi et al., 2008] et les chondrites carbonées [Quirico et al., 2014]. Les contours et les fonds colorés sont indicatifs et permettent de faciliter la lecture du diagramme.

vés dans les premiers millions d'années du disque. De plus, une fois les noyaux formés, leur position va évoluer. Une partie des comètes se forme entre 5 et 14 UA avant d'être éjectée, au bout de  $5 \cdot 10^8$  années, dans le nuage d'Oort à quelques 1 à  $5 \cdot 10^8$  UA. Une autre partie se forme entre 15 et 35 UA avant d'être éjectée, au bout de  $5 \cdot 10^8$  années, dans la ceinture de Kuiper entre 30 et 100 UA. Enfin, en plus des orbites très elliptiques des comètes qui les rapprochent parfois du soleil, certaines sont injectées dans le système solaire interne où elles peuvent séjourner plusieurs milliers d'années.

Ensuite, il faut connaître la composition et le flux de vent solaire et de rayonnement cosmique au cours de l'histoire du système solaire. Des mesures du vent solaire au niveau de l'orbite terrestre permettent de décrire précisément la composition, les énergies et les flux mis en jeu actuellement (paragraphe 3.2.1) mais le vent solaire produit par le soleil jeune peut être différent. Wood et al. [2002] estimait une perte de masse solaire 30 à 300 fois supérieure à la nôtre et donc un flux particulaire 1000 fois supérieur au soleil actuel. De plus, des observations d'étoiles analogues au soleil par Feigelson et al. [2002] ont permis d'estimer que le flux de protons, par l'intermédiaire d'éjections de masse coronale plus fréquentes et plus intenses, pouvait être  $10^5$  fois plus intense qu'aujourd'hui à 4 milliards d'années. Plus récemment, Wood et al. [2014] a considéré, à l'inverse, que le flux du soleil jeune pouvait être identique au flux actuel.

Enfin, se posent des problèmes liés à la comète elle-même pour estimer la dose effectivement reçue en surface. Le rayonnement cosmique est isotrope mais le vent solaire provient d'une seule source. Il faut alors prendre en compte la section géométrique d'interaction [Baratta et al., 2004] avec le noyau. De plus, lorsque la comète est suffisamment proche du soleil ( $\sim 4$  UA), le dégazage entraîne la formation d'une fine atmosphère cométaire qui protège la surface du rayonnement [Wurz et al., 2015].

Pour donner tout de même une estimation, les temps nécessaires pour atteindre  $D_{seuil}$  sont indiqués dans le tableau 3.8 pour un composé organique situé dans la ceinture de Kuiper (50 UA), ou dans le système solaire interne (3 UA). Pour le calcul, les caractéristiques du vent solaire sont celles du soleil actuel. De plus, on considère une section géométrique d'interaction d'un quart pour rendre compte de la rotation des petits corps [Baratta et al., 2004]. Il faut noter que l'irradiation a lieu seulement en surface, sur des profondeurs inférieures au micromètre. De nombreux phénomènes, comme les collisions, le dégazage et l'érosion spatiale peuvent régulièrement exposer de nouveaux composés au vent solaire. Les temps nécessaires calculés pour atteindre une dose de l'ordre de  $10 \text{ eV} \cdot \text{atome}^{-1}$  sont ainsi des limites inférieures.

Une fois incorporés dans le noyau cométaire ou astéroïdal, seuls les grains en surface subissent les effets d'irradiation et la plupart des grains sont donc protégés du rayonnement. Cependant, avant cette agglomération, dans les  $10^7$  premières années au maximum du système solaire, l'ensemble des grains de poussière peut être exposé au rayonnement. Le mélange radial des grains dans le disque de poussières peut entraîner le passage de certains d'entre eux proche du soleil. Or, à 3 UA, en seulement  $6 \pm 3 \times 10^4$  années, la matière organique reçoit une dose de  $10 \text{ eV} \cdot \text{atome}^{-1}$  par interaction avec les protons. Certains grains incorporés dans les noyaux devraient porter la trace de cette intense irradiation. De plus, les poussières interplanétaires traversent le système solaire interne avant d'être interceptées par la Terre. Baratta et al. [2004] estime que le temps moyen pour qu'un grain de poussière quittant la ceinture d'astéroïdes atteigne la Terre est de  $3 \times 10^4$  années, soit un temps suffisant pour dépasser la dose nucléaire critique  $D_{seuil}$ .

Ion	Type de vent	Vitesse (km/s)	Densité de flux (cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )		Sn (keV.μm <sup>-1</sup> )	Profondeur de pénétration (μm)	Débit de dose nucléaire (keV.atome <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )		Temps pour atteindre 10 eV.atome <sup>-1</sup> (années)	
			3 UA	50 UA			3 UA	50 UA	3 UA	50 UA
H	lent	325	4.11 × 10 <sup>7</sup>	1.48 × 10 <sup>5</sup>	5	0.01	1.93 × 10 <sup>-15</sup>	6.93 × 10 <sup>-18</sup>	4 ± 1 × 10 <sup>4</sup>	1.1 ± 0.6 × 10 <sup>7</sup>
	rapide	600	2.22 × 10 <sup>7</sup>	8.00 × 10 <sup>4</sup>	3	0.05	6.25 × 10 <sup>-16</sup>	2.25 × 10 <sup>-18</sup>	1.3 ± 0.4 × 10 <sup>5</sup>	4 ± 2 × 10 <sup>7</sup>
He	lent	325	1.03 × 10 <sup>6</sup>	3.70 × 10 <sup>3</sup>	20	0.05	1.93 × 10 <sup>-16</sup>	6.93 × 10 <sup>-19</sup>	4 ± 1 × 10 <sup>5</sup>	1.1 ± 0.6 × 10 <sup>8</sup>
	rapide	600	8.00 × 10 <sup>5</sup>	2.88 × 10 <sup>3</sup>	10	0.15	7.50 × 10 <sup>-17</sup>	2.70 × 10 <sup>-19</sup>	1.1 ± 0.3 × 10 <sup>6</sup>	3 ± 2 × 10 <sup>8</sup>
C	lent	325	8.22 × 10 <sup>3</sup>	2.96 × 10 <sup>1</sup>	105	0.03	8.09 × 10 <sup>-18</sup>	2.91 × 10 <sup>-20</sup>	1.0 ± 0.3 × 10 <sup>7</sup>	3 ± 2 × 10 <sup>9</sup>
	rapide	600	6.40 × 10 <sup>3</sup>	2.30 × 10 <sup>1</sup>	70	0.10	4.20 × 10 <sup>-18</sup>	1.51 × 10 <sup>-20</sup>	1.9 ± 0.6 × 10 <sup>7</sup>	5 ± 3 × 10 <sup>9</sup>

TABLE 3.8 – Estimation du temps nécessaire dans le système solaire pour que la matière organique reçoive une dose nucléaire de 10 ± 3 eV.atome<sup>-1</sup>. Les valeurs de pouvoir d'arrêt nucléaires sont calculées par le logiciel SRIM (en moyennant les valeurs obtenues sur le polycarbonate, le polyéthylène glycol et le polystyrène). Les densités de flux sont calculées à partir des densités de flux mesurées "actuellement" au niveau de l'orbite terrestre.

Cependant, les signatures d'une irradiation si intense ne sont pas observées dans les cosmomatériaux. Comme le montre Brunetto et al. [2009], les effets de métamorphisme thermique peuvent s'opposer aux effets d'irradiation concernant l'évolution de la bande G. De plus, même les grains de poussière, dont la taille typique est de l'ordre du micromètre, ne sont irradiés qu'en surface. Les protons n'atteignent pas les couches situées à plus de 50 nm et le carbone et l'hélium ne pénètrent que jusqu'au dixième de micromètre. Une partie des composés organiques des grains de poussière est donc protégée du rayonnement avant son agglomération. Ainsi, une surface constamment exposée au vent solaire reçoit largement la dose critique  $D_{seuil}$  mais les profondeurs de pénétration des rayonnements particuliers sont tellement faibles, qu'avec les effets de renouvellement de surface, la matière reçoit en moyenne des doses nucléaires sûrement beaucoup plus faibles.

**Remarque :** Dans la littérature, les estimations de doses déposées dans le système solaire lors d'irradiation par des ions lourds se font sur la base de l'irradiation par les ions hélium seulement. Ces derniers sont en effet beaucoup plus abondants (tableau 3.1), ils représentent plus de 98% des ions lourds du vent solaire. Cependant, les pouvoirs d'arrêt nucléaires jouent un rôle prépondérant. Ce dernier augmente avec la masse de l'ion incident (figure 3.5) et diminue avec son énergie (figure 3.4). L'ensemble des ions du vent solaire va en moyenne à la même vitesse. Des ions carbone, à la même vitesse que des ions hélium, vont avoir une énergie cinétique plus élevée, mais ils ont également une masse plus élevée. Au total, le pouvoir d'arrêt nucléaire des ions plus lourds sera plus élevé et leur contribution à la dose nucléaire déposée sera faible mais pas totalement négligeable. Alors que le flux d'ion hélium est 125 fois plus important que le flux d'ions carbone et 1000 fois plus que celui d'ion fer, le débit de dose nucléaire des ions hélium n'est que 25 fois supérieur au débit de dose nucléaire des ions carbonés et 30 fois supérieur à celui des ions fer. En prenant en compte l'ensemble des éléments du vent solaire, la contribution à la dose nucléaire déposée par les ions lourds dans la matière organique est du même ordre de grandeur que celle déposée par les ions hélium. Néanmoins, les nombreuses hypothèses et simplifications dans l'estimation des doses effectivement reçues par la matière au cours de son évolution dans le système solaire sont beaucoup plus importantes que la correction apportée en prenant en compte la contribution de l'ensemble des ions. Le fait de négliger cette contribution ne change pas les conclusions de ces études.

### 3.6 Conclusion

La matière organique solide observée dans les objets primitifs du système solaire est un carbone désordonné contenant des entités polyaromatiques. De nombreux scénarios ont été proposés (section 3.1.1) pour expliquer leur formation mais il n'existe toujours pas de consensus.

Nos expériences montrent que la formation de petites entités polyaromatiques est efficace lors de chauffages (section 3.4.3) mais également au cours d'irradiation par des ions lourds à basse énergie (section 3.4.2). Cependant, seule l'irradiation de précurseurs contenant déjà des carbonés polyaromatiques et le chauffage permettent de former des carbonés désordonnés polyaromatiques (section 3.5.1).

L'irradiation de matériaux carbonés entraîne la formation d'alcynes à partir de quelques eV.atomes<sup>-1</sup>, ce qui n'est pas observé dans les cosmomatériaux. Cela indique que la formation des cosmomatériaux n'implique pas d'irradiation trop intense ou qu'un autre processus permet la destruction de ces groupements. De plus, la formation de composés désordonnés

polyaromatiques par irradiation nécessite au préalable la formation d'entités polyaromatiques dans le précurseur. L'irradiation ne semble donc pas être le processus idéal pour la formation de la matière carbonée primitive.

La composition chimique et structurale de l'échantillon chauffé est modifiée par l'augmentation de température. Alors qu'un échantillon chauffé à 400 ° C reproduit les rapports C=O/C=C observés dans les matériaux carbonés primitifs, un chauffage supérieur à 600 ° C entraîne la perte des groupements C=O (section 3.5.2). Le matériau chauffé est alors différent chimiquement des matériaux primitifs.

**L'ensemble de ces résultats indique que la matière carbonée primitive est probablement formée par des processus de chauffages peu intenses, inférieurs à 600 ° C. Le phénomène d'irradiation n'est néanmoins pas à exclure totalement. Il ne permet pas à lui seul de former un carbone désordonné polyaromatique mais une fois les entités polyromatiques en place, l'irradiation peut modifier leur taille et leur nombre au sein du matériau désordonné.**

Ces résultats montrent que la matière carbonée primitive a chauffée lors de sa formation. Cela était déjà suggéré par la présence d'éléments nécessitant l'action de chauffages intenses, comme les chondres et les CAIs, mélangés à la matière organique. Pour les chondres, le chauffage est intense et éphémère ( $T \geq 900$  ° C). L'origine d'un tel chauffage n'est pas encore bien comprise. Il pourrait être le résultat d'ondes de choc [Connolly and Love, 1998] ou de décharges de foudre massives [Desch and Cuzzi, 2000]. Cependant, la matière carbonée n'a pu subir des chauffages aussi intenses car cela entraîne une destruction trop importante des groupements carbonyles. La matière organique a donc échappé à ces événements intenses et a plutôt subi un chauffage prolongé dans les parties centrales du disque, à une distance suffisante de l'étoile pour rester à des températures inférieures à  $\sim 600$  ° C.

Les précurseurs organiques chauffés en laboratoire présentent un large bande à  $3400\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la présence de groupements hydroxyles. Cette bande est beaucoup plus faible dans le cas des chondrites et des IDPs. Les précurseurs utilisés dans nos expériences possédaient initialement une grande quantité de groupements OH. Partant de précurseurs contenant moins d'hydroxyles, il est probablement possible de former des matériaux analogues proches des matériaux carbonés chondritiques possédant une bande moins intense à  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Cela donne une contrainte sur le précurseur de la matière carbonée primitive. Peu importe sa formation (directement hérité du MIS, formé sur les grains par irradiation ou photolyse de glaces, etc.), il ne doit pas être trop riche en hydroxyle pour permettre son évolution, par chauffage, en matériaux carbonés tels qu'observés dans les objets primitifs.

Le chauffage ne peut cependant pas expliquer à lui seul toutes les caractéristiques de la matière organique primitive comme par exemple les différences de fractionnement isotopique ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) entre les composantes plus ou moins réfractaires. L'irradiation, et ses effets de fractionnements [Laurent et al., 2014; Le Guillou et al., 2013], peut donc jouer un rôle dans la formation du carbone désordonné mais l'absence de groupements alcynes dans les cosmomatériaux indique que ce processus reste peu intense ( $\leq 1\text{ eV.atome}^{-1}$ ) ou que sa combinaison avec un processus de chauffage permet la destruction de ces groupements  $\text{C}\equiv\text{C}$ .



## Chapitre 4

# Eau et composés organiques dans la comète 67P/CG : étude des données du spectro-imageur VIRTIS-M à bord de la sonde ROSETTA

### Sommaire

---

<b>4.1 La mission ROSETTA . . . . .</b>	<b>165</b>
4.1.1 Contexte et enjeu . . . . .	165
4.1.2 La comète 67P/Churyumov-Gerasimenko . . . . .	168
4.1.3 Le spectro-imageur visible-infrarouge VIRTIS . . . . .	169
Description de l'instrument VIRTIS . . . . .	169
Calibration de l'instrument VIRTIS . . . . .	172
<b>4.2 La bande à <math>\sim 3.2 \mu\text{m}</math> . . . . .</b>	<b>176</b>
4.2.1 Article : Refractory and semi-volatile organics at the surface of comet 67P/CG : insights from the VIRTIS/ROSETTA imaging spectrometer	176
Composition de la surface de la comète 67P/CG . . . . .	177
Caractéristiques de la bande à $\sim 3.2 \mu\text{m}$ . . . . .	177
4.2.2 Contribution de l'eau à la bande à $\sim 3.2 \mu\text{m}$ . . . . .	197
De la glace d'eau en surface . . . . .	197
Décomposition de la bande à $\sim 3.2 \mu\text{m}$ . . . . .	198

---

## 4.1 La mission ROSETTA

### 4.1.1 Contexte et enjeu

C'est dans le cadre du programme scientifique à long terme *Horizon 2000* de l'agence spatiale européenne qu'a été élaborée la mission ROSETTA. Elle fait partie des missions principales dédiées à l'exploration du système solaire et tout particulièrement à l'étude de son origine. À travers les comètes, objets les plus primitifs du système solaire, la sonde Rosetta aura exploré les premières étapes de formation du système solaire. Cependant, les comètes sont le plus souvent situées loin de la Terre et lorsqu'elles s'approchent, l'activité du noyau entraîne la formation d'une atmosphère cométaire qui empêche l'observation de la surface. Jusque dans les années 1980, les observations au sol n'avaient permis d'obtenir que peu d'informations et les comètes étaient décrites comme des "dirty snowball", des boules de neige sales [Whipple,



1950]. Les sondes spatiales lancées à partir de 1985 (ICE, Vega 1, Vega 2 et Giotto) ont effectué des survols rapides ( $\sim 70 \text{ km.s}^{-1}$ ) à plusieurs centaines de kilomètres de la comète et ont permis d'obtenir les premières images de noyaux cométaires, d'étudier le gaz et la poussière environnante ainsi que l'interaction avec le vent solaire. La mission Stardust, dans les années 2000, a fait un pas supplémentaire dans l'étude des surfaces cométaires. La sonde a récolté des particules de poussière issues de l'atmosphère de la comète 81P/Wild 2 qui ont ensuite été rapportées sur Terre. Ces missions ont permis d'obtenir des informations sur le noyau en mettant notamment en avant que les comètes ne sont pas composées principalement de glace d'eau mais d'un mélange de glaces ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ), de poussières et de matière organique.

Nom	Objectif
	Téledétection
OSIRIS	Imagerie
ALICE	Spectro-imagerie UV (70 nm - 205 nm)
VIRTIS	Spectro-imagerie VIS et IR (0.25 $\mu\text{m}$ - 5 $\mu\text{m}$ )
MIRO	Radiotélescope (1.3 mm - 0.5 mm)
	Analyse de la composition
ROSINA	Spectroscopie de masse (ions et gaz neutre)
MODULUS	GCMS pour la mesure de rapports isotopiques d'éléments légers
COSIMA	Spectroscopie de masse (poussière)
MIDAS	Microscope à force atomique pour l'étude de la morphologie des grains
	Structure du noyau à grande échelle
CONSERT	Sondeur Radar (tomographique)
	Flux et distribution en masse de la poussière
GIADA	Analyse des grains de poussière (nombre, masse, vitesse, ...)
	Plasma cométaire
RCP	Sonde de Langmuir (LP) Capteur d'ions et d'électron (IES) Magnétomètre (MAG) Analyser de composition ionique (ICA)
RSI	Sonde d'impédance mutuelle (MIP) Analyse des décalages de fréquence radio non-dispersif

TABLE 4.1 – Les instruments de l'orbiteur ROSETTA [Schulz and Schwehm, 1996].

La mission ROSETTA est une mission spatiale ambitieuse et inédite, tant au niveau scientifique que technologique. L'objectif n'est pas de survoler une comète mais d'une part, de se mettre en orbite pendant plusieurs mois pour suivre son évolution dans le temps et d'autre part, de poser une sonde directement sur le noyau cométaire. Les objectifs directs sont multiples [Schulz and Schwehm, 1996; Coradini et al., 1998] :

- caractérisation globale du noyau : détermination des propriétés dynamiques, de la morphologie de surface et de la composition ;
- détermination des propriétés physiques et des corrélations entre volatiles et matériaux réfractaires dans le noyau ;
- étude du développement de l'activité cométaire et des processus dans les couches superficielles du noyau et dans la coma (interaction gaz/poussière).

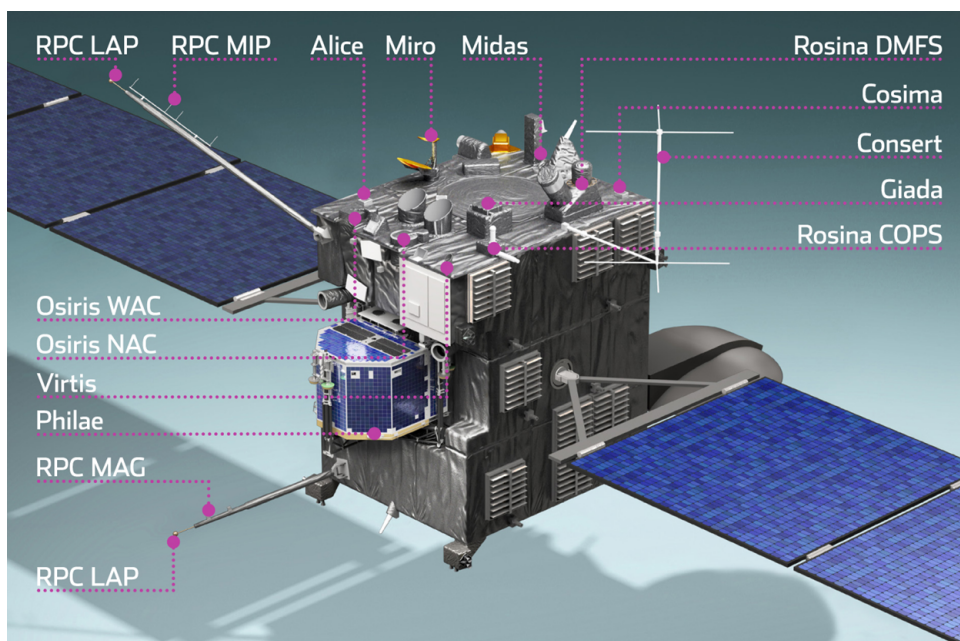


FIGURE 4.1 – L’orbiteur Rosetta et ses différents instruments. ©ESA.

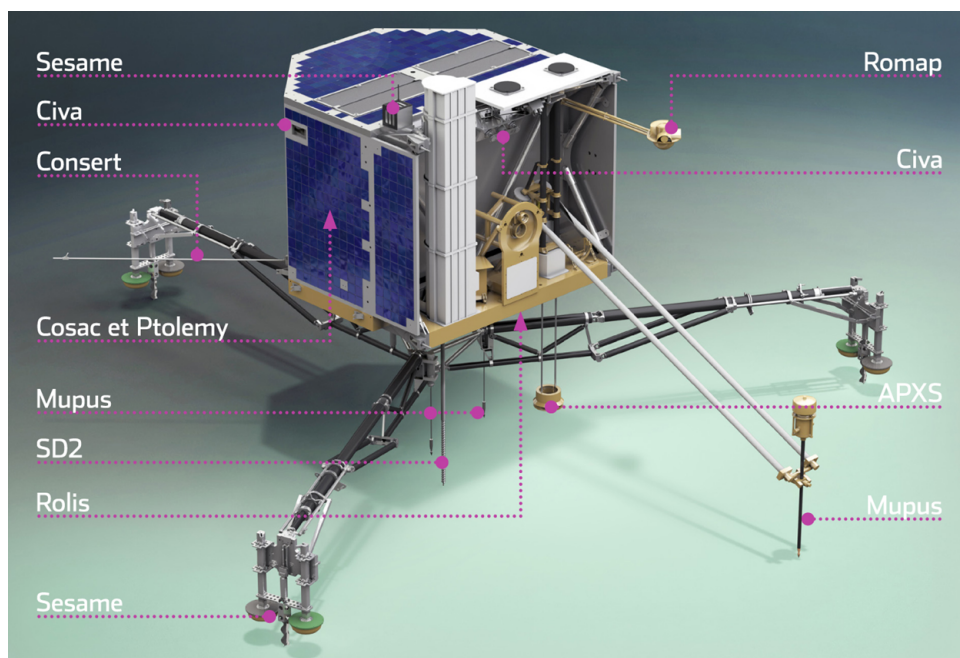


FIGURE 4.2 – L’atterrisseur Philae et ses différents instruments. ©ESA.

Pour atteindre ces objectifs, la sonde Rosetta (figure 4.1) a atteint la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (67P/CG) alors située à  $\sim 3.5$  UA du soleil en août 2014. Munie de douze instruments scientifiques (table 4.1), elle a suivi sa cible pendant un an lors de son approche au soleil jusqu'à son périhélie situé à 1.2 UA, qu'elle atteint le 13 août 2015, puis encore plusieurs mois après. L'atterrisseur Philae (figure 4.2) s'est posé, non sans mal, sur le noyau cométaire le 12 novembre 2014. Il a en fait rebondi deux fois avant de se poser définitivement, en position inclinée, loin du site d'atterrissage prévu. La séquence d'observation initialement programmée a été annulée mais la plupart des instruments scientifiques (table 4.2) à bord de Philae ont tout de même pu être activés, avec plus ou moins de réussite, pendant les trois jours d'éveil de l'atterrisseur. Par manque d'ensoleillement, Philae a alors été mis en sommeil. Un dernier contact entre Philae et l'orbiteur a eu lieu le 9 juillet 2015 mais n'a pas permis de lancer de nouvelles activités. La sonde Rosetta est quant à elle un véritable succès. Elle a enchaîné des séquences d'observations jusqu'à quelques dizaines de kilomètres de la surface, ce qui a permis des observations morphologiques de sa surface par l'imageur OSIRIS à des résolutions de  $\sim 0.17$  m/px [El-Maarry et al., 2015]. L'ensemble des instruments a également permis d'extraire des caractéristiques physiques et chimiques précises du noyau et de la coma ainsi que leurs variations spatiales et temporelles.

Nom	Description
APXS	Spectromètre $\alpha$ , proton, rayon X
COSAC	Spectromètre de masse et chromatographe (composition moléculaire)
	Caméras panoramiques
CIVA	Spectromètre IR
	Microscope optique
CONSERT	Sondeur radar
PTOLEMY	GCMS (composition isotopique)
MUPUS	Capteur polyvalent (propriétés thermiques et mécaniques de surface)
ROLIS	Caméra de descente
ROMAP	Magnétomètre
SD2	Instrument de forage
	Sondeur acoustique de surface (CASSE)
SESAME	Détecteur d'impact de poussière (DIM)
	Sonde de permittivité (PP)

TABLE 4.2 – Les instruments de l'atterrisseur Philae [Schulz and Schwehm, 1996].

#### 4.1.2 La comète 67P/Churyumov-Gerasimenko

La comète 67P/CG a été découverte en 1969 par Klim Ivanovich Churyumov et Svetlana Ivanovna Gerasimenko de l'université de Kiev Shevchenko en Ukraine. Deux passages à proximité de Jupiter en 1923 et 1959 ont modifié son orbite et diminué la distance du périhélie [Maquet, 2015]. Les paramètres orbitaux actuels de la comète (table 4.3) avec notamment une période de 6.42 années, sont depuis restés stables. Avec sa dynamique principalement due à l'action de Jupiter, la comète 67P/CG fait partie du groupe de la famille de Jupiter (JFC). Les premières images de la caméra de navigation (NavCam) obtenues par la sonde Rosetta ont montré que la comète 67P/CG est formée de deux lobes de quelques kilomètres de diamètre (figure 4.3). La densité moyenne, mesurée par l'instrument RSI, est de  $0.47 \pm 0.045$  g.cm<sup>-3</sup> [Sierks et al., 2015], ce qui confirme les résultats précédents de  $0.46$  g.cm<sup>-3</sup> et  $0.56$  g.cm<sup>-3</sup> mesurés pour 9P/Tempel 1 et 19P/Borrelly respectivement [A'Hearn, 2011]. Pour comparai-

son, la Terre a une densité moyenne de  $5.51 \text{ g.cm}^{-3}$ . Les comètes ont donc une densité très faible, ce qui indique une forte porosité, de l'ordre de  $\sim 40 \%$ . Le noyau est entièrement noir avec un albedo normal de l'ensemble du noyau de  $0.060 \pm 0.3\%$  à  $550 \text{ nm}$  [Capaccioni et al., 2015; Ciarniello et al., 2015]. La température moyenne, mesurée par l'instrument VIRTIS, est d'environ  $208 \text{ K}$  lorsque la comète se situe à  $3.7 \text{ UA}$  du soleil, ce qui est plus élevé que ce que prédisaient les modèles. La morphologie est complexe et variée. 19 régions ont été définies dans l'hémisphère nord [Thomas et al., 2015; El-Maarry et al., 2015] et 17 autres dans l'hémisphère sud [M. R. El-Maarry 2016, in prep]. Elles peuvent être classées selon cinq grandes catégories : les terrains recouverts de poussière, les matériaux fragiles avec des puits et des structures circulaires, les dépressions à grande échelle et les surfaces consolidées. La coma montre de fortes variabilités diurnes et saisonnières [Gulkis et al., 2015; Hässig et al., 2015; Lee et al., 2015; Luspay-Kuti et al., 2015] et un rapport en masse poussière/gaz de  $4 \pm 2$  [Rotundi et al., 2015].

Paramètres	Valeurs
Distance au périhélie	1.211 UA
Demi-grand axe	4.456 UA
Distance à l'aphélie	5.701 UA
Excentricité	0.6497
Inclinaison	$3.8714^\circ$
Période orbitale	6.42 ans

TABLE 4.3 – Les paramètres orbitaux de la comète 67P/CG

Au niveau de la composition, toutes les molécules déjà observées dans la coma d'autres comètes ont été observées dans celle de la comète 67P/CG, notamment des molécules organiques complexes comme l'éthylène glycol, qui était jusqu'alors observé seulement dans les comètes à longues périodes [Le Roy et al., 2015]. Le rapport HDO/H<sub>2</sub>O, très attendu dans la communauté scientifique pour son enjeu astrobiologique, a été déterminé pour la première fois in-situ et de manière directe par l'instrument ROSINA [Altwegg et al., 2014]. La valeur obtenue de  $5.3 \pm 0.7 \times 10^{-4}$ , c'est-à-dire  $\sim 3$  fois la valeur terrestre, est bien supérieure aux valeurs obtenues pour deux autres comètes de la famille de Jupiter (et également élevée par rapport aux comètes à longues périodes). Cela suggère une large variation de ce rapport au sein des comètes et va à l'encontre de l'hypothèse de l'apport de l'eau et des molécules organiques sur Terre par les comètes. Au niveau de la surface du noyau, une large bande à  $3.2 \mu\text{m}$  est observée dans le spectre infrarouge de l'instrument VIRTIS-M, qui correspond à la présence de matériaux organiques semi-volatiles [Capaccioni et al., 2015]. Cette bande sera l'objet d'étude de ce chapitre, en particulier, sa forme, ses variations spatiales et ses possibles porteurs.

### 4.1.3 Le spectro-imageur visible-infrarouge VIRTIS

#### Description de l'instrument VIRTIS

L'instrument VIRTIS (Visual IR Thermal Imaging Spectrometer) a été développé par la France, l'Italie et l'Allemagne. Il a déjà été utilisé pour la mission Venus Express de l'ESA et a servi de modèle pour le spectro-imageur VIR de la mission Dawn de la NASA (<http://dawn.jpl.nasa.gov/>).

L'instrument VIRTIS [Coradini et al., 2007] permet d'obtenir des informations de spectroscopie liées à des informations d'imagerie. Il est composé de quatre modules. Le module optique (figure 4.5) contient les têtes optiques et les réfrigérateurs cryogéniques de type Strling. Il

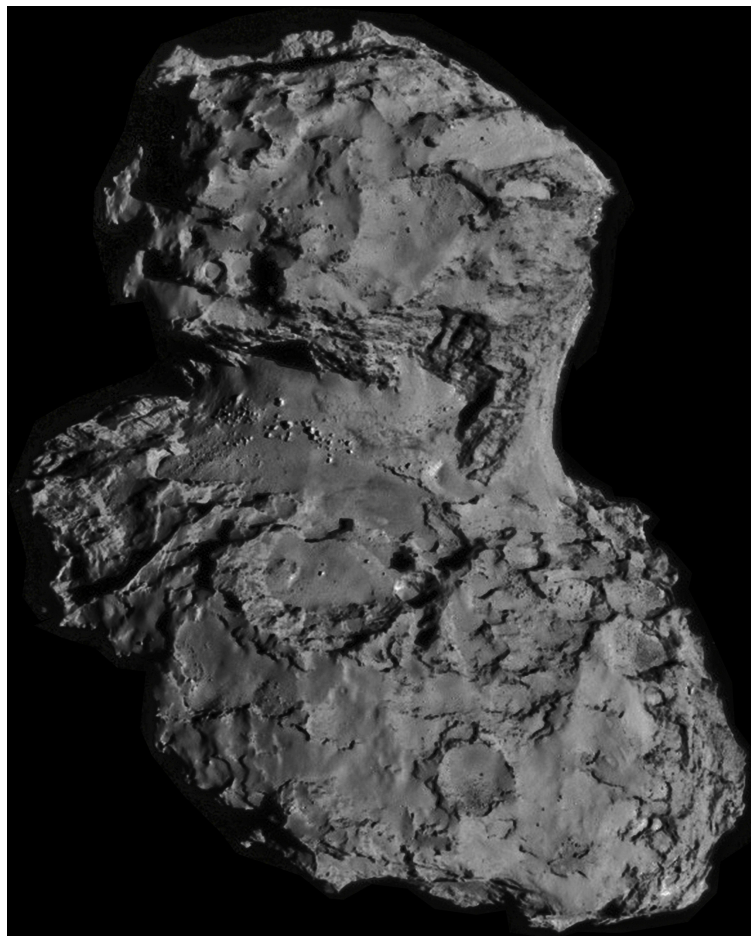


FIGURE 4.3 – Image NacCam de la comète 67P/CG, prise le 19 août 2014. ©ESA.

est composé d'un télescope de type Shafer combiné à un spectromètre Offner qui permet de disperser la lumière perpendiculairement à la fente d'entrée (figure 4.4). Les détecteurs CCD, pour le visible, et HgCdTe, pour l'infrarouge, sont ainsi refroidis à des températures autour de 160K et 80K respectivement pour limiter le courant d'obscurité. Deux modules électroniques de proximité (PEM) permettent de guider les têtes optiques et contiennent les convertisseurs A/N (Analogique/Numérique). Un dernier module, le module électronique principal (MEM), abrite l'unité de distribution d'alimentation et l'unité de traitement et de support des données.

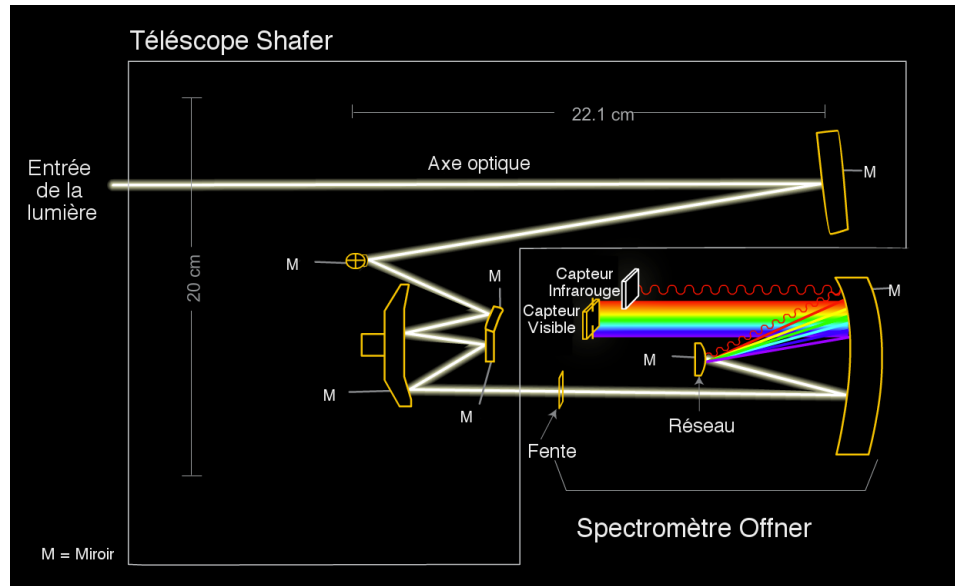


FIGURE 4.4 – Schéma d'un télescope de type Shafer combiné à un spectromètre Offner. Le parcours de la lumière est tracé de la fente d'entrée aux détecteurs visibles et infrarouge.

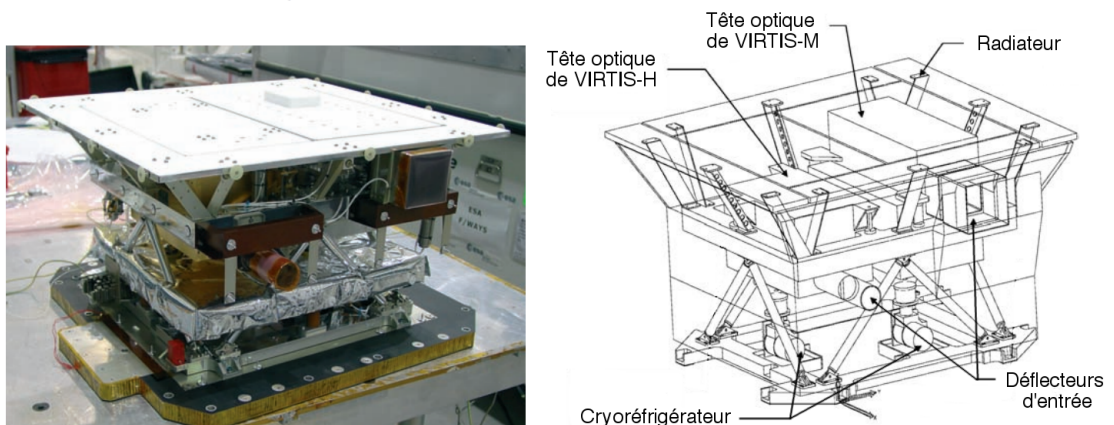


FIGURE 4.5 – A gauche, photographie des modules optiques montés sur leur support juste avant l'installation de l'isolant. La voie M est située en haut à droite et la voie H en haut à gauche. A droite, la structure des modules optiques où l'on distingue les deux déflecteurs d'entrée de VIRTIS-H et VIRTIS-M ainsi que les réfrigérateurs cryogéniques.

L'instrument VIRTIS est divisé en trois canaux dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 4.4. VIRTIS-H, pour Haute résolution, est un spectromètre de haute résolution



spectrale dans l'infrarouge. VIRTIS-M, pour Mapping, délivre des cubes de données (figure 4.6), c'est-à-dire que pour chaque pixel d'une image, l'information spectrale est enregistrée. Il est dédié à l'étude des variations spatiales et spectrales dans le visible et dans l'infrarouge. L'ouverture en fente du spectromètre donne la première dimension spatiale. Le balayage dû au déplacement de la sonde sur sa trajectoire permet d'acquérir la deuxième dimension spatiale et ainsi l'obtention de cartographies de haute résolution spatiale. Pour décrire les trois dimensions d'un cube de données, des termes spécifiques sont utilisés. L'information spectroscopique est enregistrée sur l'axe spectral qui est divisé en différentes bandes, notées  $b$ . Après calibration, chaque bande peut être associée à une longueur d'onde  $\lambda$ . L'information spatiale est enregistrée selon l'axe de la fente et l'axe de balayage qui sont respectivement divisés en échantillons, notés  $s$ , et en lignes, notés  $l$ . Après calibration, les couples  $(s,l)$  sont associés à une position  $(x,y)$  de l'image.

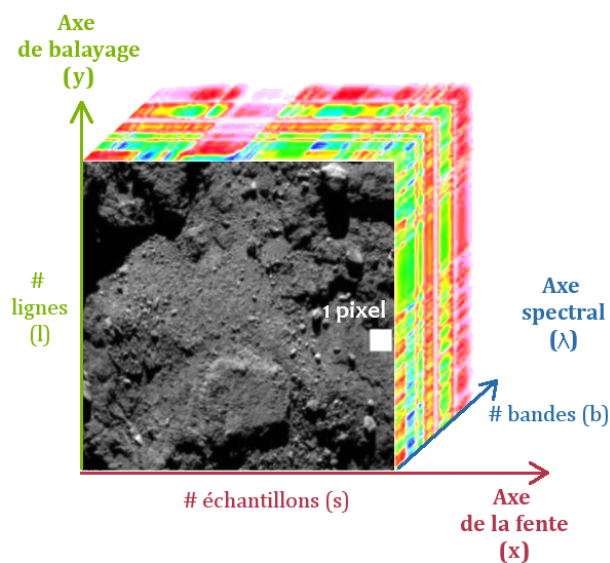


FIGURE 4.6 – Schéma d'un cube de données tel que délivré par l'instrument VIRTIS-M. Pour chaque pixel d'une image, un spectre dans la gamme de l'infrarouge et du visible est enregistré.

### Calibration de l'instrument VIRTIS

Une routine de calibration est mise en place pour convertir le signal numérique brut d'un cube de données ( $N_s(b,s,l)$ ) en une quantité physique. Pour entrer dans les détails de la calibration, une description des termes et des conventions photométriques employés sont nécessaires.

Tout d'abord, le système de coordonnées utilisé en photométrie rend compte de la position de la source lumineuse (le soleil dans le cas présent) et de la géométrie de la surface. L'angle d'émergence  $e$ , correspond à l'angle entre la normale à la surface et l'observateur. L'angle d'incidence  $i$  est défini comme l'angle entre la source lumineuse et la normale à la surface. Enfin, l'angle de phase  $g$ , correspond à l'angle entre la source lumineuse et l'observateur (figure 4.7)

Le flux énergétique ( $\phi$ ) en watt (W) est la puissance totale rayonnée par une source dans toutes les directions.

Une source lumineuse a une certaine intensité  $I$  dans une direction donnée. L'intensité  $I$  (en

$W.sr^{-1}$ ) est le flux énergétique émis ( $\phi$ ) par unité d'angle solide  $\Omega$  (figure 4.7).

$$I(i) = \frac{\phi}{\Omega} = \frac{\phi \times d^2}{S \cos(i)} \quad (4.1)$$

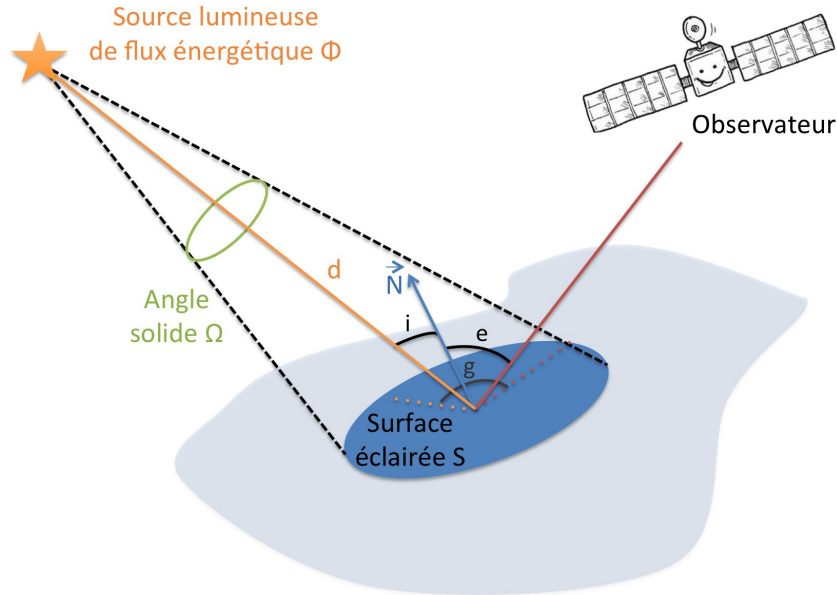


FIGURE 4.7 – Schéma du système de coordonnées et des différentes notations utilisées. L'observateur correspond à la fente de l'instrument VIRTIS, la source lumineuse au soleil et la surface à la surface cométaire.

$S$  représente la surface éclairée (en  $m^2$ ),  $d$  est la distance entre la source et la surface et  $i$  est l'angle entre la direction d'émission et la normale à la surface éclairée.

Une surface  $S$ , placée à une distance  $d$  d'une source reçoit un éclairement  $E$  (en  $W.m^{-2}$ ). Il correspond au flux énergétique reçu ( $\phi$ ) par unité de surface éclairée.

$$E = \frac{\phi}{Surface} = \frac{\phi \times \cos(i)}{d^2} \quad (4.2)$$

La luminance (ou radiance)  $L$  en  $W.m^{-2}.sr^{-1}$  est l'intensité émise  $I$  par unité de surface apparente dans une direction ( $e, g$ ) (figure 4.7).

$$L(i, e, g) = \frac{I(i)}{S \cos(e)} \quad (4.3)$$

La réflectance bidirectionnelle est le rapport entre la luminance émise par une surface dans une certaine direction et l'éclairement reçu perpendiculairement à la direction de propagation. Elle s'exprime en  $sr^{-1}$

$$r(i, e, g) = \frac{L(i, e, g)}{E(i)} = \frac{L(i, e, g) \times d^2}{I} \quad (4.4)$$

Dans le cas d'un éclairement sous incidence normale ( $i=0$ ) :

$$r(i = 0, e, g) = \frac{L(i = 0, e, g) \times d^2}{I} \quad (4.5)$$



Le facteur de réflectance (REFF) est le rapport entre la réflectance bidirectionnelle d'une surface et la réflectance bidirectionnelle d'une surface lambertienne illuminée dans les mêmes conditions. Une surface lambertienne est une surface qui diffuse de manière isotrope. Dans ce cas, la luminance vaut simplement l'éclairement divisé par la valeur de l'angle solide d'un hémisphère dont la valeur vaut  $\pi$  sr.

$$L_{lambert}(i, e, g) = \frac{E(i)}{\pi} = \frac{I \times \cos(i)}{d^2 \times \pi} \quad (4.6)$$

Cela permet de déterminer la réflectance bidirectionnelle d'une surface lambertienne illuminée selon un angle d'incidence  $i$  (équation 4.4) :

$$r_{lambert}(i, e, g) = \frac{E(i) \times d^2}{\pi \times I} = \frac{\cos(i)}{\pi} \quad (4.7)$$

Il est alors possible d'extraire de facteur de réflectance (REFF) :

$$REFF = \frac{r(i, e, g)}{r_{lambert}(i, e, g)} = \frac{\pi r(i, e, g)}{\cos(i)} \quad (4.8)$$

La routine de calibration de l'instrument VIRTIS permet de déterminer le facteur de réflectance (REFF( $\lambda, x, y, i$ )) à partir du signal numérique brut ( $N_s(b, s, l)$ ). Elle comprend plusieurs étapes, décrites en grande partie dans Filacchione et al. [2009] :

- Une première étape consiste à déterminer la réponse liée seulement à l'instrument (rendement quantique global, courant d'obscurité, ...). Pour cela, on mesure les réponses à des corps noirs d'un pixel particulier (échantillon  $s_p$ ), pour l'ensemble des bandes  $b$ . Cette réponse instrumentale dépend du temps d'intégration de l'observation ( $t_i$ ), elle est notée  $R(b, s_p, t_i)$ . Le signal reçu est divisé par cette réponse instrumentale pour obtenir le signal utile. De plus, lors de survols de la planète Mars par la sonde Rosetta, des mesures d'absorption de surface sont comparées à des spectres de références obtenus préalablement par l'instrument MEX-OMEGA. Cela permet de compléter et d'affiner la détermination de  $R(b, s_p, t_i)$ . Cette étape correspond à la calibration radiométrique.

- Une seconde étape consiste à calibrer l'ensemble du plan focal, c'est-à-dire à élargir la calibration effectuée sur le pixel particulier  $s_p$  à l'ensemble des pixels. On parle de calibration de champ plat. Une source spatialement plate est positionnée au point focal du collimateur et alignée avec l'axe de visée. La correction à apporter à chaque pixel pour obtenir un signal identique au pixel particulier  $s_p$  est la matrice de champ plat  $CP(b, s)$ .

$$CP(b, s) = \frac{N_s(b, s)}{N_s(b, s_p)} \quad (4.9)$$

Ces deux premières calibrations permettent d'obtenir la luminance ( $L(b, s, l)$ ) de la surface :

$$L(b, s, l) = \frac{N_s(b, s, l)}{CP(b, s) \times R(b, s_p, t_i)} \quad (4.10)$$

- La troisième étape permet d'exprimer la luminance, non plus en fonction des paramètres instrumentaux ( $b, s, l$ ), mais en fonction des paramètres physiques ( $\lambda, x, y$ ). La calibration spectrale s'effectue par l'acquisition, au sol, de fines bandes spectrales produites par un monochromateur. L'instrument VIRTIS étant doté d'un réseau qui disperse la lumière suivant une loi linéaire, un ajustement linéaire permet de convertir une bande  $b$  en longueur d'onde  $\lambda$ . De même, la calibration géométrique s'effectue en illuminant l'instrument par une fente source

plus fine que le champ de vue de l'instrument. Le déplacement de la fente source perpendiculairement et parallèlement à la fente de l'instrument permet de déterminer le lien entre les coordonnées  $(s,l)$  et les coordonnées sur l'image plan  $(x,y)$

- La dernière étape permet d'obtenir la réflectance bidirectionnelle  $r(\lambda,x,y)$  en normalisant la radiance de la surface observée par l'éclairement ( $E_s$ ) produit par le soleil à la distance  $d_s$ , distance entre la comète et le soleil. A la distance  $d_s$ , l'éclairement solaire est donné par :

$$E_s(\lambda, d_s) = \frac{E_s(\lambda, 1AU)}{d_s^2} \quad (4.11)$$

avec  $E_s(\lambda, 1AU)$ , l'éclairement solaire à 1 UA.

Ainsi, la réflectance bidirectionnelle, extraite des données numériques de l'instrument, est fournie aux équipes de chercheurs associés à l'instrument VIRTIS :

$$r(\lambda, x, y) = \frac{d_s^2 L(\lambda, x, y)}{E_s(\lambda, 1AU)} \quad (4.12)$$

avec  $L(\lambda,x,y)$ , la luminance, à la longueur d'onde  $\lambda$ , de la surface définie par ses coordonnées  $x$  et  $y$ .

Le système de coordonnée cartésien (en  $x,y$ ), utilisé comme paramètre pour le signal numérique de sorti, peut être remplacé par le système de coordonnée utilisé en photométrie ( $e, g, i$ ) (figure 4.7). Il est alors possible d'obtenir la réflectance bidirectionnelle  $r(\lambda,e,g,i)$ .

Enfin, en divisant par la réflectance bidirectionnelle d'une surface lambertienne éclairée dans les mêmes conditions géométriques ( $i,e$ ), on obtient le facteur de réflectance  $REFF(\lambda,e,g,i)$ , qui sera utilisé tout au long de ce chapitre :

$$REFF(\lambda, e, g, i) = \frac{\pi d_s^2 L(\lambda, e, g, i)}{E_s(\lambda, 1AU) \cos(i)} \quad (4.13)$$

Deux lampes de calibration, une pour le visible et une pour l'infrarouge, permettent de vérifier régulièrement, au cours de la mission, la stabilité du signal, de corriger le champ plat et de détecter les pixels défaillants. Des corrections thermiques sont également appliquées [Ciarniello et al., 2015]. Pour cela, l'émission thermique est ajustée par un corps gris produit par une fonction de Planck avec deux paramètres libres : la température et l'émissivité. L'émission thermique est alors soustraite des spectres mesurés.

Caractéristiques	VIRTIS-M Visible	VIRTIS-M Infrarouge	VIRTIS-H
Gamme spectrale ( $\mu\text{m}$ )	0.2201-1.0460	0.9528-5.0592	1.88-5.03
Résolution spectrale	100-380	70-360	1300-3000
Échantillonnage spectral (nm)	1.89	9.44	0.6
Champ de vue (mrad×mrad)	63.6 (fente) ×64.2 (balayage)	63.6 (fente) ×64.2 (balayage)	0.49×1.47
Résolution spatiale (mrad)	0.2486 (fente) ×0.2508 (balayage)	0.2486 (fente) ×0.2508(balayage)	-

TABLE 4.4 – Caractéristiques de l'instrument VIRTIS.

Les objectifs du spectro-imageur sont de déterminer la nature des solides en surface du noyau cométaire et les espèce gazeuses présentes dans la coma. Les gammes spectrales de

0.25 $\mu\text{m}$  jusqu'à 5 $\mu\text{m}$  sont parfaitement adaptées pour étudier les glaces, les minéraux et les molécules organiques en phase solide. La résolution spectrale de VIRTIS-M autour de 100-300 permet de détecter les larges absorptions suffisamment intenses comme par exemple la bande de la glace d'eau à 3 $\mu\text{m}$  pour laquelle une résolution de l'ordre de 10 est suffisante (largeur à mi-hauteur  $\sim 300$  nm). La résolution spectrale mille fois supérieure de VIRTIS-H permet de préciser les observations de VIRTIS-M et surtout d'étudier le gaz. La haute résolution spatiale de VIRTIS-M (qui peut être inférieure au mètre par pixel pour certaines distances de la sonde au noyau cométaire) doit permettre de décrire précisément la distribution spatiale de composition en surface et de suivre l'évolution localisée due à l'activité cométaire dans certaines régions. Enfin, l'instrument VIRTIS permet de mesurer la température de la surface cométaire au cours de son évolution orbitale.

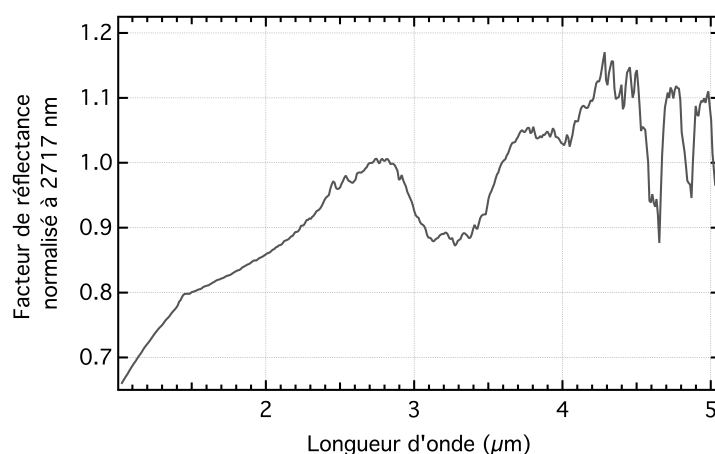


FIGURE 4.8 – Spectre infrarouge issu de VIRTIS-M. Ce spectre est obtenu en moyennant les spectres de 22160 pixels différents d'un même cube de données.

Un spectre infrarouge obtenu en moyennant les spectres d'un cube de données issu de VIRTIS-M (MTP006, STP015, 010 00367986514)<sup>1</sup> obtenu le 30 août 2014 est présenté figure 4.8. La sonde est alors à 3.46 UA du soleil et à 54 km du noyau cométaire. Le spectre infrarouge est caractérisé par une pente positive dans le proche infrarouge (0.8–2.7  $\mu\text{m}$ ) (aussi appelée une pente rouge) et une large bande à  $\sim 3.2$   $\mu\text{m}$ , détectée pour la première fois sur un noyau cométaire [Capaccioni et al., 2015]. Cette bande fait l'objet principal de ce chapitre.

## 4.2 La bande à $\sim 3.2$ $\mu\text{m}$

### 4.2.1 Article : Refractory and semi-volatile organics at the surface of comet 67P/CG : insights from the VIRTIS/ROSETTA imaging spectrometer

Cet article présente d'une part une recherche approfondie sur la possible composition à l'origine des spectres VIRTIS-M observés et d'autre part mon travail sur l'étude détaillée des caractéristiques de ces spectres.

1. Les données VIRTIS sont organisées suivant le plan à moyen terme (MTP) considéré, qui dure environ 1 mois. Ce plan à moyen terme est divisé en plans à court terme (STP), d'une durée d'environ une semaine. Ces derniers sont eux-même divisés en différentes observations labellisées par un code numérique

## Composition de la surface de la comète 67P/CG

Le spectre de la surface 67P/CG est caractérisé par un faible facteur de réflectance et deux pentes spectrales distinctes : une pente forte dans l'infrarouge et une pente plus faible dans le visible. De tels spectres sont difficiles à interpréter en terme de composition car les résultats sont équivoques, principalement à cause de l'absence de bandes vibrationnelles. En effet, seule une large bande à  $\sim 3.2\mu\text{m}$  est observée. Pour parer à ce problème, l'analyse porte à la fois sur les caractéristiques spectrales et photométriques et se base sur la comparaison avec deux sortes de composés :

- Des charbons à différents degrés de maturité qui représentent une base de composés carbonés ayant des compositions variables en hydrogène, oxygène et carbone (figures 8, 10, 11 de l'article).
- Des cosmomatériaux, principalement des chondrites primitives de type CI (Orgueil), CM (Murchison), pour leurs ressemblances possibles avec la matière cométaire (figures 7 et 10 de l'article).

Aucun matériau ne permet de reproduire, même approximativement, le spectre de 67P/CG (les plus grandes ressemblances sont obtenues avec le PSOC1468). Les comparaisons spectrales indiquent néanmoins que la surface cométaire est formée d'un carbone réfractaire très sombre, mélangé à des minéraux opaques. Les données VIRTIS ne permettent pas d'avoir plus d'informations sur ces minéraux mais l'analyse en laboratoire de grains de poussières de type grains interplanétaires et issus de la mission STARDUST permettent de donner des indications. Il pourrait ainsi s'agir d'alliages de Fer-Nickel et/ou de sulfures de fer (FeS).

Les spectres de charbons ou de chondrites possèdent une large bande qui s'étend de  $2.7\mu\text{m}$  à  $2.9\mu\text{m}$  (figure 10 de l'article). Elle est due à des groupements hydroxyles (OH) piégés dans la serpentine ou la smectite (Orgueil) ou dans la structure des charbons. La bande à  $\sim 3.2\mu\text{m}$  de la comète 67P/CG est différente. Également très large, elle est fortement décalée vers les plus hautes longueurs d'onde (entre  $3.1\mu\text{m}$  à  $3.3\mu\text{m}$ ) et ne peut être attribuée à ces groupements hydroxyles. Le fait que cette bande ne soit pas observée dans les cosmomatériaux indique un caractère semi-volatil de ces porteurs, probablement un mélange complexe de molécules organiques qui ne se volatilisent pas en dessous de 220 K.

De nouvelles comparaisons spectrales sont effectuées avec des groupements organiques et des résidus réfractaires de laboratoire obtenus par chauffage ou photolyse de matière organique (figure 12 de l'article). Aucun des groupements organiques à lui seul ne peut reproduire cette large structure à  $\sim 3.2\mu\text{m}$ , mais les contributions les plus probables viennent des groupements hydroxyles (OH) présents dans des acides carboxyliques (-COOH), ainsi que des ions ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). Concernant les résidus réfractaires de laboratoire, les meilleures ressemblances spectrales sont obtenues avec les résidus photolytiques de glaces organiques.

## Caractéristiques de la bande à $\sim 3.2\mu\text{m}$

Mon travail a porté sur la forme de la bande à  $\sim 3.2\mu\text{m}$  et sur ses variations spatiales. Les conclusions de ce travail sont décrites dans le paragraphe 2.3 de l'article.

Pour étudier les variations spatiales, j'ai choisi cinq régions distinctes, dispersées sur la comète. Les bords de l'image de la comète dans un cube de données sont des zones extrêmement bruitées à cause des grands angles d'observation sous lesquels sont observés ces pixels.

Elles sont évitées dans le choix des régions d'étude. Chaque zone mesure environ  $\sim 300 \text{ m}^2$  et contient ainsi  $\sim 500$  pixels (tableau 1 et figure 2 de l'article). J'ai appliqué un premier traitement pour corriger les spectres des spikes, ces augmentations brusques et locales du signal, sur un pixel et sur une bande précise, dûs à des bruits électroniques (figure 4.9).

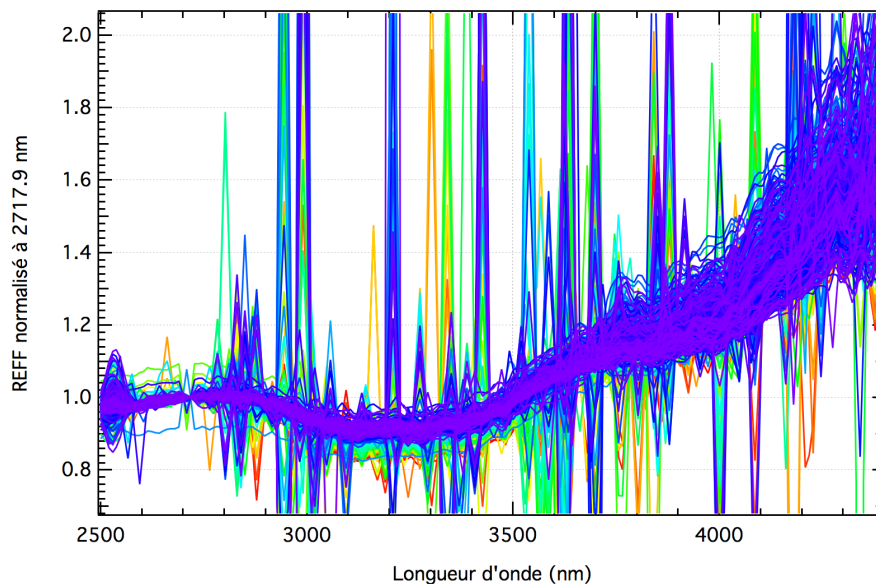


FIGURE 4.9 – Ensemble des spectres de la zone J centrés sur la bande à  $\sim 3.2 \mu\text{m}$  et normalisés à 2717.9 nm. De très nombreux spikes sont visibles sur l'ensemble des spectres.

Pour étudier les variations de la bande à  $\sim 3.2 \mu\text{m}$ , j'ai cherché à ajuster au plus près les données par un profil de bande standard (combinaisons de lorentziennes et/ou de gaussiennes). Le but étant d'extraire des paramètres simples, caractéristiques de la forme de la bande et d'observer leurs variations spatiales.

Pour cela, j'ai effectué plusieurs corrections de ligne de base, puis, pour chaque correction, j'ai tenté d'ajuster avec des profils différents. Deux couples "correction/ajustement" permettent d'obtenir un bon ajustement des données (figure 4.10). Le premier consiste en une correction de ligne de base linéaire entre 2719.9 nm et 3800 nm, avec un ajustement par une gaussienne simple. Le second consiste en une correction de ligne de base linéaire entre 2719.9 nm et 4400 nm avec un ajustement par deux gaussiennes. La calibration des données pour les plus grandes longueurs d'onde sont plus difficiles à cause des difficultés de correction liées à l'émission thermique, ainsi, la solution à une gaussienne, qui s'applique sur une gamme de longueurs d'onde plus petite a été conservée.

La variation des paramètres de la gaussienne (profondeur de la bande, largeur à mi-hauteur et position) permet de rendre compte des variations de la forme de cette bande au sein d'une région et entre les différentes régions (tableau 2 de l'article). Au sein d'une région, j'ai tracé des histogrammes des paramètres de l'ajustement gaussien (figure 4 de l'article). La zone jaune, par exemple, est caractérisée par un histogramme de profondeur de bande possédant deux pics. Deux types de surface sont ainsi rencontrés dans cette seule région J, concernant les composés. En moyennant les paramètres de chaque zone (tableau 2 de l'article), on obtient des informations sur les variations entre des zones éloignées. Il en ressort que la forme de la bande varie peu spatialement (figure 3 de l'article). On observe essentiellement une variation de la

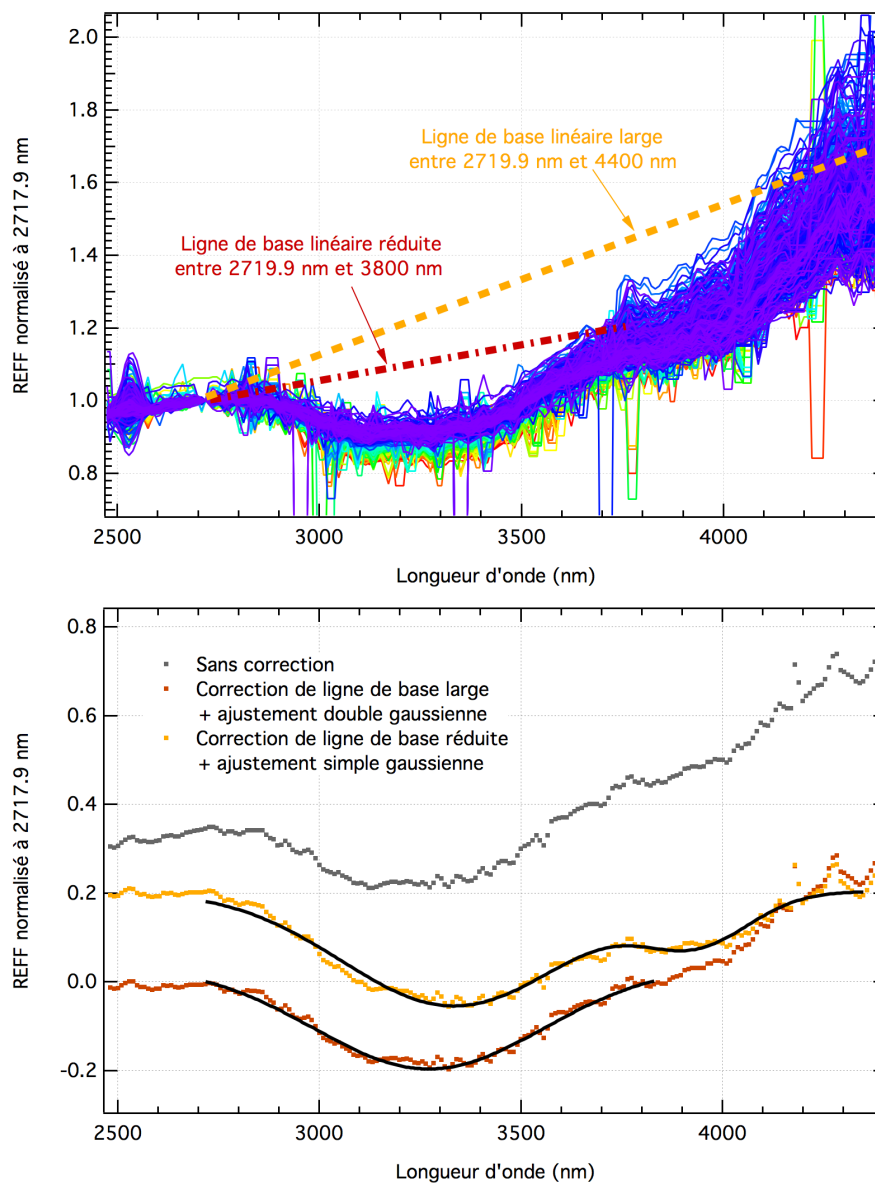


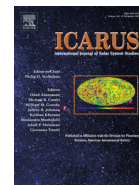
FIGURE 4.10 – En haut, ensemble des spectres de la zone J centrés sur la bande à  $\sim 3.2\mu\text{m}$  et normalisés à 2717.9 nm. Les spectres ont été corrigés de la majorité des spikes. Deux corrections de lignes de base linéaires sont appliquées. Une correction large (en jaune), une correction réduite (en rouge). En bas, cas particulier d'un spectre de la zone jaune J. Pour une correction large, le spectre est ajusté par deux gaussiennes. Pour une correction réduite, il est ajusté par une simple gaussienne.

profondeur de bande, avec une bande plus profonde au niveau du cou, qui semble associée à un décalage de la position de la bande vers des plus petites longueurs d'onde (figure 4 de l'article). Néanmoins, il n'y a pas de corrélation évidente entre la profondeur et la position. Certaines régions semblent avoir une bande légèrement décalée vers les plus hautes longueurs d'onde sans pour autant paraître moins profonde (région 1 en bleu de l'article).



Contents lists available at ScienceDirect

Icarus

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/icarus](http://www.elsevier.com/locate/icarus)

## Refractory and semi-volatile organics at the surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko: Insights from the VIRTIS/Rosetta imaging spectrometer



E. Quirico<sup>a,\*</sup>, L.V. Moroz<sup>b,c</sup>, B. Schmitt<sup>a</sup>, G. Arnold<sup>c</sup>, M. Faure<sup>a</sup>, P. Beck<sup>a</sup>, L. Bonal<sup>a</sup>, M. Ciarniello<sup>d</sup>, F. Capaccioni<sup>d</sup>, G. Filacchione<sup>d</sup>, S. Erard<sup>e</sup>, C. Leyrat<sup>e</sup>, D. Bockelée-Morvan<sup>e</sup>, A. Zinzi<sup>f</sup>, E. Palomba<sup>d</sup>, P. Drossart<sup>e</sup>, F. Tosi<sup>d</sup>, M.T. Capria<sup>d</sup>, M.C. De Sanctis<sup>d</sup>, A. Raponi<sup>d</sup>, S. Fonti<sup>f</sup>, F. Mancarella<sup>g</sup>, V. Orofino<sup>g</sup>, A. Barucci<sup>e</sup>, M.I. Blecka<sup>h</sup>, R. Carlson<sup>i</sup>, D. Despan<sup>e</sup>, A. Faure<sup>a</sup>, S. Fornasier<sup>e</sup>, M.S. Gudipati<sup>i</sup>, A. Longobardo<sup>d</sup>, K. Markus<sup>c</sup>, V. Mennella<sup>j</sup>, F. Merlin<sup>e</sup>, G. Piccioni<sup>d</sup>, B. Rousseau<sup>e</sup>, F. Taylor<sup>k</sup>, Rosetta VIRTIS team

<sup>a</sup> Université Grenoble Alpes, CNRS, Institut de Planetologie et Astrophysique de Grenoble (IPAG), UMR 5274, Grenoble F-38041, France

<sup>b</sup> University of Postdam, Germany

<sup>c</sup> German Aerospace Center (DLR), Berlin, Germany

<sup>d</sup> IAPS-INAF, via del Fosso del Cavaliere, 100, 00133 Rome, Italy

<sup>e</sup> LESIA, Observatoire de Paris, PSL Research University, CNRS, Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, Univ. Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, France

<sup>f</sup> ASI Science Data Center / INAF-OAR, via del Fosso del Cavaliere, 100, 00133 Rome, Italy

<sup>g</sup> Dipartimento di Matematica e Fisica "E. De Giorgi", Università del Salento, Lecce, Italy

<sup>h</sup> Space Research Centre, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland

<sup>i</sup> NASA Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA 91109, USA

<sup>j</sup> Osservatorio di Capodimonte, INAF, Napoli, Italy

<sup>k</sup> Department of Physics, Oxford University, Oxford, UK

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 27 November 2015

Revised 6 February 2016

Accepted 14 February 2016

Available online 27 February 2016

#### Keywords:

Comets,  
Organic chemistry  
Infrared observations  
Meteorites  
Spectrophotometry

### ABSTRACT

The VIRTIS (Visible, Infrared and Thermal Imaging Spectrometer) instrument aboard the Rosetta spacecraft has performed extensive spectral mapping of the surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko in the range 0.3–5  $\mu\text{m}$ . The reflectance spectra collected across the surface display a low reflectance factor over the whole spectral range, two spectral slopes in the visible and near-infrared ranges and a broad absorption band centered at 3.2  $\mu\text{m}$ . The first two of these characteristics are typical of dark small bodies of the Solar System and are difficult to interpret in terms of composition. Moreover, solar wind irradiation may modify the structure and composition of surface materials and there is no unequivocal interpretation of these spectra devoid of vibrational bands. To circumvent these problems, we consider the composition of cometary grains analyzed in the laboratory to constrain the nature of the cometary materials and consider results on surface rejuvenation and solar wind processing provided by the OSIRIS and ROSINA instruments, respectively. Our results lead to five main conclusions: (i) The low albedo of comet 67P/CG is accounted for by a dark refractory polyaromatic carbonaceous component mixed with opaque minerals. VIRTIS data do not provide direct insights into the nature of these opaque minerals. However, according to the composition of cometary grains analyzed in the laboratory, we infer that they consist of Fe-Ni alloys and FeS sulfides. (ii) A semi-volatile component, consisting of a complex mix of low weight molecular species not volatilized at  $T \sim 220\text{ K}$ , is likely a major carrier of the 3.2  $\mu\text{m}$  band. Water ice contributes significantly to this feature in the neck region but not in other regions of the comet. COOH in carboxylic acids is the only chemical group that encompasses the broad width of this feature. It appears as a highly plausible candidate along with the  $\text{NH}_4^+$  ion. (iii) Photolytic/thermal residues, produced in the laboratory from interstellar ice analogs, are potentially good spectral analogs. (iv) No hydrated minerals were identified and our data support the lack of genetic links with the CI, CR and CM primitive chondrites. This concerns in particular the Orgueil chondrite, previously suspected to have been of cometary origin. (v) The comparison between fresh and aged terrains revealed no effect of solar wind irradiation

\* Corresponding author. Tel.: +33476514156.

E-mail address: [eric.quirico@obs.ujf-grenoble.fr](mailto:eric.quirico@obs.ujf-grenoble.fr) (E. Quirico).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2016.02.028>

0019-1035/© 2016 Elsevier Inc. All rights reserved.



on the 3.2  $\mu\text{m}$  band. This is consistent with the presence of efficient resurfacing processes such as dust transport from the interior to the surface, as revealed by the OSIRIS camera.

© 2016 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

The surfaces of comets and other small bodies of our Solar System bear information that is relevant to a number of key issues in planetary sciences. Systematic observational surveys focus on the surface properties of such bodies, which constitute the only way to infer their bulk composition. These surveys also provide a statistical view of compositional diversity and help explore the dynamical evolution of the early Solar System and the so-called asteroid-comet continuum (Hughes and Armitage, 2010; Walsh et al., 2011). Cometary surfaces are exposed to solar wind irradiation but are efficiently shielded by their dusty coma when they approach the Sun. They are also subjected to resurfacing processes that can partly or fully rejuvenate them. In this respect, they might be more primitive (i.e. not altered by space weather) than other minor bodies devoid of surface rejuvenation and therefore might help us understand the effect of space weathering on dark surfaces. Comets also spread dust in the interplanetary medium. This dust is eventually accreted by Earth in the form of stratospheric interplanetary dust particles (IDPs) and Antarctic micrometeorites (AMMs). Laboratory analysis of these particles provides insightful clues on the refractory component of comets and makes it possible to investigate the connections with astronomical objects.

The Rosetta mission opens unprecedented perspectives on these issues. Comet 67P/Churyumov–Gerasimenko has been escorted since August 2014 by the Rosetta spacecraft and its lander Philae, which touched down onto its surface on November 14, 2014. The orbiter performed in situ measurements when the comet was weakly active at 4 AU and pursued them after perihelion. Studies on the evolution of the surface composition and morphology are thus under way and should provide the spectral properties of *pristine* cometary material (*pristine* being defined here as “unprocessed by space weathering”).

We investigate here the spectral properties of the comet 67P/CG surface from measurements made by the VIRTIS instrument aboard the Rosetta orbiter (Visible InfraRed Thermal Imaging Spectrometer). This instrument comprises two channels: (i) a high spectral resolution single-pixel spectrometer, mainly devoted to the study of the coma properties in the 1.88–5.03  $\mu\text{m}$  spectral range (channel H), and (ii) an imaging spectrometer producing hyperspectral images of the target in the 0.3–5.1  $\mu\text{m}$  spectral range with an angular resolution of 250  $\mu\text{rad} \times 250 \mu\text{rad}$  (channel M) (Coradini et al., 2007). The 67P/CG spectra are characterized by: (i) a red slope in the visible range, (ii) a weaker reddish slope in the near-infrared range (0.8–2.7  $\mu\text{m}$ ) and (iii) a reflectance factor that does not exceed 6% over the whole spectral range. They thus reveal a dark surface in both the visible and near-infrared ranges (normal albedo  $\sim 6\%$  at 0.55  $\mu\text{m}$ ). Extracted Hapke parameters (single scattering albedo, scattering parameter) are basically similar to those collected on comets Tempel 1, Hartley 2 and Borelly (Ciarnello et al., 2015; Fornasier et al., 2015). However, a broad absorption band centered at 3.2  $\mu\text{m}$  has been detected for the first time (Capaccioni et al., 2015). The surface morphology has also been extensively characterized by the OSIRIS camera (Sierks et al., 2015) from 4 AU to perihelion, revealing two main types of terrains: (i) rocky consolidated terrains, which often display evidence of thermal fatigue and (ii) fine-grained regions, with fresh deposits (Thomas et al., 2015; El-Maarry et al., 2015).

The interpretation of the reflectance spectra of 67P/CG in terms of surface composition is the subject of this article. Generally speaking, the interpretation of featureless reflectance spectra of dark surfaces of the Solar System is a challenging task because it relies mostly on spectral slopes and absolute reflectance, which do not bear unequivocal information. As different materials may display similar absorption properties, it is necessary to circumvent this bias by inferring the most plausible analogs. In this study, we present an interpretation constrained by knowledge of the composition of primitive meteorites, IDPs and AMMs. We found that samples of terrestrial sedimentary organic matter, such as coals and bitumens, are fairly good analogs of cometary refractory carbon. Laboratory reflectance measurements of these analogs and of primitive carbonaceous chondrites of the CI, CM and CR classes were collected and compared to 67P/CG spectra, under a similar observation geometry. These data provide new insights on the interpretation of the low reflectance in the visible and near-infrared ranges and on the link with carbonaceous chondrites. The interpretation of the 3.2  $\mu\text{m}$  band, which is observed neither in IDPs and AMMs nor in carbonaceous chondrites, was thoroughly investigated through spectral maps of five regions of the comet well characterized in terms of morphology. This made it possible to assess the effect of solar wind irradiation on the spectral characteristics of this band.

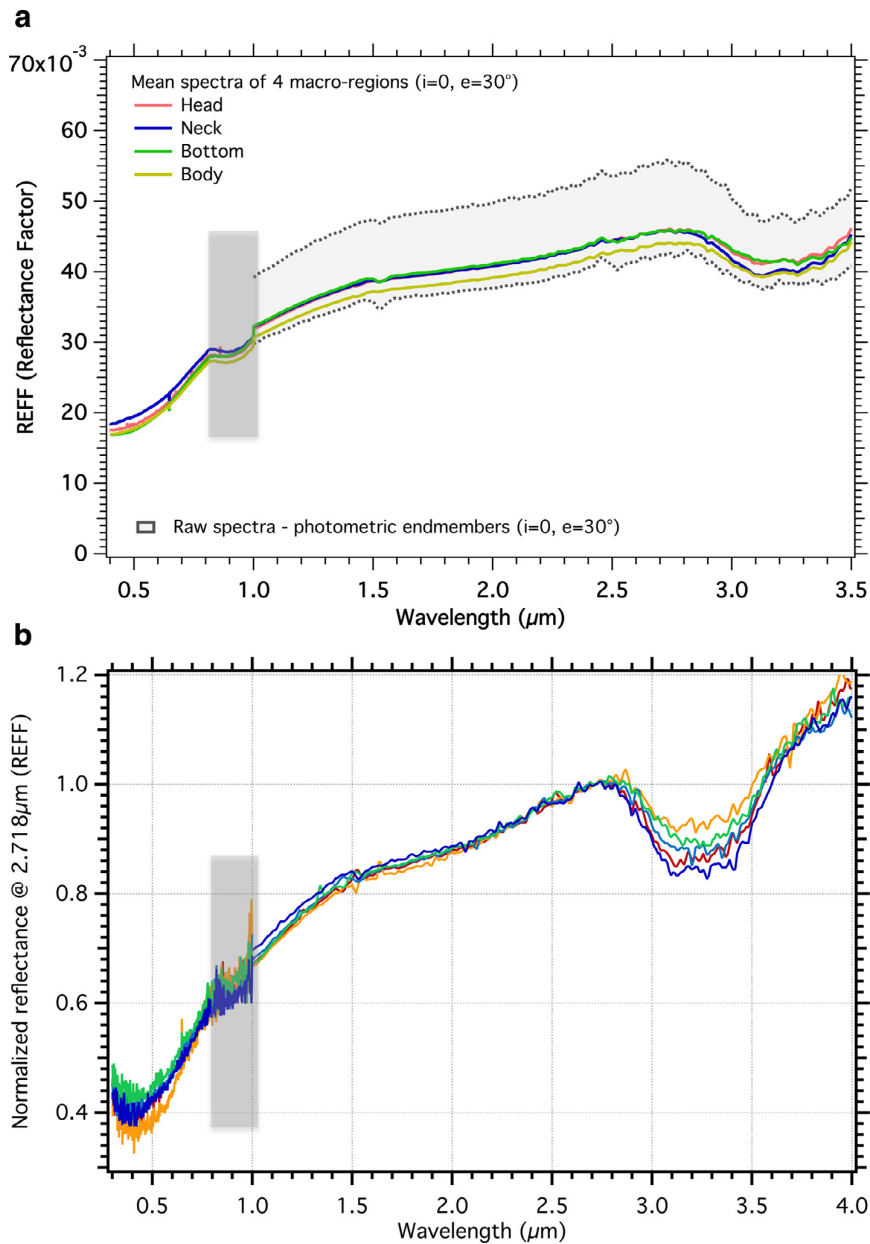
The paper is organized as follows. Section 2 presents VIRTIS observations, emphasizing the mapping of the 3.2  $\mu\text{m}$  band in five regions. Section 3 presents the samples that have been used as analogs of the carbon-rich surface of 67P/CG. The relevance of coal samples is addressed in detail. Section 4 presents laboratory measurements on coal and coal tar samples and primitive meteorites. Section 5 discusses the spectral properties of coals and coal tars, proposes an interpretation of the low reflectance, reports a detailed spectroscopic interpretation of the 3.2  $\mu\text{m}$  band and finally discusses the impact of solar wind irradiation.

## 2. VIRTIS-M observations

### 2.1. Data reduction

For each pixel, VIRTIS-M provided the radiance factor  $I/F$  as a function of wavelength ( $\lambda$ ) under geometrical conditions characterized by the  $i$ ,  $e$  and  $g$  angles (incidence, emergence and phase angles, respectively).  $I$  and  $\pi F$  are here the nucleus radiance and the solar irradiance at normal incidence, respectively. Radiance factor data were corrected for thermal emission using the surface temperature maps derived by Tosi et al. (in preparation) for each data cube. For this purpose, a constant emissivity  $\varepsilon = 0.95$  over the wavelength range  $<4.5 \mu\text{m}$  (for  $T < 220 \text{ K}$ ) was used, and Kirchhoff's law was applied iteratively. Calculations show that the resulting reflected radiance spectra below 4.5  $\mu\text{m}$  are weakly sensitive to surface temperature. At longer wavelengths, the higher sensitivity to temperature leads to large variations of the continuum slope. In this publication, we mostly restrict the analysis to the spectrum at wavelengths  $<4.5 \mu\text{m}$ . Different instrumental artifacts were fixed to avoid spectral distortions in specific areas, e.g. limb, high albedo contrast or shadowed areas. The REFF reflectance factor as defined by Hapke (1993) was obtained using the following equation:

$$\text{REFF}(i, e, g, \lambda) = \frac{I(i, e, g, \lambda)}{F} \frac{1}{\cos(i)}$$



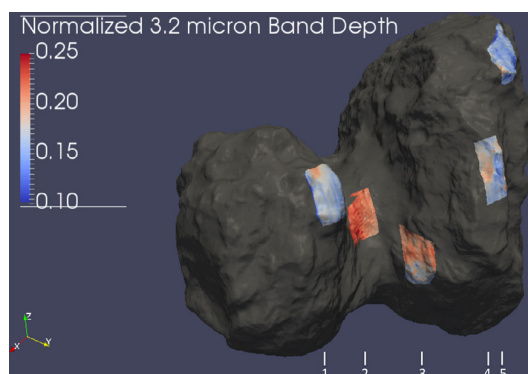
**Fig. 1.** (a) Mean reflectance spectra of four macro-regions as defined by Ciarnello et al. (2015) and two end-member spectra of high and low reflectance (dotted lines). Spectra are given for  $i=0^\circ$ ,  $e=30^\circ$ . The feature at  $0.95 \mu\text{m}$  (dark grey rectangles) is not an absorption band, but an instrumental artifact due to the presence of two bumps: one at  $0.9 \mu\text{m}$  and the other at  $1 \mu\text{m}$  (junction of the two visible and infrared channel spectra). Note the slightly higher and less reddish reflectance in the neck region, along with the deeper  $3.2 \mu\text{m}$  band. (b) Representative set of REFF spectra normalized to 1 at  $2.71 \mu\text{m}$ . The  $3.2 \mu\text{m}$  band displays variations uncorrelated with the continuum shape. The  $0.4 \mu\text{m}$  feature is likely real but not discussed in this manuscript.

## 2.2. Photometry

Typical reflectance spectra are displayed in Fig. 1a. Mean reflectance spectra for  $i=0$  and  $e=30^\circ$  were calculated with the procedure defined by Ciarnello et al. (2015) for four macro-regions defined as “head”, “neck”, “body” and “bottom”. The spectra exhibit the visible and infrared slope, the  $3.2 \mu\text{m}$  band and are very close to one another with a reflectance factor that does not exceed 0.06 throughout the  $0.4\text{--}4.7 \mu\text{m}$  range. Fig. 1a also displays representative reflectance spectra for the brightest and darkest area under the same geometrical conditions. The variation range of REFF remains narrow ( $0.046 \pm 0.008$  at  $\sim 2.7 \mu\text{m}$ ), confirming that the surface is

homogeneously very dark (except in a few localized icy patches, Pommerol et al., 2015; Filacchione et al., 2015).

Infrared spectra normalized at  $2.718 \mu\text{m}$  are very similar from 1 to  $2.8 \mu\text{m}$  across the surface of the nucleus (Fig. 1b). On the other hand, the normalized  $3.2 \mu\text{m}$  band depth varies, and does not correlate with the near-infrared slope. These features therefore have distinct carriers. The slope in the visible range displays two main families: a strong red one for most of the regions located in the bottom, body and head, and a low bluish one in the neck. All these features suggest the presence of at least two different carriers that control the visible slope, near-infrared slope and relative depth of the  $3.2 \mu\text{m}$  band.



**Fig. 2.** Spatial variations of the depth of the 3.2  $\mu\text{m}$  band in the five regions described in Table 1. Depth is here defined as the intensity of the Gaussian profile that fits the 3.2  $\mu\text{m}$  band after removal of a linear continuum between 3.765 and 2.718  $\mu\text{m}$ . Numbers in white at the bottom indicate the 5 regions for which the 3.2  $\mu\text{m}$  band is described in detail (see text).

**Table 1**

Description of the five regions presented in Fig. 2. The mean longitude and latitude are indicated for each. Region name and morphology from El-Maarry et al. (2015).

Region	Longitude/Latitude	Region name	Morphology
(1)	34/37	Ma'at	Smooth
(2)	25/19	Ma'at+Hathor	Regolith+Rocky
(3)	53/5	Babi+Aker	Regolith+Rocky
(4)	88/30	Babi+Aten	Regolith+Big depression
(5)	137/45	Ash	Regolith+Big depression

### 2.3. The 3.2 $\mu\text{m}$ band

The spectral characteristics of the 3.2  $\mu\text{m}$  band and their variations across the nucleus surface were studied using data collected on August 25 (Medium Term Plan MTP 006, Short Term Plan STP014 00367589075). Five regions devoid of pixels and with shadowed landscapes were selected and numbered from 1 to 5 (Fig. 2). Each of them was related to morphological regions defined by the OSIRIS instrument (Table 1; Sierks et al., 2015).

The 3.2  $\mu\text{m}$  band was extracted from the reflectance spectra (REFF normalized at 2.718  $\mu\text{m}$ ) by subtracting a linear continuum between 3.765 and 2.718  $\mu\text{m}$ . Each spectrum was converted into wavenumbers (to obtain spectral band depth versus photon energy), and fitted with a Gaussian profile:

$$S(\sigma) = Ae^{-\left(\frac{\sigma-\sigma_0}{FWHM}\right)^2}$$

where  $\sigma=1/\lambda$ ,  $A$  is the band depth,  $FWHM$  the bandwidth and  $\sigma_0$  the peak position. These parameters were calculated for each pixel of the five regions, providing averaged values (Table 2), averaged spectra (Fig. 3) and spatial variations of the spectral parameters (Fig. 2). The statistical distributions of the three parameters were calculated by fitting histograms constructed with the values of each spectral image (Fig. 4). They were fitted with Gaussian

profiles, except for the band depth of region 3 that was best fitted with a double Gaussian profile.

The analysis of the spectral properties of these five regions provides several insights into surface heterogeneity. First, the 3.2  $\mu\text{m}$  band is ubiquitous at the surface of 67P/CG, whatever the morphology and age of the terrains. Second, the band depth varies across the surface and between the five regions in the following manner: (2) (neck) > (3) > (1) > (4) > (5) (Figs. 2, 4 and Table 2). The band is much deeper in the neck region and, interestingly, the probability density is bimodal in the yellow region that samples both the neck and the body. The correlation between  $FWHM$  and  $\sigma_0$  is less clear, but we observe that the bandwidth is larger and the peak position higher (in wavenumber) in region 2 (neck). The neck region is known to be the brightest and bluest and this spectral behavior has been interpreted as a larger abundance of water ice in the surface layers, the result of shadowing by local landforms (De Sanctis et al., 2015). This region also shows bright spots containing water ice (Pommerol et al., 2015; Fornasier et al., 2015; Fillachione et al., in press). Our spectral analysis does not allow the unambiguous detection of water ice, because the water ice signature overlaps other broad components. Nevertheless, the spectral evolution between the neck and the body regions is consistent with this interpretation.

Finally two main conclusions emerge from this discussion. First, the 3.2  $\mu\text{m}$  band is present in presumed icy terrains as well as in more refractory terrains. In this respect, most of the carriers of this band are of refractory or semi-volatile nature. Second, the 3.2  $\mu\text{m}$  band is present in both fresh deposits and older consolidated morphologies. This indicates a limited impact of solar wind irradiation and will be considered below when discussing in detail the endogenous versus exogenous nature of this feature.

## 3. Materials and methods

### 3.1. Samples

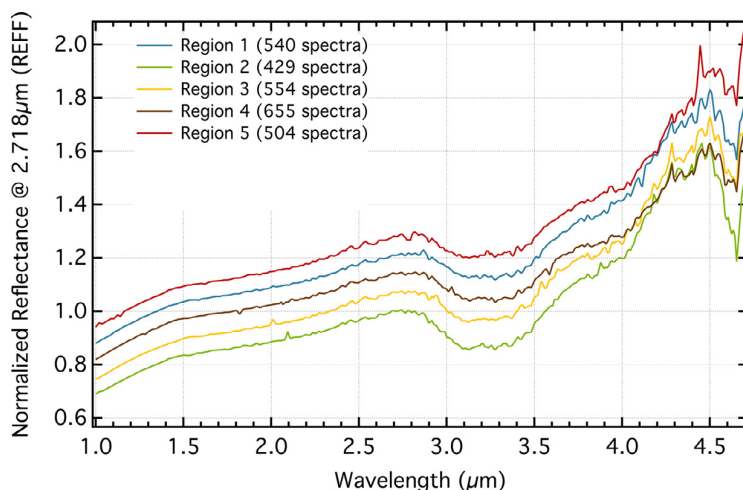
In this study, we collected reflectance measurements on *coals* and *coal tars* and we used data collected on *bitumens* published by Moroz et al. (1998). First, we will discuss the relevancy of these materials for simulating a carbon-rich cometary surface.

Coals have long been recognized as potential analogs of meteoritic organics. Berthelot (1868) identified series of alkanes from the hydrogenation of the freshly fallen Orgueil (CI) meteorite and concluded that a coal-like substance of extraterrestrial origin was present in this chondrite. Since then, chemical and structural similarities between coals and meteoritic organics have been extensively described. Organic matter (OM) in primitive meteorites has been operationally divided into two distinct components: (i) soluble organic matter (SOM) that dissolves in usual organic solvents and (ii) the insoluble organic matter (IOM) that is not. SOM can be described as a complex mixture of free molecules ( $\sim 10^6$  different species estimated in Murchison methanol extract, e.g. Schmitt-Koplin et al. 2010), which does not account for more than 10% of the whole organic content. IOM is a black organic solid that accounts for > 90% of the total organic fraction and largely controls the optical properties of meteoritic organics (Kerridge, 1999).

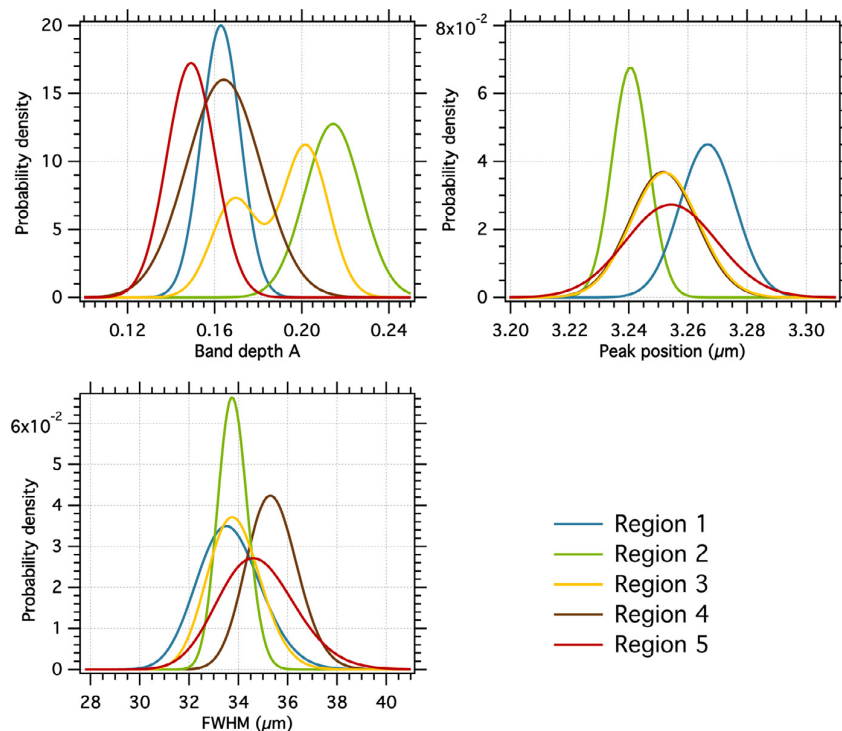
**Table 2**

Mean spectral characteristics of the 3.2  $\mu\text{m}$  band in the five regions showed in Fig. 2.

	Region 1	Region 2	Region 3	Region 4	Region 5
$A$	$0.17 \pm 0.01$	$0.21 \pm 0.01$	$0.18 \pm 0.02$	$0.16 \pm 0.02$	$0.14 \pm 0.01$
$\sigma_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$3060 \pm 13$	$3085 \pm 8$	$3075 \pm 11$	$3073 \pm 13$	$3073 \pm 26$
$\lambda_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$3.268 \pm 0.014$	$3.241 \pm 0.008$	$3.252 \pm 0.011$	$3.254 \pm 0.014$	$3.254 \pm 0.028$
$FWHM$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$302 \pm 16$	$308 \pm 8$	$306 \pm 14$	$293 \pm 12$	$308 \pm 24$



**Fig. 3.** Mean spectra of the five regions depicted in Fig. 2 (shifted along vertical axis for clarity). The spectra above  $3.7 \mu\text{m}$  are perturbed by the imperfect thermal correction. The feature centered at  $\sim 4.6 \mu\text{m}$  is an artifact induced by the thermal correction.



**Fig. 4.** Gaussian fits (probability density) of the spectral parameter distribution of the  $3.2 \mu\text{m}$  band in the five regions.

The chemical composition of IOM in primitive chondrites is fairly similar to that of type III kerogens and coals. Their elemental composition and relative abundances of major chemical groups such as methylene and methyl  $-\text{CH}_2-$  and  $-\text{CH}_3$ , carbonyl  $\text{C}=\text{O}$  and aromatic  $\text{C}=\text{C}$  are fairly similar and their chemical structures are polyaromatic, with a rather high aromaticity (Gardinier et al., 2000; Alexander et al., 2007; Quirico et al., 2009). In this respect, the mid-IR spectra of chondritic IOM and coals are very similar (Kebukawa et al., 2011; Orthous-Daunay et al., 2013). Nonetheless, the polyaromatic structure of IOM is more cross-linked (e.g. less protonated) and its polyaromatic units may on the average have smaller sizes (Remusat et al., 2005; Derenne et al., 2005; Quirico et al., 2009). However, we do not expect a significant effect of these

differences on optical properties in both the visible and infrared ranges.

Refractory organic matter in stratospheric IDPs and AMMs of cometary origin shares similarities with chondritic IOM. Raman spectroscopy analyses have revealed that these particles also contain a disordered polyaromatic structure (Wopenka, 1988; Quirico et al., 2005; Bonal et al., 2006; Busemann et al., 2009; Starkey et al., 2013; Merouane et al., 2014). Compositional differences have also been reported by micro-IR spectroscopy, X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES) at the C,N,O K-edges and Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) (Aléon et al., 2001; Flynn et al., 2003; Keller et al., 2004; Matrajt et al., 2005; Merouane et al., 2014). H/C values reported in stratospheric IDPs display a



**Table 3**

H/C and O/C elemental composition of the samples studied. For the coals from Penn State Data Bank, the vitrinite reflectance (i.e. maturity), moisture abundance and ash content are indicated. Elemental compositions measured at Ecole Centrale de Paris for the coal tars CT1 and CT2 (courtesy of A. Buch) and by Alexander et al. (2007) for the IOM of the three chondrites.

	H/C	O/C	VR (%)	Moisture	Ash (wt%)
PSOC 1532	0.90	0.25	0.33	25.76	9.46
DECS 09	0.82	0.17	0.38	39.35	6.37
DECS 15	0.81	0.07	0.8	3.15	10.13
PSOC 1521	0.63	0.02	1.61	5.29	11.16
PSOC 379	0.48	0.01	2.8	4.92	16.06
PSOC 1468	0.17	0.01	5.45	5.92	6.83
CT1	0.57	1.09	–	–	–
CT2	0.55	1.78	–	–	–
Orgueil (IOM)	0.67	0.18	–	–	–
Murchison (IOM)	0.59	0.18	–	–	–
GRO 95577 (IOM)	0.79	0.11	–	–	–

larger range of values than reported in chondritic IOM (Aléon et al., 2001). Aliphatic linkages bridging polyaromatic units in IDPs are less reticulated than in chondritic IOM and the aliphatic abundance is often lower. Therefore, a wide H/C ratio range was selected for the series of coal samples and we also used the bitumen series studied by Moroz et al. (1998), which covers a range of elemental compositions that encompasses the H/C values reported for stratospheric IDPs.

Finally, a series of six ligno-cellulosic coals from the Penn State Data Bank was selected for this study (<http://www.energy.psu.edu/copl/index.html>). The series covers a broad range of compositions and structures, mostly controlled by the extent of thermal history in the sedimentary basin. Each coal is assigned a maturity indicator such as the vitrinite reflectance (VR %), which is the mean optical reflectance of vitrinite macerals at 546 nm (Table 3). Samples were manually ground in an agate mortar and the lignite PSOC 1532 was sieved into various size fractions: 560–400, 400–280, 280–200, 200–100, 100–50, 50–25 and <25  $\mu\text{m}$ . Note that coals are not strictly pure carbonaceous materials and contain a low abundance of minerals (Table 3). The elemental composition of coal samples, solid bitumens (Moroz et al., 1998), IOM from carbonaceous chondrites (Alexander et al., 2007) and the H/C ratio measured in stratospheric IDPs are displayed in Fig. 5. The composition of analogs encompasses fairly well that of cosmomaterial. Finally, a coal tar spectrum from Cloutis et al. (1994) was found to fit the spectra of 67P/CG well. Therefore, we studied two coal tars produced from the pyrolysis of oxygen-poor bituminous coals (Table 3).

Three carbonaceous chondrites were used for comparison with 67P/CG spectra: Orgueil (CI), Murchison (CM) and GRO 95577 (CR), in order to sample the three main chemical classes of primitive carbonaceous chondrites. These chondrites did not experience thermal metamorphism in their parent body and are considered primitive objects. Samples were also ground in an agate mortar. Other classes of carbonaceous chondrites (CO, CV, CK) were not considered as they experienced intensive thermal metamorphism in their parent body. The factors controlling the reflectance spectra of CI, CM and CR carbonaceous chondrites have been investigated by Garenne et al. (2015). Grain size was not found to be a critical parameter, while the chondrule/matrix ratio might have a significant effect.

### 3.2. Experimental techniques

Reflectance measurements were collected with a spectro-goniometer designed and built at IPAG (Brissaud et al., 2014). This instrument operated over the spectral range 0.4–4.8  $\mu\text{m}$  with a spectral sampling of 20 nm and a spectral resolution varying from 5 to 40 nm. The measurements were collected at normal incidence

( $i=0^\circ$ ) and emergence  $e=30^\circ$  within the incidence plane ( $g=30^\circ$ ). These measurements were unaffected by the narrow opposition effect that is present only a few degrees around opposition geometry. The reflectance factor was calculated as the ratio of the sample radiance  $I_{\text{sample}}(i, e, \lambda)$  divided by the radiance of commercial diffuse reflectance reference surfaces  $I_{\text{reference}}(i, e, \lambda)$  from Labsphere company (Spectralon SR-99 for 0.4–2.5  $\mu\text{m}$ ; Infragold, for 2.5–4.8  $\mu\text{m}$ ) and multiplied by the calibrated reflectance factor of the reference surface (Bonnetfoy, 2001):

$$REFF(i, e, \lambda) = \frac{I_{\text{sample}}(i, e, \lambda)}{I_{\text{reference}}(i, e, \lambda)} REFF_{REF}(i, e, \lambda)$$

Measurements were run under ambient atmosphere for coals and coal tars and within an environmental cell for carbonaceous chondrites. This cell made it possible to remove the signature of terrestrial adsorbed water, as the sample was placed under secondary vacuum ( $<10^{-5}$  mbar) at 80°C for at least one hour. The elemental compositions H/C and O/C of the coal tars CT1 and CT2 were measured at Laboratoire Génie des Procédés et des Matériaux (Ecole Centrale de Paris) with a CE Instruments NC 2500 series elemental analyzer linked to a gas chromatographic column. Raman spectra were collected at Laboratoire de Sciences de la Terre with a Horiba LabRam spectrometer coupled with a microscope equipped with a  $\times 100$  objective, leading to a circular spot with a 1–2  $\mu\text{m}$  diameter. We used a 600 gr/mm grating and 514 nm radiation delivered by an Ar<sup>+</sup> Spectra Physics laser. The power on the sample was  $\sim 50$   $\mu\text{W}$ . Coal tar samples were found to be very sensitive to laser irradiation, therefore we used a very low laser power.

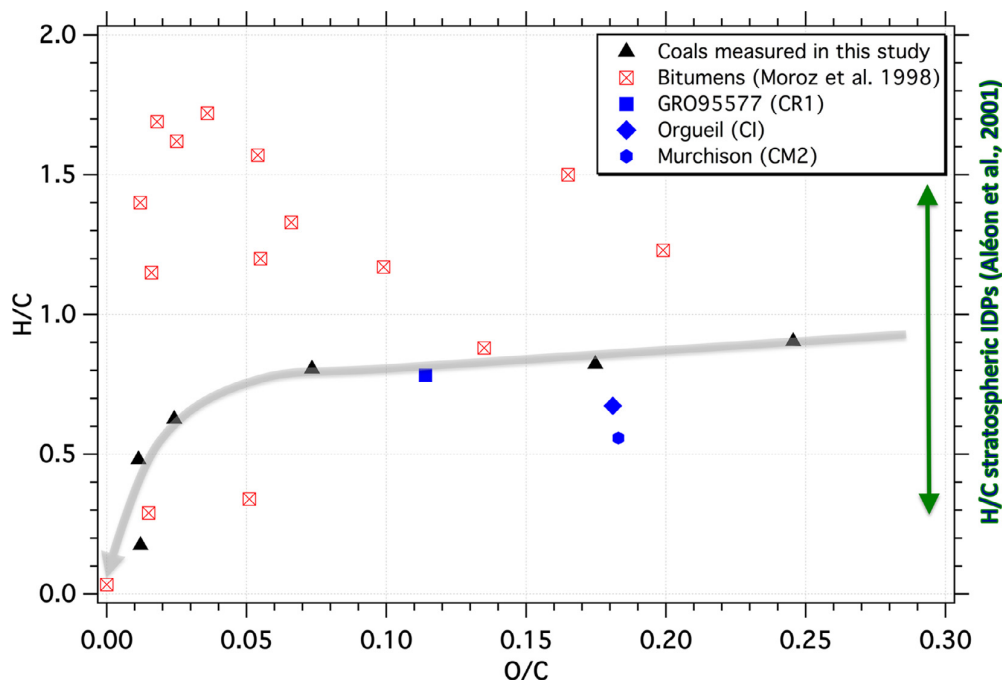
## 4. Laboratory measurements

### 4.1. Coals

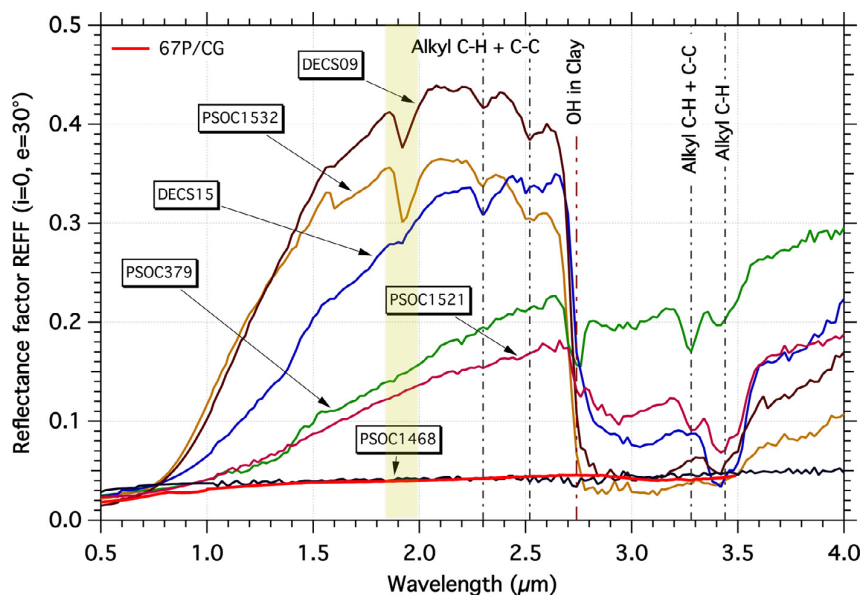
The reflectance spectra of coals (ground but not sieved) are reported in Fig. 6. All spectra have a low reflectance in the visible range, consistent with the vitrinite reflectance values provided by the Penn State Data Bank (Table 3). They cover a broad range of photometric variations in the near infrared range between 1 and 2.7  $\mu\text{m}$ . PSOC 1532 and DECS 09 have the highest NIR reflectance ( $REFF \sim 0.35$ – $0.45$ ) that peaks at  $\sim 2.2$   $\mu\text{m}$ . The NIR reflectance level decreases with increasing coal maturity and the most mature coal – the anthracite PSOC 1468 – shows a very flat and low reflectance factor at  $\sim 0.05$  over the whole visible and infrared ranges. The band at 2.3  $\mu\text{m}$  is assigned to an overtone/combination of the stretching modes of methylene ( $\text{CH}_2$ ) and methyl ( $\text{CH}_3$ ) chemical groups. The band at  $\sim 2.5$   $\mu\text{m}$  may be due to a combination of a C–H stretch with a C–C stretch. This is observed in the spectra of the less mature coals but not in the others, in agreement with alkyl loss during late diagenesis and catagenesis. The feature centered at 1.9  $\mu\text{m}$  (yellow ribbon in Fig. 6) is due to molecular water adsorbed on the samples or interlayer water in clays, as measurements were not collected in a controlled atmosphere. The strength of this band is in good agreement with moisture measurements from the Penn State Data Bank (Table 3). The sharp drop at  $\sim 2.7$   $\mu\text{m}$ , which appears as a narrow band (e.g. in PSOC 379), is assigned to the OH stretching of structural hydroxyl in clays.

Above 2.7  $\mu\text{m}$ , the reflectance spectra display different absorptions: (i) molecular water, mostly due to moisture, results in a broad band at  $\sim 3.1$   $\mu\text{m}$  with a strength that decreases with maturity; (ii) a band due to aromatic C–H at 3.28  $\mu\text{m}$  (the strength of the aromatic C–H band increases with increasing maturity) and (iii) a band centered at  $\sim 3.44$   $\mu\text{m}$ , with a substructure shape that is controlled by the symmetric and antisymmetric stretching vibration modes of the  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$  chemical groups.

Spectra of PSOC 1532 have been collected for different grain size fractions (Fig. 7). There is little or negligible effect of grain size



**Fig. 5.** H/C vs. O/C diagram of coal samples used in this study (provided by Penn State University Data Bank), of bitumens studied in Moroz et al. (1998) and of Insoluble Organic Matter extracted from 3 primitive carbonaceous chondrites (Alexander et al., 2007). The gray arrow shows the thermal evolution of the coal samples, from lignite to anthracite.



**Fig. 6.** REF spectra of ground coals of different maturities. Spectra were collected in the ambient atmosphere. The vertical yellow ribbon indicates the presence of adsorbed water on the samples. The vertical red dash-dotted line indicates the OH vibration in clays. VR: vitrinite reflectance. The vertical gray dash-dotted lines indicate the positions of the alkyl and aromatic C-H vibrations (3.44 and 3.28  $\mu\text{m}$ , respectively), an overtone/combination of alkyl and C-C vibrations at 2.3 and 2.52  $\mu\text{m}$ . (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

on the visible reflectance, but a very significant effect in the range 1–2.7  $\mu\text{m}$ . The maximum reflectance (at  $\sim 1.9 \mu\text{m}$ ) varies greatly with grain size and increases with decreasing grain size. Even for the larger grain sizes, the reflectance at 2.2  $\mu\text{m}$  does not drop below 0.08. A similar spectral behavior as a function of particle size has already been reported by Moroz et al. (1998) for asphaltite separates.

#### 4.2. Coal tars

The spectra of coal tar samples CT1 and CT2 (grain size  $< 50 \mu\text{m}$ ) are similar to each other and resemble that of the anthracite coal PSOC 1468 (Fig. 8). They are dark both in the visible and near-infrared ranges and also show a steep reddish slope in the visible range, in agreement with the coal tar measurements

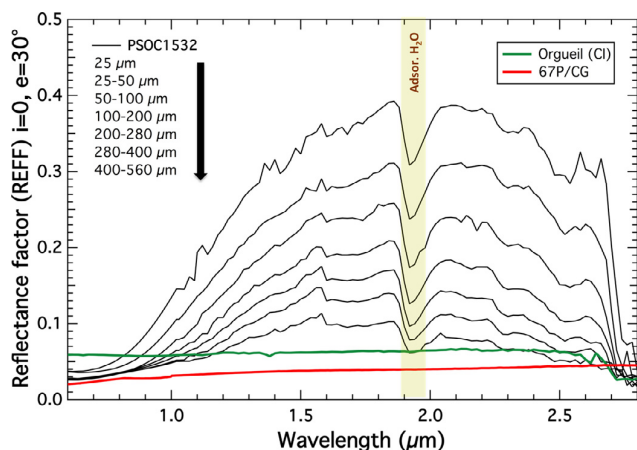


Fig. 7. Reflectance factor of coal PSOC1532 collected for various grain size ranges. The maximum reflectance factor decreases with increasing grain size in the near-infrared range, while the reflectance in the visible range remains at values below 0.04. The reflectance factors of 67P/CG and Orgueil chondrite are plotted for comparison. The vertical yellow ribbon indicates the presence of adsorbed water on the samples. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

of Cloutis et al. (1994). A deep  $3.28 \mu\text{m}$  feature is present, along with a weak alkyl band at  $3.44 \mu\text{m}$ . CT1 and CT2 are aromatic-rich samples and the strong absorption throughout the infrared range points to the presence of large polycyclic aromatic species. Coal tars are however chemically and structurally dissimilar to anthracite. The respective Raman spectra (514 nm excitation) of CT1 and coal PSOC 1468 (Fig. 9) appear significantly different, though their reflectance spectra are rather similar (Fig. 8). The Raman spectrum of CT1 consists in a fluorescence background onto which the so-called G and D bands are superimposed. These G and D bands are usually used to determine the degree of structural order of carbonaceous materials, with D indicating disorder (Ferrari and Robertson, 2001). Here they are rather broad and in this respect this spectrum resembles that of immature coals. In contrast, the spectrum of PSOC 1468 is devoid of fluorescence and shows

narrow G and D bands, consistent with the high maturity. Two different carbonaceous materials thus give rise to similar reflectance spectra.

In fact, the coal tar samples contain a large fraction of soluble molecules. The shape and broadness of the G and D bands are controlled by the size of free Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) (Castiglioni et al., 2001). Based on these parameters, our Raman data are consistent with a dominant population of small PAHs. However, our coal tar samples also contain larger PAHs that account for the strong electronic absorption in the near-infrared range. Finally, coal tars are less refractory than coals, chondritic IOM and refractory organics in IDPs and AMMs and the size distribution of their aromatic species is much broader, encompassing very small to large PAHs. Note that the poor resistance to thermal stress under laser irradiation observed during Raman measurements fully supports this view.

#### 4.3. Carbonaceous chondrites

The reflectance spectra of the three powders of carbonaceous chondrites Orgueil (CI), Murchison (CM) and GRO 95577 (CR1) are displayed in Fig. 10 (see Garenne et al., 2015 for full details on measurements). The reflectance spectra are dark in the visible and infrared ranges ( $0.4\text{--}4 \mu\text{m}$ ). Below  $2.5 \mu\text{m}$ , the spectrum of Orgueil is flat, that of Murchison has a weak broad absorption feature centered at  $\sim 0.9 \mu\text{m}$ , while that of GRO 95577 is flat in the visible range, but has a slight reddish slope in the near-infrared range. The (slight) differences in the reflectance level between the three samples are consistent with their modal abundances of chondrules that increase from Orgueil to GRO95577. The spectra all show a broad absorption band centered around  $2.7\text{--}2.9 \mu\text{m}$  that is due to structural OH trapped in serpentine or smectite (Orgueil), with some contribution from chemically bound (smectite) and/or physisorbed water at longer wavelengths. The position of this band is controlled by the Mg/Fe ratio in phyllosilicates (Beck et al., 2010). Our data do not show the  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$  vibration bands that peak at  $\sim 3.4 \mu\text{m}$ . These features are generally faint in reflectance (Hiroi et al., 1996) and their detection is here blurred by noise and the low spectral resolution. Note that Garenne et al. (2015) report no clear control of grain size on the reflectance spectra.

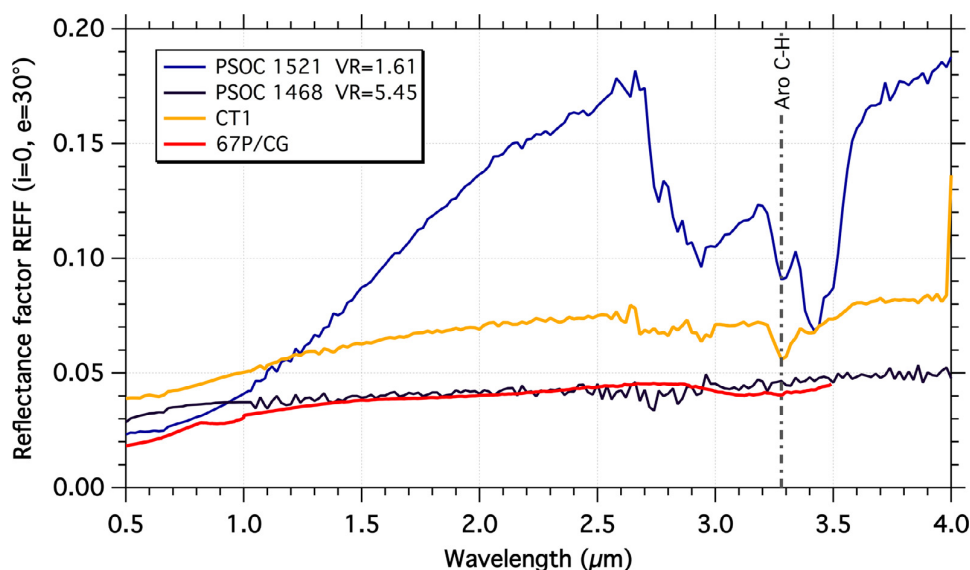


Fig. 8. The spectrum of the coal tar CT1 plotted along with the spectra of coals PSOC 1521 and PSOC 1468. The band centered at  $\sim 3 \mu\text{m}$  results from the combination of moisture, hydroxyl in clays and possibly organic OH groups.

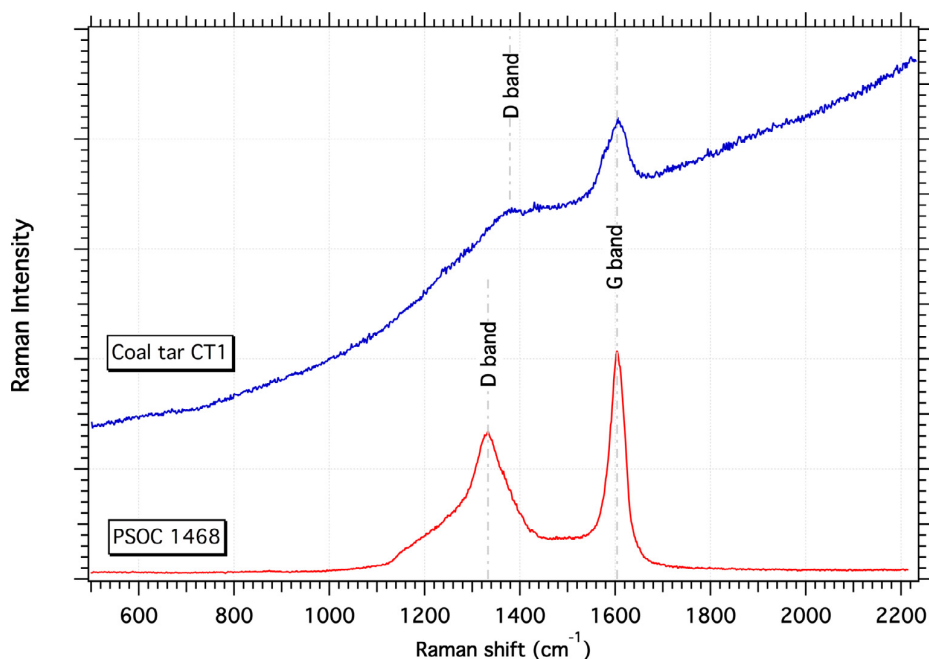


Fig. 9. Raman spectra of coal tar CT1 and anthracite PSOC 1468. Spectra recorded with a 514 nm wavelength excitation.

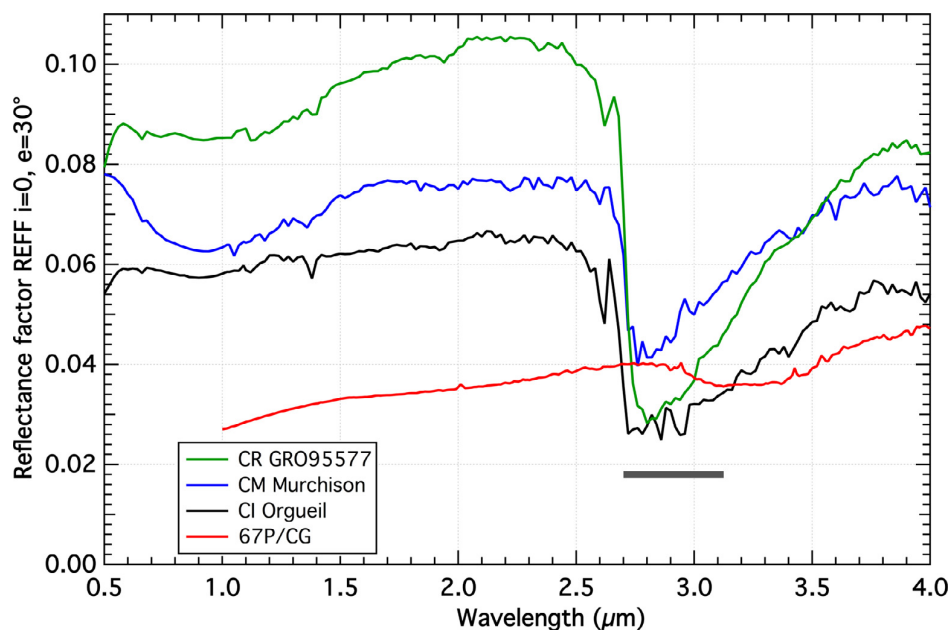


Fig. 10. Reflectance spectra of ground Orgueil, Murchison and GRO 95577 chondrites, plotted along with the spectrum of 67P/CG.

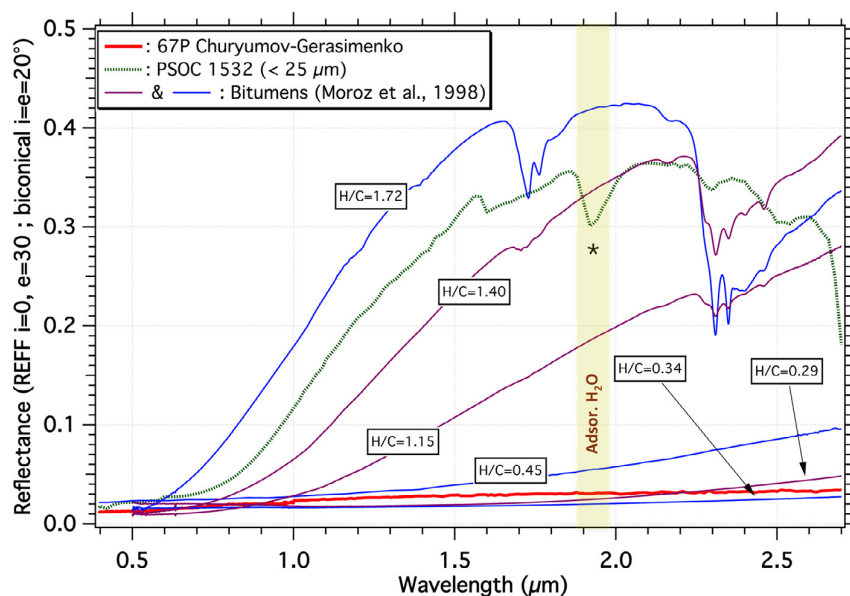
## 5. Discussion

### 5.1. Spectral reflectance properties of cometary analogs

As discussed in Section 4.1, the reflectance spectra of coal samples display variations that are controlled largely by maturity (rated by the vitrinite reflectance) (Fig. 6). Coal darkness is physically related to the electronic gap  $E_g$ , which is itself controlled to a large extent by the size of the aromatic units composing the polyaromatic structure ( $E_g \sim 6M^{-0.5}$ , where  $M$  is the number of

rings; Robertson, 1995). As maturity increases, the size of the aromatic units increases and  $E_g$  decreases, resulting in a stronger visible absorption and the extension of absorption towards lower energy in the near-infrared range. In this respect, as any carbonization process is accompanied by the condensation of aromatic units, the spectral behavior of this series of coals is consistent with that of any series of carbonaceous materials produced from a thermal process, either under natural or artificial conditions. A similar trend was observed for a series of natural bitumens spanning a broader range of elemental compositions and chemical structures





**Fig. 11.** Reflectance spectra of bitumen samples (<25  $\mu\text{m}$ ) from Moroz et al. (1998) plotted along with spectra of coal PSOC 1532 and 67P/CG. The vertical yellow ribbon indicates the presence of adsorbed water in the coal sample. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

(Moroz et al., 1998). As for coals, bitumen maturity (as rated by H/C and carbon aromaticity) was found to control the reflectance spectra in a way similar to coals (Fig. 11).

Along with generally similar optical trends, described above, there are some near-infrared spectral differences between coals and solid oil bitumens that are caused by their dissimilarities in composition and chemical structures. Bitumen spectra do not show NIR features caused by high moisture content and mineral impurities typical of immature (low rank) coals (Fig. 11). Compared to coals with similar (H+O+N+S)/C ratios, solid oil bitumens are characterized by a lower degree of carbon aromaticity and are depleted in oxygen functionalities. As a result, red bitumens show pronounced aliphatic absorption bands near 1.7, 2.3 and 3.4  $\mu\text{m}$ , while in the spectra of coals such features are much weaker or absent (Figs. 6 and 11). Reflectance spectra of solid oil bitumen samples shown in Fig. 11 were measured for a somewhat different geometry ( $i=e=20^\circ$ ; biconical reflectance) than the samples from this study ( $i=0^\circ$ ;  $e=30^\circ$ ; bidirectional reflectance). However, interlaboratory comparisons showed negligible differences between biconical measurements performed at  $i=e=20^\circ$  and bidirectional measurements at  $i=0^\circ$ ;  $e=30^\circ$ . Therefore, we do not expect significant spectral discrepancies, introduced by viewing geometry, between the spectra shown in Fig. 11.

Coal tar samples appear as good *optical analogs* of comet 67P/CG (Fig. 8). They have low albedo in the visible and near-infrared ranges and their Raman spectra point to a disordered polyaromatic material, as observed in interplanetary dusts (Fig. 9). However, they are not relevant *chemical analogs*, i.e. their composition and their structure are dissimilar to those of cometary refractory organics. Indeed, coal tars are described as a mixture of free molecules with a highly aromatic character and are chemically distinct from chondritic IOM (e.g. Remusat et al., 2005; Flynn et al., 2003; Matrajt et al., 2005; Merouane et al., 2014).

## 5.2. Dark organics and opaque minerals in 67P/CG

In this subsection, we restrict the discussion to the wavelength range 0.4–2.5  $\mu\text{m}$ . Figs. 6,7,8 and 10 display the reflectance factor REFF of 67P/CG, coals and primitive chondrites collected under

similar observational geometries ( $i=0$ ,  $e=30^\circ$ ). The bulk abundance of organic matter in Orgueil is  $\sim 4\text{wt}\%$ , mostly in the form of IOM (> 70%). Among the coals studied here, DECS09 and PSOC 1532 are the samples that most resemble Orgueil IOM. Hence, they have close elemental composition, close relative abundances of  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ , carbonyl and aromatic C=C groups and they have a very disordered polyaromatic structure.

The reflectance spectra of both these coal samples do not match that of the bulk Orgueil chondrite, whatever their grain size distribution. In particular, Orgueil is slightly brighter in the visible range and above 0.8  $\mu\text{m}$  DECS09 and PSOC 1532 are much brighter, reaching a reflectance factor of  $\sim 0.4$ – $0.5$  at 2  $\mu\text{m}$  (for the < 25  $\mu\text{m}$  fraction; Fig. 7). In contrast, the spectrum of Orgueil is flat in the range 0.4–2.5  $\mu\text{m}$  with a reflectance value of  $\sim 0.06$ . The higher reflectance in the visible range is presumably due to refractory carbon abundance, along with the presence of bright minerals, e.g. sulfates that result from the oxidation of unstable sulfides in the terrestrial atmosphere and that are widespread in Orgueil (Gounelle and Zolensky, 2001). In the infrared range, IOM reflectance (as inferred from those of DECS09/PSOC 1532) does not account for the very low reflectance of bulk Orgueil and we infer that the spectral contribution of opaque minerals is related to sulfides (mostly pyrrhotite and troilite) and oxides (magnetite). Fe-Ni alloys (as either kamacite or taenite) are poorly abundant in Orgueil, so we do not expect their significant contribution. Similar observations are reported for the CM chondrite Murchison (reflectance  $\sim 0.07$ , with a broad and moderate absorption at 0.9  $\mu\text{m}$ ) and the CR chondrite GRO 95577 (slightly increasing reflectance from 0.85 to 0.11). As reported in Section 4.3, the reflectance level is slightly higher for Murchison and for GRO 95577 with respect to the other two meteorites. The modal abundance of chondrules within these 3 chondrites varies from  $\sim 0\%$  (Orgueil), to  $\sim 20\%$  (Murchison) and up to  $\sim 50\%$  (GRO 95577), which is consistent with this reflectance trend. The reason is that olivine and pyroxenes from chondrules are not dark and increase the reflectance level.

67P/CG is characterized by very low reflectance, reddish slope in the visible range and weak slope in the near-infrared range (Fig. 1). Among our samples, the best spectral matches are obtained with the anthracite PSOC1468 and to a lesser extent with

the coal tars. The most mature (carbonized) members of the solid oil bitumen series from Moroz et al. (1998) (high and medium anthraxolites) also spectrally resemble the 67P/CG surface in the visible and near-infrared ranges. Though providing a good optical fit, anthracite is definitely not a plausible analog for cometary refractory organics. This very mature coal (VR=5.45%) experienced high temperature heating at 200–300°C over a long duration (~0.1–1 Myr). It lost a large fraction of its H and O heteroatoms and contains large aromatic units that are definitely inconsistent with the very small units present in refractory carbonaceous materials of cometary grains. Mature carbonaceous materials in stratospheric IDPs are very unusual and generally attributed to an asteroidal origin (Wopenka, 1988; Bonal et al., 2006, 2011; Busemann et al., 2009). Similar conclusions can be drawn for anthraxolites as well as coal tars. Coal tars are complex mixtures of hydrogenated carbon with a large aromatic component, including very large aromatic units resulting from the pyrolytic conditions under which they were produced. As discussed before, they should be described as a complex mix of soluble species with a strong aromatic character, in contrast with the composition of refractory organics from stratospheric IDPs, which generally have a significant alkyl component and contain oxygenated chemical groups (Flynn et al., 2003; Keller et al., 2004; Matrajt et al., 2005; Merouane et al., 2014).

More suitable analogs (in terms of structure and chemical composition) are less mature coals and solid oil bitumens, offering compositions that encompass those of stratospheric IDPs. In reflectance spectra of 67P/CG, we do not observe the overtone and combination modes of CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> groups (near 1.7 and 2.3 μm), while they are observed in asphaltites and kerites and to a lesser extent in immature coals (Figs. 6 and 11). The strength of the band in the near-infrared spectra of pure bitumens and coals correlates with the H/C ratio. The lack of detection of these bands in 67P/CG spectra may be due to a low H/C ratio in the surface organic material or a low content of organics, or possibly to the faintness of the band with respect to the signal-to-noise ratio, as a consequence of the low reflectance. Finally, these weak bands could be completely suppressed in the spectra by an absorbing material. This lack of detection is consistent with the apparent weakness of the broad 3.2 μm band, which could host vibration modes of C-H chemical groups (see discussion below). Lastly, the low visible reflectance in 67P/CG, with respect to chondrites, strongly suggests a higher abundance of refractory organics at the surface of the comet. This result is fully consistent with the higher abundance of these organics in stratospheric IDPs (15 wt% on the average, compared to 4–5 wt%; Thomas et al., 1993). However, the high reflectance factor of immature coals and bitumens is not consistent with the low reflectance factor of 67P/CG in the near infrared range (Figs. 6 and 11). This leads to the conclusion that refractory organic matter alone cannot account for the low reflectance in the near-infrared range and that other components absorb within this spectral range.

The nature of these phases cannot be identified from VIRTIS spectra, but it can be inferred from the composition of cometary grains analyzed in the laboratory. As already mentioned, there is no unequivocal information carried in the spectra and we need inputs from other sources. So far, instruments aboard the Rosetta mission dedicated to the characterization of dust – COSIMA, MIDAS, GIADA – have provided insightful information on flux, velocities and textures, but not yet on composition. In contrast, systematic mineralogical characterization of Antarctic micrometeorites, stratospheric IDPs and Wild 2 grains thoroughly determine the nature and compositions of mineral phases. Sulfides are an abundant component of these grains. Their composition in AMMs is close to troilite (FeS), while pentlandite, which is widespread in some primitive carbonaceous chondrites, is very scarce (Dobrica et al., 2009). Sulfides have also been detected as abundant minerals in

STARDUST grains sampled from the Wild2 comet (Zolensky et al., 2006; Leroux et al., 2008). Their composition was basically devoid of Ni, but the Fe/S could not be determined accurately due to heating artifacts triggered by the slowing in aerogel collectors. There is no systematic report of Fe-Ni alloys in AMMs, but they have been reported in stratospheric IDPs and STARDUST grains (Rietmeijer, 1998; Ogliore et al., 2010). However, in the STARDUST samples, the formation of such metallic grains could be related to the preferential loss of S during the capture. The mineralogy of cometary grains is basically anhydrous and, in this respect, we do not expect indigenous oxides or oxihydroxides (e.g. magnetite, ferrihydrite) and opaque minerals are basically limited to anhydrous sulfides and Fe-Ni alloys.

Optical constants of Fe and Ni metal available in the literature reveal that the imaginary part of the refractory index (*k*) continuously increases from 0.4 up to 5 μm, varying from ~2 to 12 (Lynch and Hunter, 1991; Weaver et al., 1979; Ordal et al., 1983). From these data we infer that kamacite and taenite alloys absorb strongly through the visible and infrared ranges and, if present, should certainly significantly contribute to 67P/CG darkness. Optical properties of sulfides depend on composition and structure (Bither et al., 1968). Pyrite (FeS<sub>2</sub>) absorbs weakly in the near-infrared range. Unfortunately, no optical constants are available for troilite (FeS) and pyrrhotite (Fe<sub>1-x</sub>S) at wavelengths longer than 1 μm. Reflectance measurements by Britt et al. (1992) show that reflectance of troilite in the range 0.4–2.7 μm decreases with decreasing grain size. This spectral behavior is consistent with absorbing grains throughout this wavelength range and we infer that, unlike pyrite, troilite is most likely opaque in the range 0.4–2.7 μm.

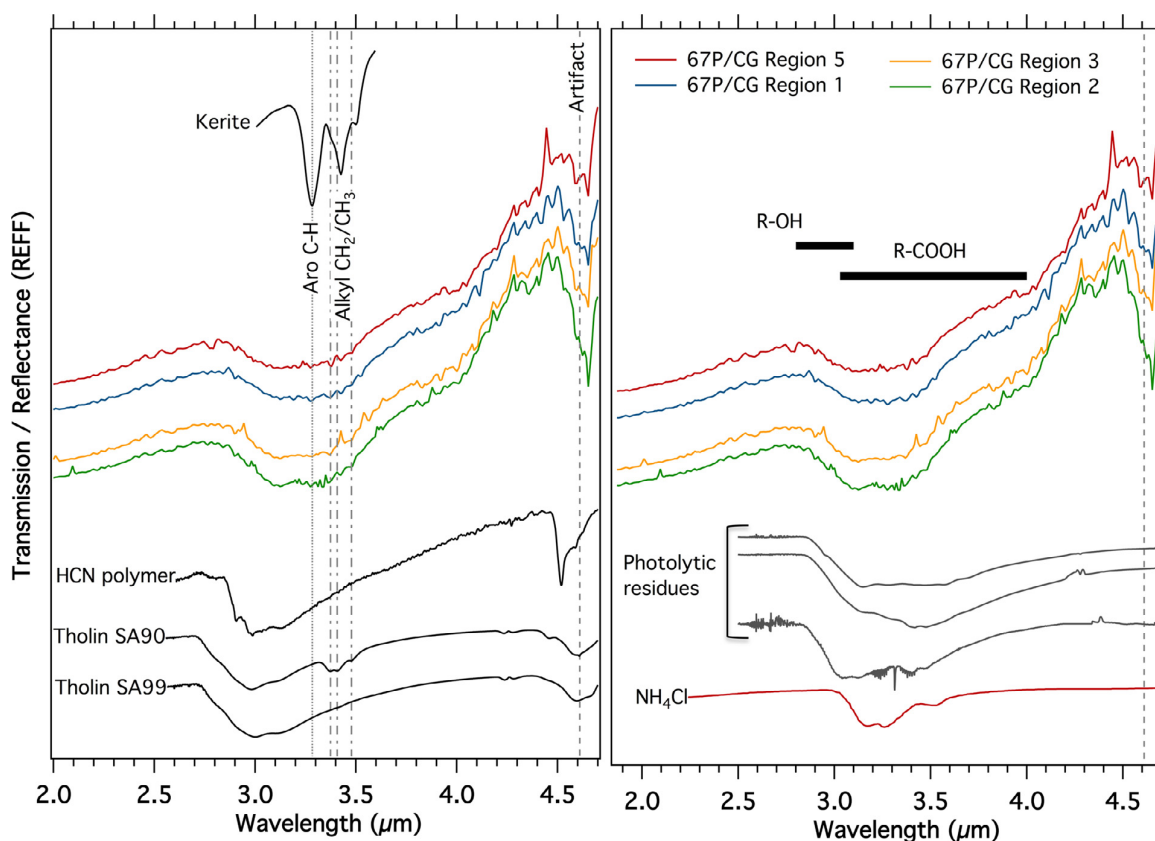
### 5.3. The 3.2 μm band

The broad 3.2 μm band, extending from ~2.9 to 3.7 μm, appears in all spectra of 67P/CG. Plausible candidates are –OH, –CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> and –NH/NH<sub>2</sub> chemical groups as well as aromatic C-H and ions such as NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Lin-Vien et al., 1991). Below we examine the relevant possible carriers of these chemical groups or ions. Note that our discussion does not include isolated surface patches that contain water ice, which broadens and shifts the band towards shorter wavelengths (De Sanctis et al., 2015; Filacchione et al., 2015).

#### 5.3.1. C-H vibrations in aliphatic and aromatic hydrocarbons

C-H bonds in methylene (CH<sub>2</sub>)-, methyl (CH<sub>3</sub>)-groups and in aromatic structures have symmetric and antisymmetric stretching vibration modes in this spectral region. These features appear clearly in the spectra of bitumens and an aliphatic-rich tholin (Fig. 12; Quirico et al., 2008). They form a broad complex absorption feature between 3.3 and 3.6 μm. Stretching vibrations of CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> groups give rise to four overlapping bands centered near 3.37–3.39, 3.4 and 3.5 μm. In reflectance spectra of asphaltite, wurzilite and low kerite bitumens, the bands are not well resolved due to saturation (Fig. 11; Moroz et al., 1998). C-H stretches in aromatic structures give rise to a complex absorption feature centered between 3.27 and 3.3 μm. The latter feature is well pronounced in high kerites, medium- and low anthraxolites (Fig. 12; Moroz et al., 1998) and relatively mature coals (Fig. 6; De Bergh et al., 2008).

The C-H bands may contribute to the 3.2 μm band regarding band positions, but the individual bands due to the respective vibration modes are not resolved in the spectra of 67P/CG. This lack of detection may be due either to the low signal-to-noise ratio or the overlapping with several vibration modes from other chemical groups. At present, there is no firm identification of specific aliphatic and/or aromatic functional groups in reflectance spectra of 67P/CG.



**Fig. 12.** Left: Spectra of 67P/CG plotted with low anthraxolite reflectance spectrum (Moroz et al., 1998), transmission tholins spectra (Quirico et al., 2008) and an HCN polymer spectrum (Bonnet et al., 2015). Spectra are vertically shifted for clarity. The slight shift of the position of the aliphatic modes in the low anthraxolite with respect to those of the tholin SA90 (vertical dash-dotted lines) is due to the nitrogen content. The dotted line indicates the position of the 4.6  $\mu\text{m}$  artifact, which also fits the position of the  $\text{OCN}^-$  ion in laboratory experiments. Right: Spectra of 67P/CG plotted along with transmission spectra of ammonium salt (NIST database) and of photolytic residues produced under varying conditions (Munoz Caro and Schutte 2003). The ammonium ion appears as a viable candidate, while photolytic residues may display a broad feature that encompasses the 3.2  $\mu\text{m}$  band.

### 5.3.2. Amine groups

NH and  $\text{NH}_2$  chemical groups (secondary and primary amines, respectively) have typical symmetric and antisymmetric vibration modes within the spectral region of the 3.2  $\mu\text{m}$  band. Fig. 12 shows a comparison of a 67P/CG reflectance spectrum with transmittance spectra of two tholins and an HCN polymer (Quirico et al., 2008). The amine band extends from 2.7 to 3.7  $\mu\text{m}$  and is broader than the 3.2  $\mu\text{m}$  band towards shorter wavelengths. The substructure with peaks at  $\sim 3.00$  and  $3.12$   $\mu\text{m}$  does not appear in the 67P/CG spectrum and the band is centered at  $\sim 3.0$   $\mu\text{m}$ . Obviously, NH/ $\text{NH}_2$  groups cannot be the unique carriers of the 3.2  $\mu\text{m}$  band and their significant contribution to this feature is unlikely. Moreover, a significant contribution of N-rich functional groups is challenged in the light of cosmochemical data. Nitrogen abundance in cometary grains is known to be low in general and amine groups have not been detected by FTIR microscopy on stratospheric IDPs (e.g. Flynn et al., 2003; Matrajt et al., 2005; Merouane et al., 2014). N-rich particles, such as UltraCarbonaceous Antarctic Micrometeorites (UCAMMs), are not representative of the mainstream dust population (Dobrica et al., 2011; Dartois et al., 2013).

### 5.3.3. Hydroxyl group

The OH group can be present in both inorganic and organic forms. A first type of possible carriers could be hydroxylated minerals: phyllosilicates, oxyhydroxides or OH-bearing sulfides. Comparison with carbonaceous chondrites shows that OH in Mg-Fe serpentines, which are the major hydrated minerals in these

meteorites, gives rise to an absorption band centered between 2.7 and 2.9  $\mu\text{m}$  (Fig. 10). This band is assigned to the stretching vibration of structural OH groups. Its wavelength position is controlled by the Fe/Mg ratio, but does not extend above 2.9  $\mu\text{m}$  (Beck et al., 2010; Takir et al., 2013). In this respect, its contribution to the 3.2  $\mu\text{m}$  band is not significant. Similar conclusions can be drawn for oxyhydroxide minerals, such as ferrihydrite and goethite, for which the main band is controlled by OH stretching peaks at  $\sim 3.1$   $\mu\text{m}$  and  $\sim 2.9$   $\mu\text{m}$ , respectively (Lair et al., 2006; Beck et al., 2011). Another OH-bearing mineral abundant in some carbonaceous chondrites (CM-chondrites) is an OH-bearing Fe-sulfide tochilinite. Its reflectance spectra show absorption bands (Moroz et al., 2006) with positions (2.7–2.9  $\mu\text{m}$ ) and shapes that make tochilinite an unlikely contributor to the 3.2- $\mu\text{m}$  band of 67P/CG. Note that the presence of hydroxylated minerals relies on extensive aqueous circulation in the parent body, which is inconsistent with systematic mineralogical analysis of porous stratospheric IDPs and Antarctic micrometeorites. This issue is addressed in detail below.

The OH group can also be present in an organic form in either alcohols or carboxylic acids (Lin-Vien et al., 1991). Alcoholic hydroxyl generally results in a band extending from 2.7 to 3.2  $\mu\text{m}$ , which does not encompass the broadness of the 3.2 band. The band of carboxylic acids spans a much broader spectral region and may account for a large part of the 3.2  $\mu\text{m}$  band. This broadness is due to the ability of the COOH group to establish hydrogen bonds and is therefore controlled by the COOH concentration. The carriers

of COOH and OH groups might be molecules that have a molecular weight consistent with their thermodynamic stability in the first tens of micrometers of the 67P/CG surface. Consequently, they may share similarities with soluble organic matter in primitive meteorites, which is dominated by carboxylic/dicarboxylic acids (Sephton, 2002). They also could be present as part of the macromolecular structure of the polyaromatic solid that possibly controls the low reflectance of comet 67P/CG in the visible range. However the depth of the 3.2  $\mu\text{m}$  band displays variations across the nucleus surface that are not correlated with the visible and near-infrared slopes in normalized spectra (Fig. 1). Furthermore, COOH as a chemical group branched in a polyaromatic solid skeleton likely has limited interactions with other COOH groups, or with any group with which hydrogen bonds could be established. Therefore, the spectral contribution of COOH groups over the full broadness of the 3.2  $\mu\text{m}$  band appears more consistent with a complex mixture of free low molecular weight molecules and not with chemical groups inserted in the macromolecular network of a dark polyaromatic solid. This kind of mixture is less volatile than ices and will be referred to hereafter as *semi-volatile*.

#### 5.3.4. Ammonium ion and photolytic residues

The ammonium ion  $\text{NH}_4^+$  is also a viable candidate to explain the presence of the 3.2  $\mu\text{m}$  band. This ion is strongly suspected to be present in interstellar ices as a counter-ion of isocyanide  $\text{OCN}^-$ , which has been identified in different protostar environments by its narrow CN vibration at 2170  $\text{cm}^{-1}$  (e.g. Grim and Greenberg, 1987; Schutte and Khanna, 2003). The pair ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OCN}^-$ ) has been also identified in numerous experimental simulations aimed at mimicking organic complexification in the conditions of interstellar molecular clouds or protostar envelopes. In these experiments, simple ices mixtures are irradiated by UV photons or energetic ions or simply evolve by thermal activation (Grim et al., 1989a, 1989b; Schutte and Khanna, 2003; Theulé et al., 2013).  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{OCN}^-$  are detected in the residues formed after heating to room temperature and so might be stable at the surface of 67P/CG. Note that in Section 5.3.2, we pointed out that the N/C ratio measured in interplanetary dust is low, which points to a very low or negligible contribution of cyanide ( $-\text{CN}$ ) groups. This low abundance mostly concerns refractory organics, while here ions are suspected to be present as a semi-volatile component that is likely absent or extremely weak in dusts.

Ammonium salts display a broad and structured band that extends from  $\sim 2.94$  to  $\sim 3.34 \mu\text{m}$  with peaks at 3.17, 3.26 and another peak at 3.51  $\mu\text{m}$ , assigned to the  $2\nu_2$ ,  $\nu_1 + \nu_5$  and  $2\nu_4$  vibration modes, respectively (Fig. 12). In these experiments,  $\text{NH}_4^+$  appears early in the irradiation process. Increasing the irradiation dose leads to more refractory organic films that contain a variety of compounds including carboxylic acid and salts, esters and amides (Munoz Caro and Schutte, 2003). Such a complex mixture causes broader bands than that of a simple ammonium salt. The broadness of these bands fits or even encompasses that of the 3.2  $\mu\text{m}$  band of 67P/CG (Fig. 12). In addition, we compared laboratory transmission spectra with surface reflectance spectra (Fig. 12). In this respect, we expect a slight broadening and shape modification of the band observed in transmission spectra, because of the scattering of photons within the surface particles. Nevertheless, the band structure and position in the transmission spectra can be directly compared to those of reflectance spectra.

The  $\text{OCN}^-$  ion has a stretching band centered at  $\sim 4.6 \mu\text{m}$ . This wavelength falls in the spectral range dominated by the thermal emission of the surface of 67P/CG. After subtraction of (most of) the thermal component, an artifact feature appears at  $\sim 4.61 \mu\text{m}$  in each averaged spectrum computed across each colored area (Fig. 12). The presence of this feature makes it impossible to identify  $\text{OCN}^-$ .

**Table 4**

Species evaluated as possible carrier of the 3.2  $\mu\text{m}$  band. ++: highly plausible. +: plausible. -: not or little plausible.

	3.2 $\mu\text{m}$ band plausible carrier	Comments
$\text{CH}_2/\text{CH}_3$ Aromatic C-H	+	Plausible
$\text{NH}/\text{NH}_2$	–	Less plausible.
-OH in R-COOH	++	Highly plausible, sole candidate that could account for absorption over a broad spectral range and towards longer wavelengths.
-OH in R-OH	+	Plausible, but low abundance if present.
OH in silicates	–	Less plausible. Main feature is centered at 2.7–2.8 $\mu\text{m}$ , far outside the range of the 3.2 $\mu\text{m}$ band.
$\text{NH}_4^+$	+	Plausible. Fits nicely the short-wavelength edge of the 3.2 $\mu\text{m}$ band.

#### 5.3.5. Summary

The survey of the species that might account for the 3.2  $\mu\text{m}$  band is summarized in Table 4. The 3.2  $\mu\text{m}$  feature cannot be fitted by a single species and certainly results from the contribution of a variety of molecular and ionic species. Amino groups contribute to only a minor extent, if at all, while carboxylic groups COOH, alcoholic OH, the  $\text{NH}_4^+$  ion and possibly aliphatic and/or aromatic groups CH,  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$  are strongly suspected contributors. The broadness of the feature suggests the presence of COOH groups that are tightly connected and therefore promote hydrogen bond interactions. Therefore, COOH groups attached to macromolecular polyaromatic structures causing low reflectance of the cometary nucleus in the visible range can contribute to the 3.2- $\mu\text{m}$  feature but such COOH groups are unlikely the sole COOH carriers of this broad band. Our preferred interpretation is the presence of a molecular/ionic residue such as the leftover ice mixtures exposed to energetic processing in a pre-accretion sequence. As discussed above, several experimental simulations published so far have clearly revealed the formation of anions and counter-ions (e.g.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OCN}^-$ , etc.) and complex array of molecular species including carboxylic acids. In this respect, VIRTIS data point to a semi-volatile organic component that is not sampled by interplanetary dust, which mostly contains refractory organics (stratospheric IDPs and Antarctic micrometeorites).

#### 5.4. Surface processing and rejuvenation and connection to carbonaceous chondrites

The spectrum of 67P/CG does not fit the experimental spectra of CI, CM and CR chondrites. The analysis of interplanetary dust particles, Antarctic micrometeorites and Stardust grains sampled in the coma of comet Wild 2 show that comets contain crystalline minerals that were formed in the inner solar Nebula and transported in the outer and cold regions through efficient inward-outward transport mechanisms (Zolensky et al., 2006). Radial transfers in the protosolar disk were also produced by planetesimals, triggered by the migration of giant planets (Walsh et al., 2011). The lack of a clearly distinguished hot place for the formation for asteroids and cold place for the formation for comets led to the emergence of the so-called asteroid-comet continuum concept (Gounelle et al., 2008). Within this framework, it has been proposed that the Orgueil CI chondrite originated from a Jupiter Family comet (Gounelle et al., 2006). This cometary origin is not supported by our data that demonstrate the mismatch between the CI, CM and CR chondrites spectra (including Orgueil) and those of comet 67P/CG. However, any direct spectral comparison might be misleading due to effects of space weathering, which possibly



modified the surface of 67P/CG. Low energy (0.84 keV/amu) ions of solar wind plasma from expanding solar corona continuously bombard the surfaces of Solar System objects that are not protected by an atmosphere and/or a magnetic field. Below, we discuss the effect of solar wind irradiation and show that its impact is very weak or absent on comet 67P/CG.

The duration of exposure of the 67P/CG surface to solar wind controls the irradiation dose. Therefore a key issue lies in the extent, if any, of surface rejuvenation at each perihelion, which would limit this duration to the orbital period (6.44 years). 67P/CG was selected because its perihelion decreased suddenly in 1959, enhancing chances to observe a recently refreshed surface. Dynamical simulations show that the perihelion has been located at  $q=1.2$  AU since 1959 and ranged between 2.9 and 3.8 AU until  $\sim 200$  years ago (Groussin et al., 2007; Maquet, 2015). However, beyond  $\sim 200$  years, a probabilistic approach is required to perform calculations and some clones in these calculations have very low  $q$ . As such, no conclusions are provided by dynamical calculations. OSIRIS observations, along with the analysis of VIRTIS spectral images, provide firmer conclusions on space weathering effects (Sierks et al., 2015). The terrains sampled by the five colored regions presented in Section 2 (see Fig. 2) correspond to various morphologies including the: (i) rocky consolidated terrains and (ii) dust-dominated smooth terrains, in particular fresh deposits in the lobe (El-Maarry et al., 2015). OSIRIS data point to material mobilization at the surface mainly through an “airfall” process controlled by dust emission in the Hapi (neck) region associated with a size-sorting process that favors large ( $\sim$ cm) particles that are eventually spread out throughout the surface (Thomas et al., 2015). Our analysis of VIRTIS data shows that the  $3.2 \mu\text{m}$  band is ubiquitous in these regions, whatever their morphology and age (Fig. 2). The spectral variations of the  $3.2 \mu\text{m}$  band are mostly observed between the neck and other regions and interpreted here as a weak contribution of water ice absorption (Fornasier et al., 2015; De Sanctis et al., 2015). Consequently, the impact of solar wind irradiation is expected to be very limited and the characteristic irradiation duration is around 6.44 years for these terrains that are renewed at each perihelion.

However, the detection of refractory elements Na, K, Si and Ca in the coma points to sputtering processes at the surface (Wurz et al., 2015). This detection is not in contradiction with the lack of spectral variation between fresh and old terrains if the penetration depth of solar wind ions is much smaller than the optical path of photons and/or the defect density induced by implantation within this layer is weak. The effects of solar wind irradiation on the reflectance spectrum of the CM chondrite Murchison have been simulated experimentally by Lantz et al. (2015). These experiments did not reveal significant spectral modifications in the visible and the near-infrared ranges for irradiation with 40 keV He<sup>+</sup> and Ar<sup>+</sup> ions and equivalent doses up to  $\sim 7000$  years at 3 AU. Interestingly, He<sup>+</sup> irradiation with a fluence of  $3 \times 10^{16}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  does not produce significant modifications of the  $2.7 \mu\text{m}$  feature controlled by OH in serpentines, nor in the CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> vibration mode at  $3.4 \mu\text{m}$ . Due to saturation effects, a further increase of laboratory ion fluence is not expected to cause further optical alteration (Moroz et al., 2004; Brunetto et al., 2009). Solar wind flux is strongly dominated ( $\sim 96\%$ ) by 1 keV protons that, due to their low mass, produce less significant radiation damage to carbonaceous chondrite materials than much less abundant heavier ions like 40 keV Ar<sup>+</sup> (Moroz et al., 2004).

Radiation damage due to low energy ions is limited to a very thin layer with a thickness that depends on the mass and energy per nucleon of impinging particles and to a lesser extent on the nature of the target. This thickness is around a few hundreds of nm for particles with an energy/nucleon of a few 10 keV and tens of nm for particles of a few keV (Moroz et al., 2004). Within the

layer, dramatic effects are observed on the structure (amorphization) and the composition (destruction of C-H and O-H bonds by dehydrogenation). The amorphization of carbonaceous matter (and likely its dehydrogenation) is observed in this layer in the experiments of Lantz et al. (2015), but they are undetected in the reflectance spectra.

Finally, the typical irradiation duration in fresh deposits is around 6 years. Rough estimates of expected timescales reported by Kanuchova et al. (2012) and Brunetto et al. (2014) suggest that, on the comet, the time required to reach the degree of ion-induced material modifications achieved in laboratory experiments exceeds by orders of magnitude this time scale.

We conclude that the effect of space weathering on the observed  $3.2 \mu\text{m}$  band is negligible and these effects would be also negligible if the cometary surface was composed of hydrated minerals that display a  $2.7 \mu\text{m}$  band. The lack of connection between 67P/CG and CI, CM and CR chondrites is a firm result. Solar wind sputtering and implantation occur at the surface of 67P/CG, as testified by the presence of refractory atoms in the coma. However, this irradiation is limited to a very shallow depth ( $< \sim 100$  nm), does not attain a saturation regime (low defect density) and does not lead to spectroscopic effects on the  $3.2 \mu\text{m}$  band.

## Conclusion

The main conclusions of this manuscript are:

1. The low albedo of comet 67P/CG and its reddish slope in the visible range are controlled by a dark refractory polyaromatic carbonaceous component mixed with opaque minerals. VIRTIS data do not provide direct insights into the nature of these opaque minerals. However, according to the composition of cometary grains analyzed in the laboratory, we infer that the most likely candidates are FeS sulfides and Fe-Ni alloys.
2. A semi-volatile component, consisting of a complex mixture of low weight molecules not volatilized at  $T < 220$  K, is a carrier of the  $3.2 \mu\text{m}$  band. Water ice probably makes a significant contribution in the neck region and a weak or negligible contribution in other regions.
3. Several chemical groups probably contribute to the  $3.2 \mu\text{m}$  band. The OH group in carboxylic acids is a highly plausible candidate as it can encompass the full width of the band. The ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> is likewise plausible.
4. Photolytic/thermal residues, produced in the laboratory from interstellar ice analogs made of complex mixtures of low weight molecules and ions, may be good spectral analogs. In this respect, the  $3.2 \mu\text{m}$  band could be related to nebular or interstellar chemistry.
5. No hydrated minerals were identified and our data support the lack of genetic links with the CI, CR and CM primitive chondrites. This concerns in particular the Orgueil chondrite, previously suspected to have been of cometary origin.

## Acknowledgments

We thank the following institutions and agencies that supported this work: the Italian Space Agency (ASI - Italy), Centre National d'Etudes Spatiales (CNES- France), Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR- Germany), the National Aeronautic and Space Administration (NASA- USA) Rosetta Program and the Science and Technology Facilities Council (UK). VIRTIS was built by a consortium including Italy, France and Germany, under the scientific responsibility of the Istituto di Astrofisica e Planetologia Spaziali di INAF, Italy, which also guides scientific operations. The development of the VIRTIS instrument was funded and managed by ASI, with contributions from Observatoire de Meudon, financed

by CNES, and from DLR. The computational resources used for this research were provided by INAF-IAPS through the DataWell project. Université Grenoble Alpes (UGA) and CNES are warmly acknowledged for their support to instrumental facilities and activities at IPAG. We thank Jean-Noël Rouzaud (ENS Paris - France) for providing the coal tar samples and Arnaud Buch (Ecole Centrale de Paris) for performing the elemental analysis of these samples. We are grateful to Emmanuel Dartois and Rosario Brunetto for fruitful and stimulating discussions on ion irradiation and space weathering and George Flynn for stimulating discussions on the connection between stratospheric IDPs and comets. We thank Guillermo Muñoz-Caro for providing electronic files of photolytic residues and for stimulating discussions on their synthesis. We also thank Gilles Montagnac and the INSU Raman National Facility at Ecole Normale Supérieure de Lyon where Raman analyses were performed. L.V.M. acknowledges the DFG grant MO 3007/1-1. Mathilde Faure acknowledges a Ph.D. grant from Université Grenoble Alpes. We thank Driss Takir and an anonymous reviewer for their comments and suggestion that improved the manuscript.

## References

- Aleon, J., Engrand, C., Robert, F., et al., 2001. Clues to the origin of interplanetary dust particles from the isotopic study of their hydrogen-bearing phases. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 4399–4412.
- Alexander, C.M.O.D., Fogel, M., Yabuta, H., et al., 2007. The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 71, 4380–4403.
- Beck, P., Quirico, E., Montes-Hernandez, G., et al., 2010. Hydrous mineralogy of CM and CI chondrites from infrared spectroscopy and their relationship with low albedo asteroids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4881–4892.
- Beck, P., Quirico, E., Sevestre, D., et al., 2011. Goethite as an alternative origin of the 3.1  $\mu\text{m}$  band on dark asteroids. *Astro. Astrophys.* 526, A85.
- Berthelot, M.P.E., 1868. Sur la matière carbonneuse des météorites. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences* 67, 849.
- Bither, T.A., Bouchard, R.J., Cloud, W.H., et al., 1968. Transition metal pyrite dichalcogenites. High-pressure synthesis and correlation of properties. *Inorg. Chem.* 7, 2208–2220.
- Bonal, L., Quirico, E., Bourot, D., 2006. Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1849–1863.
- Bonal, L., Quirico, E., Montagnac, G., 2011. Structure of primitive polyaromatic carbonaceous matter: IDPs vs. Chondrites. *Met. Plan. Sci. Abstract#5125*.
- Bonnefoy, N., 2001. Développement d'un spectro-photo-goniomètre pour l'étude de la réflectance bidirectionnelle des surfaces géophysiques. Application au soufre et perspectives pour le satellite Io. Thèse Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Brissaud, O., Schmitt, B., Bonnefoy, N., et al., 2014. Spectrogoniometer for the study of the bidirectional reflectance and polarization functions of planetary surfaces. 1. Design and Tests. *Appl. Optics* 43, 1926–1937.
- Britt, D.T., Bell, J.F., Haack, H., et al., 1992. The reflectance spectrum of troilite. In: *Proceedings of Lunar and Planetary Science Conference*.
- Brunetto, R., Pino, T., Dartois, E., et al., 2009. Comparison of the Raman spectra of ion irradiated soot and collected extraterrestrial carbon. *Icarus* 200, 323–337.
- Brunetto, R., Lantz, C., Ledu, D., et al., 2014. Ion irradiation of Allende meteorite probed by visible, IR, and Raman spectroscopies. *Icarus* 237, 278–292.
- Busemann, H., Nguyen, A.N., Cody, G.D., et al., 2009. Ultra-primitive interplanetary dust particles from the comet 26P/Grigg-Skjellerup dust stream collection. *Earth Planet. Sci. Lett.* 288, 44–57.
- Capaccioni, F., Coradini, F., Erard, S., et al., 2015. The organic-rich surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko as seen by VIRTIS/Rosetta. *Science* 347, 628–1–4.
- Castiglioni, C., Mapelli, C., Negri, F., et al., 2001. Origin of the D line in the Raman spectrum of graphite: A study based on Raman frequencies and intensities of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *J. Chem. Phys.* 114, 963–974.
- Ciarniello, M., Capaccioni, F., Filacchione, G., et al., 2015. Photometric properties of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from VIRTIS-M onboard Rosetta. *Astron. Astrophys.* 583, A31.
- Cloutis, E.A., Gaffey, M.J., Moslow, T.F., 1994. Spectral reflectance properties of carbon-bearing materials. *Icarus* 107, 276–287.
- Coradini, A., Capaccioni, F., Drossart, P., et al., 2007. VIRTIS : an imaging spectrometer for the ROSETTA mission. *Space Sci. Rev.* 128, 529–559.
- Dartois, E., Engrand, C., Brunetto, R., et al., 2013. Ultracarbonaceous Antarctic micrometeorites, probing the Solar System beyond the nitrogen snow line. *Icarus* 234, 243–252.
- De Bergh, C., Schmitt, B., Moroz, L.V., Barucci, A., Boehnhardt, H., Cruikshank, D., Morbidelli, A., et al., 2008. Laboratory data on ices, refractory carbonaceous materials, and minerals relevant to transneptunian objects and Centaurs. *The Solar System Beyond Neptune*. Arizona University Press, Tucson, pp. 483–506.
- De Sanctis, M.C., Capaccioni, F., Ciarniello, M., et al., 2015. The diurnal cycle of water ice on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Nature* 525, 500–503.
- Derenne, S., Rouzaud, J.N., Clinard, C., et al., 2005. Size discontinuity between interstellar and chondritic aromatic structures: a high-resolution transmission electron microscopy study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3911–3918.
- Dobrica, E., Engrand, C., Duprat, J., et al., 2009. Connection between micrometeorites and Wild 2 particles from Antarctic snow to cometary ices. *Met. Plan. Sci.* 44, 1643–1661.
- Dobrica, E., Engrand, C., Quirico, E., et al., 2011. Raman characterization of carbonaceous matter in CONCORDIA Antarctic micrometeorites. *Met. Planet. Spa. Sci.* 46, 1363–1375.
- El-Maarry, M.R., Thomas, N., Giacomini, L., et al., 2015. *Astron. Astrophys.* 583, A26.
- Ferrari, A.C., Robertson, J., 2001. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon. *Phys. Rev. B* 64, 075414.
- Filacchione, G., De Sanctis, M.C., Capaccioni, F., et al., 2015. Exposed water ice in bright albedo patches in the Imhotep region of comet 67P/CG. *Nature* 529, 368–372.
- Fornasier, S., Hasselmann, P.H., Barucci, M.A., et al., 2015. Spectrophotometric properties of the nucleus of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from the OSIRIS instrument onboard the ROSETTA spacecraft. *Astron. Astrophys.* 583, A30 eprint arXiv:1505.06888.
- Flynn, G.J., Keller, L.P., Feser, M., et al., 2003. The origin of organic matter in the solar system: evidence from the interplanetary dust particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 4791–4806.
- Gardinier, A., Derenne, S., Robert, F., et al., 2000. Solid state CP/MAS C-13 NMR of the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites: Quantitative study. *Earth Planet. Sci. Lett.* 184, 9–21.
- Garenne, P., Montes-Hernandez, G., Brissaud, O., et al., 2015. What is controlling the reflectance spectra of carbonaceous chondrites? *Icarus* 264, 172–183.
- Gounelle, M., Zolensky, M.E., 2001. A terrestrial origin for sulfate veins in CI1 chondrites. *Met. Plan. Sci.* 36, 1321–1329.
- Gounelle, M., Morbidelli, A., Bland, P.A., Barucci, A., Boehnhardt, H., Cruikshank, D., Morbidelli, A., et al., 2008. Meteorites from the outer solar system? *The Solar System Beyond Neptune*. Arizona University Press, Tucson, pp. 525–541.
- Gounelle, M., P., S., Bland, P.A., 2006. The atmospheric trajectory and orbit of the Orgueil meteorite. *Meteoritics Planet. Sci.* 41, 135–150.
- Grossin, O., Hahn, G., Lamy, P.L., et al., 2007. The long-term evolution and initial size of comets 46P/Wirtanen and 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 376, 1399–1406.
- Grim, R.J.A., Greenberg, J.M., 1987. *Astrophys. J.* 321, L91.
- Grim, R.J.A., Greenberg, J.M., Schutte, W., et al., 1989. Ions in grain mantles: II. A new explanation for the 6.86  $\mu\text{m}$  absorption in W33A. *Astrophys. J.* 341, L87–L90.
- Grim, R.J.A., Greenberg, J.M., de Groot, M.S., et al., 1989. Infrared spectroscopy of astrophysical ices: New insights in the photochemistry. *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* 78, 161–186.
- Hapke, B., 1993. *Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy*. Cambridge Univ. Press.
- Hiroi, T., Zolensky, M.E., Pieters, C.M., et al., 1996. Thermal metamorphism of the C, G, B, and F asteroids seen from the 0.7  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  and UV absorption strengths in comparison with carbonaceous chondrites. *Met. Plan. Sci.* 31, 321–327.
- Hughes, A.L.H., Armitage, P.J., 2010. Particle transport in evolving protoplanetary disks : Implications for results from STARDUST. *Astrophys. J.* 719, 1633–1653.
- Kanuchova, K., Brunetto, R., Melita, M., et al., 2012. Space weathering and the color indexes of minor bodies in the outer solar system. *Icarus* 221, 12–19.
- Kebukawa, Y., Alexander, C.M.O.D., Cody, G.D., 2011. Compositional diversity in insoluble organic matter in type 1, 2 and 3 chondrites as detected by infrared spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 3530–3541.
- Keller, L.P., Messenger, S., Flynn, G.J., et al., 2004. The nature of molecular cloud material in interplanetary dust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2577–2589.
- Kerridge, J.F., 1999. Formation and processing of organics in the early solar system. *Space Sci. Rev.* 90, 275–288.
- Lair, V., Antony, H., Legrand, L., et al., 2006. Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron. *Corros. Sci.* 48, 2063–2050.
- Lantz, C., Brunetto, R., Barucci, M.A., et al., 2015. Ion irradiation of the Murchison meteorite: visible to mid-infrared spectroscopic results. *Astron. Astrophys.* 577, A41.
- Leroux, H., Rietmeijer, F.J.M., Velbel, M.A., et al., 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 Planet. Sci.* 43, 97–120.
- Lin-Vien, D., Colthup, N.B., Fateley, W.G., et al., 1991. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press, San Diego, p. 503.
- Lynch, D.W., Hunter, W.R., 1991. *Handbook of Optical Constants of Solids II*. Academic Press.
- Maquet, L., 2015. The recent dynamical history of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Astron. Astrophys.* 579, A78.
- Matrajt, G., Muñoz Caro, G.M., Dartois, E., et al., 2005. FTIR analysis of the organics in IDPs: Comparison with the IR spectra of the diffuse interstellar medium. *Astron. Astrophys.* 433, 979–995.
- Merouane, S., Djouadi, Z., Le Sergeant d'Hendecourt, L., 2014. Relations between aliphatics and silicate components in 12 stratospheric particles deduced from vibrational spectroscopy. *Astrophys. J.* 780, 174.
- Moroz, L.V., Arnold, G., Korochantsev, A.V., et al., 1998. Natural bitumens as possible analogs for cometary and asteroid organics : 1. Reflectance spectroscopy of pure bitumens. *Icarus* 134, 253–268.

- Moroz, L., Baratta, G., Strazzulla, G., et al., 2004. Optical alteration of complex organics induced by ion irradiation : I. Laboratory experiments suggest unusual space weathering trend. *Icarus* 170, 214–228.
- Moroz, L.V., Schmidt, M., Schade, U., et al., 2006. Synchrotron-based infrared microspectroscopy as a useful tool to study hydration states of meteorite constituents. *Met. Planet. Sci.* 41, 1219–1230.
- Munoz Caro, G.M., Schutte, W.A., 2003. UV-photoprocessing of interstellar ice analogs : New infrared spectroscopic results. *Astron. Astrophys.* 412, 121–132.
- Ogliore, R.C., Butterworth, A.L., Fakra, S.C., et al., 2010. Comparison of the oxidation state of Fe in comet 81P/Wild 2 and chondritic-porous interplanetary dust particles. *Earth Planet. Sci. Lett.* 296, 278–286.
- Ordal, M.A., Long, L.L., Bell, R.J., et al., 1983. Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared. *Appl. Opt.* 22, 1099–1120.
- Orthous-Daunay, F.R., Quirico, E., Beck, P., et al., 2013. Mid-infrared study of the molecular structure variability of insoluble organic matter from primitive chondrites. *Icarus* 223, 534–543.
- Pommerol, A., Thomas, N., El-Maarry, M.R., et al., 2015. OSIRIS observations of meter-sized exposures of H<sub>2</sub>O ice at the surface of 67P/Churyumov-Gerasimenko and interpretation using laboratory experiments. *Astron. Astrophys.* 583, A25.
- Quirico, E., Montagnac, G., Rouzaud, J.-N., et al., 2009. Precursor and metamorphic conditions effects on Raman spectra of poorly-ordered carbonaceous matter in chondrites and coals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 287, 185–193.
- Quirico, E., Montagnac, G., Lees, V., et al., 2008. New experimental constraints on composition and structure of tholins. *Icarus* 198, 218–231.
- Quirico, E., Borg, J., Raynal, P.-I., et al., 2005. A micro-Raman survey of 10 IDPs and 6 carbonaceous chondrites 2005. *Planet. Space. Sci.* 53, 1443–1448.
- Remusat, L., Derenne, S., Robert, F., 2005. New insight on aliphatic linkages in the macromolecular organic fraction of Orgueil and Murchison meteorites through ruthenium tetroxide oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 4377–4386.
- Rietmeijer, F.J.M., Papike, J.J., 1998. Interplanetary dust particles. *Planetary Materials, Reviews in Mineralogy*, 36. Mineralogical Society of America, Washington, DC 2-1-2-95.
- Robertson, J., 1995. Structural models of a-C and a-C :H. *Diam. Rel. Mater.* 4, 297–301.
- Schmitt-Koplin, P., Gabelica, Z., Gougeon, R.D., et al., 2010. High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall. *Proc. Nation. Acad. Sci.* 107, 2763–2768.
- Schutte, W.A., Khanna, R.K., 2003. Origin of the 6.85  $\mu$ m band near young stellar objects: The ammonium ion (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) revisited. *Astron. Astrophys.* 398, 1049–1062.
- Sephton, M.A., 2002. Organic compounds in carbonaceous chondrites. *Nat. Prod. Rep.* 19, 292–311.
- Sierks, H., Barbieri, C., Lamy, P.L., et al., 2015. On the nucleus structure and activity of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Science* 347, 1044–1–5.
- Starkey, N.A., Franchi, I.A., Alexander, C.O'D., 2013. A Raman spectroscopic study of organic matter in interplanetary dust particles and meteorites using multiple wavelength laser excitation. *Meteorit. Planet. Sci.* 48, 1800–1822.
- Takir, D., Emery, J.P., McSween Jr., H.Y., et al., 2013. Nature and degree of aqueous alteration in CM and CI carbonaceous chondrites. *Met. Plan. Sci.* 48, 1618–1637.
- Theulé, P., Duvernay, F., Danger, G., et al., 2013. *Adv. Space Res.* 52, 1567–1579.
- Thomas, K.L., Blanford, G.E., Keller, L.P., et al., 1993. Carbon abundance and silicate mineralogy of anhydrous interplanetary dust particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 11566–11551.
- Thomas, N., Davidsson, B., El-Maarry, M.R., et al., 2015. Redistribution of particles across the nucleus of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Astron. Astrophys.* 583, A17.
- Walsh, K.J., Morbidelli, A., Raymond, S.N., et al., 2011. A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration. *Nature* 475, 206–209.
- Weaver, J.H., Colavita, E., Lynch, D.W., et al., 1979. Low-energy interband absorption in bcc Fe and hcp Co. *Phys. Rev. B* 19, 3850–3856.
- Wopenka, B., 1988. Raman observations on individual interplanetary dust particles. *Earth Planet. Sci. Lett.* 88, 221–231.
- Wurz, P., Rubin, M., Altwegg, K., et al., 2015. Solar wind sputtering of dust on the surface of 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Astron. Astrophys.* 583, A22.
- Zolensky, M.E., Zega, T.J., Yano, H., et al., 2006. Mineralogy and Petrology of Comet 81P/Wild 2 Nucleus Samples. *Science* 314, 1735.

## 4.2.2 Contribution de l'eau à la bande à $\sim 3.2 \mu\text{m}$

### De la glace d'eau en surface

La glace d'eau est un des composants principaux des comètes [Mumma and Charnley, 2011b], cependant elle n'est que peu observée directement sur la surface des noyaux. Des molécules d'eau sont observées dans la coma de comètes depuis de nombreuses années [Jackson et al., 1976; Altenhoff et al., 1983] et également dans la coma de la comète 67P/CG [Hässig et al., 2015; Gulkis et al., 2015]. Des observations de la comète Hale-Bopp depuis le sol ont montré la présence de signatures infrarouges de glace d'eau [Davies et al., 1997] mais il est difficile de différencier si ces signatures proviennent de la coma ou du noyau. Kawakita et al. [2004] ont détecté la présence de grains glacés dans la coma de la comète C/2002 T7, ces grains sont des mélanges de glace d'eau, de silicate et certainement d'autres matériaux. Enfin, Sunshine et al. [2006] ont mis en lumière, grâce au spectromètre infrarouge de la mission Deep Impact, la présence de véritables expositions de glace d'eau sur des surfaces de quelques centaines de  $\text{m}^2$  sur la comète 9P/Tempel 1. Ces signatures infrarouges (à  $1.5 \mu\text{m}$ ,  $2.0 \mu\text{m}$ , et  $3.0 \mu\text{m}$ ) sont bien reproduites en modélisant un mélange de matériaux cométaires non-glacés avec 3 à 6% de grains de glace d'eau de quelques dizaines de micromètres.

Globalement, la surface de la comète 67P/CG est dépourvue des signatures spectrales à  $1.5 \mu\text{m}$ ,  $2.0 \mu\text{m}$ , et  $3.0 \mu\text{m}$  caractéristiques de la glace d'eau. Capaccioni et al. [2015] ont estimé une limite supérieure de glace d'eau à 1% due à l'absence générale d'une bande à  $2.0 \mu\text{m}$ . Cependant, des expositions de glace d'eau ont été observées par la caméra OSIRIS sur la surface de la comète 67P/CG. Elles sont caractérisées par une luminosité dans le visible parfois 10 fois supérieure à la luminosité moyenne de la surface et par un spectre légèrement bleuté. Ces expositions ne font que quelques mètres de largeur et sont principalement localisées dans les zones peu consolidées à proximité de hautes falaises. Elles proviennent probablement de l'apparition de glace d'eau à la surface des blocs qui sont produits par la dislocation des couches faiblement consolidées. L'analyse par VIRTIS-M de ces expositions a montré qu'une bande autour de  $2 \mu\text{m}$  apparaît précisément sur les pixels concernés [Filacchione et al., 2016]. De la glace d'eau n'est donc observée qu'occasionnellement en surface alors qu'elle fait partie des composants principaux d'une comète après les matériaux silicatés et carbonés. Néanmoins, même en faible proportion, la glace d'eau pourrait jouer un rôle sur la forme de la bande à  $\sim 3.2 \mu\text{m}$  et il est important, pour mieux caractériser la surface cométaire, de distinguer la contribution organique de la contribution de l'eau à cette bande.

La forme de la bande à  $\sim 3.2 \mu\text{m}$  est particulièrement modifiée dans les régions du "cou" (section 4.2.1) comme Hapi et Anuket (figure 4.11). Des mesures d'albedo ont montré une variation jusqu'à +16% dans la région Hapi [Fornasier et al., 2015]. Cette région possède également une forte activité et VIRTIS-M a observé de fortes émissions de vapeur d'eau à  $2.67 \mu\text{m}$  [Migliorini 2016, submitted]. Ces derniers éléments suggèrent une plus grande proportion d'eau dans ces zones et le changement de forme de la bande à  $\sim 3.2 \mu\text{m}$  est ainsi assimilé à la présence de glace d'eau mélangée aux organiques [Filacchione et al., 2016]. De plus, De Sanctis et al. [2015] ont mis en avant des variations diurnes de cette bande. Lorsque certaines zones du "cou" sortent de l'ombre projetée par le petit lobe, ils observent une diminution de la largeur et de la profondeur de la bande ainsi qu'un décalage vers les plus hautes longueurs d'onde, ce qui serait associé à une perte d'eau.

Dans la suite, j'ai essayé de distinguer les contributions de la glace d'eau à la matière organique dans la bande à  $\sim 3.2 \mu\text{m}$ . Le but principal étant d'étudier si les variations spectrales observées sur la surface cométaire sont seulement dues aux variations de glace d'eau ou s'il y



a également une variation en abondance et en composition des matériaux organiques.

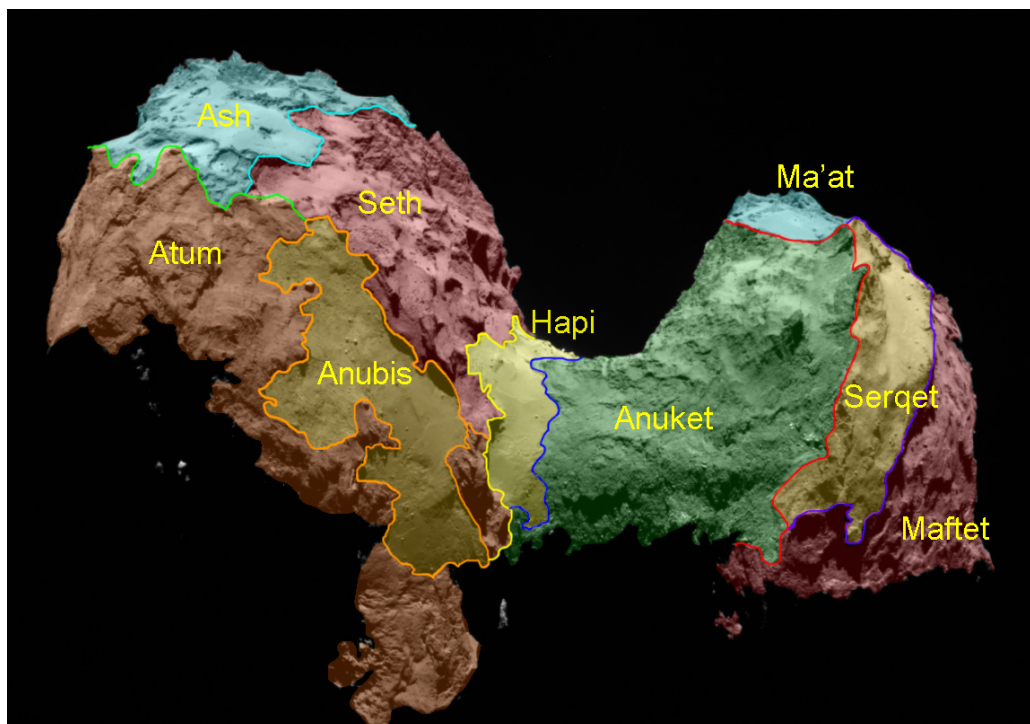


FIGURE 4.11 – Une partie des différentes régions projetées sur le modèle de forme de la comète 67P/CG. ©ESA/Rosetta/MPS for OSIRIS Team MPS/UPD/LAM/IAA/SSO/INTA/UPM/DASP/IDA.

### Décomposition de la bande à $\sim 3.2\mu\text{m}$

Le travail de décomposition a été effectué sur le cube mesuré le 30 août 2014 (Plan à moyen terme MTP006, plan à court terme STP015, 010 00367986514) dont le spectre moyen est présenté figure 4.8. Le cube a été divisé en cinq zones (R,V,J,B et M), les zones d'ombre et les bords de la comètes étant évités pour des problèmes de calibration. Les moyennes, sur chaque zone, des spectres centrés autour de  $\sim 3.2\mu\text{m}$  sont présentées sur la figure 4.12.

**L'objectif est de mieux comprendre les variations spatiales de la bande à  $\sim 3.2\mu\text{m}$  en la divisant en différentes composantes en portant une attention particulière à la composante de la glace d'eau.**

Pour commencer, nous cherchons à extraire deux spectres particuliers.

- Un spectre "organique". Il est représentatif d'une surface contenant un minimum de glace d'eau. La bande à  $\sim 3.2\mu\text{m}$  est dans ce cas presque exclusivement générée par des organiques semi-volatiles contenant potentiellement des acides carboxyliques (cf. Quirico et al. [2016] et section 4.2.1) ;
- Un spectre "eau+organiques". Il est représentatif d'une surface contenant un maximum de glace d'eau. La bande à  $\sim 3.2\mu\text{m}$  est dans ce cas produite par des organiques mélangés à de la glace d'eau.

D'après ce qui a été décrit dans la section 4.2.2, le spectre "eau+organiques" correspond au spectre le plus profond, le plus large et le plus décalé vers les faibles longueurs d'onde (spectres de la zone B). Un sous-ensemble de spectres ( $\sim 30$  pixels) pris au sein de cette zone permet d'obtenir un spectre encore plus caractéristique de la glace d'eau. La moyenne des spectres de ce sous-ensemble est ainsi considérée comme représentative d'un spectre "eau+organiques". De la même manière, la zone R est la plus représentative d'un spectre "organique", néanmoins dans ce cas, aucun sous-ensemble ne permet d'obtenir un spectre encore plus caractéristique des organiques seuls. La moyenne de l'ensemble des spectres de la zone rouge est considérée comme représentative d'un spectre "organique". Ces deux spectres sont présentés figure 4.13.

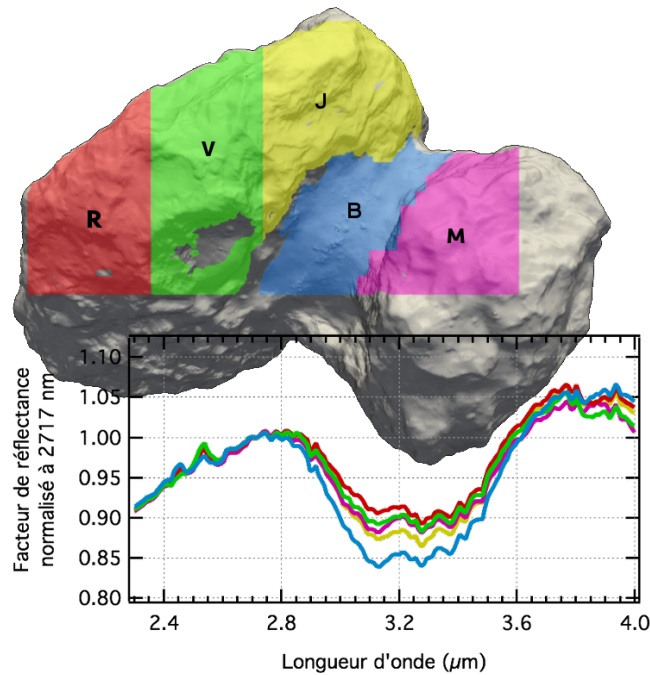


FIGURE 4.12 – Projection des cinq zones étudiées sur le modèle de forme de la comète. Les zones R (Rouge), V (Verte) et J (Jaune) sont sur le grand lobe, la zone B (Bleue) est située sur le cou et la zone M (Magenta) sur le petit lobe. Les spectres moyennés de chaque zone et centrés sur la bande à  $\sim 3.2\mu\text{m}$  sont représentés.

Si les variations spatiales de la bande à  $\sim 3.2\mu\text{m}$  sont exclusivement dues à la présence de glace d'eau, la soustraction du spectre "organique" au spectre "organique+eau" devrait permettre d'obtenir un spectre de glace d'eau seule (Figure 4.13). Le spectre "glace d'eau présumée", obtenu par soustraction, est comparé à des spectres expérimentaux et théoriques de glace d'eau (figure 4.15).

Les spectres expérimentaux de glace d'eau cristallisée (phase cubique) et amorphe sont obtenus par le chauffage à 130K d'une glace d'eau amorphe formée à 20K sous  $10^{-8}$ mbar. A 130K, la glace est initialement amorphe puis elle se transforme en glace cubique en moins de 30 minutes.

Le spectre théorique d'un mélange de glace d'eau et de poussières a été calculé par Sylvain Philippe (IPAG). Il modélise une surface, observée avec zéro degré d'angle d'incidence et 15 degré d'angle d'émergence, recouverte à 90% de poussière noire (utilisée régulièrement pour représenter les surfaces sombres d'objets du système solaire) et 10% d'un mélange de poussière noire et de glace d'eau mélangée intimement. Dans ce mélange intime, il y a 60% de poussière

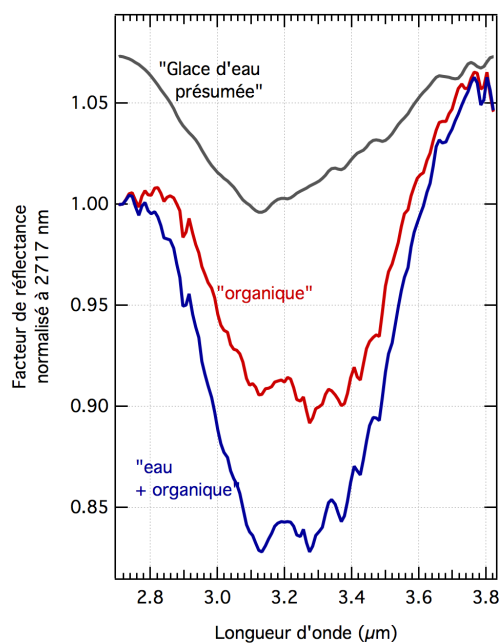


FIGURE 4.13 – Spectres infrarouges centrés sur la bande à  $\sim 3.2 \mu\text{m}$ , correspondant à une surface caractérisée par la présence de matière organique et d'un maximum d'eau (nommé "eau+organique"), obtenu en moyennant une trentaine de spectres au niveau du "cou" (Zone B), et par la présence de matière organique et d'un minimum d'eau (nommé "organique"), obtenu en moyennant l'ensemble des spectres de la zone R. Le spectre "Glace d'eau présumée" correspond à la soustraction du spectre "organique" par le spectre "eau+organique".

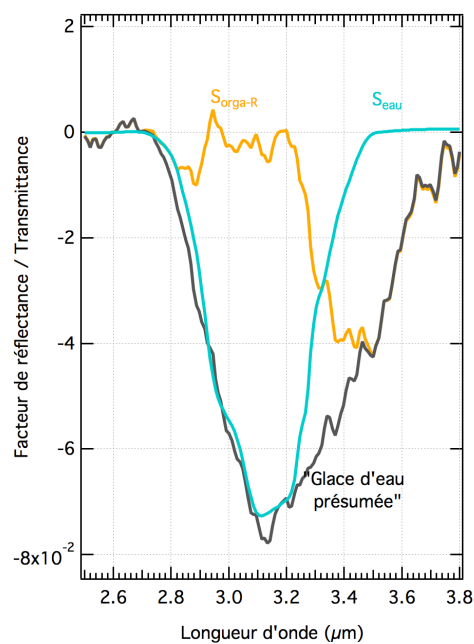


FIGURE 4.14 – Spectres infrarouges centrés sur la bande à  $\sim 3.2 \mu\text{m}$ , le spectre "Glace d'eau présumée" correspond à la soustraction du spectre "eau+organique" par le spectre "organique" (figure de gauche 4.13). Le spectre  $S_{eau}$  correspond au spectre théorique d'un mélange de glace d'eau et de poussière (figure 4.15) normalisé à l'intensité au pic à  $3.1 \mu\text{m}$  du spectre de "Glace d'eau présumée". Le spectre correspondant aux organiques résiduels  $S_{orga-R}$  est obtenu en soustrayant le spectre  $S_{eau}$  au spectre de "Glace d'eau présumée".

noire et 40% de glace d'eau. Les tailles de grains sont de 4  $\mu\text{m}$  pour la poussière et 1  $\mu\text{m}$  pour la glace. Ces paramètres sont choisis pour obtenir un spectre de faible réflectance et une bande d'absorption de l'eau peu intense afin d'éviter toute saturation.

En comparant le spectre théorique d'un mélange de glace et de poussière au spectre expérimental de glace pure, on observe qu'un mélange à la fois spatial et intime de poussière et de glace est plus à même de former une bande large autour de  $\sim 3.1 \mu\text{m}$  que de la glace d'eau pure. Néanmoins, on remarque que les spectres expérimentaux ou théoriques peuvent expliquer une partie du spectre "glace d'eau présumée" mais qu'ils ne peuvent rendre compte de la partie à plus haute longueur d'onde. **Les variations spatiales de la bande à  $\sim 3.2 \mu\text{m}$  ne peuvent pas être expliquées par les seules variations de la quantité de glace d'eau et la matière organique semble également participer.**

Le spectre "glace d'eau présumée" peut ainsi être divisé en deux composantes, celle du mélange glace/poussière et celle des organiques résiduels. Pour obtenir ces deux composantes, on fait l'hypothèse que la partie basse longueur d'onde du spectre "glace d'eau présumée" résulte seulement de la présence d'un mélange glace/poussière. Le spectre théorique du mélange glace/poussière est donc normalisé en absorbance à 3.1  $\mu\text{m}$  au spectre "glace d'eau présumée". Ce spectre est considéré comme la composante de glace d'eau de la bande à 3.2  $\mu\text{m}$ , et est noté  $S_{eau}$ . La soustraction de ce spectre normalisé au spectre "glace d'eau présumée" permet de rendre compte des organiques résiduels dans le spectre présumé de glace d'eau. Ce spectre, obtenu après soustraction, représente la composante des organiques résiduels. Il est noté  $S_{orga-R}$ . Les spectres  $S_{eau}$  et  $S_{orga-R}$  sont présentés figure 4.14, en parallèle du spectre "glace d'eau présumée" dont ils découlent.

La bande d'absorption due aux organiques résiduels est située aux mêmes longueurs d'onde que les bandes vibrationnelles d'élongation des groupements aliphatiques  $\text{CH}_3$  (3.36  $\mu\text{m}$  et 3.48  $\mu\text{m}$ ) et  $\text{CH}_2$  (3.42  $\mu\text{m}$  et 3.50  $\mu\text{m}$ ) et des hydrogènes aromatiques (3.29  $\mu\text{m}$ ). La figure 4.16 présente, sur un même graphe, le spectre  $S_{orga-R}$  et les spectres de composés organiques chauffés ou irradiés. Le spectre  $S_{orga-R}$  est plus large vers les grandes longueurs d'onde que les massifs aliphatiques des différents composés chauffés et irradiés mais certaines structures fines observées dans le spectre  $S_{orga-R}$  sont similaires aux structures provenant des différents groupes aliphatiques. Ces structures ne sont pas des artéfacts dus aux différents traitements appliqués sur le spectre. Elles sont déjà présentes sur certains spectres individuels initiaux et dans les spectres moyennés. On remarque la présence de structures à 3.36  $\mu\text{m}$  et 3.48  $\mu\text{m}$  qui pourraient provenir de groupements  $\text{CH}_3$  et une bande fine à  $\sim 3.29 \mu\text{m}$  qui peut être associée à des hydrogènes aromatiques. Concernant le groupement  $\text{CH}_2$ , la bande vibrationnelle à 3.50  $\mu\text{m}$  semble être observée mais pas celle à 3.42  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, la position de cette dernière bande peut varier facilement de 0.015  $\mu\text{m}$  suivant l'environnement, comme cela a pu être observé au cours des expériences d'irradiation de matière organique (cf. chapitre 3). Les organiques résiduels, associés à la présence d'eau, sont ainsi composés en partie de matière organique contenant des chaînes carbonées assez courtes, mises en évidence par la présence de groupements  $\text{CH}_3$  qui s'expriment par l'observation de la bande à  $\sim 3.29 \mu\text{m}$ .

Il faut cependant noter que la décomposition menant à l'extraction du spectre correspondant aux organiques résiduels  $S_{orga-R}$  permet principalement de mieux comprendre les variations de la bande à  $\sim 3.2 \mu\text{m}$ . L'analyse en composition des spectres  $S_{orga-R}$  ou  $S_{orga}$  permet de donner des indications mais en aucun cas d'identifier précisément des composés carbonés ou de quantifier précisément la glace d'eau et la matière organique. En effet, il est important de rappeler que :

- le spectre  $S_{orga}$  correspond à un spectre contenant un minimum de glace d'eau et non

une absence de glace d'eau ;

- pour extraire le spectre correspondant à la composante de glace d'eau  $S_{eau}$ , nous avons fait l'hypothèse de la contribution de l'eau seule à l'intensité résiduelle à  $3.1 \mu\text{m}$  or certains alcools ou acides carboxyliques peuvent également participer à l'intensité absorbée à  $3.1 \mu\text{m}$ .

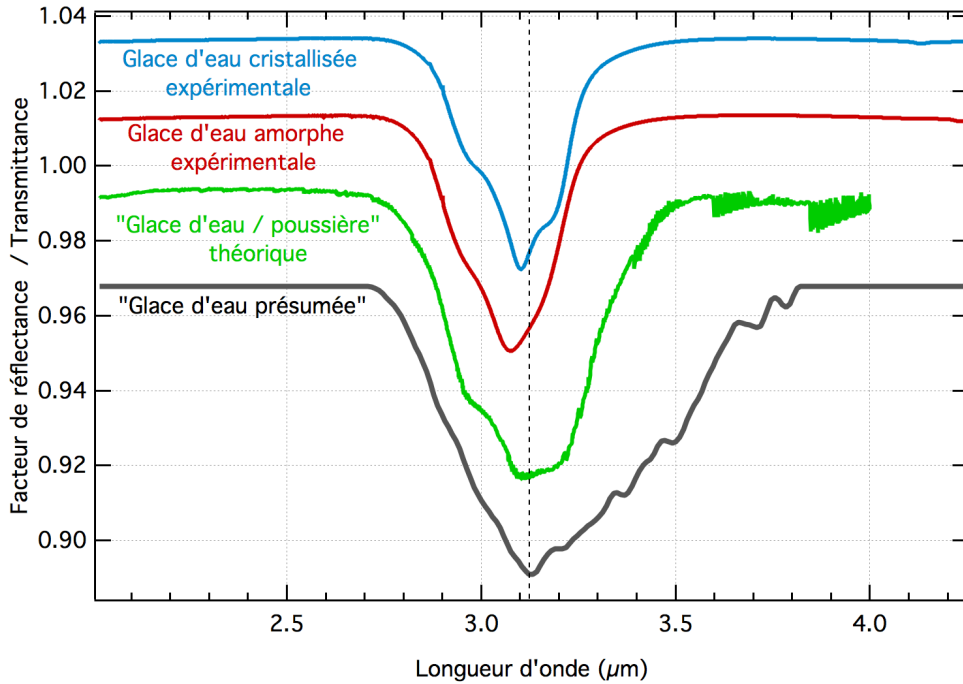


FIGURE 4.15 – Comparaison du spectre "glace d'eau présumée" avec des spectres expérimentaux de glace d'eau amorphe et cristalline et un spectre théorique d'un mélange glace d'eau et de poussière (calculé par Sylvain Philippe, IPAG).

Moyennant les hypothèses précédentes, nous avons finalement divisé la bande à  $\sim 3.2 \mu\text{m}$  en trois composantes (figure 4.17) :

- Une composante contenant la majorité des organiques est présente sur tout la surface de la comète. Cette composante correspond au spectre précédemment nommé spectre "organique". Il est noté  $S_{orga}$  ;
- Une composante comportant les organiques résiduels  $S_{orga-R}$  ;
- Une composante représentant la glace d'eau  $S_{eau}$ .

Ces trois composantes définies, il est alors possible d'essayer de reproduire les spectres des différentes zones ( $S_{zone}$ ) par une simple combinaison linéaire (Eq 4.14) .

$$S_{zone} = C_{orga} \times S_{orga} + C_{eau} \times S_{eau} + C_{orga-R} \times S_{orga-R} \quad (4.14)$$

avec  $C_{orga}$ ,  $C_{eau}$  et  $C_{orga-R}$ , les coefficients de combinaison linéaire.

Les résultats des différents ajustements sont présentés figure 4.18 et les coefficients de combinaison linéaire sont reportés table 4.5.

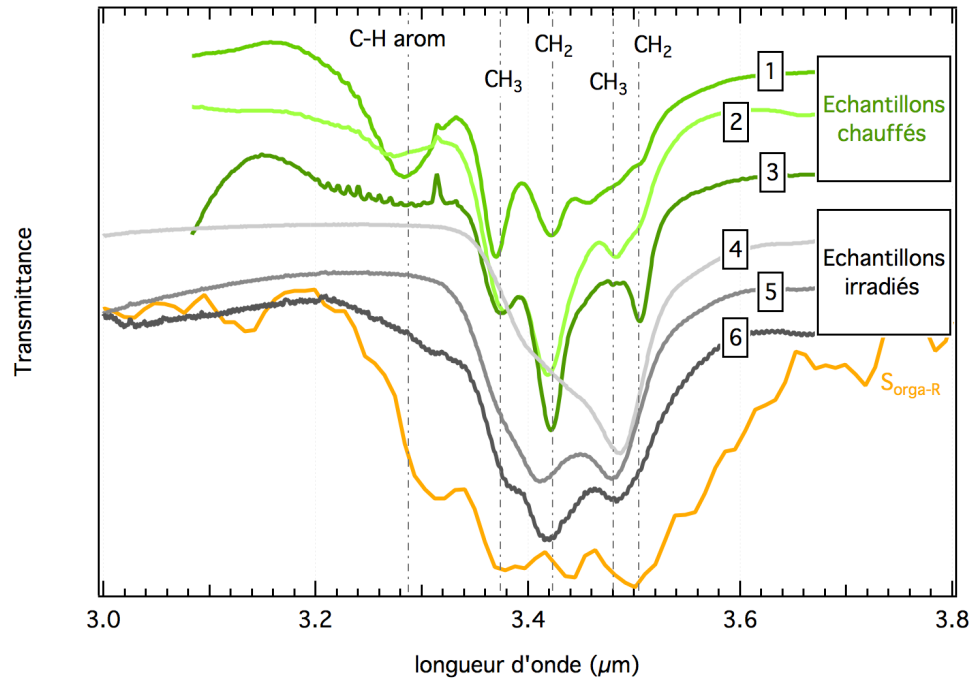


FIGURE 4.16 – Comparaison du spectre correspondant aux organiques résiduels (figure 4.14) avec les spectres de matériaux organiques chauffés ou irradiés, laissant apparaître les bandes vibrationnelles d'élongation des groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ . Les matériaux organiques chauffés correspondent à des échantillons de cellulose chauffés pendant 60 minutes à  $600^\circ\text{C}$  (1),  $400^\circ\text{C}$  (2) et  $800^\circ\text{C}$  (3). Les échantillons irradiés correspondent aux échantillons de polyéthylène glycol irradiés à  $7 \cdot 10^{12}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  (4),  $10^{14}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  (5) et  $4 \cdot 10^{14}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  (6).

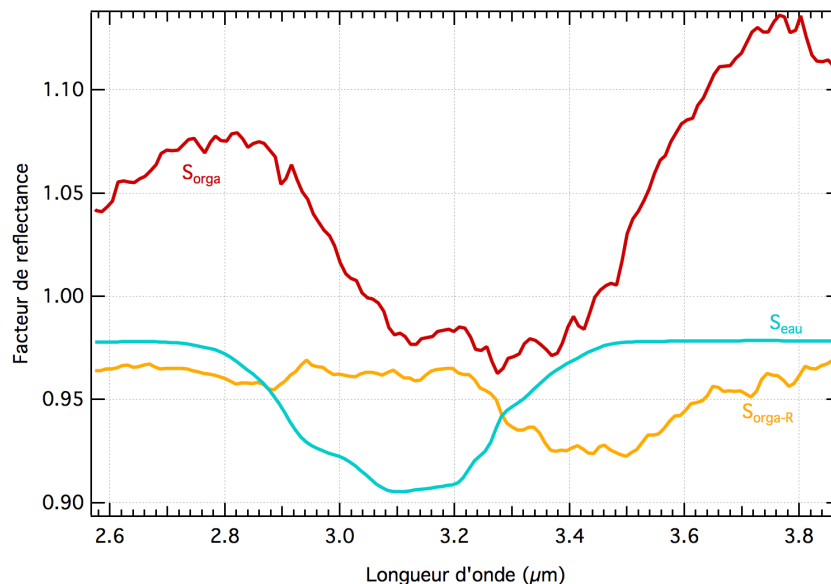


FIGURE 4.17 – Spectres infrarouges des trois composantes de la bande à  $\sim 3.2 \mu\text{m}$ . Un spectre représentant la majorité des organiques ( $S_{orga}$ ), un spectre comportant les organiques résiduels ( $S_{orga-R}$ ) et un spectre représentant la glace d'eau ( $S_{eau}$ ).

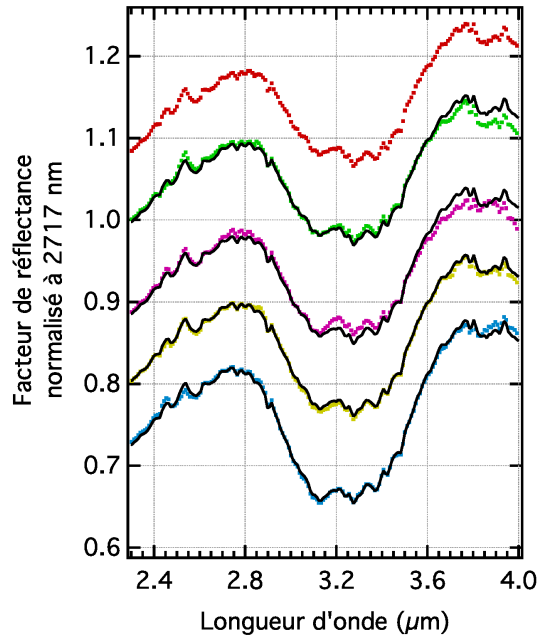


FIGURE 4.18 – Spectres moyens des différentes zones visibles figure 4.12 (*pointillés en couleur*), ajustés par une combinaison linéaire des spectres  $S_{orga}$ ,  $S_{eau}$  et  $S_{orga-R}$  (*Traits pleins noirs*) dont les coefficients sont présentés table 4.5.

Zone	$C_{orga}$	$C_{eau}$	$C_{orga-R}$
R	1	0	0
V	1	0.16	0.16
M	1	0.29	0.24
J	1	0.39	0.39
B	1	0.83	0.83

TABLE 4.5 – Les coefficients de combinaison linéaire obtenus par ajustements des spectres moyens de chaque zone suivant l'équation 4.14.

Les ajustements sont excellents dans le cas des zones V, J et B, c'est-à-dire, sur le grand lobe et le cou. L'ajustement de la zone M, sur le petit lobe, est moins bon. Les trois composantes  $S_{orga}$ ,  $S_{eau}$  et  $S_{orga-R}$  permettent donc de reproduire l'ensemble des spectres. Les coefficients  $C_{orga}$  sont tous égaux à 1, indiquant qu'une large partie des organiques est répartie de manière homogène sur toute la surface de la comète. Les coefficients  $C_{eau}$  et  $C_{orga-R}$  sont égaux entre eux pour des zones situées sur le grand lobe et dans le cou, ce qui semble indiquer que la présence de certains organiques est corrélée à la présence de glace d'eau et que ainsi, une augmentation de glace d'eau entraîne également une augmentation de certains organiques. Pour la zone M, située sur le petit lobe, la situation est différente. Les deux coefficients  $C_{eau}$  et  $C_{orga-R}$  sont distincts. Il semble que l'augmentation de glace d'eau n'entraîne pas une aussi large augmentation d'organiques résiduels que pour les autres zones, ou bien que la signature infrarouge de ces organiques est légèrement différente.

**La bande à  $\sim 3.2\mu\text{m}$  est attribuée principalement à la présence de composés organiques [Capaccioni et al., 2015; Quirico et al., 2016] et une faible contribution peut provenir de la présence de glace d'eau [Capaccioni et al., 2015]. Nous avons**

montré que la bande à  $\sim 3.2 \mu\text{m}$  est compatible avec la présence de glace d'eau et plus exactement avec la présence d'un mélange glace d'eau/poussière. Les variations spatiales de la bande ne sont pas seulement dues à la quantité de glace d'eau, la quantité de composés organiques semble également varier à la surface de la comète, en corrélation avec la présence de glace d'eau. Enfin, la surface du petit lobe semble légèrement différente du reste de la comète, avec une proportion de glace d'eau par rapport à la matière organique légèrement plus importante ou une signature infrarouge de la matière organique légèrement différente.





# Conclusion

## Synthèse des résultats

### Mécanismes d'altération du rapport D/H dans les glaces cométaires et interstellaires

L'étude sur l'évolution isotopique d'analogues de glaces par chauffage thermique a permis de déterminer les familles organiques concernées par un rééquilibrage isotopique. **Seuls les groupements chimiques capables de former des liaisons hydrogènes, comme -OH pour le méthanol et -NH<sub>2</sub> pour la méthylamine, participent au processus d'échange H/D dans les glaces.** Pour les autres molécules, comme HCN, le fractionnement en deutérium n'est pas modifié lors du chauffage.

L'échange H/D a lieu en même temps que la cristallisation de la glace d'eau avec des énergies d'activation comparables, de l'ordre de 4000 K, i.e. de l'ordre de l'énergie d'une liaison hydrogène. Ces deux processus ont été quantifiés en appliquant des modèles théoriques cinétiques spécifiques à la phase solide [Faure et al., 2015b]. **Les échanges H/D ont lieu suffisamment rapidement pour qu'un équilibre isotopique ait lieu entre l'eau et les molécules organiques avant leur sublimation.** Les molécules sujettes aux échanges et issues des manteaux glacés doivent présenter un fractionnement en deutérium similaire à celui de l'eau lorsqu'elles sont observées en phase gazeuse. **Ainsi, les valeurs de fractionnement des molécules dans les atmosphères cométaires et dans la phase gazeuse des cœurs chauds n'est pas représentative de la deutération initiale de la molécule dans la glace pour les groupements chimiques capables de former des liaisons hydrogènes.**

La quantification de la cinétique des échanges isotopiques a permis d'incorporer les échanges dans un modèle d'évolution de glaces interstellaires [Faure et al., 2015a]. Ce modèle explique les différents rapports  $[\text{CH}_2\text{DOH}]/[\text{CH}_3\text{OD}]$  observés dans les cœurs chauds de faible ou de haute masse. Cette différence provient simplement d'une différence de rapport atomique D/H dans la phase gazeuse lors de l'accrétion des molécules d'eau et de méthanol sur les grains. Si ce rapport D/H d'accrétion est proche pour l'eau et le méthanol, alors l'équilibre isotopique entre l'eau et le méthanol modifie peu les rapports d'abondances entre isotopologues. Si ce rapport D/H d'accrétion est très différent entre l'eau et le méthanol, alors le rééquilibrage isotopique va entraîner des plus grandes différences de fractionnement entre les groupements chimiques capables ou non d'échanger leurs hydrogènes avec l'eau. **Les différences de rapports  $[\text{CH}_2\text{DOH}]/[\text{CH}_3\text{OD}]$  dans les cœurs chauds proviennent simplement d'une différence plus ou moins importante du rapport atomique D/H d'accrétion entre l'eau et le méthanol.**

## Étude expérimentale de processus thermiques et radiolytiques dans la formation de la matière organique réfractaire

Différents précurseurs organiques ont été chauffés et irradiés par des ions lourds à haute et basse énergie. L'évolution des spectres infrarouges et Raman a permis d'analyser les effets du chauffage et de l'irradiation sur la composition chimique et la structure de ces échantillons.

**Le chauffage de matière organique permet facilement (dès 400 ° C) la formation de carbones désordonnés polyaromatiques.** Ce processus semble donc jouer un rôle essentiel dans la formation de la matière carbonée primitive du système solaire. Au-delà de 600 ° C, la désoxygénation semble trop importante comparée à l'abondance des groupements oxydés (acides carboxyliques et alcools) présents dans les matériaux carbonés primitifs.

**Les effets de l'irradiation sont plus variables mais n'aboutissent que rarement à la formation d'un carbone désordonné polyaromatique.** Ils semblent dépendre à la fois du précurseur et du pouvoir d'arrêt plus ou moins électronique ou nucléaire des ions incidents.

L'irradiation basse énergie interagit principalement par interaction nucléaire avec la matière, entraînant une restructuration intense du matériau. **Un carbone amorphe est formé pour des doses nucléaires reçues supérieures à  $\sim 10 \text{ eV.atome}^{-1}$ , ce qui correspond à  $\sim 0.35$  déplacement permanent par atome de carbone.** L'irradiation haute énergie interagit principalement par interaction électronique avec la matière, entraînant principalement une fragilisation et des modifications chimiques du matériau. Des groupements alcynes sont formés pour des doses électroniques supérieures à  $\sim 10 \text{ eV.atome}^{-1}$ . Seule l'irradiation haute énergie du polyimide, un polymère contenant de nombreuses entités polyaromatiques, permet de former un carbone désordonné polyaromatique [Costantini et al., 2002].

Les effets d'irradiation à eux seuls ne peuvent expliquer la formation de la matière primitive. Ils ont néanmoins pour effet de modifier à la fois la structure, la chimie et vraisemblablement le fractionnement de la matière et peuvent ainsi jouer un rôle, en parallèle du chauffage, lors de la formation de la matière carbonée primitive.

## Eau et matière organique à la surface de la comète 67P/CG

Les spectres IR de l'instrument VIRTIS de la sonde ROSETTA montrent que la surface de la comète 67P/CG est entièrement recouverte d'un matériau organique semi-volatile composé probablement en partie d'acides carboxyliques et d'ions ammoniums. Cette attribution provient de la présence d'une large bande à  $\sim 3.2 \mu\text{m}$ , très peu variable sur toute la surface cométaire. **Seule la profondeur de la bande semble plus importante dans les régions du cou, là où de la glace d'eau est généralement observée.**

Les tentatives d'extraction de la composante de l'eau au spectre VIRTIS ont montré que les faibles variations de profondeur de bande sur la surface cométaire n'étaient pas seulement dues à la présence plus ou moins importante d'eau. De la matière organique, potentiellement composée de groupements aliphatiques, accompagne les variations d'eau en surface.

**En résumé, la matière carbonée et les molécules organiques subissent l'action de nombreux phénomènes physiques lors de leur évolution du milieu interstellaire au système planétaire. Ces processus vont permettre de former les composés observés actuellement mais ils masquent souvent une partie de l'histoire, comme le chauffage des glaces qui entraîne un rééquilibrage isotopique ou les actions antagonistes du chauffage et de l'irradiation sur la structure plus ou moins ordonnée**

des solides. Remonter à l'histoire des composés grâce à leur observation actuelle est un challenge qui nécessite à la fois de caractériser précisément la matière présente dans le système solaire et également de comprendre l'action individuelle et simultanée des différents processus à l'œuvre dans le disque protoplanétaire. Nos expériences apportent des bribes de réponses permettant de percevoir l'action de certains processus pris individuellement mais la conjugaison des effets complexes des différents phénomènes à l'œuvre dans le disque protoplanétaire risque de rendre difficile, voire impossible, l'identification d'un quelconque héritage pré-solaire.

## Perspectives

### Expériences de chauffages d'analogues de glaces cométaires et interstellaires.

Les échanges hydrogènes/deutérium avec l'eau sont observés pour les groupements -OH et -NH<sub>2</sub>, capables de liaisons hydrogènes. Il serait intéressant de tester et de quantifier les échanges sur d'autres groupements, capables ou non de liaisons hydrogènes, pour généraliser nos observations. Des expériences sur des groupements tels que les acides carboxyliques, comme dans l'acide méthanoïque (HCCOH) observé dans trois comètes, permettrait de vérifier si la faculté de former des liaisons hydrogènes permet au processus d'échange de se produire efficacement.

L'évolution de la glace est extrêmement sensible à son histoire (température de déposition, taux de chauffage, épaisseur, ...). L'influence de ces paramètres n'a pas été testée lors de nos expériences. La température de dépôt et le taux de chauffage influencent notamment la vitesse de cristallisation. Il est donc fort probable que ces paramètres influencent également la vitesse des échanges. L'épaisseur de l'échantillon peut également être un paramètre à évaluer. Les cinétiques en phase solide sont sensibles au processus de nucléation. Les couches en surface ou en contact avec un support peuvent être des sources de nucléation ou inversement, de blocage. Nos échantillon sont très épais (~2000 ML) et ces effets sont certainement négligeables. Néanmoins, sur des épaisseurs plus faibles, comme par exemple sur les grains interstellaires où les épaisseurs de glace peuvent être de quelques dizaines de monocouches, l'effet peut être significatif.

### Modèle de deutération des glaces interstellaires

Le modèle cinétique de deutération des glaces interstellaires a été appliqué à deux cas distincts seulement : un cœur chaud de faible masse (IRAS16293) et un cœur chaud de haute masse (Orion KL). Il serait important d'appliquer ce modèle à d'autres cœurs chauds pour valider nos interprétations mais également apporter des informations sur l'histoire de formation des glaces des différentes sources.

Nos expériences ont montré que les échanges se produisaient également sur la méthylamine. La méthylamine deutérée n'a pas encore été observée dans le milieu interstellaire mais son intégration dans notre modèle de deutération des glaces interstellaires permettrait d'estimer les fractionnements attendus et d'orienter les observations.

## Expériences de chauffage et d'irradiation de matière carbonée

Le chauffage est le processus nécessaire à la formation de carbones désordonnés. Nos études préliminaires n'ont porté que sur trois échantillons et quatre températures différentes. Des études supplémentaires de chauffage sont indispensables en analysant les échantillons sur un plus grand nombre de températures, principalement dans la gamme 200 ° C et 600 ° C et sur de nouveaux précurseurs contenant moins de groupements hydroxyles. Il serait également intéressant d'étudier la cinétique de mise en place des entités polyaromatiques pour contraindre, en plus de la température, le temps nécessaire à l'obtention d'un analogue de matière organique primitive.

Des expériences combinant irradiation et chauffage, de manière simultanée ou successive, sont nécessaires pour approcher les conditions physiques dans lesquelles se trouvent les poussières du disque protoplanétaire. En effet, les effets inverses de l'irradiation et du chauffage sur la structure amorphe ou désordonnée du carbone doivent être davantage étudiés pour tenter de différencier et de quantifier l'action de chacun des processus. De plus, cela permettrait d'étudier la possible destruction des alcynes lors du chauffage.

L'irradiation de matière organique entraîne un fractionnement important des atomes d'hydrogène mais l'importance de ce fractionnement varie d'une expérience à l'autre et n'est pas encore expliquée [Laurent et al., 2014; Le Guillou et al., 2013]. L'analyse simultanée de la formation de solides polyaromatiques (par chauffage & irradiation) en parallèle de l'analyse de la mise en place d'un fort fractionnement est un moyen de contraindre le processus d'irradiation. La forte deutération observée dans les composés organiques est généralement attribuée à un processus de formation dans des environnements froids (comme les nuages denses ou les zones les plus externes du système solaire). Un processus de deutération par irradiation permettrait de proposer une alternative concernant le lieu de formation de la matière organique.

## Exploitation des données VIRTIS de la sonde ROSETTA

Mes analyses ont porté sur les variations spatiales de la forme de la bande à  $\sim 3.2 \mu\text{m}$ . Des spectres ayant été collectés tout au long de l'approche de la comète au soleil, l'étude des variations temporelles peut également être entreprise. Filacchione et al. [2016] amorcent une étude des variations temporelles mais ils exploitent principalement les variations d'albedo et de pentes spectrales. L'étude des variations temporelles de la bande à  $\sim 3.2 \mu\text{m}$  consiste en la juxtaposition de cartes obtenues pour différentes périodes d'observation. Il serait intéressant d'observer l'évolution avec le temps de la bande  $\sim 3.2 \mu\text{m}$  dans une même région. L'étude de la variation des différentes composantes de cette bande (eau et semi-volatiles) permettrait de rendre compte de l'évolution temporelle de la matière organique en surface.

## Annexe A

# La spectroscopie Raman et infrarouge

### A.1 Diagramme énergétique

La spectroscopie permet l'étude de la matière grâce à l'interaction du rayonnement électromagnétique avec les composés du matériau. Une molécule possède une énergie propre ( $E$ ) qui peut être décomposée en première approximation en trois termes indépendants.

$$E = E_{el} + E_v + E_r \quad (\text{A.1})$$

- $E_{el}$  est l'énergie électronique. Elle traduit l'énergie de l'ensemble des électrons dans la molécule.
- $E_v$  est l'énergie vibrationnelle. Elle est associée aux mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre sans mouvement d'ensemble.
- $E_r$  est l'énergie rotationnelle. Elle est associée aux mouvements de rotation de la molécule autour d'un axe passant par le centre d'inertie.

Toutes ces énergies sont quantifiées et les différences entre deux niveaux électroniques, vibrationnels ou rotationnels ne sont pas du même ordre de grandeur :

$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r \quad (\text{A.2})$$

Chaque molécule est caractérisée par ses propres niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels. Les surfaces d'énergie potentielle d'une molécule sont difficilement représentables dans un diagramme car pour une molécule possédant  $N$  atomes, les surfaces sont à  $3N-6$  dimensions ( $3N-5$  dans le cas d'une molécule linéaire). On représente souvent des coupes de surfaces d'énergie potentielle selon la distance entre deux noyaux seulement. Cela simplifie la représentation et ainsi la compréhension du problème (figure A.1).

### A.2 La spectroscopie infrarouge

L'interaction du rayonnement avec les molécules entraîne leur excitation dans certains niveaux d'énergie. Le rayonnement proche infrarouge (micro-onde) est de faible énergie, entre  $10 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ , et ne peut exciter que des niveaux rotationnels. Le rayonnement infrarouge moyen, entre  $400 \text{ cm}^{-1}$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , va permettre de modifier en même temps les niveaux rotationnels et vibrationnels d'une molécule (on parle de niveaux rovibrationnels). Enfin, le rayonnement infrarouge lointain (Visible, UV), entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $14000 \text{ cm}^{-1}$ , peut exciter

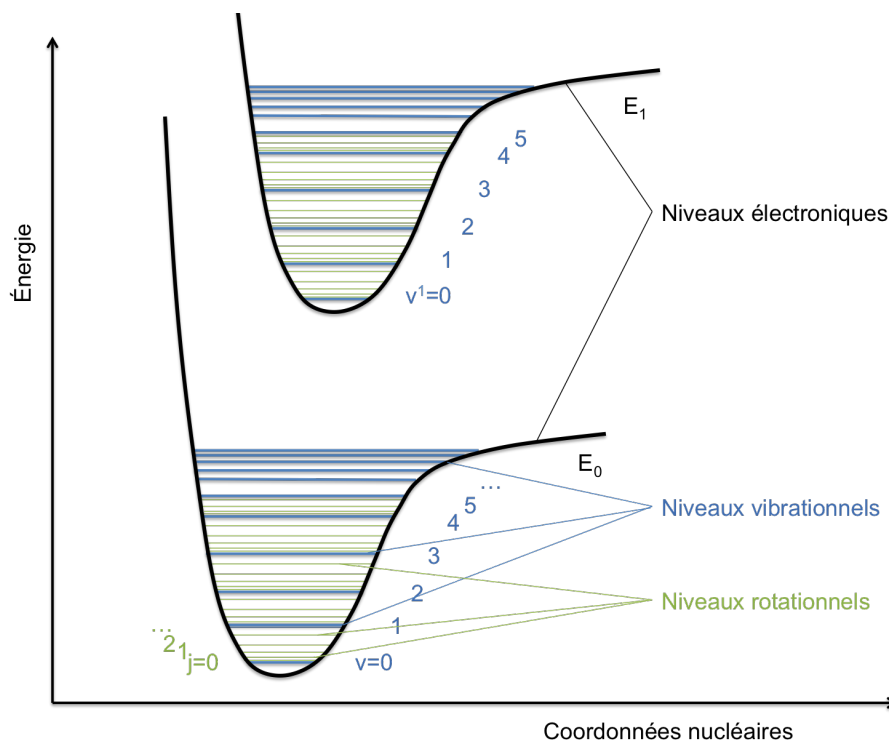


FIGURE A.1 – Convention de représentation des surfaces d'énergie potentielle comme support des niveaux d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule selon une des coordonnées nucléaires.

jusqu'aux niveaux électroniques. Dans cette thèse, l'analyse s'est limitée au domaine de l'infrarouge moyen et donc l'excitation des niveaux rovibrationnels. Dans ce cas, le système reste dans son état électronique initial, généralement l'état électronique fondamental.

Le principe de la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge moyen est le suivant (figure A.2) :

- Un faisceau incident de lumière, dont le spectre est connu, est envoyé au travers d'un échantillon que l'on cherche à caractériser.
- Les molécules de l'échantillon vont alors absorber les photons dont l'énergie (ou la longueur d'onde<sup>1</sup>) correspond exactement à une de leur transition vibrationnelle et/ou rotationnelle. Toutes les transitions ne sont pas permises, certaines règles de sélection<sup>2</sup> interdisent l'absorption de certains photons.
- Le faisceau transmis a ainsi perdu une partie de ses photons, on parle de bandes d'absorption. La longueur d'onde de ces photons est caractéristique des molécules présentes dans l'échantillon. Cela permet de remonter à la composition de l'échantillon.

Dans certains domaines, comme l'optique, le spectre de la lumière transmise est donné en transmittance ( $T(\lambda)$ ) telle que :

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (\text{A.3})$$

1. La longueur d'onde ( $\lambda$ ) d'un photon est directement reliée à son énergie ( $\epsilon$ ) telle que  $\lambda = \frac{hc}{\epsilon}$ .

2. Les règles de sélection découlent du calcul quantique de la probabilité de transition qui prend en compte l'interaction photon-molécule. Les transitions permises sont telles que  $\Delta\nu = \pm 1$  pour un même niveau électronique et  $\Delta j = \pm 1$ .

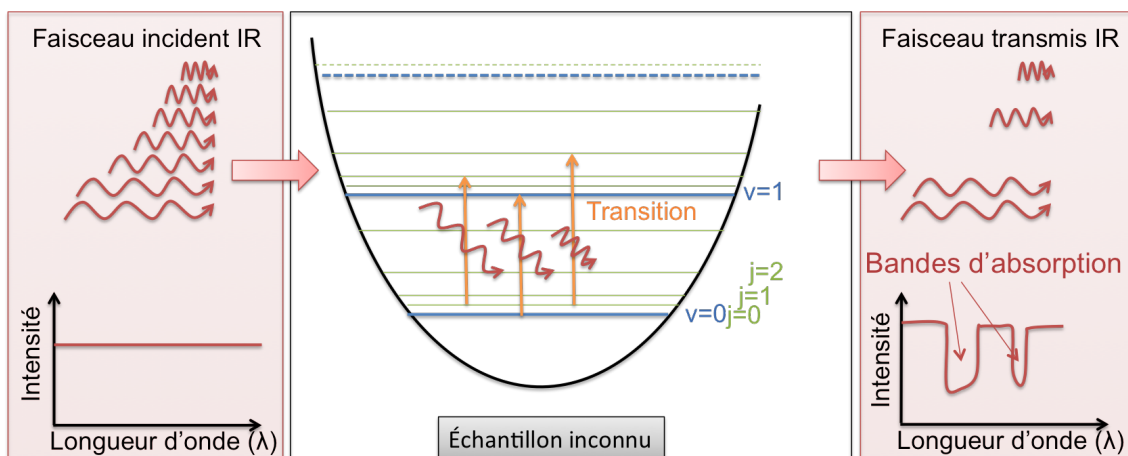


FIGURE A.2 – Schéma du principe de la spectroscopie infrarouge.

$I_0(\lambda)$  est l'intensité de la lumière incidente à la longueur d'onde  $\lambda$  et  $I(\lambda)$  est l'intensité de la lumière transmise à la longueur d'onde  $\lambda$ .

En spectroscopie, le nombre d'onde est souvent utilisé ( $\bar{\nu}=1/\lambda$ ) et les spectres sont majoritairement donnés en absorbance ( $A(\bar{\nu})$ ) en fonction du nombre d'onde :

$$A(\bar{\nu}) = -\log(T(\bar{\nu})) \quad (\text{A.4})$$

### A.2.1 Cas particulier des phases condensées (liquides et solides)

Le spectre d'un composé gazeux est composé de bandes fines qui proviennent de l'ensemble des transitions rovibrationnelles excitées par les photons incidents. La figure A.3 présente un spectre de vapeur d'eau. De nombreuses bandes fines sont présentes, localisées sur deux gammes de nombres d'onde. La gamme entre  $1300 \text{ cm}^{-1}$  et  $2000 \text{ cm}^{-1}$  correspond à l'ensemble des bandes d'absorption rovibrationnelles associées à la transition vibrationnelle  $\nu_2$  ( $1595 \text{ cm}^{-1}$ ) [Zobov et al., 1996], correspondant à un mouvement de pliage (figure A.4). La gamme entre  $3500 \text{ cm}^{-1}$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux bandes d'absorption rovibrationnelles associées aux transitions vibrationnelles  $\nu_1$  ( $3657 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\nu_3$  ( $3756 \text{ cm}^{-1}$ ) [Zobov et al., 1996], correspondant aux mouvements d'élongation symétriques et asymétriques des liaisons O-H (figure A.4)

En phase condensée, les interactions intermoléculaires deviennent beaucoup plus importantes et cela entraîne de nombreuses modifications :

- Les interactions intermoléculaires vont bloquer la plupart des mouvements de rotation. Il ne peut plus y avoir de transitions rotationnelles et les **modes rovibrationnels disparaissent**.
- Les mouvements de vibration sont toujours présents mais sont largement modifiés. Les interactions intermoléculaires vont modifier les diagrammes énergétiques des molécules (en modifiant leur moment dipolaire). Les énergies associées aux différents niveaux vibrationnels sont modifiées entraînant un **décalage** en nombre d'onde des transitions vibrationnelles permises.
- L'environnement local peut être différent d'une molécule à l'autre au sein du solide (différents sites cristallographiques, présence d'impuretés ou présence de défauts). Chaque



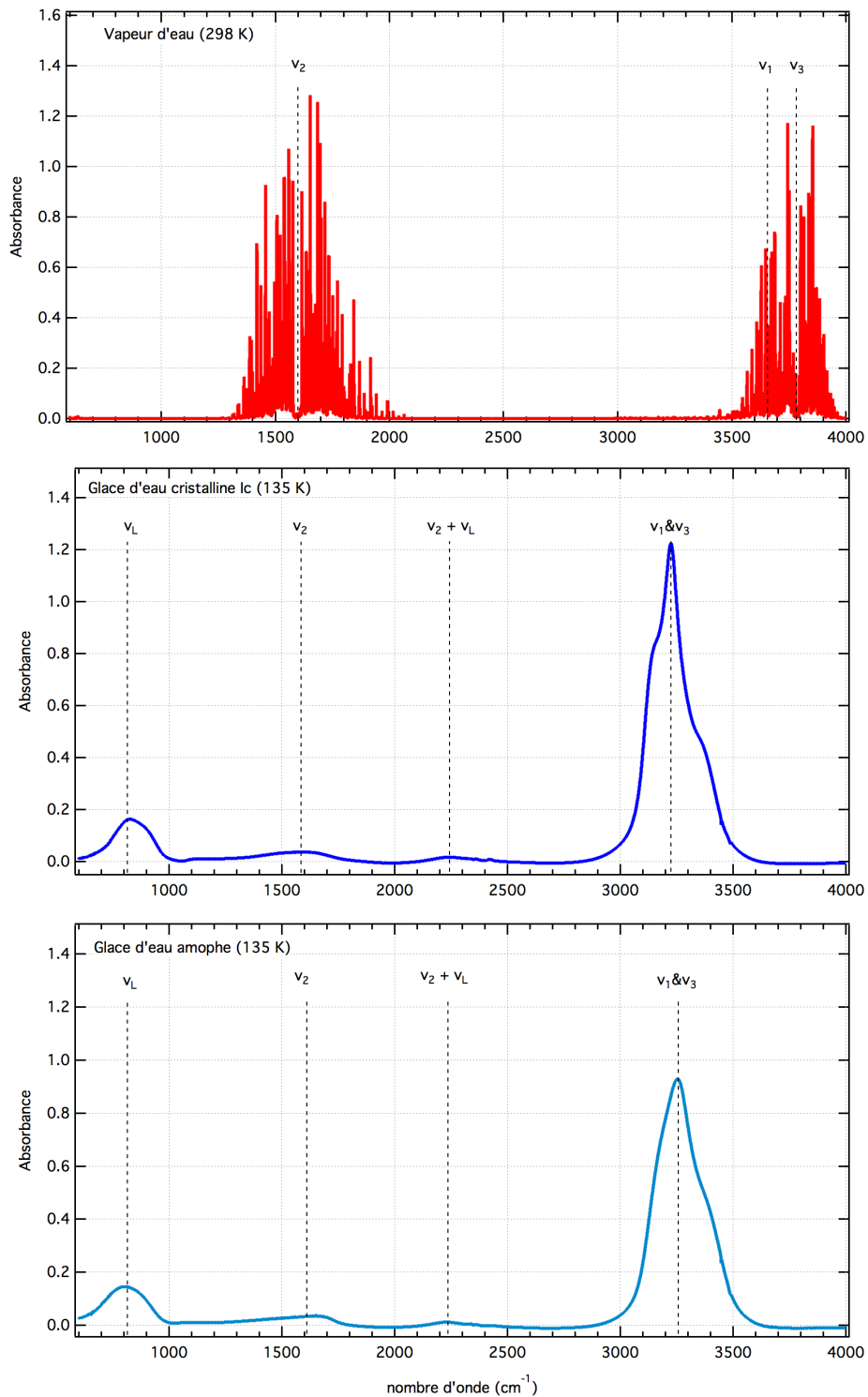


FIGURE A.3 – Spectre théorique infrarouge de vapeur d'eau à 298 K (<http://hitran.iao.ru/>) (en haut). Spectres expérimentaux de glace d'eau cristalline (au milieu) et amorphe (en bas) à 135 K.

molécule va alors être caractérisée par un diagramme énergétique légèrement différent. Ainsi, sur l'ensemble du solide, une même transition vibrationnelle pourra se produire, non pas à une énergie précise, mais sur une gamme d'énergie. Par conséquent, la transition vibrationnelle n'est plus visualisée par une bande fine mais par une **large bande de forme variable**.

En plus de toutes ces modifications générales, des modifications plus particulières peuvent avoir lieu suivant les espèces étudiées, comme l'autorisation de transition interdites en phase gazeuse ou l'apparition de nouveaux modes vibrationnels.

Pour illustrer ces modifications, prenons comme exemple la glace d'eau. Les spectres d'absorption de glace d'eau amorphe et cristalline sont présentés figure A.3, en parallèle du spectre théorique calculé pour la phase gazeuse. Les spectres de glace ne présentent plus de bandes fines d'absorption liées aux transitions rovibrationnelles. Les bandes sont parfois décalées vers les plus petits nombres d'onde comme les bandes  $\nu_1$  et  $\nu_3$ . La position de la bande  $\nu_2$  n'est pas modifiée signe que les interactions entre molécules interviennent beaucoup moins dans l'énergie associée au mode de pliage que dans celles associées aux modes d'élongations. La largeur des bandes et leur forme sont modifiées, indiquant des environnements locaux différents pour certaines molécules d'eau. Ces variations d'environnement ont également lieu entre différentes phases condensées, ce qui entraîne par exemple une forme différente pour les bandes  $\nu_1$  et  $\nu_3$  entre la glace amorphe et cristalline.

En plus de ces modifications généralement observées dans les phases condensées, on observe également que l'intensité relative des différentes bandes est modifiée dans la glace d'eau. La bande  $\nu_2$  devient beaucoup moins intense que les bandes  $\nu_1$  et  $\nu_3$  alors qu'elles sont de même intensité en phase gazeuse. Cela indique que les modes de pliage sont en partie bloqués dans les solides. Deux nouvelles bandes apparaissent. La bande à  $800\text{ cm}^{-1}$  provient d'un nouveau mode vibrationnel. Les mouvements de rotations autour de l'axe de symétrie de la molécule d'eau sont bloqués. La molécule peut cependant effectuer des petits mouvements de rotations incomplets autour de cet axe. Le va-et-vient de ces petits mouvements est équivalent à un mouvement de vibration, nommé libration (figure A.4). Enfin, une bande est visible à  $2250\text{ cm}^{-1}$ . Elle correspond à la combinaison de deux vibrations (pliage et libration) pour former un nouveau mode vibrationnel.

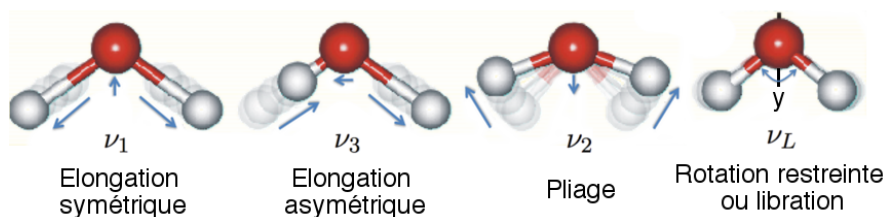


FIGURE A.4 – Représentation schématique de différents modes vibrationnels associés à la molécule d'eau. Les modes d'élongation et de pliage sont présents en phase gazeuse comme en phase condensée. Le mode de rotation restreinte (ou libration) provient du blocage des modes rotationnels en phase condensée qui se transforme dans ce cas précis en un mouvement de vibration autour d'un axe de rotation.

La théorie explique facilement les spectres obtenus en phase gazeuse et la physique quantique permet même de calculer théoriquement les spectres de certaines molécules simples (3-5

atomes). Le cas des phases condensées est plus complexe à cause des fortes interactions existantes entre les différentes molécules.

### A.2.2 Quantification des groupements chimiques

L'absorbance intégrée d'une bande d'absorption ( $A_{int}$ ) est directement proportionnelle à la quantité de groupements chimiques responsables de cette absorption. Cela permet de remonter à la concentration de chaque constituant.

Soit  $k(\bar{\nu})$  le coefficient d'extinction à un nombre d'onde donné. Si l'on néglige la lumière diffusée, alors l'intensité transmise, après la traversée d'une couche d'échantillon d'épaisseur  $l$ , est donnée par la relation [Vincent, 1950] :

$$I(\bar{\nu}) = I_0(\bar{\nu}) \exp(-k(\bar{\nu})l) \quad (\text{A.5})$$

Ce coefficient d'extinction est proportionnel au nombre de groupements chimiques responsables de l'absorption ( $N_{\bar{\nu}}$ ) :

$$k(\bar{\nu}) = \sigma(\bar{\nu})N_{\bar{\nu}} \quad (\text{A.6})$$

$\sigma(\bar{\nu})$  est le coefficient d'absorption du groupement chimique considéré. Il est ainsi possible de définir un coefficient d'absorption intégrée  $A_{\bar{\nu}}$ , tel que :

$$A_{\bar{\nu}} = \int \sigma(\bar{\nu})d\bar{\nu} \quad (\text{A.7})$$

L'absorbance intégrée ( $A_{int}$ ) d'une bande d'absorption est ainsi proportionnelle au nombre de groupements chimiques oscillants :

$$A_{int} = \int A(\bar{\nu})d\bar{\nu} = \frac{A_{\bar{\nu}}}{\ln(10)} \times N_{\bar{\nu}} \quad (\text{A.8})$$

Les valeurs du coefficient d'absorption intégré d'un groupement chimique ( $A_{\bar{\nu}}$ ) sont déterminées expérimentalement, elles dépendent de l'état dans lequel se trouve le composé.

**Les variations d'absorbance intégrée sont directement proportionnelles aux variations de quantité d'un groupement chimique dans l'échantillon. Lorsque les spectres sont obtenus pour des échantillons de même épaisseur, l'absorbance intégrée est alors directement proportionnelle à la concentration du groupement chimique considéré.**

### A.2.3 Dispositif

Le dispositif utilisé pour nos mesures est un spectromètre commercial à transformée de Fourier Vertex 70v (figure A.5). Le principe est le même que pour les autres types de spectromètre : un faisceau lumineux, dont le spectre est connu, traverse un système dispersif, puis l'échantillon, avant d'atteindre un détecteur connecté à un système d'acquisition de données.

Dans le cas d'un spectromètre à transformé de Fourier, le système dispersif est un interféromètre de Michelson. Le faisceau lumineux est séparé en deux composantes par une lame séparatrice. Une des composantes est réfléchiée par un miroir fixe et l'autre par un miroir mobile. Les deux composantes sont de nouveau réunies avant de traverser l'échantillon et d'atteindre le détecteur. La différence de chemin optique parcouru par chacun des deux faisceaux va entraîner la production d'interférences constructives ou destructives suivant la

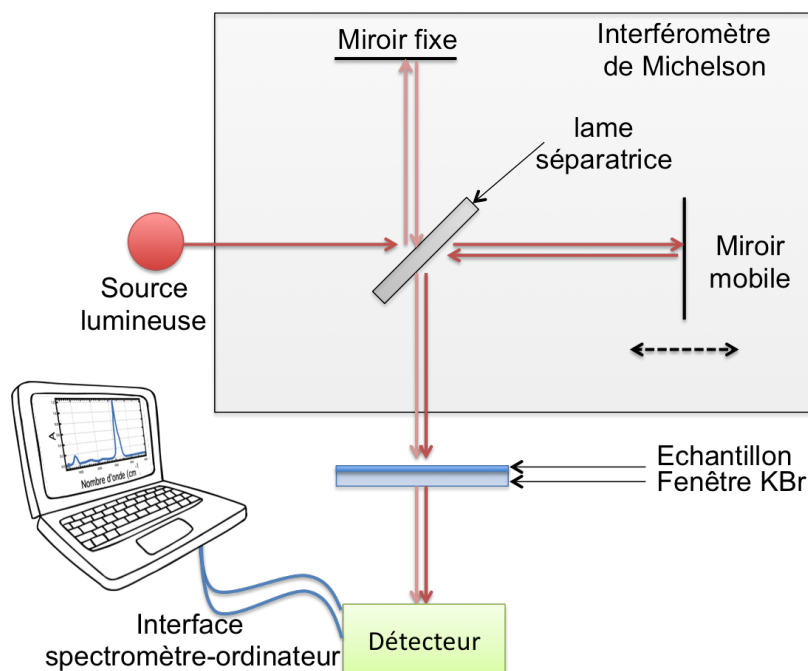


FIGURE A.5 – Schéma de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

longueur d'onde et la position du miroir mobile. Une position du miroir donne ainsi une certaine combinaison d'intensité des différentes longueurs d'onde. En déplaçant régulièrement le miroir lors de l'acquisition d'un spectre, on obtient différentes combinaisons d'intensité pour chaque position  $x$  du miroir.

$$I(x) = \frac{1}{2} \int_{400\text{cm}^{-1}}^{4000\text{cm}^{-1}} I_0(\nu)(1 + \cos(2\pi\nu \times 2x))d\nu \quad (\text{A.9})$$

$I_0(\nu)$  est le spectre de la source. Dans nos expériences, il s'agit d'une source de type GLOBALBAR<sup>3</sup>. Un traitement automatique de ces signaux par transformée de Fourier des signaux  $I(x)$  conduit au spectre infrarouge de l'échantillon  $I(\nu)$ .

### A.3 La spectroscopie Raman

Comme dans le cas de la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman utilise l'interaction entre la lumière et la matière pour analyser la composition et la structure d'un matériau. Cependant, dans le cas de la spectroscopie Raman, le phénomène étudié n'est pas le phénomène d'absorption mais le phénomène de diffusion des photons.

La diffusion n'est pas un phénomène résonnant, comme en spectroscopie infrarouge, c'est-à-dire qu'il ne faut pas nécessairement que le photon possède une énergie égale à une différence de niveaux énergétiques accessibles par une molécule. Pour le phénomène de diffusion, le photon incident possède une énergie  $\epsilon_0$  très grande par rapport aux fréquences de vibrations des molécules. La molécule transite alors dans un état virtuel avant de revenir à un état réel (figure A).

3. Une source GLOBALBAR est un cylindre de carbure de silicium chauffé à  $\sim 1500$  K.

Dans le cas d'une diffusion élastique, la molécule revient dans son état initial et le photon est diffusé avec la même énergie ( $\epsilon_{diff}=\epsilon_0$ ). Cette diffusion élastique, appelée diffusion Rayleigh, n'apporte pas d'information sur la composition.

Il peut également se produire une diffusion inélastique, nommée diffusion Raman. Dans ce cas, la molécule ne retourne pas dans son état vibrationnel initial  $\nu$  mais dans un niveau différent  $\nu+1$  ou  $\nu-1$ . Certains photons seront diffusés à des énergies inférieures ( $\epsilon_{diff}=\epsilon_0-\Delta E_\nu$ ), lors d'un retour dans l'état vibrationnel  $\nu=1$  d'une molécule initialement dans l'état vibrationnel  $\nu=0$ . Ces photons correspondent à la diffusion Raman Stokes. D'autres photons seront diffusés à des énergies supérieures ( $\epsilon_{diff}=\epsilon_0+\Delta E_\nu$ ), lors d'un retour dans l'état vibrationnel  $\nu=0$ , d'une molécule initialement dans l'état vibrationnel  $\nu=1$ . C'est le processus anti-Stokes. La raie correspondant à ce processus est souvent moins intense que la raie Stokes car le niveau  $\nu=1$  est généralement moins peuplé initialement que le niveau  $\nu=0$ .

Lorsqu'un faisceau lumineux est envoyé sur un échantillon, la majeure partie de la lumière est réfléchiée ou transmise, seule une faible fraction, de l'ordre de  $\sim 10^{-3}$  est diffusée. Parmi cette fraction, seule  $\sim 0.1\%$  sera diffusée de manière inélastique. La raie Rayleigh est ainsi beaucoup plus intense que les raies Stokes et anti-Stokes et seule une infime fraction de la lumière incidente ( $\sim 10^{-6}$ ) permet d'obtenir de l'information sur la composition de l'échantillon. La spectroscopie Raman nécessite donc l'utilisation d'un faisceau lumineux incident intense.

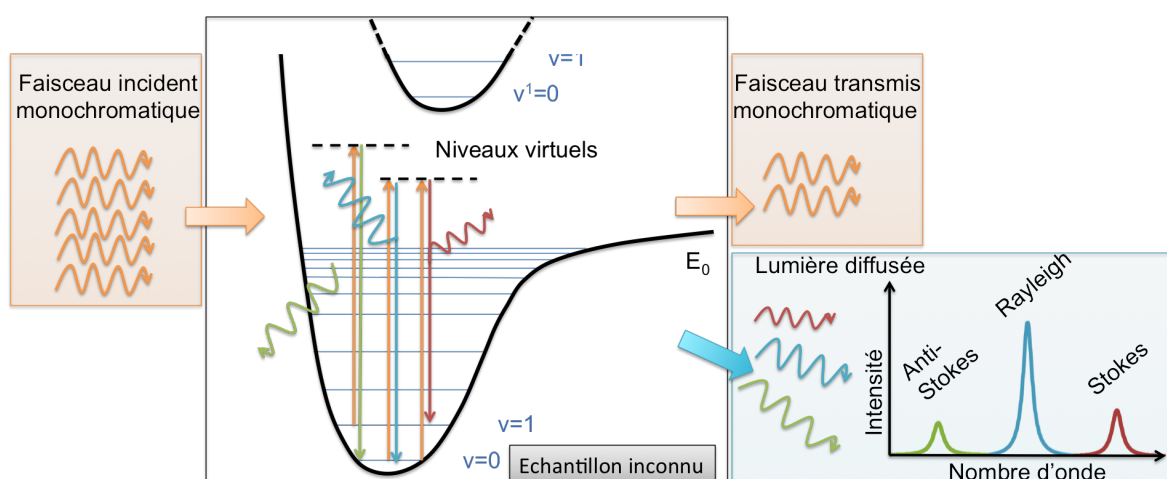


FIGURE A.6 – Schéma du principe de la spectroscopie Raman.

En principe, un faisceau lumineux intense composé de photons de même énergie  $\epsilon_0$  est envoyé sur un échantillon inconnu (figure A.6). Comme pour la spectroscopie infrarouge, la position des raies Stokes (et anti-Stokes) dans le spectre Raman obtenu dépend directement du groupement chimique considéré. De plus, l'intensité d'une bande est également directement proportionnelle à la quantité de groupements chimiques dans l'échantillon. Cependant, les phénomènes physiques à l'origine de ces deux types de spectroscopie sont différents, il en résulte des règles de sélection également différentes. Certaines transitions invisibles dans les spectres infrarouges pourront donner naissance à des raies Stokes et anti-Stokes dans les spectres Raman.

### A.3.1 La fluorescence

La fluorescence est un phénomène parasite de la spectroscopie Raman. Lorsque les photons incidents ont des énergies proches de l'énergie entre deux niveaux électroniques, il se produit un phénomène résonnant de fluorescence (figure A.7). Le composé passe dans un état électronique excité puis redescend dans son état fondamental vers divers niveaux vibrationnels. La fluorescence va ainsi le plus souvent masquer totalement les effets Raman.

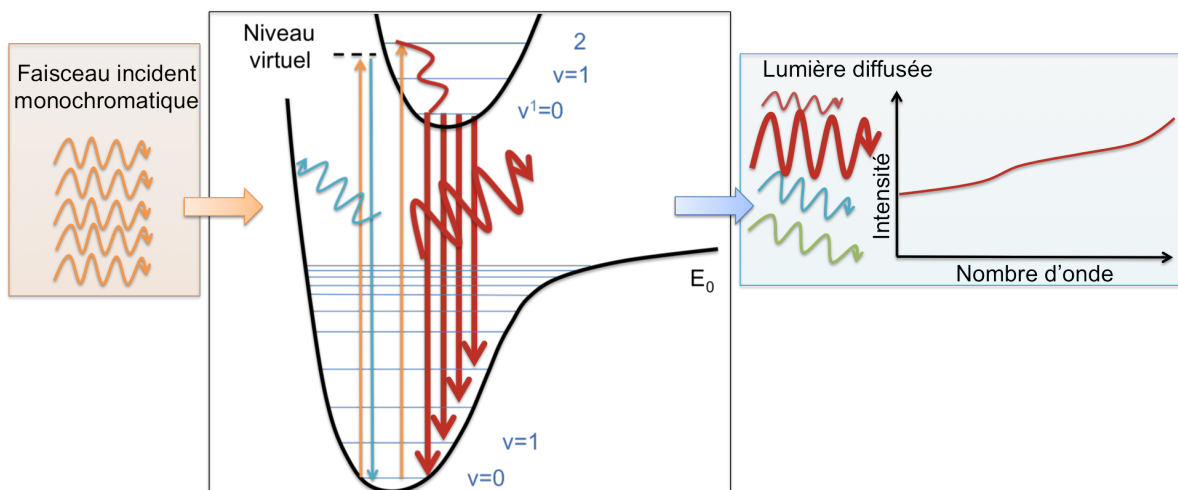


FIGURE A.7 – Schéma du principe de la spectroscopie Raman.

Il existe certaines astuces pour diminuer la fluorescence. Il peut être utile d'utiliser un faisceau laser à une autre énergie pour tenter de diminuer les résonances entre les photons et les niveaux électroniques. L'utilisation d'un laser à plus basse énergie (rouge, voire infrarouge) permet de diminuer efficacement la fluorescence mais la diffusion Raman est également largement diminuée. L'exposition prolongée d'un échantillon au faisceau laser peut entraîner un effet de perte (ou photo-blanchissement) de la fluorescence mais cette technique altère le plus souvent l'échantillon. Un autre moyen, plus efficace mais plus difficile et onéreux à mettre en place, est l'utilisation de lasers pulsés (de quelques nanosecondes). Le phénomène de fluorescence peut atteindre des temps assez longs de  $10^{-9}$  secondes, plus longs que le phénomène de désexcitation à partir des niveaux virtuels (de quelques  $10^{-12}$  secondes). En diminuant la durée d'acquisition, il est possible de diminuer l'intensité due aux photons fluorescents par rapport à l'intensité des photons diffusés par effet Stokes.

### A.3.2 Dispositif

Les dispositifs utilisés pour nos mesures sont des spectromètres Raman LabRAM HR800 Visible et UV (figure A.8) disponibles à l'ENS de Lyon.

La source laser délivre un faisceau lumineux monochromatique, à 514.32 nm dans le cas du visible et à 244.06  $\mu\text{m}$  dans le cas de l'UV. Pour éviter de détruire les échantillons, des filtres sont souvent ajoutés en sortie des laser pour diminuer leur puissance. Dans nos expériences par exemple, la puissance du faisceau au niveau de l'échantillon est de 300  $\mu\text{W}$  dans le cas du visible et 50  $\mu\text{W}$  dans le cas de l'UV.

Le microscope permet d'illuminer l'échantillon sur des échelles de l'ordre du micromètre

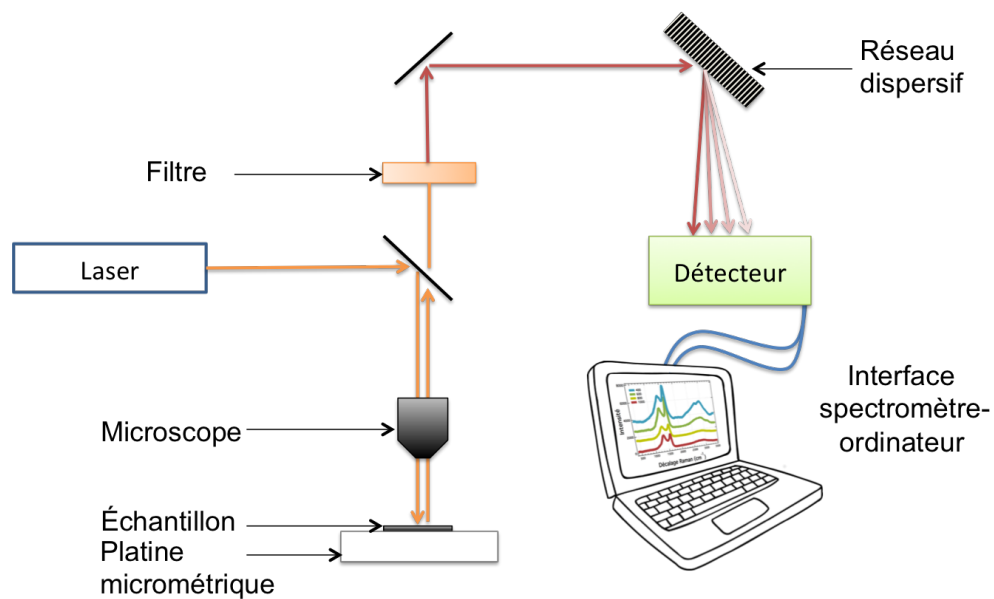


FIGURE A.8 – Schéma de fonctionnement d'un spectromètre Raman

mais également de collecter efficacement la lumière diffusée par effet Raman pour la transférer vers le système dispersif.

Le processus Raman étant peu intense, un filtre permet de supprimer la composante issue de la diffusion Rayleigh pour ne garder que la diffusion Raman. La lumière filtrée est alors dispersée par un réseau avant d'être collectée par un détecteur de type CCD. Un système d'acquisition électronique associé à une interface de pilotage spectromètre-ordinateur permet d'acquérir les spectres Raman.

## Annexe B

Article : The global surface composition of 67P/CG nucleus by ROSETTA/VIRTIS. (I) Prelanding mission phase

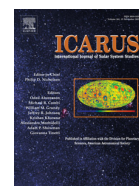




ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Icarus

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/icarus](http://www.elsevier.com/locate/icarus)

## The global surface composition of 67P/CG nucleus by Rosetta/VIRTIS. (I) Prelanding mission phase



Gianrico Filacchione<sup>a,\*</sup>, Fabrizio Capaccioni<sup>a</sup>, Mauro Ciarniello<sup>a</sup>, Andrea Raponi<sup>a</sup>, Federico Tosi<sup>a</sup>, Maria Cristina De Sanctis<sup>a</sup>, Stéphane Erard<sup>b</sup>, Dominique Bockelée Morvan<sup>b</sup>, Cedric Leyrat<sup>b</sup>, Gabriele Arnold<sup>c</sup>, Bernard Schmitt<sup>d</sup>, Eric Quirico<sup>d</sup>, Giuseppe Piccioni<sup>a</sup>, Alessandra Migliorini<sup>a</sup>, Maria Teresa Capria<sup>a</sup>, Ernesto Palomba<sup>a</sup>, Priscilla Cerroni<sup>a</sup>, Andrea Longobardo<sup>a</sup>, Antonella Barucci<sup>b</sup>, Sonia Fornasier<sup>b</sup>, Robert W. Carlson<sup>e</sup>, Ralf Jaumann<sup>c</sup>, Katrin Stephan<sup>c</sup>, Lyuba V. Moroz<sup>c</sup>, David Kappel<sup>c</sup>, Batiste Rousseau<sup>b</sup>, Sergio Fonti<sup>f</sup>, Francesca Mancarella<sup>f</sup>, Daniela Despan<sup>b</sup>, Mathilde Faure<sup>d</sup>

<sup>a</sup> INAF-IAPS, Istituto di Astrofisica e Planetologia Spaziali, Area di Ricerca di Tor Vergata, via del Fosso del Cavaliere, 100, 00133 Rome, Italy

<sup>b</sup> LESIA, Observatoire de Paris, LESIA/CNRS, UPMC, Université Paris-Diderot, F-92195 Meudon, France

<sup>c</sup> Institute for Planetary Research, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Berlin, Germany

<sup>d</sup> Université Grenoble Alpes, CNRS, IPAG, Grenoble, France

<sup>e</sup> Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA 91109, USA

<sup>f</sup> Dipartimento di Matematica e Fisica "Ennio De Giorgi", Università del Salento, Lecce, Italy

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 22 December 2015

Revised 20 February 2016

Accepted 28 February 2016

Available online 16 March 2016

#### Keywords:

Comets, composition

Comets, nucleus

Spectroscopy

### ABSTRACT

From August to November 2014 the Rosetta orbiter has performed an extensive observation campaign aimed at the characterization of 67P/CG nucleus properties and to the selection of the Philae landing site. The campaign led to the production of a global map of the illuminated portion of 67P/CG nucleus. During this prelanding phase the comet's heliocentric distance decreased from 3.62 to 2.93 AU while Rosetta was orbiting around the nucleus at distances between 100 to 10 km. VIRTIS-M, the Visible and InfraRed Thermal Imaging Spectrometer – Mapping channel (Coradini et al., [2007] *Space Sci. Rev.*, 128, 529–559) onboard the orbiter, has acquired 0.25–5.1  $\mu\text{m}$  hyperspectral data of the entire illuminated surface, e.g. the north hemisphere and the equatorial regions, with spatial resolution between 2.5 and 25 m/pixel. I/F spectra have been corrected for thermal emission removal in the 3.5–5.1  $\mu\text{m}$  range and for surface's photometric response. The resulting reflectance spectra have been used to compute several Cometary Spectral Indicators (CSI): single scattering albedo at 0.55  $\mu\text{m}$ , 0.5–0.8  $\mu\text{m}$  and 1.0–2.5  $\mu\text{m}$  spectral slopes, 3.2  $\mu\text{m}$  organic material and 2.0  $\mu\text{m}$  water ice band parameters (center, depth) with the aim to map their spatial distribution on the surface and to study their temporal variability as the nucleus moved towards the Sun. Indeed, throughout the investigated period, the nucleus surface shows a significant increase of the single scattering albedo along with a decrease of the 0.5–0.8 and 1.0–2.5  $\mu\text{m}$  spectral slopes, indicating a flattening of the reflectance. We attribute the origin of this effect to the partial removal of the dust layer caused by the increased contribution of water sublimation to the gaseous activity as comet crossed the frost-line. The regions more active at the time of these observations, like Hapi in the neck/north pole area, appear brighter, bluer and richer in organic material than the rest of the large and small lobe of the nucleus. The parallel coordinates method (Inselberg [1985] *Vis. Comput.*, 1, 69–91) has been used to identify associations between average values of the spectral indicators and the properties of the geomorphological units as defined by (Thomas et al., [2015] *Science*, 347, 6220) and (El-Maarr et al., [2015] *Astron. Astrophys.*, 583, A26). Three classes have been identified (smooth/active areas, dust covered areas and depressions), which can be clustered on the basis of the 3.2  $\mu\text{m}$  organic material's band depth, while consolidated terrains show a high variability of the spectral properties resulting being

\* Corresponding author. Tel.: +39 06 49934454.

E-mail address: [gianrico.filacchione@iaps.inaf.it](mailto:gianrico.filacchione@iaps.inaf.it) (G. Filacchione).

distributed across all three classes. These results show how the spectral variability of the nucleus surface is more variegated than the morphological classes and that 67P/CG surface properties are dynamical, changing with the heliocentric distance and with activity processes.

© 2016 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

Comets are among the most primitive objects in our Solar System. The Jupiter Family Comets, of which 67P/CG is a representative, were formed in the outer region of the early solar Nebula where temperatures were below 30 K. At these temperatures volatiles, such as H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>3</sub>OH and minor species (Ehrenfreund et al., 2004), and refractory materials, e.g. sulphide pyrrhotite, enstatite and fine-grained porous aggregate material with chondritic composition (Brownlee et al., 2006) condense into solid grains, which, along with presolar grains, grew by hierarchical accretion to cometary-sized bodies (Mumma and Charnley, 2011) or by gravitationally unstable “pebble clouds” (Johansen et al., 2012), according to the most recent theories. So far, all cometary nuclei explored by space missions have revealed surfaces mainly covered by dark terrains, and only in some cases, namely comets 9P/Tempel 1 (Sunshine et al., 2006; Thomas et al., 2013) and 103P/Hartley 2 (A’Hearn et al., 2011; Li et al., 2013) few areas showing evidence of exposed water ice-rich units have been observed.

In the low gravity conditions experienced by surface materials on cometary nuclei, the sublimation of volatiles and possibly thermo-mechanical stresses are the major processes responsible for the erosion that shapes the surface and consequently causes degradation, sinkhole collapses (Vincent et al., 2015) and mass wasting (Thomas et al., 2015). At heliocentric distances < 2.7 AU, thermally-driven sublimation of water ice can occur with great efficiency. At the same time mechanical stresses that produce fractures in the upper few meters of the ice matrix can occur due to diurnal thermal expansions and contractions (Lachenbruch, 1962) or due to pressure build-up caused by volatiles outgassing in inclusions and voids (Auger et al., 2015; Tauber and Kürth, 1987).

As reported by Capaccioni et al. (2015a), no evidence of large water ice units on the surface of 67P/CG’s nucleus was found in the first data collected by VIRTIS aboard ESA’s Rosetta spacecraft. Global scale data show that the irregularly shaped surface of the nucleus is characterized by morphologically different units (El-Maarry et al., 2015; Thomas et al., 2015), which appear uniformly covered by a very dark, dehydrated organic-rich material (Capaccioni et al., 2015a). Indeed, the reflectance spectra show two distinct slopes in the VIS and near-IR range as well as a broad absorption band located in the 2.9–3.6  $\mu\text{m}$  range. These spectra, as shown by Capaccioni et al. (2015a), are compatible with a crust made of a complex mixture of dark disordered poly-aromatic compounds, opaque minerals and several chemical species containing -COOH, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>, -OH (Alcohols) (Quirico et al., 2016).

Ciarniello et al. (2015) inferred a single scattering albedo of  $6.2 \pm 0.2\%$  at 0.55  $\mu\text{m}$  by using VIRTIS data, while Fornasier et al. (2015) reported a value of  $6.5 \pm 0.2\%$  at 0.649  $\mu\text{m}$  from OSIRIS observations. Small high-albedo clusters, about 0.5–1 m wide, isolated or grouped in large clumps up to 30 m across and apparently associated with water ice-rich units, have been recently reported (Pommerol et al., 2015; Sierks et al., 2015).

The VIRTIS Spectrometer is described at length in Coradini et al. (2007) and shall not be described again here. The imaging spectrometer VIRTIS-M, operating in the 0.25–5.1  $\mu\text{m}$  spectral range with spectral sampling of 1.87 and 9.7 nm/band between 0.25–1.0 and 1.0–5.1  $\mu\text{m}$ , respectively, has observed water ice in the Hapi

active region, in the form of transient deposits formed in the upper layer of the surface by recondensation of water molecules sublimated from sub-surface ice during the diurnal cycle (De Sanctis et al., 2015). In the coma, above the Aten–Babi and Seth–Hapi active regions, VIRTIS-M has observed a strong water vapor emission at 2.67  $\mu\text{m}$  (Migliorini et al., 2016) while the high spectral resolution spectrometer VIRTIS-H has traced the asymmetric distribution of carbon dioxide and water at northern latitudes, even though CO<sub>2</sub> appears more uniform above the comet’s nucleus than water vapor (Bockelée-Morvan et al., 2015). Moreover, a clear spatial association between water abundance in the coma and presence of dust has been observed (Capaccioni et al., 2015b; Migliorini et al., 2016). The identification of two areas in the Imhotep region during the pre-perihelion passage where exposed water ice is present in stable form at the surface has been reported by Filacchione et al. (2016).

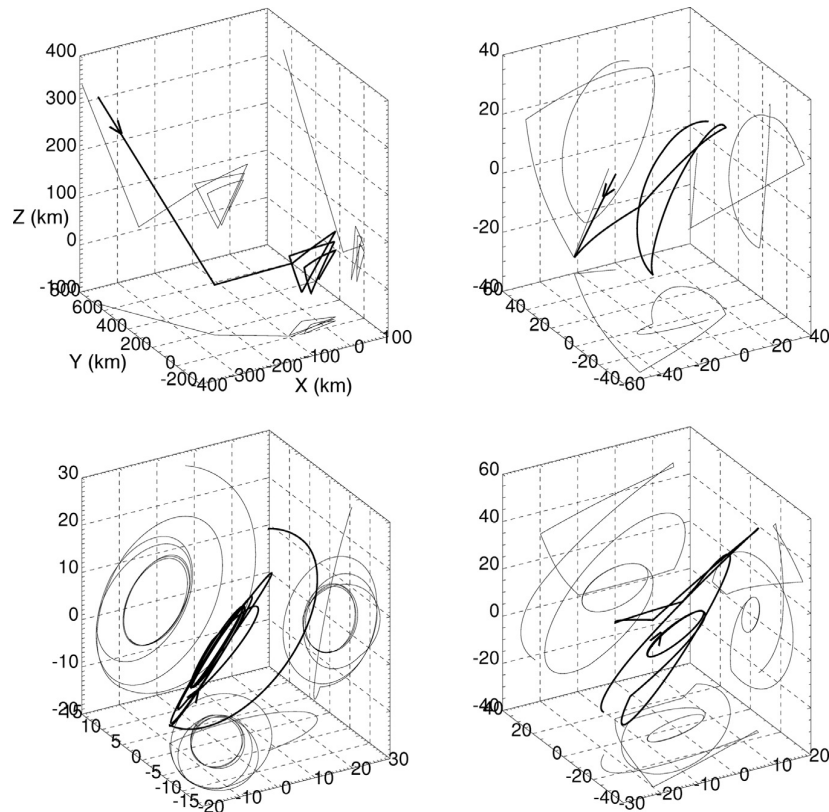
## 2. Observations

The trajectory of the Rosetta spacecraft around 67P/CG nucleus is quite complex. The low gravity field of the comet allows bound orbits only for distances smaller than 30 km. At higher distances the spacecraft navigates in formation with the nucleus along arcs. Consecutive arcs are interrupted by maneuvers to maintain the spacecraft in the vicinity of the comet. During the pre-landing period the comet’s activity – including volatiles outgassing and dust release – was sufficiently low to allow Rosetta to navigate at close distances from the nucleus. In general VIRTIS-M observations are limited by the spacecraft attitude, which is mainly driven by the need to maintain the solar arrays oriented towards the Sun. This implies that the instrument’s slit is always oriented perpendicular to the solar direction. The spatial scan occurs therefore always from the solar towards the antisolar direction. VIRTIS observations are scheduled according to the mission timelines, subdivided into Long Term Plan (LTP, four months before execution), MTP (Medium Term Plan, one month before execution), STP (Short Term Plan, one week before execution) and VSTP (Very Short Term Plan, 3.5 days before execution).

During the Philae pre-landing mission period, VIRTIS-M has completed four different nucleus mapping campaigns: the first in August 2014, during the MTP6 mission period, when the spacecraft was on pyramid orbits at a distance of 50–100 km from the nucleus with 25°–40° solar phase angle. During this MTP a large number of observations have been executed at constant solar phase (about 30°) with spatial resolution of 12.5–25 m/pixel. The second phase occurred in September 2014, during MTP7, when the spacecraft was on petals or arcs orbits at about 30 km distance with 60°–70° solar phase angle. During this period VIRTIS-M has observed the nucleus in oblique view with a spatial resolution of about 7.5 m/pixel. The third campaign (MTP8) was executed in October 2014 when the spacecraft was on terminator circular orbits at 20 and then 10 km distances, resulting in observations with a spatial resolution of 5 to 2.5 m/pixel taken at solar phase angle of 90°. Finally, the last campaign (MTP9) was executed from the end of October to mid-November 2014, in preparation of Philae lander release when the spacecraft’s trajectory was on elliptic orbits between 10 and 20 km from the nucleus, with VIRTIS-M continuing to monitor the surface with spatial resolution between 2.5 and

**Table 1**  
Summary of Rosetta's orbits during Medium Term Plan MTP6-MTP9 periods.

MTP	Date	Orbit description
MTP6	2014-08-06/2014-08-17	First Pyramid Orbit averaging 100 km distance
	2014-08-07	Arrival, begin first leg
	2014-08-10	Begin second leg
	2014-08-13	Begin third leg
	2014-08-17/2014-08-24	Transfer to 50 km distance
	2014-08-20	Return at 80 km distance
	2014-08-24/2014-09-03	Second Pyramid Orbit averaging 50 km distance
	2014-08-24	Begin first leg
	2014-08-27	Begin second leg
MTP7	2014-09-03/2014-09-10	Petal orbits at 30 km distance, afternoon LST
	2014-09-10/2014-09-23	Petal orbits at 30 km distance, morning LST
MTP8	2014-09-23/2014-09-28	Night excursion and transfer to 20-km bound orbit
	2014-09-28/2014-10-08	Terminator bound orbit at 20 km
MTP9	2014-10-08/2014-10-24	Terminator bound orbit at 10 km
	2014-10-24/2014-10-28	Terminator bound orbit at 10 km
	2014-11-11	Philae lands



**Fig. 1.** Rosetta's trajectory around comet nucleus (bold lines) during MTP6 (top left panel), MTP7 (top right), MTP8 (bottom left), MTP9 (bottom right). In each panel the nucleus center is at the origin of the axes. The black arrow indicates the starting point for each trajectory. Projections on planes XY, XZ and YZ are also shown (thin lines).

5 m/pixel with solar phase angle between  $70^\circ$  to  $100^\circ$ . A summary of the mission periods timelines is given in Table 1. The Rosetta trajectory around the comet nucleus is shown in Fig. 1. The VIRTIS observations timeline is listed in Table 2 and shown in Figs. 2–5 as function of the Rosetta-nucleus distance, solar phase angle and local time for MTP6, 7, 8, 9, respectively.

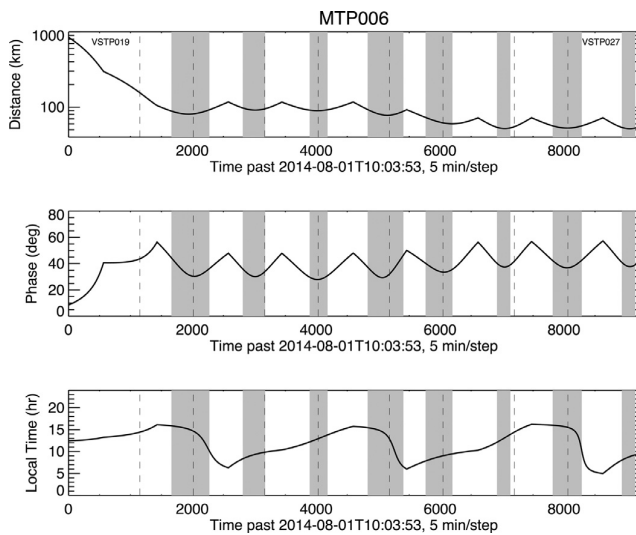
Given the nucleus irregular bilobate shape (Sierks et al., 2015) and the orientation of the spin axis (Preusker et al., 2015), the north hemisphere is mainly illuminated at aphelion (5.68 AU) when the sub-solar latitude is at  $+49^\circ$ . Moving inwards to the Sun the maximum subsolar latitude of  $+52^\circ$  is reached before zeroing at the vernal equinox occurring in early May 2015 at a heliocentric

distance of 1.71 AU. Around perihelion, occurring in mid August 2015 at 1.24 AU, mainly the south hemisphere is illuminated. In this period the subsolar latitude reaches the southernmost point, corresponding to a latitude of  $-52^\circ$  about 20 days post-perihelion. Moving outwards from the Sun, the autumnal equinox is reached at beginning of April 2016 at 2.69 AU, when the sub-solar latitude is again above the equator. Therefore in studying the 67P/CG nucleus we need to take into account these orbital characteristics which strongly influence the intensity and distribution of the solar flux received by the comet: the seasonal excursion of the subsolar point is such that while the northern regions are illuminated by the Sun for a long period of time when the comet is at aphelion,

**Table 2**

VIRTIS-M observations summary for MTP mission phase. For each mapping sequence are reported the time interval and the number of acquired observations.

MTP Period	Mapping Sequence ID	Start time	End time	Nr observations
6	1	2014-08-07T04:19:48	2014-08-09T08:55:02	44
6	2	2014-08-11T04:19:47	2014-08-12T09:40:02	20
6	3	2014-08-14T23:19:45	2014-08-15T23:54:56	21
6	4	2014-08-18T04:19:42	2014-08-20T03:54:54	32
6	5	2014-08-21T11:19:44	2014-08-22T11:54:52	24
6	6	2014-08-25T11:04:19	2014-08-26T05:54:52	16
6	7	2014-08-28T14:29:51	2014-08-30T03:54:57	7
6	8	2014-09-01T11:04:43	2014-09-02T04:45:57	7
7	9	2014-09-02T12:00:30	2014-09-02T17:50:24	3
7	10	2014-09-12T18:34:51	2014-09-15T09:51:04	28
7	11	2014-09-19T15:09:51	2014-09-23T04:30:51	16
8	12	2014-10-09T11:15:22	2014-10-10T05:43:00	7
8	13	2014-10-13T15:15:20	2014-10-14T00:28:20	9
8	14	2014-10-15T04:09:40	2014-10-15T13:25:31	11
8	15	2014-10-16T16:12:52	2014-10-17T17:45:24	15
9	16	2014-10-24T23:14:50	2014-10-30T04:40:24	66
9	17	2014-10-31T07:39:45	2014-11-02T20:01:52	36



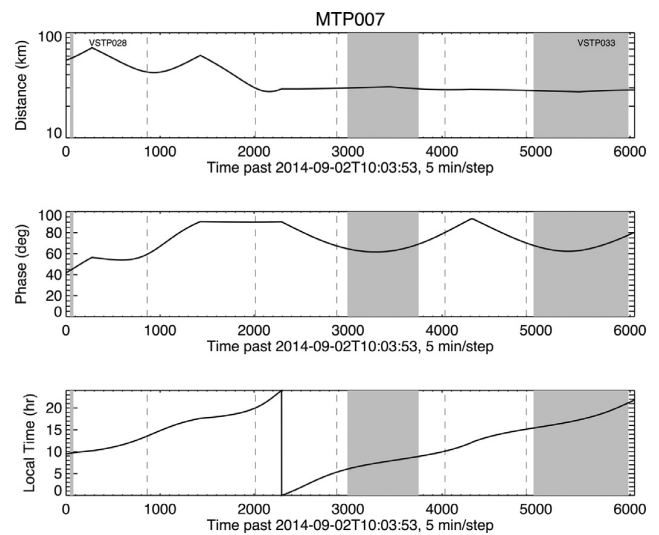
**Fig. 2.** VIRTIS-M observations timeline during MTP6 mission period shown as a function of Rosetta-comet distance (top panel), solar phase (central panel) and local time (bottom panel). These parameters refers to the nadir point on the nucleus surface. Time axis values, expressed at 5 min increments, are counted from 2014-08-01T10:03:53 corresponding to the MTP6 starting time. Vertical dashed lines separate VSTP mission phases. Gray boxes indicate the timing of VIRTIS-M mapping sequences ID from 1 to 8 as listed in Table 2.

the southern regions collect a much more intense solar flux during the rapid perihelion passage. In this paper we are analyzing northern and equatorial region data collected by VIRTIS-M in a period of time spanning from August to November 2014, when the comet orbital position was at a heliocentric distance reducing from 3.62 to 2.93 AU.

### 3. Data processing

#### 3.1. Calibration and *a-posteriori* corrections

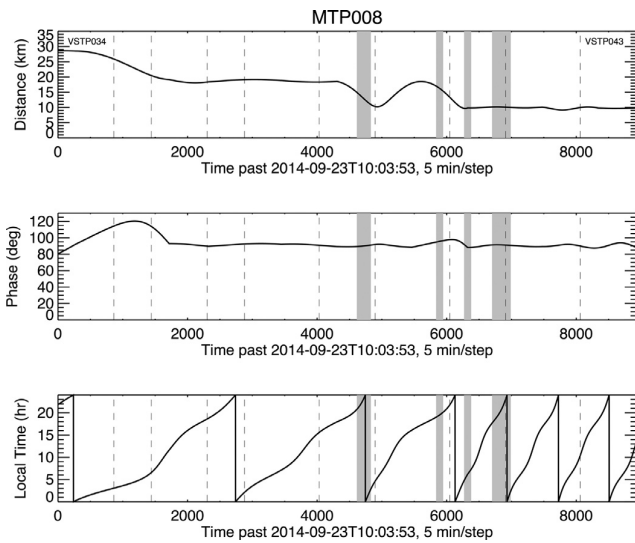
VIRTIS-M raw data are converted to spectral I/F by applying the calibration pipeline described in Ammannito et al. (2006); Filacchione (2006); Filacchione et al. (2006) with the additional corrections derived from in-flight data (Migliorini et al., 2013; Raponi, 2014). The pipeline includes the removal of detector's dark current and background noise, as measured by the instrument by



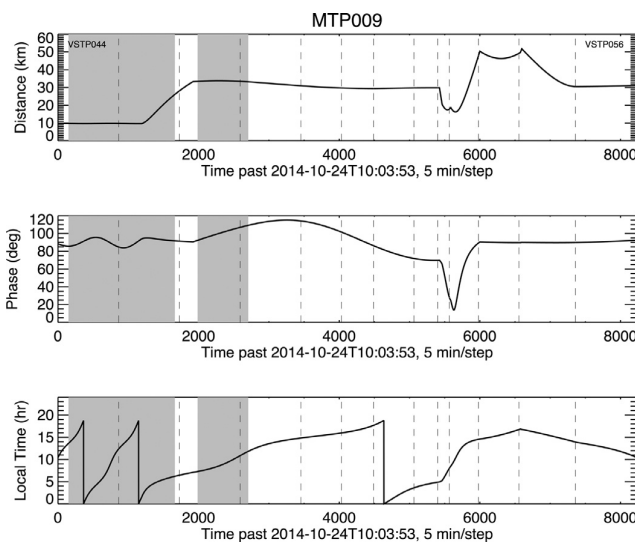
**Fig. 3.** VIRTIS-M observations timeline during MTP7 mission period starting at 2014-09-02T10:03:53. Same scheme as Fig. 2. Gray boxes indicate the timing of VIRTIS-M mapping sequences ID from 9 to 11 as listed in Table 2.

closing the spectrometer's slit shutter at periodic time intervals. For the observations used in this work, the shutter was commanded in close position at the beginning of each cube and then every 20 frames until the end of the observation. Dark and background signals are interpolated for this purpose to the time of each science acquisition (frame) in order to remove possible drifts. While the Dark current contribution is present throughout the full spectral range and is only sensitive to IR detector temperature variations, the background signal is relevant in the thermal spectral range, between 3.5 and 5  $\mu\text{m}$ , and is directly correlated to the thermal flux emitted by the spectrometer's enclosure which can change during long observation sequences. The nominal temperature for the spectrometer's enclosure is 135 K, but depending on the environmental conditions this temperature can increase up to about 140 K. Moreover, saturated and defective pixels are flagged and removed from scientific analysis. Finally, the visible channel is further corrected for the spectral tilt effect, a parallelogram distortion of the signal on the focal plane caused by a non perfect coalignment among spectrometer's slit, visible grating grooves direction and CCD detector: the consequences of this





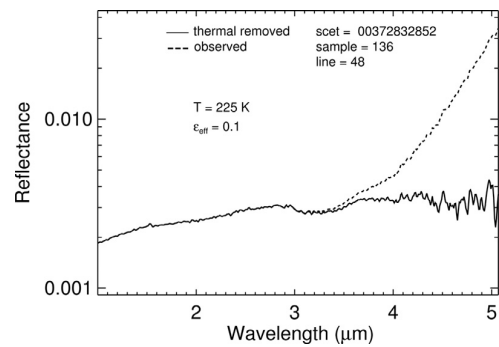
**Fig. 4.** VIRTIS-M observations timeline during MTP8 mission period starting at 2014-09-23T10:03:53. Same scheme as Fig. 2. Gray boxes indicate the timing of VIRTIS-M mapping sequences ID from 12 to 15 as listed in Table 2.



**Fig. 5.** VIRTIS-M observations timeline during MTP9 mission period starting at 2014-10-24T10:03:53. Same scheme as Fig. 2. Gray boxes indicate the timing of VIRTIS-M mapping sequences ID 16–17 as listed in Table 2.

effect in the data and the method applied to remove it are described in Filacchione (2006).

In order to properly study the composition of the nucleus, additional postprocessing reduction has been performed to derive spectral reflectance from I/F: the photometric modeling, necessary to remove illumination effects from the data, and the removal of the nucleus thermal emission in the 3.5–5  $\mu\text{m}$  range. Details about photometric modeling are given in Ciarniello et al. (2015) and shall be not repeated here. As shown in Fig. 6 the nucleus thermal emission contribution become extremely relevant in the 3.0–5  $\mu\text{m}$  range as the nucleus gets closer to the Sun and its surface temperature increases. In this conditions the thermal emission affects the interpretation of the spectrum longward of 3.0  $\mu\text{m}$  (and notably also of the 3.2  $\mu\text{m}$  organic band) and has to be removed. The radiance spectra are modeled as the sum of the solar radiance reflected by the nucleus surface and of the nucleus thermal emission



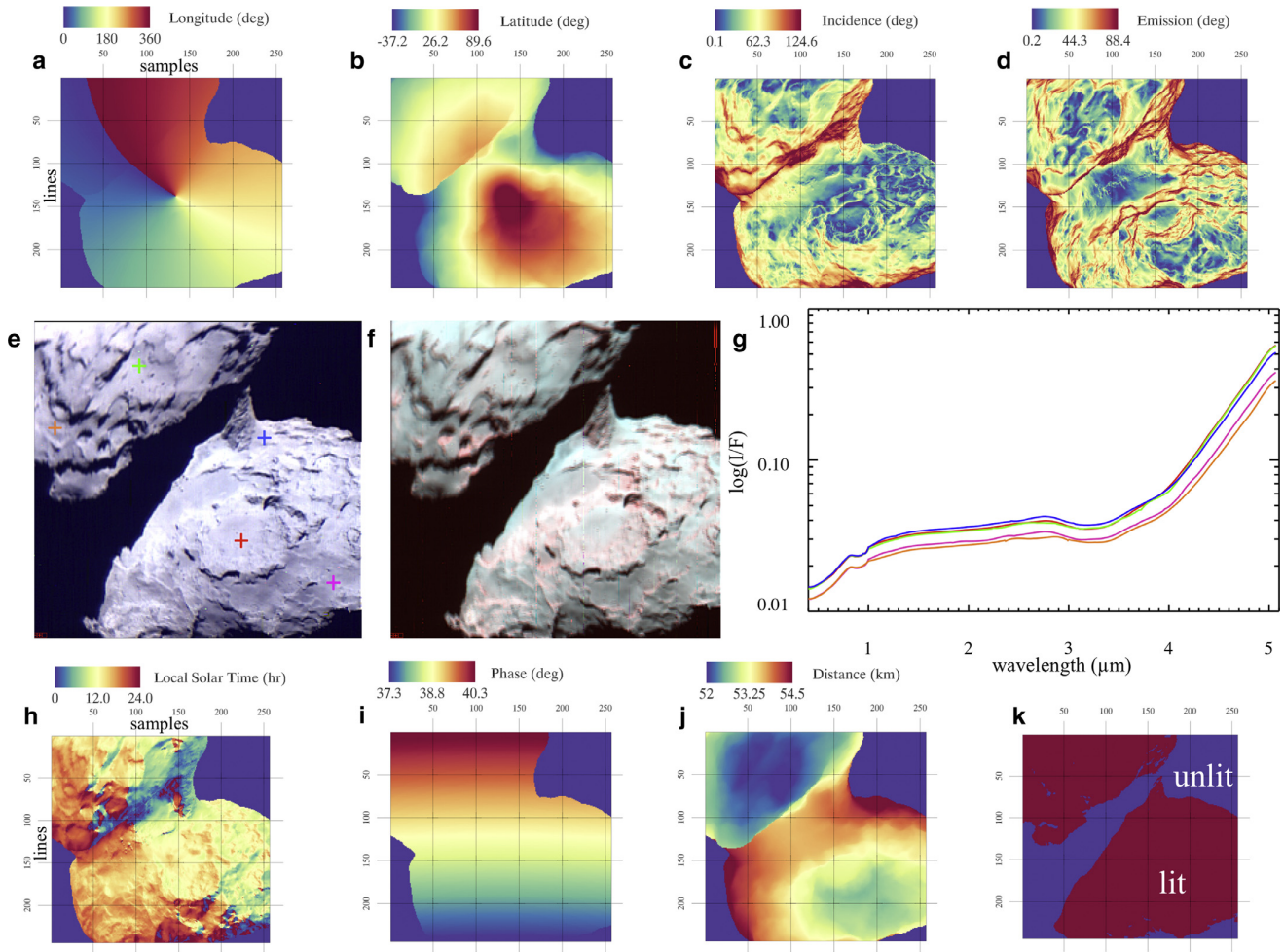
**Fig. 6.** Example showing the thermal emission removal to obtain reflectance spectra in the 1–5  $\mu\text{m}$  spectral range.

flux. Thermal emission is removed by modeling radiance spectra as the sum of the reflected flux and the thermal emission. A similar approach was used to model Deep Impact data of comet 9P/Tempel 1 (Sunshine et al., 2007). The reflected component is calculated for each spectrum from the parameters derived by means of the photometric modeling (Ciarniello et al., 2015). In particular, single scattering albedo in the range 3.5–5  $\mu\text{m}$  is extrapolated from shorter wavelengths as a continuum with a fixed slope. This approach introduces some arbitrariness in the spectral slope of the retrieved spectrum. However, it does not alter the capability to retrieve any spectral feature should they be present. The reflectance calculated in this way is then multiplied by a free parameter to account for the measured level of signal. The thermal emission is then modeled as a gray body with two free parameters: temperature ( $T$ ) and emissivity ( $\epsilon_{\text{eff}}$ ). The free parameters are retrieved by a Levenberg–Marquardt least squares optimization algorithm, then the modeled thermal emission is subtracted from the measured spectra. Due to the spurious signal generated by the instrument internal background (as described previously) the signal-to-noise ratio in the thermal range can be considerably lower than at shorter wavelengths.

The adopted methodology, due to the relatively low signal to noise ratio in this spectral range, is more sensitive to the presence of calibration residual in the instrument responsivity which will show up as spurious absorption and/or emission features in the resulting reflectance spectrum. For this reason we do not attempt to interpret the spectral characteristics which are observed in the 3.5–5  $\mu\text{m}$  range, see Fig. 6. For some observations, for instance those taken in the central hours of the cometary day and affected by the largest thermal emission, also the long wavelengths portion of the organic feature around 3.2  $\mu\text{m}$  is affected by the presence of thermal emission which alter both the local continuum and the band center. These observations have been discarded from the present analysis.

### 3.2. Data projection and mapping

All the geometric parameters (latitude, longitude, incidence angle, emission angle, phase angle, distance and local solar time) required to derive the true reflectance of the surface, have been computed for each VIRTIS-M pixel intercepting the nucleus surface. These parameters are computed for the pixel's center and for the four corners by means of SPICE routines (Acton, 1996) and the spacecraft's trajectory and attitude kernels. The nucleus shape model used for computation and data projection is SHAP5 v1.1, derived from OSIRIS images by using a stereophotoclinometry method (Jorda et al., 2015). Three further effects are considered in the data projections: the first is the presence of large portions of the dayside surface affected by shadows, in general occurring



**Fig. 7.** Hyperspectral data and associated geometry parameters for a typical nucleus observation (cubes V1\_00367957721.QUB, I1\_00367957714.QUB). *Top row:* image frame of longitude (panel a), latitude (panel b), incidence angle (panel c), emission angle (panel d). *Center row:* VIS channel I/F color image ( $B = 0.44 \mu\text{m}$ ,  $G = 0.55 \mu\text{m}$ ,  $R = 0.7 \mu\text{m}$ , panel e). The colored crosses identify five  $5 \times 5$  pixels regions for which we report the average I/F VIS-IR spectra in panel g; IR channel I/F color image ( $B = 1.5 \mu\text{m}$ ,  $G = 3 \mu\text{m}$ ,  $R = 4.5 \mu\text{m}$ , panel f); average I/F spectra for the five regions (panel g). Data are not corrected for photometry response and thermal emission is not removed. *Bottom row:* image frame of local solar time (panel h), phase angle (panel i), distance from spacecraft (panel j), lit/unlit (maroon/blue color code) pixels image mask (panel k). The spatial resolution of this image is about 13 m/pixel.

above Hapi, Babi and Seth regions. The small lobe's shadows are cast over these regions during the time interval considered in this work. In general all pixels falling on points of the surface not visible from the Sun are filtered out before mapping. Furthermore, only pixels where the distances of the four corners from the pixel center are less than  $5^\circ$  are processed: this filtering is necessary to exclude pixels falling in between the two lobes taken during oblique views of the nucleus and therefore spatially inconsistent. Finally, pixels illuminated or observed in very oblique geometries, e.g. having incidence  $i \geq 80^\circ$  or emission  $e \geq 80^\circ$  angles with respect to the local normal direction, have been filtered out before producing the final maps.

A typical VIRTIS-M nucleus observation correlated with the geometry parameters computed for the pixel's center is shown in Fig. 7. This particular acquisition was returned by VIRTIS-M on August 29th 2014 between 18:29:50 and 19:55:04 UTC time (MTP6 mission phase) and corresponds to a high resolution  $256 \times 256$  samples by lines, 864 bands cube. Each line along the vertical axis of the figure was acquired every 20 s by moving the internal scan mirror. During each line step, the VIS and IR detectors were acquiring with integration times of 10 and 3 s, respectively. By adopting

the instrument's samples-lines reference system, the spectral information associated to each pixel (I/F, spectral reflectance and derived spectral indicators as discussed ahead) can be directly linked to the geometry quantities.

A cylindrical projection with a regular grid of  $0.5^\circ \times 0.5^\circ$  resolution both in longitude and latitude is used to map and render VIRTIS-M data. Each bin corresponds to a linear distance of about  $15 \times 15$  m. A cylindrical map offers the advantage to simplify the data projection process but has the drawback to not guarantee the rectification of the points on the map (distances among points are non-uniform). Moreover, the irregular shape of the nucleus and the location of the north pole on the large lobe in the Hapi region causes a strong degeneration of the coordinates grid in the regions nearby the neck, where up to three distinct points on the surface can have the same set of longitude-latitude values.

Since VIRTIS-M dataset offers a wide data redundancy, with up to 154 pixels intercepting a given  $0.5^\circ \times 0.5^\circ$  bin on the map during the MTP6 period, we have applied the following method to reduce projected data grouped together for MTP6 to MTP9 phases: (1) each single pixel has been calibrated, despiked, corrected for photometry response and for thermal emission as previously

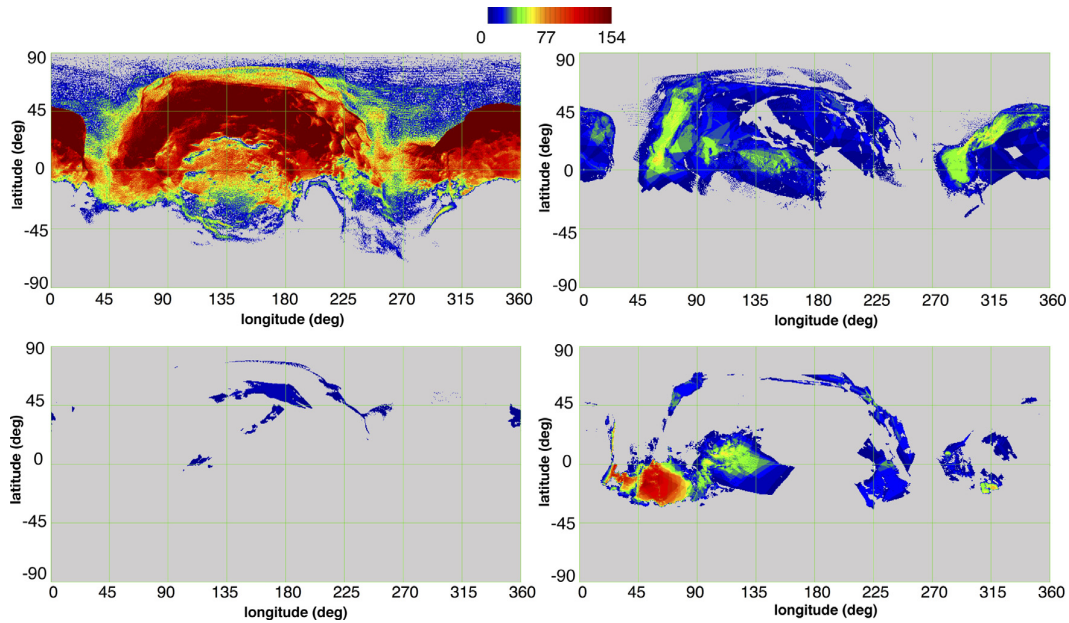


Fig. 8. Data redundancy (number of observations per bin) cylindrical maps for MTP6 (top left), MTP7 (top right), MTP8 (bottom left), MTP9 (bottom right).

described. Geometry parameters, e.g. incidence, emission, phase angle and local solar time, have been calculated with respect to the local facet as derived from the shape model; (2) independently from local solar time, each single valid pixel has been projected on the grid by considering the position of the center and four corners; (3) for a given bin, the median value is shown in the maps discussed thereafter. The redundancy maps are shown in Fig. 8: in the pre-landing phase the best coverage is achieved during the MTP6 period when a contiguous coverage across the north hemisphere and equatorial region was achieved. For Atum region the maximum meridional coverage is reached at latitude =  $-65^\circ$  while the Imhotep plain is completely covered. On many regions of the body and of the small lobe, the redundancy value is up to 154 observations/bin. For reference, the identification of the morphological regions, as defined by El-Maarry et al. (2015); Thomas et al. (2015), is shown in Fig. 10. A more sparse coverage is obtained during the MTP7 period where Hapi, Atum, Anuket and Anubis regions were not observed. In this period a maximum redundancy of 60 observations/bin is achieved above Khepry-Babi. MTP8 and MTP9 have scattered distributions, with more contiguous points observed mainly on Seth-Ash on the body and Ma'at on the small lobe. MTP9 offers also a good coverage for Imhotep, Kephry and Aker where the redundancy is about 100 observations/bin.

#### 4. CSI: Comet's Spectral Indicators

Since the nucleus of 67P/CG appears remarkably uniform in the VIS-IR spectral range, showing a very low geometric albedo equal to  $A_{geo}(0.55 \mu\text{m}) = 6.2 \pm 0.2\%$  (Ciarniello et al., 2015), we have adopted a set of Comet's Spectral Indicators (CSI) able to trace composition and physical properties of the surface. These indicators are optimized to study the typical 67P/CG nucleus reflectance spectra as shown in Fig. 7 – panel g). The region between 0.85–1.0  $\mu\text{m}$  displays a spurious absorption feature most probably attributable to calibration residual and low signal to noise conditions. For this reason we have not used this spectral interval to derive the slope in the VIS range.

From the average spectral properties described in Section 3, the study of the nucleus colors and composition is carried out by means of the following CSI (Comet's Spectral Indicators):

- SSA, the single scattering albedo, computed after converting I/F data to spectral reflectance by applying photometric correction and removing thermal emission;
- $S_{0.5-0.8\mu\text{m}}$ , the visible spectral slope, corresponding to the average slope computed by a linear best-fit of the reflectance in the 0.5–0.8  $\mu\text{m}$  range; the I/F is normalized at 0.55  $\mu\text{m}$  before computing the fit in order to remove residual illumination effects and to decouple the color variability from apparent brightness (mainly due to the solar phase changes).
- $S_{1.0-2.5\mu\text{m}}$ , the infrared spectral slope, corresponding to the average slope computed by best-fitting the reflectance in the 1.0–2.5  $\mu\text{m}$  range with a line; it is computed by applying the same normalization at 0.55  $\mu\text{m}$  as the visible spectral slope.
- BD(3.2  $\mu\text{m}$ ) and BC(3.2  $\mu\text{m}$ ), the 3.2  $\mu\text{m}$  organic material absorption band depth and center, respectively.
- BD(2.05  $\mu\text{m}$ ), the water ice 2.05  $\mu\text{m}$  absorption band depth.

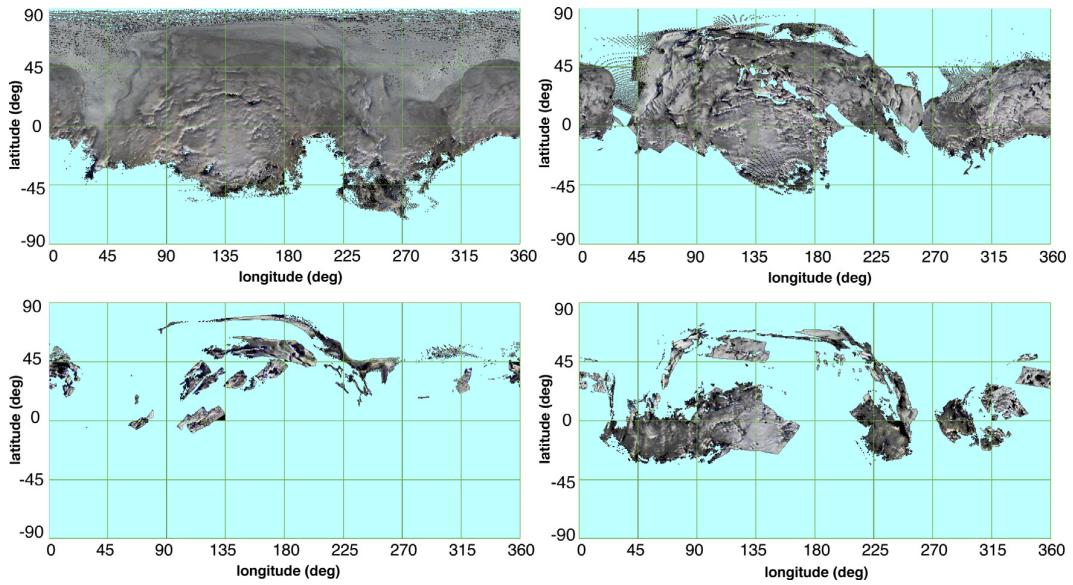
Band depths and centers (Clark, 1999) are computed after having normalized the bands' reflectance with respect to the local continuum. Band depth is calculated on the wavelength of the band center after having removed the continuum. The continuum is computed as a straight line by fitting reflectance data between 2.69–2.71 and 3.71–3.73  $\mu\text{m}$  for the 3.2  $\mu\text{m}$  band and between 1.80–1.82 and 2.22–2.24  $\mu\text{m}$  for the 2.05  $\mu\text{m}$  band, respectively.

The method to compute spectral slopes is given in Filacchione et al. (2012); 2010). In the next paragraphs we discuss the resulting cylindrical maps rendered for each one of these spectral indicators.

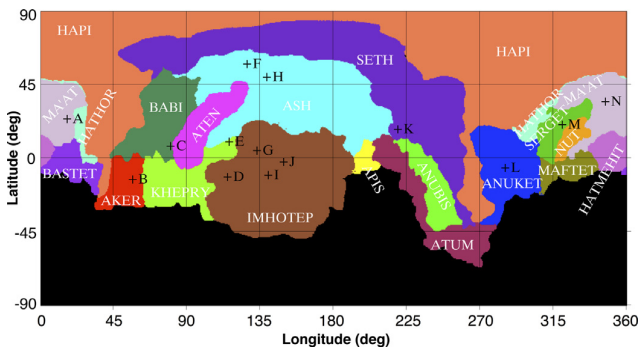
##### 4.1. Single scattering albedo SSA cylindrical map

Surface composition, regolith grain size and presence of condensed volatiles control the values of the SSA across the different regions of the comet resulting in color changes. We are adopting a scheme in which a combination of three visible SSAs (blue B = 0.44  $\mu\text{m}$ , green G = 0.55  $\mu\text{m}$  and red R = 0.7  $\mu\text{m}$ ) is used to render nucleus colors as shown in Fig. 9. On average, the





**Fig. 9.** Visible color single scattering albedo cylindrical maps for MTP6 (top left), MTP7 (top right), MTP8 (bottom left), MTP9 (bottom right). Each map is composed by blue B = 0.44  $\mu\text{m}$ , green G = 0.55  $\mu\text{m}$  and red R = 0.7  $\mu\text{m}$  channels. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Fig. 10.** Cylindrical map of 67P/CG's nineteen geomorphological regions (white labels) as defined by El-Maarry et al. (2015); Thomas et al. (2015). The position of the fourteen GCPs labeled from A to N (black labels) are marked. GCP spectral indicator values are reported in Tables 3 and 4.

brightest regions of the nucleus are Serget, Hapi and Ma'at. Several units of the neck/north pole in the Hapi region and in the Imhotep central plain show high SSA values, appearing locally brighter than the rest of the nucleus. Higher SSA values are certainly correlated with the presence of water ice in the outer layers. Water ice has been in fact identified by VIRTIS-M on debris falls in the Imhotep region where it is exposed on the walls of elevated structures, below overhangs and accumulating in the debris fields at the base of these features (Filacchione et al., 2016). In the Hapi region VIRTIS-M has recognized and followed the diurnal cycle of water ice sublimating and recondensing in phase with illumination changes occurring in September 2014 (De Sanctis et al., 2015). Moreover, in April 2015 VIRTIS-M has observed the maximum  $\text{H}_2\text{O}$  emission above Aten-Babi and Seth–Hapi regions (Migliorini et al., 2016), a result indicating the presence of surface water ice and activity occurring in those areas. The darkest terrain units are identified across Ash, Aker and Serget, in agreement with OSIRIS spectrophotometry (Fornasier et al., 2015).

The availability of maps taken at different heliocentric distances allows us also to study the temporal variability of the SSA across

the surface. VIRTIS-M data clearly show that with the comet moving towards perihelion a general increase of the SSA values on wide areas located on both bright and dark terrains is occurring: this effect is probably caused by the progressive removal of the dust layer caused by gaseous activity with the consequent exposure of more fresh and bright material. At the same time water ice is also sublimating and disappearing from the surface because the nucleus is moving towards the Sun. In the time period analyzed in this work the removal of the dust is much more efficient than the water ice sublimation, resulting in an increase of the apparent brightness of the nucleus. This trend continues to be observed in the data taken during the successive Rosetta escort phase (from November 2014 to May 2015) which will be discussed in the next paper (II). Modeling the dust to volatiles ice fraction on the surface is a task beyond the scope of our analysis. This surface brightening is well-evidenced by the SSA(0.55  $\mu\text{m}$ ) values we report in Table 3 for 14 Ground Control Points (GCP), each  $0.5^\circ \times 0.5^\circ$  wide, taken across the surface during MTP6–7–9 periods when the heliocentric distance was decreasing from 3.62 to 3.31 and finally to 2.93 AU, respectively. The investigated points are selected on the basis of their observability and coverage occurring during these three periods. The positions of the GCP are indicated by letters A to N in Fig. 10 on a cylindrical map showing also the extension of the geomorphological regions on the nucleus as defined by Thomas et al. (2015) and El-Maarry et al. (2015). MTP8 data are not used in this analysis because their spatial coverage is very sparse and patchy. A significant increase of the SSA is occurring on each of these GCPs, with a maximum increase of about 87% observed on GCP M in Serget and on GCP C in Seth. On GCP E, the 5–6% water ice rich bright area patch analyzed by Filacchione et al. (2016), we are observing a 40% increase of the SSA between August and November 2014. The general increase of the SSA on the Imhotep GCPs is probably a precursor of the morphological changes occurred later in this area where roundish depressions were forming and where exposed water ice appeared on the surface (Groussin et al., 2015).

#### 4.2. Visible spectral slope $S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$ cylindrical map

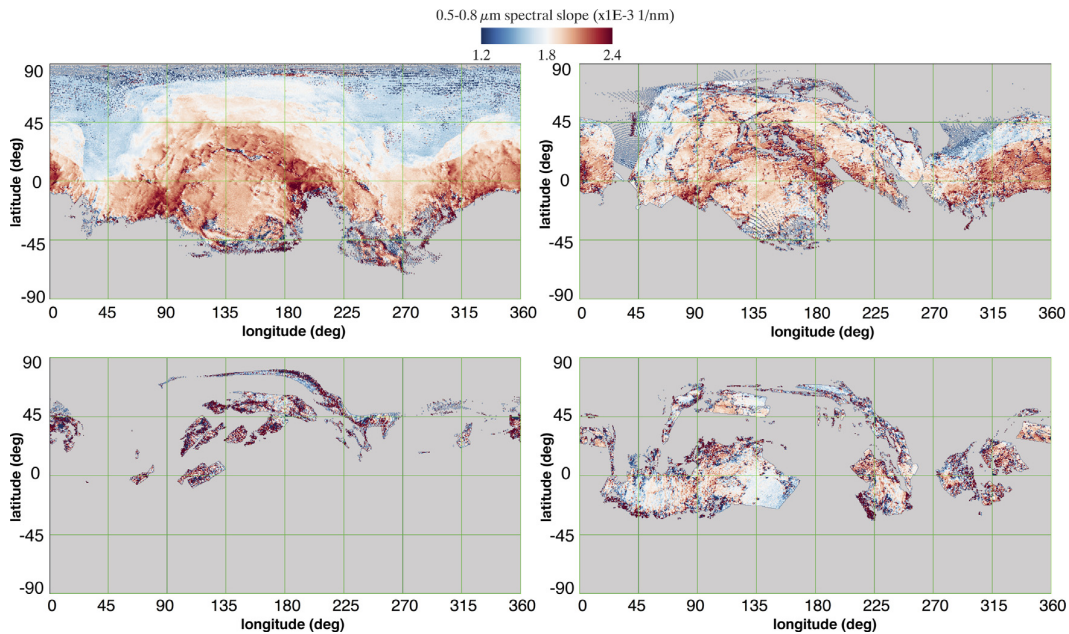
As mentioned before, 67P/CG nucleus reflectance spectra show an intense reddening in the 0.5–0.8  $\mu\text{m}$  spectral range. In both



**Table 3**

Temporal variation of the SSA( $0.55 \mu\text{m}$ ), visible spectral slope  $S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$  (in  $10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ ) and infrared spectral slope  $S_{1.0-2.5 \mu\text{m}}$  (in  $10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ ) during mission periods MTP6 (August 2014, heliocentric distance 3.62 AU), MTP7 (September 2014, heliocentric distance 3.31 AU) and MTP9 (November 2014, heliocentric distance 2.93 AU).

GCP	Region Name	Lon (deg)	Lat (deg)	SSA( $0.55 \mu\text{m}$ )			$S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$			$S_{1.0-2.5 \mu\text{m}}$		
				MTP6	MTP7	MTP9	MTP6	MTP7	MTP9	MTP6	MTP7	MTP9
A	Ma'at	16.5	24.5	0.051	-0.065	-0.072	1.799	-1.840	-1.935	0.430	-0.425	-0.395
B	Aker	56.0	-12.5	0.063	-0.092	-0.112	2.025	-1.976	-2.042	0.527	-0.508	-0.498
C	Babi	80.0	58.0	0.055	-0.070	-0.103	1.765	-1.716	-1.725	0.418	-0.395	-0.405
D	Imhotep	115.0	-11.0	0.053	-0.054	-0.057	2.004	-1.877	-1.812	0.466	-0.463	-0.467
E	Khepry-Ash	116.0	10.5	0.037	-0.047	-0.052	1.859	-1.614	-1.594	0.419	-0.396	-0.330
F	Ash	127.0	58.0	0.050	-0.053	-0.060	1.859	-1.840	-1.845	0.467	-0.408	-0.499
G	Imhotep	133.0	5.0	0.056	-0.061	-0.064	1.977	-1.885	-1.829	0.461	-0.463	-0.466
H	Ash	139.0	50.0	0.051	-0.055	-0.057	1.937	-2.209	-1.922	0.468	-0.391	-0.474
I	Imhotep	140.0	-10.0	0.061	-0.063	-0.068	1.971	-1.913	-1.704	0.477	-0.504	-0.460
J	Imhotep	149.5	-2.0	0.064	-0.090	-0.097	1.976	-1.891	-1.457	0.454	-0.459	-0.461
K	Seth	219.5	18.0	0.051	-0.064	-0.082	1.920	-1.926	-1.890	0.464	-0.448	-0.445
L	Anuket	285.5	-5.5	0.050	-0.054	-0.061	2.001	-2.054	-2.082	0.461	-0.444	-0.443
M	Serget	320.5	21.0	0.054	-0.059	-0.101	1.931	-2.238	-2.410	0.482	-0.603	-0.818
N	Ma'at	347.0	35.0	0.055	-0.059	-0.070	1.769	-1.817	-1.990	0.435	-0.436	-0.449



**Fig. 11.** Visible spectral slope  $S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$  cylindrical maps for MTP6 (top left), MTP7 (top right), MTP8 (bottom left), MTP9 (bottom right).

VIRTIS-M and OSIRIS data, it has been verified that the reddening is phase-dependent, with a significant increase at high solar phases (Ciarniello et al., 2015; Fornasier et al., 2015).

Within the limits of the photometric correction (Ciarniello et al., 2015) and geometric reconstruction applied to derive reflectance spectra, the spectral slope  $S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$  maps shown in Fig. 11 are corrected for illumination/viewing geometry and local topography. The resulting distribution of the  $S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$  shows a variability between  $1.2 \cdot 10^{-3}$  and  $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ . On the MTP6 maps we observe that the smallest values, between  $1.2 \cdot 10^{-3}$  and  $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  are measured above the active Hapi region and are rendered with the blue color. Intermediate values of about  $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  are observed in the Ma'at and Hathor regions on the small lobe and across Seth, Ash and Babi on the body. In general the slope is greater than  $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  on the remaining regions, reaching the maximum value of  $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  in the Hatmehit region of the small lobe and on two places on the body, Khepry and on the Apis-Atum-Ash boundary, rendered in the red color. Some points in correspondence of the basis of some elevated

structures placed around the Imhotep plain show a decrease of the slope, which changes from the average  $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  measured on the central plain to less than  $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ . While for some of these points this effect is probably caused by shadows due to local topography, on others the drop seems to be correlated with water ice-rich patches, like on GCP E. Similarly to the trend observed for the SSA, moving towards perihelion from MTP6 to MTP9 (corresponding to a time-interval of about 4 months or 0.69 AU in heliocentric distance), the spectral slope shows local changes: from the comparison of the maps in Fig. 11 and from the analysis of the 14 GCPs reported in Table 3, it turns out that on some regions, like Seth and Imhotep the reddening has a maximum decrease of about 25%. On other regions, like Ma'at and Serget, a significant increase, up to 7% and 25%, respectively, is observed. Finally, the slope remains almost constant on Aker and Ash. Ciarniello et al. (2015) and Fornasier et al. (2015) have also made a comparison of the VIS spectrophotometric parameters measured by VIRTIS and OSIRIS, respectively, on 67P/CG and previously observed comets, like 1P/Halley, 19P/Borrelly, 103P/Wild, 9P/Tempel and 81P/Wild. A

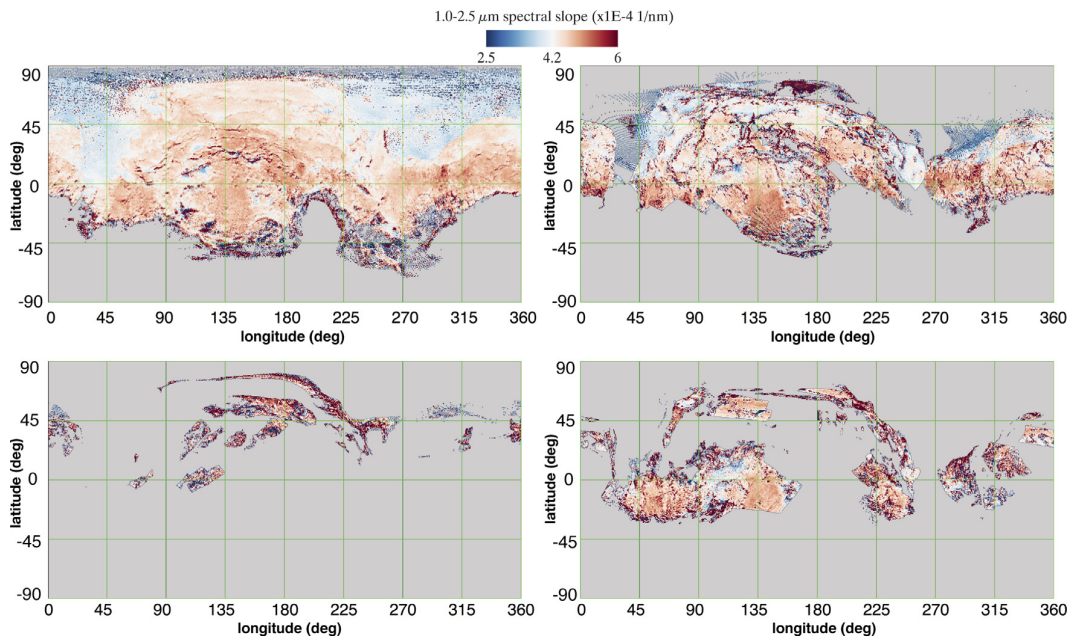


Fig. 12. Infrared spectral slope  $S_{1.0-2.5 \mu m}$  cylindrical maps for MTP6 (top left), MTP7 (top right), MTP8 (bottom left), MTP9 (bottom right).

direct comparison among these objects is quite difficult because different space missions have collected data at different heliocentric distances and with variable phase angle coverages. Certainly Rosetta data clearly show that 67P/CG spectral slopes vary across the surface and are dynamical quantities changing with time depending upon the heliocentric distance and level of the gaseous activity.

#### 4.3. Infrared spectral slope $S_{1.0-2.5 \mu m}$ cylindrical map

The measured infrared slope  $S_{1.0-2.5 \mu m}$  varies between 2.5 and  $6.0 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ . The distribution of the slope on the surface as shown in Fig. 12 resembles the visible slope one: lower values are observed on Hapi and around the Imhotep plain, in particular around GCP E area. The strongest reddening, equal to  $6 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ , is measured in MTP6 on Anuket region, towards the Hathor and Serget boundary. Moving from MTP6 to MTP9 the  $S_{1.0-2.5 \mu m}$  slope values remain almost constant (see Table 3) with the exclusion of Serget and GCP E, where an increase of 70% and a decrease of about 21% have been observed, respectively. While the effect on Serget could be caused by photometric correction residuals, the blueing observed on the western side of the Imhotep plain towards GCP E seems to be caused by the exposure at the surface of fresh material. On the same region we observe a similar decrease of the  $S_{0.5-0.8 \mu m}$  slope together with an increase of the SSA( $0.55 \mu m$ ). A further verification of this effect occurring on GCP E will be given later in the organic material and water ice bands spectral indicators discussion.

#### 4.4. $3.2 \mu m$ organic material absorption band cylindrical map

The  $3.2 \mu m$  band used to trace organics is analyzed and mapped by using both band depth (Fig. 13) and center (Fig. 14). The  $3.2 \mu m$  band depth varies between 5 and 20%: the highest values are observed above Hapi active region and in several patches in Seth, Ash and Imhotep. The minimum value is measured on the small lobe around the Hatmehit depression and in Nut, Ma'at, Serget, Maftet and Bastet regions. In general the correlation between organic material band depth and spectral slopes is well-evident:

regions with higher band depth show the lowest visible and infrared spectral slopes. This property is further discussed later in Fig. 18. Since we have several evidences indicating the presence of water ice in the Hapi region, we have verified how it could affect the  $3.2 \mu m$  band depth increase measured on this region. The presence of the H-O-H vibrations (symmetric and antisymmetric modes) at  $2.7-2.8 \mu m$  in fact partially overlaps the organic signature, changing its shape and depth.

In order to disentangle the water from organic material abundance, the  $3.2 \mu m$  band center has been computed and mapped in Fig. 14. The band center position shows a variability mostly in the  $3.22-3.44 \mu m$  range: the shortest wavelength position is observed mainly on Hapi and Anuket in the active units of the neck/north pole while it shifts to longer wavelengths on a great part of the small lobe and on the meridional hemisphere. This is a clear indication that the presence of water ice causes an increase of the  $3.2 \mu m$  band depth and a shift of the band center towards shorter wavelengths. A similar behavior is observed in fact not only on Hapi but also on the deposits seen around Imhotep, like GCP E and on the hills of the eastern side of Imhotep plain, the same places were Filacchione et al. (2016) have observed surface water ice. The temporal trends of the  $3.2 \mu m$  band depth and center above the fourteen GCPs reported in Table 4 show that the band depth has increased from MTP6 to MTP9 on Imhotep (GCPs D, G, I, J), on Khepry-Ash (E), Anuket (L) and Ma'at (N). Conversely, the band depth has decreased on Serget (GCP M) and Ash (H). The band center appears in general more stable.

#### 4.5. $2.0 \mu m$ water ice band cylindrical map

Very small amounts of water ice are in general visible on the surface of 67P/CG. When present, the ice is in form of transient condensed frost following the diurnal cycle (De Sanctis et al., 2015) or is in intimate and areal mixing within the ubiquitous dark terrain, like on the bright albedo patches seen in Imhotep (Filacchione et al., 2016). A more systematic search for water ice deposits has been performed by measuring and mapping the depth of the water ice  $2.0 \mu m$  band (Fig. 15). Apart from some points located along the south hemisphere terminator, where the band depth retrieval

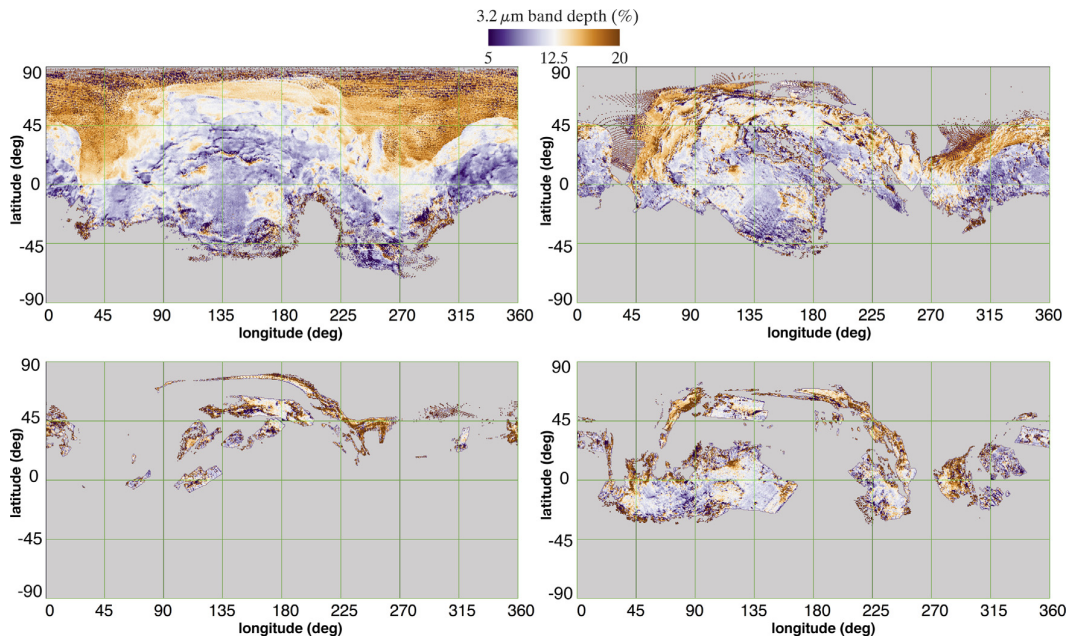


Fig. 13. Organic material 3.2  $\mu\text{m}$  band depth cylindrical maps for MTP6 (top left), MTP7 (top right), MTP8 (bottom left), MTP9 (bottom right).

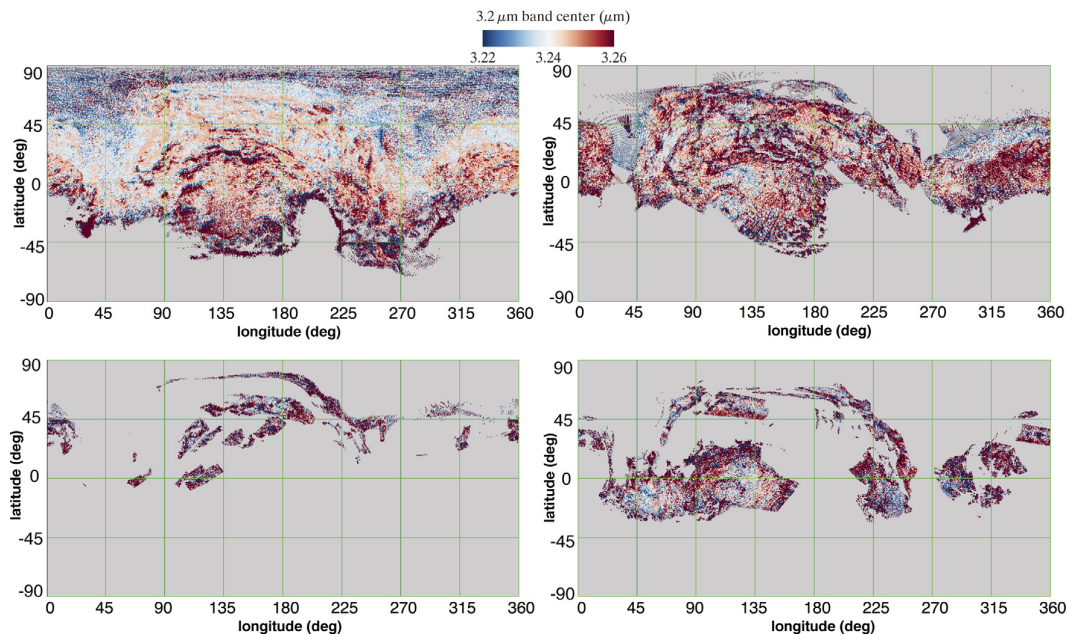


Fig. 14. Organic material 3.2  $\mu\text{m}$  band center cylindrical maps for MTP6 (top left), MTP7 (top right), MTP8 (bottom left), MTP9 (bottom right).

is affected by the local rough topography and by extreme angles of illumination, we observe a small band depth variability, between 0 and 2%. The 2% maximum value is detected around Imhotep central plain, in particular on GCP E. On the eastern region of Imhotep a wide area located at about  $170^\circ \leq \text{lon} \leq 180^\circ$ ,  $-30^\circ \leq \text{lat} \leq 10^\circ$  shows a band depth  $\geq 1\%$ . This is the same area where the peculiar roundish features have been identified by Auger et al. (2015). The GCP E place shows an evident band depth increase from MTP6 to MTP9 (Table 4). We observe a general increase of the abundance of water ice in specific areas going from MTP6 to MTP9.

Given the shallow depth of the absorption feature, the differences observed in the water ice band depth distribution during

the different MTPs could be caused by changes in illumination and viewing geometries: the MTP6 map shows very small contrast, due to the fact that it was acquired at constant phase angle ( $30^\circ$ – $40^\circ$ ). The MTP7 map appears more contrasted around the elevated structures, as for example in Seth and Ash, because these observations were taken at local solar times corresponding to mid morning and mid afternoon, resulting in shadows casted on opposite sides of the local elevated structures. The illumination is even more extreme in MTP9, when the spacecraft was orbiting on a terminator orbit at  $90^\circ$  phase angle.

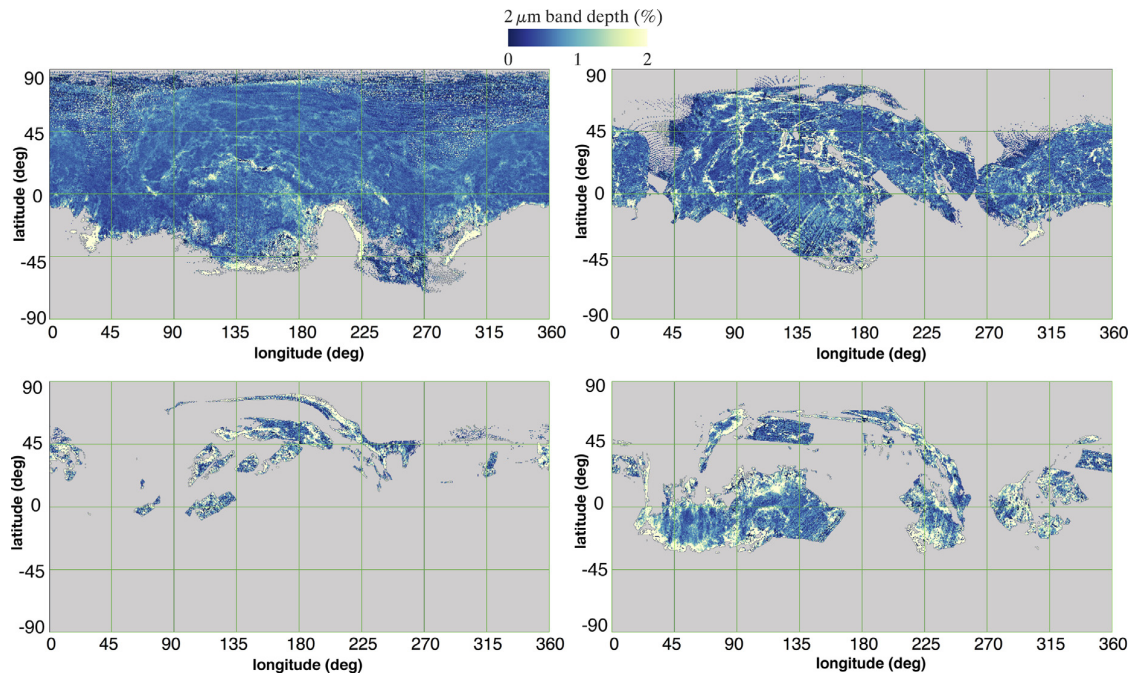
Although the photometric correction removes any variability caused by changing illumination conditions, the role of topography



**Table 4**

Temporal variation of the 3.2  $\mu\text{m}$  organic material band depth (in %), band center (in  $\mu\text{m}$ ) and water ice 2.0  $\mu\text{m}$  band depth (in %) during mission periods MTP6 (August 2014, heliocentric distance 3.62 AU), MTP7 (September 2014, heliocentric distance 3.31 AU) and MTP9 (November 2014, heliocentric distance 2.93 AU).

GCP	Region Name	Lon (deg)	Lat (deg)	BD(3.2 $\mu\text{m}$ )			BC(3.2 $\mu\text{m}$ )			BD(2.0 $\mu\text{m}$ )		
				MTP6	MTP7	MTP9	MTP6	MTP7	MTP9	MTP6	MTP7	MTP9
A	Ma'at	16.5	24.5	12.4	10.9	12.4	3.237	3.246	3.275	0.6	0.5	1.3
B	Aker	56.0	-12.5	6.9	8.4	7.1	3.227	3.265	3.227	1.0	0.5	0.5
C	Babi	80.0	58.0	14.8	14.4	14.8	3.237	3.246	3.246	0.6	0.5	1.1
D	Imhotep	115.0	-11.0	10.3	13.0	12.9	3.246	3.237	3.237	0.5	0.7	0.7
E	Khepry-Ash	116.0	10.5	16.2	16.3	19.7	3.246	3.246	3.246	1.3	1.2	1.6
F	Ash	127.0	58.0	12.8	12.3	12.5	3.237	3.237	3.227	0.6	0.1	0.6
G	Imhotep	133.0	5.0	9.3	11.6	11.9	3.237	3.227	3.237	0.6	0.7	0.6
H	Ash	139.0	50.0	10.4	13.1	9.3	3.237	3.256	3.218	0.5	0.1	0.5
I	Imhotep	140.0	-10.0	9.4	9.9	10.6	3.246	3.246	3.246	0.5	0.8	0.8
J	Imhotep	149.5	-2.0	9.3	10.9	10.6	3.246	3.227	3.227	0.8	0.6	0.8
K	Seth	219.5	18.0	12.3	11.3	10.5	3.237	3.237	3.246	0.5	0.3	0.3
L	Anuket	285.5	-5.5	13.3	12.6	15.5	3.237	3.237	3.218	0.5	0.6	0.3
M	Serget	320.5	21.0	9.4	6.9	6.9	3.246	3.444	3.341	0.5	0.2	0.2
N	Ma'at	347.0	35.0	12.5	14.7	13.2	3.237	3.227	3.237	0.6	0.4	0.7



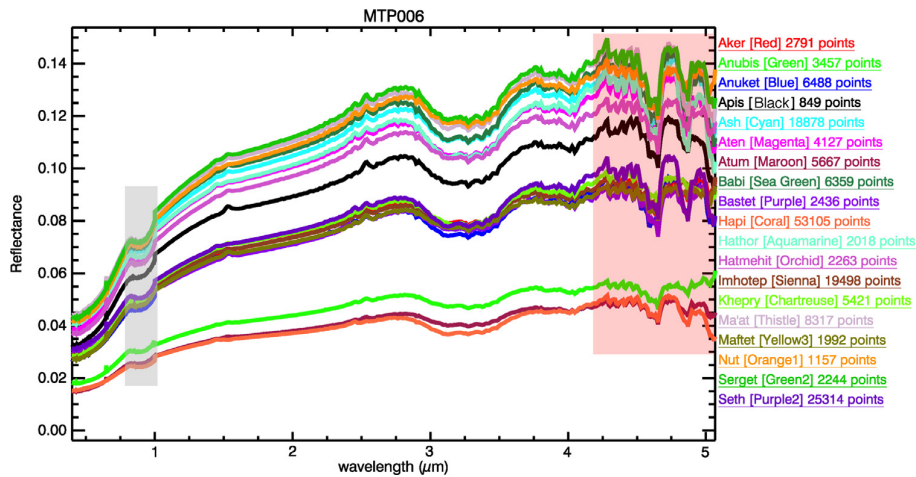
**Fig. 15.** Water ice 2.0  $\mu\text{m}$  band center cylindrical maps for MTP6 (top left), MTP7 (top right), MTP8 (bottom left), MTP9 (bottom right).

and consequent local long shadows becomes more relevant when observations are taken at high incidence angles. This is the case of data acquired at phase angles up to  $90^\circ$  in MTP7, 8, 9 as compared to MTP6 which was acquired at approximately constant phase angles of  $30\text{--}40^\circ$ . This residual effect is indeed observed in Fig. 15 (and somewhat also in Fig. 12), probably due to the limited range of band depth, never exceeding the 2% level, we are dealing with.

### 5. CSI correlation with geomorphological classes

A total of nineteen geomorphological regions have been identified by means of anaglyphs derived from OSIRIS images taken from close orbits (El-Maarry et al., 2015; Thomas et al., 2015). These regions show distinctive properties which can be summarized in three major classes: (1) consolidated regions (CR), including strongly consolidated (SC) and brittle regions (BR); (2) non-consolidated regions (NCR), including smooth terrains (ST) and

dust-covered brittle (DCB) regions; and (3) large irregular depressions (D). A great part of the nucleus appears consolidated and fractured. On both comet lobes dust-covered terrains are visible, possibly pointing to the presence of dust transport mechanisms caused by activity. Brittle regions are associated with local mechanical stresses caused by the rotational state of the irregular-shaped nucleus. Conversely, two large irregular depressions appear dust-clean and show a morphology compatible with explosive and mass ejection processes, due to violent sublimation and outgassing. The distribution of the morphological regions across the 67P/CG surface is shown in Fig. 10. For each of these regions, average VIRTIS-M spectra were derived with the aim to explore possible connections between surface morphology and spectral properties. The analysis is performed on MTP6 period data which has the most extensive spatial coverage. The average spectral reflectances in each of the morphological regions are shown in Fig. 16. The features shown in the  $4.2\text{--}5.0 \mu\text{m}$  spectral range are still uncertain, these wavelengths being affected by the thermal emission



**Fig. 16.** Average VIS-IR reflectance spectra of the nineteen morphological regions. For each region are indicated the number of points, corresponding to  $0.5 \times 0.5^\circ$  bins on cylindrical map projection, used to compute the average spectra. In gray the visible spectral range affected by low signal to noise conditions. In red the infrared range affected by thermal emission removal method, calibration residuals and detector's non-linearity response. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

**Table 5**

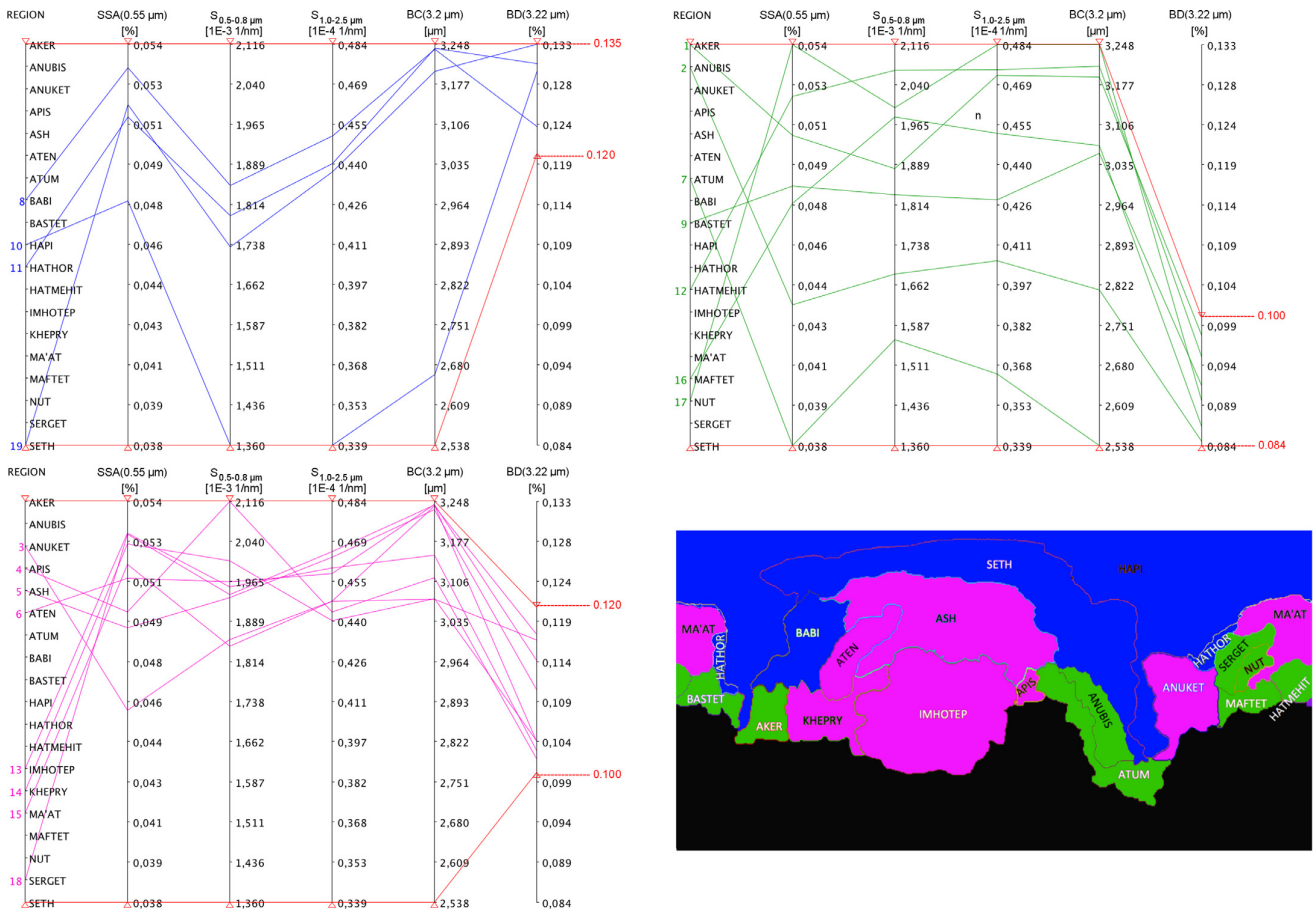
Average spectral indicators and standard deviations calculated for morphological classes during the MTP6 period at heliocentric distance of 3.6 AU. Terrain type legend: SC = Strongly Consolidated; NCS = Non Consolidated Smooth; NCD = Non Consolidated Dust; DCB = Dust Covered Brittle; WCB = Weakly consolidated brittle; D = Depression. Morphological classes from El-Maarry et al. (2015); Thomas et al. (2015). Class ID color-code is based on VIRTIS-M classification.

Region Name	SSA(0.55 $\mu\text{m}$ )	$S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$ ( $10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ )	$S_{1.0-2.5 \mu\text{m}}$ ( $10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ )	BC(3.2 $\mu\text{m}$ ) ( $\mu\text{m}$ )	BD(3.2 $\mu\text{m}$ ) (%)	Terrain Type	Class ID	Nr. Bins
Aker	$0.050 \pm 0.012$	$1.883 \pm 0.223$	$0.473 \pm 0.068$	$3.191 \pm 0.134$	$0.097 \pm 0.037$	SC	Green	2791
Anubis	$0.043 \pm 0.017$	$1.684 \pm 0.330$	$0.406 \pm 0.084$	$2.814 \pm 0.147$	$0.084 \pm 0.030$	NCS	Green	3457
Anuket	$0.045 \pm 0.014$	$1.856 \pm 0.252$	$0.448 \pm 0.107$	$3.075 \pm 0.123$	$0.116 \pm 0.042$	SC	Magenta	6488
Apis	$0.050 \pm 0.016$	$2.116 \pm 0.240$	$0.444 \pm 0.070$	$3.113 \pm 0.144$	$0.102 \pm 0.040$	SC	Magenta	849
Ash	$0.049 \pm 0.021$	$1.935 \pm 0.295$	$0.464 \pm 0.139$	$3.234 \pm 0.150$	$0.110 \pm 0.041$	NCD	Magenta	18878
Aten	$0.051 \pm 0.016$	$1.965 \pm 0.332$	$0.458 \pm 0.103$	$3.243 \pm 0.146$	$0.114 \pm 0.039$	D	Magenta	4127
Atum	$0.038 \pm 0.017$	$1.560 \pm 0.314$	$0.365 \pm 0.114$	$2.538 \pm 0.115$	$0.084 \pm 0.032$	SC	Green	5667
Babi	$0.053 \pm 0.019$	$1.850 \pm 0.255$	$0.451 \pm 0.115$	$3.239 \pm 0.148$	$0.123 \pm 0.042$	DCB	Blue	6359
Bastet	$0.048 \pm 0.020$	$1.834 \pm 0.319$	$0.428 \pm 0.152$	$3.056 \pm 0.186$	$0.092 \pm 0.050$	SC	Green	2436
Hapi	$0.048 \pm 0.012$	$1.360 \pm 0.179$	$0.339 \pm 0.070$	$2.664 \pm 0.079$	$0.130 \pm 0.029$	NCS	Blue	53105
Hathor	$0.051 \pm 0.020$	$1.793 \pm 0.358$	$0.441 \pm 0.181$	$3.241 \pm 0.164$	$0.131 \pm 0.052$	SC	Blue	2018
Hatmehit	$0.052 \pm 0.020$	$2.068 \pm 0.196$	$0.475 \pm 0.060$	$3.210 \pm 0.153$	$0.095 \pm 0.031$	D	Green	2263
Imhotep	$0.053 \pm 0.014$	$1.955 \pm 0.252$	$0.460 \pm 0.076$	$3.153 \pm 0.111$	$0.103 \pm 0.038$	NCS	Magenta	19498
Khepry	$0.052 \pm 0.016$	$2.004 \pm 0.272$	$0.441 \pm 0.077$	$3.076 \pm 0.132$	$0.104 \pm 0.039$	SC	Magenta	5421
Ma'at	$0.052 \pm 0.017$	$1.843 \pm 0.283$	$0.448 \pm 0.107$	$3.240 \pm 0.154$	$0.117 \pm 0.044$	NCD	Magenta	8317
Maftet	$0.048 \pm 0.016$	$1.980 \pm 0.283$	$0.452 \pm 0.079$	$3.070 \pm 0.172$	$0.087 \pm 0.048$	SC	Green	1992
Nut	$0.054 \pm 0.014$	$1.998 \pm 0.184$	$0.484 \pm 0.059$	$3.248 \pm 0.138$	$0.090 \pm 0.032$	D	Green	1157
Serget	$0.053 \pm 0.017$	$1.941 \pm 0.251$	$0.466 \pm 0.081$	$3.242 \pm 0.169$	$0.104 \pm 0.040$	SC	Magenta	2244
Seth	$0.052 \pm 0.020$	$1.734 \pm 0.266$	$0.438 \pm 0.010$	$3.201 \pm 0.092$	$0.133 \pm 0.036$	WCB	Blue	25314

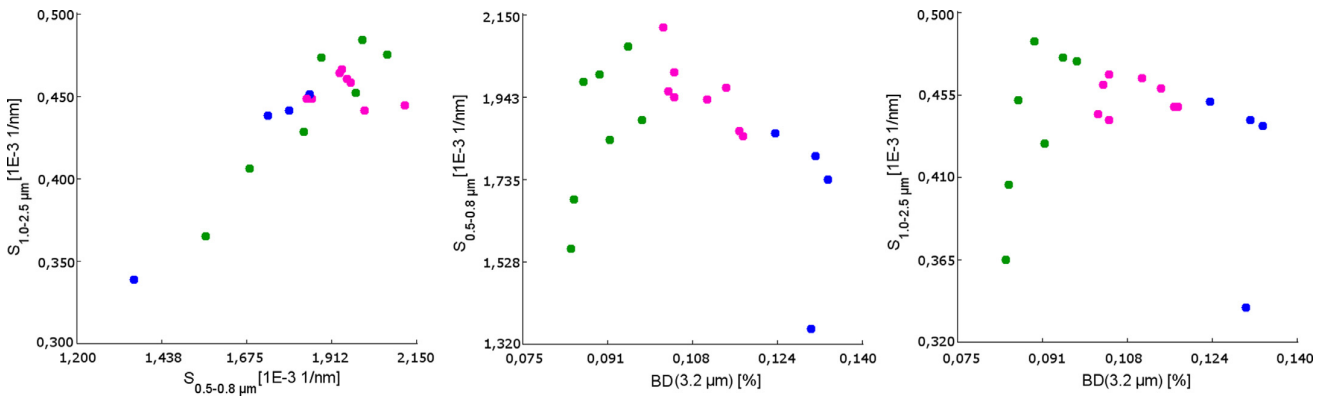
removal method, calibration residuals and the detector's non-linear response as discussed in Section 3. For each region a set of spectral indicators, consisting in SSA(0.55  $\mu\text{m}$ ),  $S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$ ,  $S_{1.0-2.5 \mu\text{m}}$ , BC(3.2  $\mu\text{m}$ ) and BD(3.2  $\mu\text{m}$ ) are computed and the resulting values are listed in Table 5.

In order to explore the properties and define homogeneous classes among the morphological classes, we have analyzed the dataset by means of the Parallel Coordinates method (Inselberg, 1985). Parallel Coordinates is a visualization technique widely used to explore multivariate datasets with high-dimensional geometry. The theory of the point-line duality at the base of the method has been generalized for high dimensions allowing to perform classification, clustering and regression on n-dimensional datasets (Inselberg, 2009). We have applied a parallel coordinate scheme to explore correlations among geomorphological units average spectral indicators as listed in Table 5. Each spectral indicator is visualized with a vertical axis. The ensemble of the five indicators gives therefore five parallel coordinates axes, plus a sixth axis corre-

sponding to the region name. In this way a six-dimensional space containing region names, SSA(0.55  $\mu\text{m}$ ),  $S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$ ,  $S_{1.0-2.5 \mu\text{m}}$ , BC(3.2  $\mu\text{m}$ ) and BD(3.2  $\mu\text{m}$ ) has been defined. The numerical values of the spectral indicators corresponding to each class are connected by a polyline which shows the variability of the nth region in the 6th dimensional space. The resulting representation is shown in Fig. 17 where the polylines are color-coded to match the variability of the BD(3.2  $\mu\text{m}$ ) which is chosen to drive the classification: three clusters are defined according to the BD(3.2  $\mu\text{m}$ ) values, corresponding to values  $< 0.10\%$  (coded with green lines, top right panel),  $0.10-0.12\%$  (magenta lines, bottom left panel),  $> 0.12\%$  (blue lines, top left panel). We found that these classes quite nicely correspond to depressions, dust covered areas and smooth/active areas, respectively, according to the (El-Maarry et al., 2015; Thomas et al., 2015) geomorphological study. Consolidated terrains are characterized by highly variable and uncorrelated spectral parameters and therefore appear distributed across all three classes. The resulting spatial distribution on the surface for the



**Fig. 17.** Classification of the nineteen regions' spectral parameters by means of parallel coordinate method. Top left panel: smooth/active regions spectral class (blue points) corresponding to  $BD(3.2 \mu\text{m}) > 0.12\%$ . Top right panel: depressions regions spectral class (green points) corresponding to  $0.10\% \leq BD(3.2 \mu\text{m}) \leq 0.12\%$ . Bottom left panel: dust covered regions spectral class (magenta points) corresponding to  $BD(3.2 \mu\text{m}) < 0.10\%$ . Bottom right panel: cylindrical map showing the distribution of the three spectral classes as derived by the parallel coordinate method. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



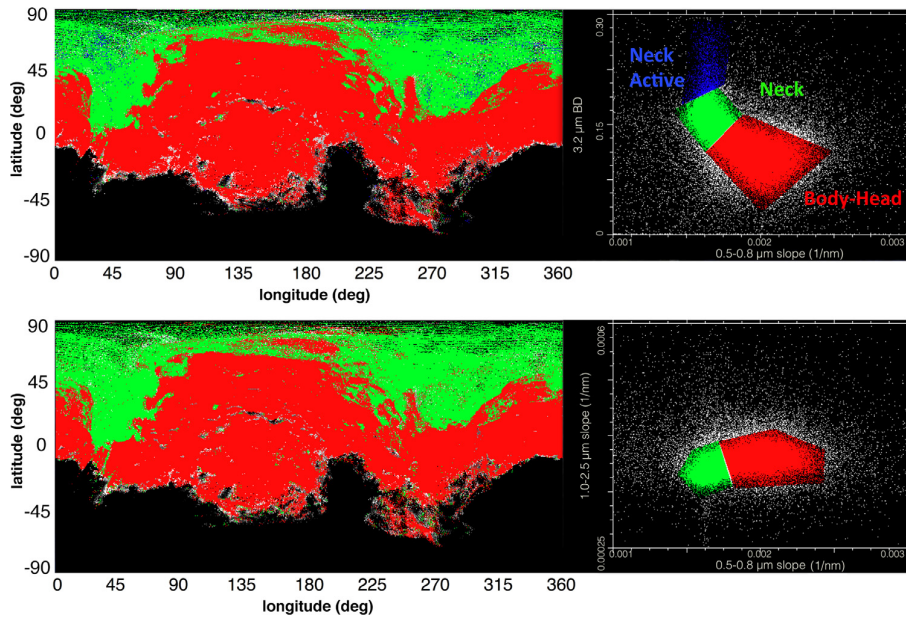
**Fig. 18.** Scatterplots of the three spectral classes as derived by the parallel coordinate method. Left panel: scatterplot  $S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$  vs.  $S_{1.0-2.5 \mu\text{m}}$ . Central panel: scatterplot  $BD(3.2 \mu\text{m})$  vs.  $S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$ . Right panel: scatterplot  $BD(3.2 \mu\text{m})$  vs.  $S_{1.0-2.5 \mu\text{m}}$ .

three classes defined on the basis of the  $BD(3.2 \mu\text{m})$  average values is shown in Fig. 17, bottom right panel.

In general we observe a strong correlation between the  $S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$  and  $S_{1.0-2.5 \mu\text{m}}$  values, whose scatterplot shows that reddening increases in both visible and infrared ranges at the same time (Fig. 18, left panel). However, the distribution in the three classes appears to be not directly connected with slope. In par-

ticular the green class encompass the whole range of slope values, and the blue point corresponding to Hapi, close to the origin of the scatterplot, appears disconnected from the rest of the blue class. Conversely, the  $BD(3.2 \mu\text{m})$  vs.  $S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$  scatterplot in Fig. 17, central panel, and the  $BD(3.2 \mu\text{m})$  vs.  $S_{1.0-2.5 \mu\text{m}}$  scatterplot in Fig. 17, right panel, both show an increase of the slope values with  $BD(3.2 \mu\text{m})$  within the green class (depressions), a slightly





**Fig. 19.** Top panel:  $S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$  vs.  $BD(3.2 \mu\text{m})$  scatterplot and classes distribution in cylindrical projection. Bottom panel:  $S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$  vs.  $S_{1.0-2.5 \mu\text{m}}$  scatterplot and classes distribution in cylindrical projection. Both panels refer to MTP6 data.

decreasing slope in the magenta class (dust covered areas) and a stronger decrease of the slopes in the blue class (smooth/active areas). VIRTIS-M data clearly indicate that the regions with the highest  $3.2 \mu\text{m}$  band depth do not show a similar maximum in  $S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$  slope, as we would expect from organic material rich units. This indeed seems to be the consequence of the presence of the  $\text{H}_2\text{O}$  absorption in the blue class active regions of the neck and north pole region. Since  $\text{H}_2\text{O}$  absorption overlaps the organic signature, this affects the measured band depth resulting in greater values. This effect has been already reported on water ice-rich areas by Filacchione et al. (2016) where the  $3.2 \mu\text{m}$  band, ubiquitously observed throughout the cometary nucleus and interpreted (Capaccioni et al., 2015a; Sunshine et al., 2012) to be caused by the presence of organic compounds, appears deformed towards shorter wavelengths by the strong  $3.0 \mu\text{m}$  signature of water ice. A further indication of the presence of  $\text{H}_2\text{O}$  in the blue class regions is given by the  $3.2 \mu\text{m}$  band center map in Fig. 14 which shows a shift towards shorter wavelengths in these areas.

Finally, the distribution of the points in the  $S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$  vs.  $BD(3.2 \mu\text{m})$  and in the  $S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$  vs.  $S_{1.0-2.5 \mu\text{m}}$  scatterplots shown in Fig. 19 evidences a well-defined separation between active areas in the neck/north pole region (green and blue classes) and the rest of the body (red class). The resulting classification is basically the same by using the two couples of spectral indicators, with the  $S_{0.5-0.8 \mu\text{m}}$  vs.  $BD(3.2 \mu\text{m})$  scatterplot offering the advantage to identify also active areas in the neck.

## 6. Conclusions

For the first time VIRTIS-M aboard Rosetta had the opportunity to observe with unprecedented high spatial and spectral resolutions the surface of a cometary nucleus. Moreover, these observations were extended over a long period of time, allowing us to follow the changes occurred on the surface while the heliocentric distance was reducing from 3.6 AU to the frost line at 2.7 AU. During this period of time VIRTIS results point out that (1) single scattering albedo is increasing up to 30% indicating that the nucleus is becoming brighter; (2) VIS and IR spectral slopes are both decreasing

as a consequence of the flattening of the reflectance spectra. Indeed, increasing the water ice abundance in the surface layers will result in an increase of the reflectance as well as in a flattening of the spectrum. The partial removal of the dust layer caused by the start of gaseous activity is the probable cause of the increasing abundance of water ice at the surface; (3) Active regions localized in the neck/north pole area appear brighter, bluer and with a larger  $3.2 \mu\text{m}$  band depth than the rest of the large and small lobes. The increase of the  $3.2 \mu\text{m}$  band depth and the shift of its band center toward shorter wavelengths in these areas are also a consequence of the presence of  $\text{H}_2\text{O}$ . A multivariate classification based on the Parallel Coordinates method applied to the spectral indicators averaged over geomorphological units shows the presence of three spectral classes identifying smooth/active areas, dust covered areas and depressions while the more numerous consolidated terrains are spread across all these three classes. The difficulty to group together the consolidated terrains could be a consequence of the fact that these units contain many gravitational sinks and topographically low areas (El-Maarry et al., 2015) where dust could preferentially accumulate making their spectral behavior more variable. We plan to follow this investigation in a second paper devoted to a similar study of 67P/CG surface properties and mapping using the data collected during the Rosetta's escort phase, from November 2014 to early May 2015, corresponding to heliocentric distances between 2.93 and 1.71 AU.

## Acknowledgments

The authors would like to thank the following institutions and agencies, which supported this work: Italian Space Agency (ASI - Italy), Centre National d'Etudes Spatiales (CNES - France), Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR-Germany), National Aeronautic and Space Administration (NASA-USA). VIRTIS was built by a consortium from Italy, France and Germany, under the scientific responsibility of IAPS, Istituto di Astrofisica e Planetologia Spaziali of INAF, Rome (IT), which lead also the scientific operations. The VIRTIS instrument development for ESA has been funded and managed by ASI, with contributions from Observatoire de Meudon

financed by CNES and from DLR. The VIRTIS instrument industrial prime contractor was former Officine Galileo, now Selex ES (Finmeccanica Group) in Campi Bisenzio, Florence, IT. The authors wish to thank the Rosetta Liaison Scientists, the Rosetta Science Ground Segment and the Rosetta Mission Operations Centre for their support in planning the VIRTIS observations. The VIRTIS calibrated data will be available through the ESA's Planetary Science Archive (PSA) web site. This research has made use of NASA's Astrophysics Data System.

## References

- Acton, C.H., 1996. Ancillary data services of NASA's navigation and ancillary information facility. *Planet. Space Sci.* 44, 65–70.
- A'Hearn, M.F., Belton, M.J.S., Delamere, W.A., et al., 2011. EPOXI at comet Hartley 2. *Science* 332, 1396–1400.
- Ammannito, E., Filacchione, G., Coradini, A., et al., 2006. On-ground characterization of rosetta/VIRTIS-m. i. spectral and geometrical calibrations. *Rev. Sci. Instrum.* 77, 093109–10.
- Auger, A.-T., et al., 2015. Geomorphology of the imhotep region on comet 67p/Churyumov-Gerasimenko from OSIRIS observations. *Astron. Astrophys.* 583, A35.
- Bockelée-Morvan, D., et al., 2015. First observations of  $H_2O$  and  $CO_2$  vapor in comet 67p/Churyumov-Gerasimenko made by VIRTIS onboard rosetta. *Astron. Astrophys.* 583, A6.
- Brownlee, D., et al., 2006. Comet 81p/wild 2 under a microscope. *Science* 314, 1711–1716.
- Capaccioni, F., Bockelée-Morvan, D., Filacchione, G., et al., 2015b. Water vapour and carbon dioxide IR emissions in 67p/CG coma: First detection by rosetta/VIRTIS-m. In: Proceedings of 46th Lunar and Planetary Science Conference. LPI Contribution No. 1832, p. 2494.
- Capaccioni, F., et al., 2015a. The organic-rich surface of comet 67p/Churyumov-Gerasimenko as seen by VIRTIS/rosetta. *Science* 347, 6220. Id. aaa0628
- Ciarniello, M., Capaccioni, F., Filacchione, G., et al., 2015. Photometric properties of comet 67p/Churyumov-Gerasimenko from VIRTIS-m onboard Rosetta. *Astron. Astrophys.* 583, A31.
- Clark, R.N., 1999. Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. In: Rencz, A.N. (Ed.), Remote Sensing for the Earth Sciences, Manual of Remote Sensing, vol. 3. John Wiley and Sons, New York, p. 358.
- Coradini, A., et al., 2007. VIRTIS: An imaging spectrometer for the rosetta mission. *Space Sci. Rev.* 128, 529–559.
- De Sanctis, M.C., Capaccioni, F., Ciarniello, M., et al., 2015. The diurnal cycle of water ice on comet 67p/Churyumov-Gerasimenko. *Nature* 525, 500–503.
- Ehrenfreund, P., Charnley, S.B., Wooden, D.H., et al., 2004. In: Festou, M.C., Keller, H.U., Weaver, H.A. (Eds.), From Interstellar Material to Cometary Particles and Molecules, Comets II, 745. University of Arizona Press, Tucson, pp. 115–133.
- El-Maarry, M.R., et al., 2015. Regional surface morphology of comet 67p/Churyumov-Gerasimenko from Rosetta/OSIRIS images. *Astron. Astrophys.* 583, A26.
- Filacchione, G., 2006. Calibrazioni a terra e prestazioni in volo di spettrometri ad immagine nel visibile e nel vicino infrarosso per l'esplorazione planetaria, Ph.d. dissertation. Università degli Studi di Napoli Federico II.
- Filacchione, G., Ammannito, E., Coradini, A., et al., 2006. On-ground characterization of rosetta/VIRTIS-m. II. Spatial and radiometric calibrations. *Rev. Sci. Instrum.* 77, 103106–103106-9.
- Filacchione, G., Capaccioni, F., Ciarniello, M., et al., 2012. Saturn's icy satellites and rings investigated by Cassini-VIMS: III - Radial compositional variability. *Icarus* 220, 1064–1096.
- Filacchione, G., Capaccioni, F., Clark, R.N., et al., 2010. Saturn's icy satellites investigated by cassini-VIMS. II. Results at the end of nominal mission. *Icarus* 206, 507–523.
- Filacchione, G., et al., 2016. Exposed water ice on the nucleus of comet 67p/Churyumov-Gerasimenko. *Nature* 529, 368–372.
- Fornasier, S., et al., 2015. Spectrophotometric properties of the nucleus of comet 67p/Churyumov-Gerasimenko from the OSIRIS instrument onboard the ROSETTA spacecraft. *Astron. Astrophys.* 583, A30.
- Groussin, O., et al., 2015. Temporal morphological changes in the imhotep region of comet 67p/Churyumov-Gerasimenko. *Astron. Astrophys.* 583, A36.
- Inselberg, A., 1985. The plane with parallel coordinates. *Vis. Comput.* 1, 69–91.
- Inselberg, A., 2009. Parallel Coordinates: VISUAL Multidimensional Geometry and its Applications. Springer.
- Johansen, A., Blum, J., Tanaka, H., et al., 2012. The multifaceted planetesimal formation process. In: Beuther, H., Klessen, R.S., Dullemond, C.P., Henning, T. (Eds.), Protostars and Planets VI. University Arizona, Tucson, pp. 547–570.
- Jorda, L., Gaskell, R.W., Hviid, S.F., et al., 2015. The Shape of Comet 67p/Churyumov-Gerasimenko from Rosetta/OSIRIS Images. American Geophysical Union. Fall Meeting, Abstract P41C-3943.
- Lachenbruch, A., 1962. Mechanics of Thermal Contraction Cracks and Ice-Wedge Polygons in Permafrost. Special Papers (Geological Society of America). No. 70
- Li, J.-Y., Besse, S., A'Hearn, M.F., et al., 2013. Photometric properties of the nucleus of comet 103p/hartley 2. *Icarus* 222, 559–570.
- Migliorini, A., Piccioni, G., Capaccioni, F., et al., 2016. Water and carbon dioxide distribution in 67p/Churyumov-Gerasimenko coma from VIRTIS-m infrared observations. *Astron. Astrophys.* doi:10.1051/0004-6361/201527661.
- Migliorini, A., Piccioni, G., Capaccioni, F., et al., 2013. Comparative analysis of airglow emissions in terrestrial planets, observed with VIRTIS-m instruments on board Rosetta and venus express. *Icarus* 226, 1115–1127.
- Mumma, M.J., Charnley, S.B., 2011. The chemical composition of comets - emerging taxonomies and natal heritage. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 49, 471–524.
- Pommerol, A., et al., 2015. OSIRIS observations of meter-size exposures of  $H_2O$  ice at the surface of 67p/Churyumov-Gerasimenko and interpretation using laboratory experiments. *Astron. Astrophys.* 583, A25.
- Preusker, F., et al., 2015. Shape model, reference system definition, and cartographic mapping standards for comet 67p/Churyumov-Gerasimenko - stereo-photogrammetric analysis of rosetta/OSIRIS image data. *Astron. Astrophys.* 583, A33.
- Quirico, E., Moroz, L.V., Beck, P., et al., 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.
- Raponi, A., 2014. Spectrophotometric Analysis of Cometary Nuclei from In Situ Observations, Ph.d dissertation. Università degli studi di Roma Tor Vergata.
- Sierks, H., et al., 2015. On the nucleus structure and activity of comet 67p/Churyumov-Gerasimenko. *Science* 347, 6220. Aaa1044.
- Sunshine, J.M., et al., 2006. Exposed water ice deposits on the surface of comet 9p/tempele 1. *Science* 311, 1453–1455.
- Sunshine, J.M., Feaga, L.M., Groussin, O., et al., 2012. The distribution of water ice on comet 103p/Hartley 2. In: Proceedings of Asteroids, Comets, Meteors 2012 Conference, p. 6438. *Lunar Planet. Inst. Contrib.* 1667
- Sunshine, J.M., Groussin, O., Schultz, P.H., et al., 2007. The distribution of water ice in the interior of comet tempel 1. *Icarus* 190, 284–294.
- Tauber, F., Kürth, E., 1987. Thermal stresses in cometary nuclei. *Icarus* 68, 83–90.
- Thomas, N., et al., 2015. The morphological diversity of comet 67p/Churyumov-Gerasimenko. *Science* 347, 6220. Aaa0440.
- Thomas, P., et al., 2013. The nucleus of comet 9p/tempele 1: Shape and geology from two flybys. *Icarus* 222, 453–466.
- Vincent, J.B., et al., 2015. Large heterogeneities in comet 67p as revealed by active pits from sinkhole collapse. *Nature* 523, 63–66.





# Bibliographie

- A'Hearn, M. F. (2011). Comets as Building Blocks. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 49(1) :281–299.
- Aikawa, Y. and Herbst, E. (2001). Two-dimensional distributions and column densities of gaseous molecules in protoplanetary disks. II. Deuterated species and UV shielding by ambient clouds. *Astronomy and Astrophysics*, 371 :1107–1117.
- Albertsson, T. (2014). *Deuterium fractionation in the interstellar medium*. PhD thesis, The faculty of Physics and Astronomy of Heidelberg. Thèse de doctorat dirigée par Henning, Thomas.
- Alexander, C. M. O., Russell, S. S., Arden, J. W., Ash, R. D., Grady, M. M., and Pillinger, C. T. (1998). The origin of chondritic macromolecular organic matter : a carbon and nitrogen isotope study. *Meteoritics and Planetary Science*, 33 :603–622.
- Altenhoff, W. J., Batrla, W. K., Huchtmeier, W. K., Schmidt, J., Stumpff, P., and Walmsley, M. (1983). Radio observations of Comet 1983 D. *Astronomy and Astrophysics*, 125 :L19–L22.
- Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J. J., Bieler, A., Bochslers, P., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M., Keyser, J. D., Eberhardt, P., Fiethe, B., Fuselier, S., Gasc, S., Gombosi, T. I., Hansen, K. C., Hässig, M., Jäckel, A., Kopp, E., Korth, A., LeRoy, L., Mall, U., Marty, B., Mousis, O., Neefs, E., Owen, T., Rème, H., Rubin, M., Sémon, T., Tzou, C.-Y., Waite, H., and Wurz, P. (2014). 67p/Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter family comet with a high D/H ratio. *Science*, page 1261952.
- Arunan, E., Desiraju, G. R., Klein, R. A., Sadlej, J., Scheiner, S., Alkorta, I., Clary, D. C., Crabtree, R. H., Dannenberg, J. J., Hobza, P., Kjaergaard, H. G., Legon, A. C., Mennucci, B., and Nesbitt, D. J. (2011). Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry*, 83(8) :1637–1641.
- Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change. i general theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7(12) :1103–1112.
- Balanzat, E., Betz, N., and Bouffard, S. (1995). Swift heavy ion modification of polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 105 :46–54.
- Balanzat, E., Bouffard, S., Le Moël, A., and Betz, N. (1994). Physico-chemical modifications induced in polymers by swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 91 :140–145.
- Baratta, G. A., Arena, M. M., Strazzulla, G., Colangeli, L., Mennella, V., and Bussoletti, E. (1996). Raman spectroscopy of ion irradiated amorphous carbons. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 116 :195–199.

- Baratta, G. A., Brunetto, R., Leto, G., Palumbo, M. E., Spinella, F., and Strazzulla, G. (2008). Raman spectroscopy of ion-irradiated astrophysically relevant materials. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39(2) :211–219.
- Baratta, G. A., Mennella, V., Brucato, J. R., Colangeli, L., Leto, G., Palumbo, M. E., and Strazzulla, G. (2004). Raman spectroscopy of ion-irradiated interplanetary carbon dust analogues. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35(6) :487–496.
- Behar, F. and Vandenbroucke, M. (1987). Chemical modelling of kerogens. *Organic Geochemistry*, 11(1) :15 – 24.
- Bell, K. R., Cassen, P. M., Wasson, J. T., and Woolum, D. S. (2000). The FU Orionis Phenomenon and Solar Nebula Material. *Protostars and Planets IV*, page 897.
- Bernal, J. D. and Fowler, R. H. (1933). A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *The Journal of Chemical Physics*, 1(8) :515–548.
- Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., Chang, S., and Scharberg, M. A. (1995). Organic Compounds Produced by Photolysis of Realistic Interstellar and Cometary Ice Analogs Containing Methanol. *Astrophysical Journal*, 454 :327.
- Bethe, H. (1930). Zur theorie des durchgangs schneller korpuskularstrahlen durch materie. *Annalen der Physik*, 397(3) :325–400.
- Birnstiel, T., Dullemond, C. P., and Brauer, F. (2010). Gas- and dust evolution in protoplanetary disks. *Astronomy and Astrophysics*, 513 :A79.
- Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Lis, D. C., Moreno, R., Colom, P., Henry, F., Herpin, F., Paubert, G., and Womack, M. (2006). Radio wavelength molecular observations of comets C/1999 T1 (McNaught-Hartley), C/2001 A2 (LINEAR), C/2000 WM<sub>1</sub> (LINEAR) and 153P/Ikeya-Zhang. *Astronomy and Astrophysics*, 449 :1255–1270.
- Blake, G. A., Qi, C., Hogerheijde, M. R., Gurwell, M., and Muhleman, D. (1999). Sublimation from icy jets as a probe of the interstellar volatile content of comets. *Nature*, 398(6724) :213–216.
- Bland, P. A., Smith, T. B., Jull, A. J. T., Berry, F. J., Bevan, A. W. R., Cloudt, S., and Pillinger, C. T. (1996). The flux of meteorites to the Earth over the last 50,000 years. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 283 :551.
- Bockelée-Morvan, D., Biver, N., Swinyard, B., de Val-Borro, M., Crovisier, J., Hartogh, P., Lis, D. C., Moreno, R., Szutowicz, S., Lellouch, E., Emprechtinger, M., Blake, G. A., Courtin, R., Jarchow, C., Kidger, M., Küppers, M., Rengel, M., Davis, G. R., Fulton, T., Naylor, D., Sidher, S., and Walker, H. (2012). Herschel measurements of the D/H and <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O ratios in water in the Oort-cloud comet C/2009 P1 (Garradd). *Astronomy and Astrophysics*, 544 :L15.
- Bockelée-Morvan, D., Gautier, D., Lis, D. C., Young, K., Keene, J., Phillips, T., Owen, T., Crovisier, J., Goldsmith, P. F., Bergin, E. A., Despois, D., and Wootten, A. (1998). Deuterated Water in Comet C/1996 B2 (Hyakutake) and Its Implications for the Origin of Comets. *Icarus*, 133 :147–162.
- Bockelée-Morvan, D., Lis, D. C., Wink, J. E., Despois, D., Crovisier, J., Bachiller, R., Benford, D. J., Biver, N., Colom, P., Davies, J. K., Gérard, E., Germain, B., Houde, M., Mehringer, D., Moreno, R., Paubert, G., Phillips, T. G., and Rauer, H. (2000). New molecules found

- in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). Investigating the link between cometary and interstellar material. *Astronomy and Astrophysics*, 353 :1101–1114.
- Bonal, L. (2006). *Matière organique et métamorphisme thermique dans les chondrites primitives*. PhD thesis, Université Joseph Fourier. Thèse de doctorat dirigée par Kofman, Wlodek et Quirico, Éric Astrophysique Université Joseph Fourier (Grenoble) 2006.
- Boogert, A., Gerakines, P., and Whittet, D. (2015). Observations of the icy universe. *arXiv preprint arXiv :1501.05317*.
- Brown, M. E., Dollimore, D., and Galwey, A. K. (1980). *Reactions in the solid state*, volume 22. Elsevier.
- Brown, R. H., Lauretta, D. S., Schmidt, B., and Moores, J. (2012). Experimental and theoretical simulations of ice sublimation with implications for the chemical, isotopic, and physical evolution of icy objects. *Planetary and Space Science*, 60(1) :166 – 180. Titan Through Time : A Workshop on Titan’s Formation, Evolution and Fate.
- Brownlee, D., Joswiak, D., Schlutter, D., Pepin, R., Bradley, J., and Love, S. (1995). Identification of individual cometary idp’s by thermally stepped he release. In *Lunar and Planetary Science Conference*, volume 26.
- Brunetto, R., Barucci, M. A., Dotto, E., and Strazzulla, G. (2006). Ion irradiation of frozen methanol, methane, and benzene : Linking to the colors of centaurs and trans-neptunian objects. *Astrophysical Journal*, 644 :646–650.
- Brunetto, R., Lantz, C., Ledu, D., Baklouti, D., Barucci, M., Beck, P., Delauche, L., Dionnet, Z., Dumas, P., Duprat, J., Engrand, C., Jamme, F., Oudayer, P., Quirico, E., Sandt, C., and Dartois, E. (2014). Ion irradiation of allende meteorite probed by visible, ir, and raman spectroscopies. *Icarus*, 237 :278 – 292.
- Brunetto, R., Pino, T., Dartois, E., Cao, A.-T., d’Hendecourt, L., Strazzulla, G., and Bréchignac, P. (2009). Comparison of the Raman spectra of ion irradiated soot and collected extraterrestrial carbon. *Icarus*, 200 :323–337.
- Burke, D. J. and Brown, W. A. (2010). Ice in space : surface science investigations of the thermal desorption of model interstellar ices on dust grain analogue surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(23) :5947–5969.
- Busemann, H., Nguyen, A. N., Cody, G. D., Hoppe, P., Kilcoyne, A. D., Stroud, R. M., Zega, T. J., and Nittler, L. R. (2009). Ultra-primitive interplanetary dust particles from the comet 26p/grigg-skjellerup dust stream collection. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(1–2) :44 – 57.
- Busemann, H., Young, A. F., Alexander, C. M., Hoppe, P., Mukhopadhyay, S., and Nittler, L. R. (2006). Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites. *Science*, 312(5774) :727–730.
- Calcagno, L., Compagnini, G., and Foti, G. (1992). Structural modification of polymer films by ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 65 :413–422.
- Callahan, M. P., Gerakines, P. A., Martin, M. G., Peeters, Z., and Hudson, R. L. (2013). Irradiated benzene ice provides clues to meteoritic organic chemistry. *Icarus*, 226(2) :1201–1209.

- Capaccioni, F., Coradini, A., Filacchione, G., Erard, S., Arnold, G., Drossart, P., De Sanctis, M. C., Bockelee-Morvan, D., Capria, M. T., Tosi, F., Leyrat, C., Schmitt, B., Quirico, E., Cerroni, P., Mennella, V., Raponi, A., Ciarniello, M., McCord, T., Moroz, L., Palomba, E., Ammannito, E., Barucci, M. A., Bellucci, G., Benkhoff, J., Bibring, J. P., Blanco, A., Blecka, M., Carlson, R., Carsenty, U., Colangeli, L., Combes, M., Combi, M., Crovisier, J., Encrenaz, T., Federico, C., Fink, U., Fonti, S., Ip, W. H., Irwin, P., Jaumann, R., Kuehrt, E., Langevin, Y., Magni, G., Mottola, S., Orofino, V., Palumbo, P., Piccioni, G., Schade, U., Taylor, F., Tiphene, D., Tozzi, G. P., Beck, P., Biver, N., Bonal, L., Combe, J.-P., Despan, D., Flamini, E., Fornasier, S., Frigeri, A., Grassi, D., Gudipati, M., Longobardo, A., Markus, K., Merlin, F., Orosei, R., Rinaldi, G., Stephan, K., Cartacci, M., Cicchetti, A., Giuppi, S., Hello, Y., Henry, F., Jacquino, S., Noschese, R., Peter, G., Politi, R., Reess, J. M., and Semery, A. (2015). The organic-rich surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko as seen by VIRTIS/Rosetta. *Science*, 347(1) :aaa0628.
- Capps, R. W., Gillett, F. C., and Knacke, R. F. (1978). Infrared observations of the OH source W33 A. *The Astrophysical Journal*, 226 :863–868.
- Caselli, P. and Ceccarelli, C. (2012). Our astrochemical heritage. *The Astronomy and Astrophysics Review*, 20(1) :1–68.
- Casiraghi, C., Ferrari, A. C., and Robertson, J. (2005). Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Phys. Rev. B*, 72 :085401.
- Cazaux, S., Caselli, P., and Spaans, M. (2011). Interstellar Ices as Witnesses of Star Formation : Selective Deuteration of Water and Organic Molecules Unveiled. *Astrophysical Journal, Letters*, 741 :L34.
- Cecchi-Pestellini, C. and Aiello, S. (1992). Cosmic ray induced photons in dense interstellar clouds. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 258 :125–133.
- Charnley, S. B. and Rodgers, S. D. (2009). *Interstellar Reservoirs of Cometary Matter*, page 59. Balsiger, H. and Altwegg, K. and Huebner, W. and Owen, T. and Schulz, R.
- Charnley, S. B., Tielens, A. G. G. M., and Rodgers, S. D. (1997). Deuterated methanol in the orion compact ridge. *The Astrophysical Journal Letters*, 482(2) :L203.
- Charon, E., Rouzaud, J.-N., and Aléon, J. (2014). Graphitization at low temperatures (600–1200c) in the presence of iron implications in planetology. *Carbon*, 66 :178 – 190.
- Cherchneff, I. (2010). Dust Formation in Massive Stars and Their Explosive Ends. In Leitherer, C., Bennett, P. D., Morris, P. W., and Van Loon, J. T., editors, *Hot and Cool : Bridging Gaps in Massive Star Evolution*, volume 425 of *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, page 237.
- Ciarniello, M., Capaccioni, F., Filacchione, G., Raponi, A., Tosi, F., De Sanctis, M. C., Capria, M. T., Erard, S., Bockelee-Morvan, D., Leyrat, C., Arnold, G., Barucci, A., Beck, P., Bellucci, G., Fornasier, S., Longobardo, A., Mottola, S., Palomba, E., Quirico, E., and Schmitt, B. (2015). Photometric properties of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from VIRTIS-M onboard Rosetta. *Astronomy and Astrophysics*, 583 :A31.
- Cody, G. D. and Alexander, C. M. (2005). Nmr studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4) :1085–1097.

- Cody, G. D., Heying, E., Alexander, C. M. O., Nittler, L. R., Kilcoyne, A. L. D., Sandford, S. A., and Stroud, R. M. (2011). Cosmochemistry Special Feature : Establishing a molecular relationship between chondritic and cometary organic solids. *Proceedings of the National Academy of Science*, 108 :19171–19176.
- Collier, W. B., Ritzhaupt, G., and Devlin, J. P. (1984). Spectroscopically evaluated rates and energies for proton transfer and Bjerrum defect migration in cubic ice. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(3) :363–368.
- Compagnini, G., Calcagno, L., and Foti, G. (1992). Hydrogen effect on atomic configuration of kev-ion-irradiated carbon. *Phys. Rev. Lett.*, 69 :454–457.
- Connolly, H. C. and Love, S. G. (1998). The formation of chondrules : Petrologic tests of the shock wave model. *Science*, 280(5360) :62–67.
- Coradini, A., Capaccioni, F., Drossart, P., Arnold, G., Ammannito, E., Angrilli, F., Barucci, A., Bellucci, G., Benkhoff, J., Bianchini, G., Bibring, J. P., Blecka, M., Bockelee-Morvan, D., Capria, M. T., Carlson, R., Carsenty, U., Cerroni, P., Colangeli, L., Combes, M., Combi, M., Crovisier, J., De Sanctis, M. C., Encrenaz, E. T., Erard, S., Federico, C., Filacchione, G., Fink, U., Fonti, S., Formisano, V., Ip, W. H., Jaumann, R., Kuehrt, E., Langevin, Y., Magni, G., McCord, T., Mennella, V., Mottola, S., Neukum, G., Palumbo, P., Piccioni, G., Rauer, H., Saggin, B., Schmitt, B., Tiphene, D., and Tozzi, G. (2007). Virtis : An Imaging Spectrometer for the Rosetta Mission. *Space Science Reviews*, 128 :529–559.
- Coradini, A., Capaccioni, F., Drossart, P., Semery, A., Arnold, G., Schade, U., Angrilli, F., Barucci, M., Bellucci, G., Bianchini, G., Bibring, J., Blanco, A., Blecka, M., Bockelee-Morvan, D., Bonsignori, R., Bouye, M., Bussoletti, E., Capria, M. T., Carlson, R., Carsenty, U., Cerroni, P., Colangeli, L., Combes, M., Combi, M., Crovisier, J., Dami, M., DeSanctis, M., DiLellis, A., Dotto, E., Encrenaz, T., Epifani, E., Erard, S., Espinasse, S., Fave, A., Federico, C., Fink, U., Fonti, S., Formisano, V., Hello, Y., Hirsch, H., Huntzinger, G., Knoll, R., Kouach, D., Ip, W., Irwin, P., Kachlicki, J., Langevin, Y., Magni, G., McCord, T., Mennella, V., Michaelis, H., Mondello, G., Mottola, S., Neukum, G., Orosi, V., Orosei, R., Palumbo, P., Peter, G., Pforte, B., Piccioni, G., Reess, J., Rees, E., Saggin, B., Schmitt, B., Stefanovitch, A., Stern, A., Taylor, F., Tiphene, D., and Tozzi, G. (1998). Virtis : an imaging spectrometer for the rosetta mission. *Planetary Space Science*, 46 :1291–1304.
- Costantini, J. M., Couvreur, F., Salvétat, J. P., and Bouffard, S. (2002). Micro-Raman study of the carbonization of polyimide induced by swift heavy ion irradiations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 194(2) :132–140.
- Cowin, J., Tsekouras, A., Iedema, M., Wu, K., and Ellison, G. (1999). Immobility of protons in ice from 30 to 190 k. *Nature*, 398(6726) :405–407.
- Cronin, J. R. and Chang, S. (1993). Organic matter in meteorites : molecular and isotopic analyses of the Murchison meteorite. In Greenberg, J. M., Mendoza-Gómez, C. X., and Pirronello, V., editors, *NATO Advanced Science Institutes (ASI) Series C*, volume 416 of *NATO Advanced Science Institutes (ASI) Series C*, pages 209–258.
- Crovisier, J. (2005). The molecular composition of comets and its interrelation with other small bodies of the solar system. In *Asteroids, Comets, Meteors*, volume 1 of *Proceedings of the International Astronomical Union*, pages 133–152.

- Crovisier, J., Bockelée-Morvan, D., Colom, P., Biver, N., De, Lis, D. C., and the Team for target-of-opportunity radio observations of comets (2004). The composition of ices in comet c/1995 o1 (hale-bopp) from radio spectroscopy. *Astronomy and Astrophysics*, 418(3) :1141–1157.
- D’Alessio, P., Calvet, N., and Hartmann, L. (2001). Accretion Disks around Young Objects. III. Grain Growth. *Astrophysical Journal*, 553 :321–334.
- Dartois, E. (2009). Interstellar ices. In *Cosmic Dust-Near and Far*, volume 414, page 411.
- Dartois, E. (2011). Observations of interstellar carbon compounds. *EAS Publications Series*, 46 :381–391.
- Dartois, E., Alata, I., Engrand, C., Brunetto, R., Duprat, J., Pinot, T., Quirico, E., Remusat, L., Bardin, N., Briani, G., Mostefaoui, S., Morinaud, G., Crane, B., Szwece, N., Delauche, L., Jamme, F., Sandt, C., and Dumas, P. (2015). Interstellar and interplanetary solids in the laboratory. *Bulletin de la Societe Royale des Sciences de Liege*, 84 :7–14.
- Dartois, E., Caro, G. M. M., Deboffle, D., Montagnac, G., and d’Hendecourt, L. (2005). Ultraviolet photoproduction of ISM dust - Laboratory characterisation and astrophysical relevance. *Astronomy & Astrophysics*, 432(3) :14.
- Dartois, E., Engrand, C., Brunetto, R., Duprat, J., Pino, T., Quirico, E., Remusat, L., Bardin, N., Briani, G., Mostefaoui, S., Morinaud, G., Crane, B., Szwece, N., Delauche, L., Jamme, F., Sand, C., and Dumas, P. (2014). Interstellar and interplanetary carbonaceous solids in the laboratory. *Geochemical Journal -Japan-*, 48 :in press.
- Davies, J. K., Roush, T. L., Cruikshank, D. P., Bartholomew, M. J., Geballe, T. R., Owen, T., and de Bergh, C. (1997). The Detection of Water Ice in Comet Hale-Bopp. *Icarus*, 127 :238–245.
- De Bonis, A., Bearzotti, A., and Marletta, G. (1999). Structural modifications and electrical properties in ion-irradiated polyimide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 151(1) :101–108.
- De Sanctis, M. C., Capaccioni, F., Ciarniello, M., Filacchione, G., Formisano, M., Mottola, S., Raponi, A., Tosi, F., Bockelée-Morvan, D., Erard, S., Leyrat, C., Schmitt, B., Ammannito, E., Arnold, G., Barucci, M. A., Combi, M., Capria, M. T., Cerroni, P., Ip, W.-H., Kuehrt, E., McCord, T. B., Palomba, E., Beck, P., Quirico, E., VIRTIS Team, Piccioni, G., Bellucci, G., Fulchignoni, M., Jaumann, R., Stephan, K., Longobardo, A., Mennella, V., Migliorini, A., Benkhoff, J., Bibring, J. P., Blanco, A., Blecka, M., Carlson, R., Carsenty, U., Colangeli, L., Combes, M., Crovisier, J., Drossart, P., Encrenaz, T., Federico, C., Fink, U., Fonti, S., Irwin, P., Langevin, Y., Magni, G., Moroz, L., Orofino, V., Schade, U., Taylor, F., Tiphene, D., Tozzi, G. P., Biver, N., Bonal, L., Combe, J.-P., Despan, D., Flamini, E., Fornasier, S., Frigeri, A., Grassi, D., Gudipati, M. S., Mancarella, F., Markus, K., Merlin, F., Orosei, R., Rinaldi, G., Cartacci, M., Cicchetti, A., Giuppi, S., Hello, Y., Henry, F., Jacquino, S., Rees, J. M., Noschese, R., Politi, R., and Peter, G. (2015). The diurnal cycle of water ice on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Nature*, 525 :500–503.
- Derenne, S. and Robert, F. (2010). Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from murchison meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*, 45(9) :1461–1475.
- Desch, S. and Cuzzi, J. (2000). The generation of lightning in the solar nebula. *Icarus*, 143(1) :87 – 105.

- Devlin, J. P. (2001). Structure, spectra, and mobility of low-pressure ices : Ice i, amorphous solid water, and clathrate hydrates at  $t < 150$  k. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 106(E12).
- d'Hendecourt, L., Allamandola, L., and Greenberg, J. (1985). Time dependent chemistry in dense molecular clouds. i-grain surface reactions, gas/grain interactions and infrared spectroscopy. *Astronomy and Astrophysics*, 152 :130–150.
- Dillon, R. O., Woollam, J. A., and Katkanant, V. (1984). Use of raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films. *Phys. Rev. B*, 29 :3482–3489.
- Dobrica, E., Engrand, C., Duprat, J., Gounelle, M., Leroux, H., Quirico, E., and Rouzaud, J.-N. (2009). Connection between micrometeorites and Wild 2 particles : From Antarctic snow to cometary ices. *Meteoritics and Planetary Science*, 44 :1643–1661.
- Dobrică, E., Engrand, C., Leroux, H., Rouzaud, J. N., and Duprat, J. (2009). Transmission Electron Microscopy of Ultracarbonaceous Antarctic Micrometeorites of Possible Cometary Origin. In *Lunar and Planetary Science Conference*, volume 40 of *Lunar and Planetary Science Conference*, page 1534.
- Dobrică, E., Engrand, C., Quirico, E., Montagnac, G., and Duprat, J. (2011). Raman characterization of carbonaceous matter in CONCORDIA Antarctic micrometeorites. *Meteoritics & Planetary Science*, 46(9) :1363–1375.
- Dohnalek, Z., Ciolli, R. L., Kimmel, G. A., Stevenson, K. P., Smith, R. S., and Kay, B. D. (1999). Substrate induced crystallization of amorphous solid water at low temperatures. *The Journal of chemical physics*, 110(12) :5489–5492.
- Dohnalek, Z., Kimmel, G. A., Ciolli, R. L., Stevenson, K. P., Smith, R. S., and Kay, B. D. (2000). The effect of the underlying substrate on the crystallization kinetics of dense amorphous solid water films. *The Journal of Chemical Physics*, 112(13) :5932–5941.
- Dones, L. and Schwamb, M. E. (2011). The population and mass of the oort cloud. In *LAL Workshop : Dynamics and formation of the Oort cloud*, Observatoire de Lille.
- Duley, W. and Williams, D. (1983). A 3.4  $\mu\text{m}$  absorption band in amorphous carbon : implications for interstellar dust. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 205(1) :67P–70P.
- Ehrenfreund, P. and Cami, J. (2010). Cosmic carbon chemistry : from the interstellar medium to the early earth. *Cold Spring Harbor perspectives in biology*, 2(12) :a002097.
- Ehrenfreund, P. and Charnley, S. B. (2000). Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets, and Meteorites : A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 38 :427–483.
- El-Maarry, M. R., Thomas, N., Giacomini, L., Massironi, M., Pajola, M., Marschall, R., Gracia-Berná, A., Sierks, H., Barbieri, C., Lamy, P. L., Rodrigo, R., Rickman, H., Koschny, D., Keller, H. U., Agarwal, J., A'Hearn, M. F., Auger, A.-T., Barucci, M. A., Bertaux, J.-L., Bertini, I., Besse, S., Bodewits, D., Cremonese, G., Da Deppo, V., Davidsson, B., De Cecco, M., Debei, S., Güttler, C., Fornasier, S., Fulle, M., Groussin, O., Gutierrez, P. J., Hviid, S. F., Ip, W.-H., Jorda, L., Knollenberg, J., Kovacs, G., Kramm, J.-R., Kührt, E., Küppers, M., La Forgia, F., Lara, L. M., Lazzarin, M., Lopez Moreno, J. J., Marchi, S., Marzari, F., Michalik, H., Naletto, G., Oklay, N., Pommerol, A., Preusker, F., Scholten, F., Tubiana,



- C., and Vincent, J.-B. (2015). Regional surface morphology of comet 67p/churyumov-gerasimenko from rosetta/osiris images. *Astronomy and Astrophysics*, 583 :A26.
- Engrand, C. (2011). Meteorites and cosmic dust : Interstellar heritage and nebular processes in the early solar system. *EPJ Web of Conferences*, 18 :05001.
- Faure, A., Faure, M., Theulé, P., Quirico, E., and Schmitt, B. (2015a). Hydrogen isotope exchanges between water and methanol in interstellar ices. *Astronomy & Astrophysics*, 584 :A98.
- Faure, M., Quirico, E., Faure, A., Schmitt, B., Theulé, P., and Marboeuf, U. (2015b). Kinetics of hydrogen/deuterium exchanges in cometary ices. *Icarus*, 261 :14–30.
- Feigelson, E. D., Garmire, G. P., and Pravdo, S. H. (2002). Magnetic Flaring in the Pre-Main-Sequence Sun and Implications for the Early Solar System. *Astrophysical Journal*, 572 :335–349.
- Ferini, G., Baratta, G. A., and Palumbo, M. E. (2004). A Raman study of ion irradiated icy mixtures. *Astronomy and Astrophysics*, 414 :757–766.
- Ferrari, A. C. and Robertson, J. (2000). Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 61 :14095–14107.
- Filacchione, G., Capaccioni, F., Ammanito, E., Coradini, A., de Sanctis, M. C., and Piccioni, G. (2009). Calibration pipeline of VIS-NIR imaging spectrometers for planetary exploration : The rosetta VIRTIS-M case. In *Hyperspectral Image and Signal Processing : Evolution in Remote Sensing, 2009. WHISPERS '09. First Workshop on. Held 26-28 August, 2009. 4 pp.*
- Filacchione, G., De Sanctis, M., Capaccioni, F., Raponi, A., Tosi, F., Ciarniello, M., Cerroni, P., Piccioni, G., Capria, M., Palomba, E., et al. (2016). Exposed water ice on the nucleus of comet 67p/churyumov-gerasimenko. *Nature*, 529(7586) :368–372.
- Fillion, J.-H., Fayolle, E., Michaut, X., Doronin, M., Philippe, L., Rakovsky, J., Romanzin, C., Champion, N., Oberg, K., Linnartz, H., et al. (2014). Wavelength resolved uv photo-desorption and photochemistry of co2 ice. *Faraday Discuss*, 168 :533–552.
- Fisher, M. and Devlin, J. P. (1995). Defect activity in amorphous ice from isotopic exchange data : Insight into the glass transition. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(29) :11584–11590.
- Flynn, G. J., Keller, L. P., Jacobsen, C., and Wirrick, S. (2004). The Origin of Organic Matter in the Solar System : Evidence from the Interplanetary Dust Particles. In Norris, R. and Stootman, F., editors, *Bioastronomy 2002 : Life Among the Stars*, volume 213 of *IAU Symposium*, page 275.
- Fornasier, S., Hasselmann, P. H., Barucci, M. A., Feller, C., Besse, S., Leyrat, C., Lara, L., Gutierrez, P. J., Ockay, N., Tubiana, C., Scholten, F., Sierks, H., Barbieri, C., Lamy, P. L., Rodrigo, R., Koschny, D., Rickman, H., Keller, H. U., Agarwal, J., A'Hearn, M. F., Bertaux, J.-L., Bertini, I., Cremonese, G., Da Deppo, V., Davidsson, B., Debei, S., De Cecco, M., Fulle, M., Groussin, O., Güttler, C., Hviid, S. F., Ip, W., Jorda, L., Knollenberg, J., Kovacs, G., Kramm, R., Kühr, E., Küppers, M., La Forgia, F., Lazzarin, M., Lopez Moreno, J. J., Marzari, F., Matz, K.-D., Michalik, H., Moreno, F., Mottola, S., Naletto, G., Pajola, M., Pommerol, A., Preusker, F., Shi, X., Snodgrass, C., Thomas, N., and Vincent, J.-B. (2015). Spectrophotometric properties of the nucleus of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from

- the OSIRIS instrument onboard the ROSETTA spacecraft. *Astronomy and Astrophysics*, 583 :A30.
- Foti, A. M., Baratta, G. A., Leto, G., and Strazzulla, G. (1991). Molecular alteration and carbonization of glycine by ion irradiation. *EPL (Europhysics Letters)*, 16 :201.
- Foti, G., Calcagno, L., Sheng, K. L., and Strazzulla, G. (1984). Micrometre-sized polymer layers synthesized by mev ions impinging on frozen methane. *Nature*, 310 :126–128.
- Foti, G. and Reitano, R. (1990). Structure and bonding in ion irradiated polystyrene. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 46(1) :306 – 308.
- Fuchs, G., Cuppen, H., Ioppolo, S., Romanzin, C., Bisschop, S., Andersson, S., van Dishoeck, E., and Linnartz, H. (2009). Hydrogenation reactions in interstellar co ice analogues—a combined experimental/theoretical approach. *Astronomy & Astrophysics*, 505(2) :629–639.
- Fukutani, K. and Sugimoto, T. (2013). Physisorption and ortho-para conversion of molecular hydrogen on solid surfaces. *Progress In Surface Science*, 88 :279–348.
- Gale, G. M., Gallot, G., Hache, F., Lascoux, N., Bratos, S., and Leicknam, J.-C. (1999). Femtosecond dynamics of hydrogen bonds in liquid water : A real time study. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :1068–1071.
- Garrod, R., Wakelam, V., and Herbst, E. (2007). Non-thermal desorption from interstellar dust grains via exothermic surface reactions. *Astronomy & Astrophysics*, 467(3) :1103–1115.
- Garvie, L. A. and Buseck, P. R. (2004). Nanosized carbon-rich grains in carbonaceous chondrite meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(3–4) :431 – 439.
- Geil, B., Kirschgen, T. M., and Fujara, F. (2005). Mechanism of proton transport in hexagonal ice. *Physical Review B*, 72(1) :014304.
- George, J. S., Lave, K. A., Wiedenbeck, M. E., Binns, W. R., Cummings, A. C., Davis, A. J., de Nolfo, G. A., Hink, P. L., Israel, M. H., Leske, R. A., Mewaldt, R. A., Scott, L. M., Stone, E. C., von Rosenvinge, T. T., and Yanasak, N. E. (2009). Elemental Composition and Energy Spectra of Galactic Cosmic Rays During Solar Cycle 23. *The Astrophysical Journal*, 698 :1666–1681.
- Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Schutte, W. A., Boogert, A. C. A., Chiar, J. E., Ehrenfreund, P., Gerakines, P. A., Keane, J. V., Tielens, A. G. G. M., van Dishoeck, E. F., and Kerkhof, O. (2000). An Inventory of Interstellar Ices toward the Embedded Protostar W33A. *The Astrophysical Journal*, 536 :347–356.
- Gibson, K., Killelea, D. R., Yuan, H., Becker, J. S., and Sibener, S. (2011). Determination of the sticking coefficient and scattering dynamics of water on ice using molecular beam techniques. *The Journal of chemical physics*, 134(3) :034703.
- Gladman, B. (2005). The kuiper belt and the solar system’s comet disk. *Science*, 307(5706) :71–75.
- Godard, M., Féraud, G., Chabot, M., Carpentier, Y., Pino, T., Brunetto, R., Duprat, J., Engrand, C., Bréchnignac, P., D’Hendecourt, L., and Dartois, E. (2011). Ion irradiation of carbonaceous interstellar analogues. effects of cosmic rays on the 3.4  $\mu\text{m}$  interstellar absorption band. *Astronomy and Astrophysics*, 529 :A146.

- Godfrey, P., Brown, R., Robinson, B., and Sinclair, M. (1973). Discovery of interstellar methanimine (formaldimine). *Astrophysical Letters*, 13 :119.
- Gomes, R., Levison, H. F., Tsiganis, K., and Morbidelli, A. (2005). Origin of the cataclysmic late heavy bombardment period of the terrestrial planets. *Nature*, 435(7041) :466–469.
- Gounelle, M. (2011). The asteroid comet continuum : In search of lost primitivity. *Elements*, 7(1) :29–34.
- Gourier, D., Robert, F., Delpoux, O., Binet, L., Vezin, H., Moissette, A., and Derenne, S. (2008). Extreme deuterium enrichment of organic radicals in the Orgueil meteorite : Revisiting the interstellar interpretation ? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 :1914–1923.
- Gredel, R., Lepp, S., Dalgarno, A., and Herbst, E. (1989). Cosmic-ray-induced photodissociation and photoionization rates of interstellar molecules. *The Astrophysical Journal*, 347 :289–293.
- Grim, R. J. A., Greenberg, J. M., de Groot, M. S., Baas, F., Schutte, W. A., and Schmitt, B. (1989). Infrared spectroscopy of astrophysical ices - New insights in the photochemistry. *Astronomy and Astrophysics Supplement Series*, 78 :161–186.
- Gulkis, S., Allen, M., von Allmen, P., Beaudin, G., Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Choukroun, M., Crovisier, J., Davidsson, B. J. R., Encrenaz, P., Encrenaz, T., Frerking, M., Hartogh, P., Hofstadter, M., Ip, W.-H., Janssen, M., Jarchow, C., Keihm, S., Lee, S., Lellouch, E., Leyrat, C., Rezac, L., Schloerb, F. P., and Spilker, T. (2015). Subsurface properties and early activity of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Science*, 347(1) :aaa0709.
- Hage, W., Hallbrucker, A., Mayer, E., and Johari, G. (1994). Crystallization kinetics of water below 150 k. *The Journal of chemical physics*, 100(4) :2743–2747.
- Hage, W., Hallbrucker, A., Mayer, E., and Johari, G. (1995). Kinetics of crystallizing d<sub>2</sub>o water near 150 k by fourier transform infrared spectroscopy and a comparison with the corresponding calorimetric studies on h<sub>2</sub>o water. *The Journal of chemical physics*, 103(2) :545–550.
- Hama, T. and Watanabe, N. (2013). Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water : Adsorption, Diffusion, Tunneling Reactions, and Nuclear-Spin Conversion. *Chemical Reviews*, 113 :8783–8839.
- Hanner, M. and Zolensky, M. (2010). The mineralogy of cometary dust. In *Astromineralogy*, pages 203–232. Springer.
- Hartogh, P., Lis, D. C., Bockelée-Morvan, D., de Val-Borro, M., Biver, N., Küppers, M., Emprechtinger, M., Bergin, E. A., Crovisier, J., Rengel, M., Moreno, R., Szutowicz, S., and Blake, G. A. (2011). Ocean-like water in the Jupiter-family comet 103P/Hartley 2. *Nature*, 478 :218–220.
- Hasegawa, T. I., Herbst, E., and Leung, C. M. (1992). Models of gas-grain chemistry in dense interstellar clouds with complex organic molecules. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 82 :167–195.
- Hässig, M., Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J. J., Bieler, A., Bochsler, P., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M., De Keyser, J., Eberhardt, P., Fiethe, B., Fuselier, S. A., Galand, M., Gasc, S., Gombosi, T. I., Hansen, K. C., Jäckel, A., Keller, H. U., Kopp, E., Korth, A., Kührt, E., Le Roy, L., Mall, U., Marty, B., Mousis, O., Neefs, E., Owen, T., Rème, H., Rubin, M., Sémon, T., Tornow, C., Tzou, C.-Y., Waite, J. H., and Wurz, P.

- (2015). Time variability and heterogeneity in the coma of 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Science*, 347(1) :aaa0276.
- Hayatsu, R., Matsuoka, S., Scott, R. G., Studier, M. H., and Anders, E. (1977). Origin of organic matter in the early solar system—vii. the organic polymer in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(9) :1325 – 1339.
- Henning, T. and Semenov, D. (2013). Chemistry in Protoplanetary Disks. *Chemical Reviews*, 113 :9016–9042.
- Hidaka, H., Kouchi, A., and Watanabe, N. (2007). Temperature, composition, and hydrogen isotope effect in the hydrogenation of co on amorphous ice surface at 10–20k. *The Journal of chemical physics*, 126(20) :204707.
- Hogness, T. R. and Lunn, E. G. (1925). The Ionization of Hydrogen by Electron Impact as Interpreted by Positive Ray Analysis. *Physical Review*, 26 :44–55.
- Hsieh, H. H. and Jewitt, D. (2006). A Population of Comets in the Main Asteroid Belt. *Science*, 312 :561–563.
- Huang, Y., Wang, Y., Alexandre, M. R., Lee, T., Rose-Petrucci, C., Fuller, M., and Pizzarello, S. (2005). Molecular and compound-specific isotopic characterization of monocarboxylic acids in carbonaceous meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 :1073–1084.
- Hudson, R. L., Palumbo, M. E., Strazzulla, G., Moore, M. H., Cooper, J. F., and Sturmer, S. J. (2008). *Laboratory Studies of the Chemistry of Transneptunian Object Surface Materials*, pages 507–523. University of Arizona Press.
- Ilie, A., Ferrari, A. C., Yagi, T., and Robertson, J. (2000). Effect of sp<sup>2</sup>-phase nanostructure on field emission from amorphous carbons. *Applied Physics Letters*, 76 :2627.
- Ioppolo, S., van Boheemen, Y., Cuppen, H., van Dishoeck, E., and Linnartz, H. (2011). Surface formation of co<sub>2</sub> ice at low temperatures. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 413 :2281–2287.
- Irvine, W., Schloerb, F., Crovisier, J., Fegley Jr, B., and Mumma, M. (2000). Comets : a link between interstellar and nebular chemistry. *Protostars and Planets IV*, 1 :1159.
- Islam, F., Baratta, G. A., and Palumbo, M. E. (2014). Simultaneous UV- and ion processing of astrophysically relevant ices. The case of CH<sub>3</sub>OH :N<sub>2</sub> solid mixtures. *Astronomy and Astrophysics*, 561 :A73.
- Jackson, W., Clark, T., and Donn, B. (1976). Radio detection of h<sub>2</sub>o in comet bradfield (1974b). *The Study of Comets*, pages 272–280.
- Jacq, T., Walmsley, C., Mauersberger, R., Anderson, T., Herbst, E., and De Lucia, F. (1993). Detection of interstellar ch<sub>2</sub>doh. *Astronomy and Astrophysics*, 271 :276.
- Jenniskens, P., Baratta, G. A., Kouchi, A., de Groot, M. S., Greenberg, J. M., and Strazzulla, G. (1993). Carbon dust formation on interstellar grains. *Astronomy and Astrophysics*, 273 :583.
- Jenniskens, P. and Blake, D. (1996). Amorphous water ice crystallization. *The Astrophysical Journal*, 473 :1104–1113.
- Jessberger, E. K., Christoforidis, A., and Kissel, J. (1988). Aspects of the major element composition of Halley’s dust. *Nature*, 332(6166) :691–695.

- Jewitt, D. (2012). The active asteroids. *The Astronomical Journal*, 143(3) :66.
- Johari, G. P. (1993). A defect theory for the glass transition and residual entropy of hyperquenched water. *Journal of Chemical Physics*, 98 :7324–7329.
- Johari, G. P., Hallbrucker, A., and Mayer, E. (1991). The dielectric behavior of vapor-deposited amorphous solid water and of its crystalline forms. *The Journal of Chemical Physics*, 95(4).
- Johnson, W. A. and Mehl, R. F. (1939). Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. Aime*, 135(8) :396–415.
- Jung, K.-H., Park, S.-C., Kim, J.-H., Kang, H., et al. (2004). Vertical diffusion of water molecules near the surface of ice. *Journal of Chemical Physics*, 121(6).
- Kawakita, H., Watanabe, J.-i., Ootsubo, T., Nakamura, R., Fuse, T., Takato, N., Sasaki, S., and Sasaki, T. (2004). Evidence of Icy Grains in Comet C/2002 T7 (LINEAR) at 3.52 AU. *Astrophysical Journal, Letters*, 601 :L191–L194.
- Kebukawa, Y., Alexander, C. M., and Cody, G. D. (2011). Compositional diversity in insoluble organic matter in type 1, 2 and 3 chondrites as detected by infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(12) :3530–3541.
- Keller, L. P., Messenger, S., Flynn, G. J., Clemett, S., Wirick, S., and Jacobsen, C. (2004). The nature of molecular cloud material in interplanetary dust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(11) :2577–2589.
- Kemp, J. and Egan, C. J. (1938). Hindered rotation of the methyl groups in propane. the heat capacity, vapor pressure, heats of fusion and vaporization of propane. entropy and density of the gas. *Journal of the American Chemical Society*, 60(7) :1521–1525.
- Kerridge, J. F., Chang, S., and Shipp, R. (1987). Isotopic characterisation of kerogen-like material in the murchison carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9) :2527–2540.
- Kolmogorov, A. (1937). On the statistics of the crystallization process in metals. *Bull Akad Sci. USSR, Class Sci, Math Nat*, 1 :355–359.
- Krishnamurthy, R. V., Epstein, S., Cronin, J. R., Pizzarello, S., and Yuen, G. U. (1992). Isotopic and molecular analyses of hydrocarbons and monocarboxylic acids of the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 :4045–4058.
- Kuan, Y.-J., Chuang, H.-E., Charnley, S., and Huang, H.-C. (2008). HDCO in Comet C/2002 T7 (LINEAR). In *37th COSPAR Scientific Assembly*, volume 37 of *COSPAR Meeting*, page 1640.
- Lamberts, T., Ioppolo, S., Cuppen, H., Fedoseev, G., and Linnartz, H. (2015). Thermal h/d exchange in polar ice—deuteron scrambling in space. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 448(4) :3820–3828.
- Laurent, B., Roskosz, M., Remusat, L., Leroux, H., Vezin, H., and Depecker, C. (2014). Isotopic and structural signature of experimentally irradiated organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 142 :522 – 534.
- Le Guillou, C., Remusat, L., Bernard, S., Brearley, A. J., and Leroux, H. (2013). Amorphization and D/H fractionation of kerogens during experimental electron irradiation : Comparison with chondritic organic matter. *Icarus*, 226 :101–110.

- Le Roy, L., Altwegg, K., Balsiger, H., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M. R., De Keyser, J., Dhooghe, F., Fiethe, B., Fuselier, S. A., Gasc, S., Gombosi, T. I., Hässig, M., Jäckel, A., Rubin, M., and Tzou, C.-Y. (2015). Inventory of the volatiles on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from Rosetta/ROSINA. *Astronomy and Astrophysics*, 583 :A1.
- Lee, C.-W., Lee, P.-R., Kim, Y.-K., and Kang, H. (2007). Mechanistic study of proton transfer and h/d exchange in ice films at low temperatures (100-140k). *Journal of Chemical Physics*, 127(8) :84701–84701.
- Lee, S., von Allmen, P., Allen, M., Beaudin, G., Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Choukroun, M., Crovisier, J., Encrenaz, P., Frerking, M., Gulkis, S., Hartogh, P., Hofstadter, M., Ip, W.-H., Janssen, M., Jarchow, C., Keihm, S., Lellouch, E., Leyrat, C., Rezac, L., Schloerb, F. P., Spilker, T., Gaskell, B., Jorda, L., Keller, H. U., and Sierks, H. (2015). Spatial and diurnal variation of water outgassing on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko observed from Rosetta/MIRO in August 2014. *Astronomy and Astrophysics*, 583 :A5.
- Leger, A., Jura, M., and Omont, A. (1985). Desorption from interstellar grains. *Astronomy and Astrophysics*, 144 :147–160.
- Lequeux, J. (2002). *Le milieu interstellaire*. EDP sciences.
- Licciardello, A. (1990). Crosslinking yield in particle beam irradiated polystyrene. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 46(1) :338 – 341.
- Lindhard, J., Scharff, M., and Schiøtt, H. E. (1963). *Range concepts and heavy ion ranges*. Munksgaard.
- Lis, D. C., Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Hartogh, P., Bergin, E. A., Blake, G. A., Crovisier, J., de Val-Borro, M., Jehin, E., Küppers, M., Manfroid, J., Moreno, R., Rengel, M., and Szutowicz, S. (2013). A Herschel Study of D/H in Water in the Jupiter-family Comet 45P/Honda-Mrkos-Pajdušáková and Prospects for D/H Measurements with CCAT. *Astrophysical Journal, Letters*, 774 :L3.
- Lodders, K. (2010). *Solar System Abundances of the Elements*, pages 379–417. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Löfgren, P., Ahlström, P., Chakarov, D., Lausmaa, J., and Kasemo, B. (1996). Substrate dependent sublimation kinetics of mesoscopic ice films. *Surface science*, 367(1) :L19–L25.
- Luspay-Kuti, A., Hässig, M., Fuselier, S. A., Mandt, K. E., Altwegg, K., Balsiger, H., Gasc, S., Jäckel, A., Le Roy, L., Rubin, M., Tzou, C.-Y., Wurz, P., Mousis, O., Dhooghe, F., Berthelier, J. J., Fiethe, B., Gombosi, T. I., and Mall, U. (2015). Composition-dependent outgassing of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from ROSINA/DFMS. Implications for nucleus heterogeneity? *Astronomy and Astrophysics*, 583 :A4.
- MacPherson, G. (2014). 1.3 - calcium–aluminum-rich inclusions in chondritic meteorites. In Holland, H. D. and Turekian, K. K., editors, *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, pages 139 – 179. Elsevier, Oxford, second edition edition.
- Maquet, L. (2015). The recent dynamical history of comet 67p/churyumov-gerasimenko. *Astronomy and Astrophysics*, 579 :A78.

- Marboeuf, U., Schmitt, B., Petit, J.-M., Mousis, O., and Fray, N. (2012). A cometary nucleus model taking into account all phase changes of water ice : amorphous, crystalline, and clathrate. *Astronomy and Astrophysics*, 542 :A82.
- Maret, S., Ceccarelli, C., Tielens, A. G. G. M., Caux, E., Lefloch, B., Faure, A., Castets, A., and Flower, D. R. (2005). CH<sub>3</sub>OH abundance in low mass protostars. *Astronomy and Astrophysics*, 442 :527–538.
- Maté, B., Rodríguez-Lazcano, Y., and Herrero, V. J. (2012). Morphology and crystallization kinetics of compact (hgw) and porous (asw) amorphous water ice. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(30) :10595–10602.
- Matrajt, G., Muñoz Caro, G. M., Dartois, E., D’Hendecourt, L., Deboffe, D., and Borg, J. (2005). FTIR analysis of the organics in IDPs : Comparison with the IR spectra of the diffuse interstellar medium. *Astronomy and Astrophysics*, 433 :979–995.
- Mauersbergerl, R., Henkell, C., Jacql, T., and Walmsley, C. (1988). Letter to the editor deuterated methanol in orion. *Astron. Astrophys*, 194 :L1–L4.
- McKenna, A., Trevethan, T., Latham, C., Young, P., and Heggie, M. (2016). Threshold displacement energy and damage function in graphite from molecular dynamics. *Carbon*, 99 :71 – 78.
- Meier, R., Owen, T. C., Jewitt, D. C., Matthews, H. E., Senay, M., Biver, N., Bockelee-Morvan, D., Crovisier, J., and Gautier, D. (1998). Deuterium in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) : Detection of DCN. *Science*, 279 :1707.
- Messenger, S. (2000). Identification of molecular-cloud material in interplanetary dust particles. *Nature*, 404(6781) :968–971.
- Mewaldt, R. A., Mason, G. M., Gloeckler, G., Christian, E. R., Cohen, C. M. S., Cummings, A. C., Davis, A. J., Dwyer, J. R., Gold, R. E., Krimigis, S. M., Leske, R. A., Mazur, J. E., Stone, E. C., Rosenvinge, T. T. v., Wiedenbeck, M. E., and Zurbuchen, T. H. (2001). Long-term fluences of energetic particles in the heliosphere. In *AIP Conference Proceedings*, volume 598, pages 165–170. AIP Publishing.
- Miyazawa, T., Fukushima, K., and Ideguchi, Y. (1962). Molecular vibrations and structure of high polymers. iii. polarized infrared spectra, normal vibrations, and helical conformation of polyethylene glycol. *The Journal of Chemical Physics*, 37(12) :2764–2776.
- Modica, P. (2014). *From astrophysics to astrobiology : significance of laboratory organic residues from photo-irradiation of cosmic ice analogs*. PhD thesis, Paris 11. Thèse de doctorat dirigée par Hendecourt, Louis d’ Physique Paris 11 2014.
- Moon, E.-S., Yoon, J., and Kang, H. (2010). Energy barrier of proton transfer at ice surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 133(4) :044709.
- Moore, M. H., Donn, B., Khanna, R., and A’Hearn, M. F. (1983). Studies of proton-irradiated cometary-type ice mixtures. *Icarus*, 54(3) :388 – 405.
- Morbidelli, A., Brown, M., and Levison, H. (2004). The kuiper belt and its primordial sculpting. In *The First Decadal Review of the Edgeworth-Kuiper Belt*, pages 1–27. Springer.
- Morgan, Jr., W. A., Feigelson, E. D., Wang, H., and Frenklach, M. (1991). A new mechanism for the formation of meteoritic kerogen-like material. *Meteoritics*, 26 :374.

- Morrison, D., Wolff, S. C., Fraknoi, A., and Abell, G. O. (1995). *Abell's exploration of the universe*. Philadelphia : Saunders College Pub., c1995. 7th ed.
- Muñoz Caro, G. M., Dartois, E., Boduch, P., Rothard, H., Domaracka, A., and Jiménez-Escobar, A. (2014). Comparison of UV and high-energy ion irradiation of methanol : ammonia ice. *Astronomy and Astrophysics*, 566 :A93.
- Muñoz Caro, G. M. and Schutte, W. A. (2003). UV-photoprocessing of interstellar ice analogs : New infrared spectroscopic results. *Astronomy and Astrophysics*, 412 :121–132.
- Mumma, M. J. and Charnley, S. B. (2011a). The Chemical Composition of Comets—Emerging Taxonomies and Natal Heritage. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 49(1) :471–524.
- Mumma, M. J. and Charnley, S. B. (2011b). The Chemical Composition of Comets—Emerging Taxonomies and Natal Heritage. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 49(1) :471–524.
- Mumma, M. J., Weissman, P. R., and Stern, S. (1993). Comets and the origin of the solar system—reading the rosetta stone. In *Protostars and planets III*, pages 1177–1252.
- Muñoz Caro, G. M., Matrajt, G., Dartois, E., Nuevo, M., D'Hendecourt, L., Deboffle, D., Montagnac, G., Chauvin, N., Boukari, C., and Le Du, D. (2006). Nature and evolution of the dominant carbonaceous matter in interplanetary dust particles : effects of irradiation and identification with a type of amorphous carbon. *Astronomy and Astrophysics*, 459 :147–159.
- Muñoz Caro, G. M. and Schutte, W. A. (2003). Uv-photoprocessing of interstellar ice analogs : New infrared spectroscopic results. *Astronomy & Astrophysics*, 412(1) :121–132.
- Nagaoka, A., Watanabe, N., and Kouchi, A. (2005). Hd substitution in interstellar solid methanol : A key route for d enrichment. *The Astrophysical Journal Letters*, 624(1) :L29.
- Nagaoka, A., Watanabe, N., and Kouchi, A. (2007). Effective rate constants for the surface reaction between solid methanol and deuterium atoms at 10 k. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(16) :3016–3028.
- Nakai, K., Kinoshita, C., and Matsunaga, A. (1991). A study of amorphization and microstructural evolution of graphite under electron or ion irradiation. *Ultramicroscopy*, 39(1) :361 – 368.
- Nakamura, K., Zolensky, M. E., Tomita, S., Nakashima, S., and Tomeoka, K. (2002). Hollow organic globules in the Tagish Lake meteorite as possible products of primitive organic reactions. *International Journal of Astrobiology*, 1 :179–189.
- Neill, J., Crockett, N., Bergin, E. A., Pearson, J., and Xu, L. (2013). Deuterated molecules in orion kl from herschel/hifi. *The astrophysical Journal*, 777(85) :20pp.
- Nittler, L. R. (2003). Presolar stardust in meteorites : recent advances and scientific frontiers. *Earth and Planetary Science Letters*, 209(3–4) :259 – 273.
- Oba, Y. and Naraoka, H. (2009). Elemental and isotope behavior of macromolecular organic matter from CM chondrites during hydrous pyrolysis. *Meteoritics and Planetary Science*, 44 :943–953.



- Oba, Y., Watanabe, N., Kouchi, A., Hama, T., and Pirronello, V. (2010). Experimental study of CO<sub>2</sub> formation by surface reactions of non-energetic OH radicals with CO molecules. *The Astrophysical Journal Letters*, 712(2) :L174.
- Oberlin, A. (1984). Carbonization and graphitization. *Carbon*, 22(6) :521 – 541.
- Oka, T. (2013). Interstellar H<sub>3</sub><sup>+</sup>. *Chemical Reviews*, 113(12) :8738–8761.
- Okumura, F. and Mimura, K. (2011). Gradual and stepwise pyrolyses of insoluble organic matter from the Murchison meteorite revealing chemical structure and isotopic distribution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(22) :7063 – 7080.
- Olive, K. A. and Others (2014). Review of particle physics. *Chin. Phys.*, C38 :90001.
- Orthous-Daunay, F.-R., Quirico, E., Beck, P., Brissaud, O., Dartois, E., Pino, T., and Schmitt, B. (2013). Mid-infrared study of the molecular structure variability of insoluble organic matter from primitive chondrites. *Icarus*, 223(1) :534–543.
- Osamura, Y., Roberts, H., and Herbst, E. (2004). On the possible interconversion between pairs of deuterated isotopomers of methanol, its ion, and its protonated ion in star-forming regions. *Astronomy & Astrophysics*, 421(3) :1101–1111.
- Owen, J. E., Ercolano, B., and Clarke, C. J. (2011). Protoplanetary disc evolution and dispersal : the implications of X-ray photoevaporation. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 412 :13–25.
- Parise, B., Castets, A., Herbst, E., Caux, E., Ceccarelli, C., Mukhopadhyay, I., and Tielens, A. G. G. M. (2004). First detection of triply-deuterated methanol. *Astronomy and Astrophysics*, 416 :159–163.
- Parise, B., Ceccarelli, C., Tielens, A., Castets, A., Caux, E., Lefloch, B., and Maret, S. (2006). Testing grain surface chemistry : a survey of deuterated formaldehyde and methanol in low-mass class 0 protostars. *Astronomy & Astrophysics*, 453(3) :949–958.
- Parise, B., Ceccarelli, C., Tielens, A. G. G. M., Herbst, E., Lefloch, B., Caux, E., Castets, A., Mukhopadhyay, I., Pagani, L., and Loinard, L. (2002). Detection of doubly-deuterated methanol in the solar-type protostar IRAS 16293-2422. *Astronomy and Astrophysics*, 393 :L49–L53.
- Park, S.-C., Jung, K.-H., and Kang, H. (2004). H/D isotopic exchange between water molecules at ice surfaces. *The Journal of chemical physics*, 121(6) :2765–2774.
- Park, S.-C., Kim, J.-K., Lee, C.-W., Moon, E.-S., and Kang, H. (2007). Acid-base chemistry at the ice surface : reverse correlation between intrinsic basicity and proton-transfer efficiency to ammonia and methyl amines. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 8(17) :2520–2525.
- Peng, T.-C., Despois, D., Brouillet, N., Parise, B., and Baudry, A. (2012). Deuterated methanol in Orion BN/KL. *Astronomy & Astrophysics*, 543 :A152.
- Pizzarello, S., Cooper, G., and Flynn, G. (2006). Meteorites and the early solar system ii. *Univ. Ariz. Press, Tucson*, page 625.
- Pizzarello, S., Feng, X., Epstein, S., and Cronin, J. R. (1994). Isotopic analyses of nitrogenous compounds from the Murchison meteorite : ammonia, amines, amino acids, and polar hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 :5579–5587.

- Pizzarello, S., Krishnamurthy, R. V., Epstein, S., and Cronin, J. R. (1991). Isotopic analyses of amino acids from the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55 :905–910.
- Quirico, E. (1995). *Etudes spectroscopiques proche infrarouges de solides moléculaires. Application à l'étude des surfaces glacées de Triton et Pluton*. PhD thesis, Université de Grenoble 1.
- Quirico, E., Moroz, L. V., Schmitt, B., Arnold, G., Faure, M., Beck, P., Bonal, L., Ciarniello, M., Capaccioni, F., Filacchione, G., Erard, S., Leyrat, C., Bockelée-Morvan, D., Zinzi, A., Palomba, E., Drossart, P., Tosi, F., Capria, M. T., De Sanctis, M. C., Raponi, A., Fonti, S., Mancarella, F., Orofino, V., Barucci, A., Blecka, M. I., Carlson, R., Despan, D., Faure, A., Fornasier, S., Gudipati, M. S., Longobardo, A., Markus, K., Mennella, V., Merlin, F., Piccioni, G., Rousseau, B., and Taylor, F. (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., Orthous-Daunay, F.-R., Beck, P., Bonal, L., Brunetto, R., Dartois, E., Pino, T., Montagnac, G., Rouzaud, J.-N., Engrand, C., and Duprat, J. (2014). Origin of insoluble organic matter in type 1 and 2 chondrites : New clues, new questions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 136 :80–99.
- R. A. Mewaldt, C. M. S. C. (2007). Long-Term Fluences of Solar Energetic Particles from H to Fe. *Space Science Reviews*, 130(1-4).
- Ratajczak, A. (2012). *Echanges hydrogène/deutérium dans les glaces interstellaires : une origine de la deutération sélective*. PhD thesis, Université Joseph Fourier.
- Ratajczak, A., Quirico, E., Faure, A., Schmitt, B., and Ceccarelli, C. (2009). Hydrogen/deuterium exchange in interstellar ice analogs. *Astronomy & Astrophysics*, 496(2) :L21–L24.
- Ratajczak, A., Taquet, V., Kahane, C., Ceccarelli, C., Faure, A., and Quirico, E. (2011). The puzzling deuteration of methanol in low-to high-mass protostars. *Astronomy & Astrophysics*, 528 :L13.
- Reisenfeld, D. B., Wiens, R. C., Barraclough, B. L., Steinberg, J. T., Neugebauer, M., Raines, J., and Zurbuchen, T. H. (2013). Solar Wind Conditions and Composition During the Genesis Mission as Measured by in situ Spacecraft. *Space Science Reviews*, 175 :125–164.
- Remusat, L. (2011). Organic and volatile elements in the solar system. *EPJ Web of Conferences*, 18 :05002.
- Remusat, L., Le Guillou, C., Rouzaud, J.-N., Binet, L., Derenne, S., and Robert, F. (2008). Molecular study of insoluble organic matter in Kainsaz CO3 carbonaceous chondrite : Comparison with CI and CM IOM . *Meteoritics and Planetary Science*, 43 :1099–1111.
- Remusat, L., Palhol, F., Robert, F., Derenne, S., and France-Lanord, C. (2006). Enrichment of deuterium in insoluble organic matter from primitive meteorites : A solar system origin ? *Earth and Planetary Science Letters*, 243(1-2) :15 – 25.
- Remusat, L., Robert, F., Meibom, A., Mostefaoui, S., Delpoux, O., Binet, L., Gourier, D., and Derenne, S. (2009). Proto-Planetary Disk Chemistry Recorded by D-Rich Organic Radicals in Carbonaceous Chondrites. *The Astrophysical Journal*, 698 :2087–2092.
- Reynaud, C., Guillois, O., Herlin-Boime, N., Rouzaud, J.-N., and Et. Al. (2001). Optical properties of synthetic carbon nanoparticles as model of cosmic dust. *Spectrochimica Acta*, 57 :797–814.

- Robert, F., Derenne, S., Thomen, A., Anquetil, C., and Hassouni, K. (2011). Deuterium exchange rate between and organic {CH} bonds : Implication for d enrichment in meteoritic {IOM}. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(23) :7522 – 7532.
- Robert, F. and Epstein, S. (1982). The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(1) :81 – 95.
- Roberts, H., Herbst, E., and Millar, T. (2003). Enhanced deuterium fractionation in dense interstellar cores resulting from multiply deuterated h3+. *The Astrophysical Journal Letters*, 591(1) :L41.
- Roberts, H., Herbst, E., and Millar, T. J. (2004). The chemistry of multiply deuterated species in cold, dense interstellar cores. *Astronomy and Astrophysics*, 424 :905–917.
- Roberts, J., Rawlings, J., Viti, S., and Williams, D. (2007). Desorption from interstellar ices. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 382(2) :733–742.
- Rotundi, A., Baratta, G. A., Borg, J., Brucato, J. R., Busemann, H., Colangeli, L., D’Hendecourt, L., Djouadi, Z., Ferrini, G., Franchi, I. A., Fries, M., Grossemy, F., Keller, L. P., Mennella, V., Nakamura, K., Nittler, L. R., Palumbo, M. E., Sandford, S. A., Steele, A., and Wopenka, B. (2008). Combined micro-raman, micro-infrared, and field emission scanning electron microscope analyses of comet 81p/wild 2 particles collected by stardust. *Meteoritics & Planetary Science*, 43(1-2) :367–397.
- Rotundi, A., Sierks, H., Della Corte, V., Fulle, M., Gutierrez, P. J., Lara, L., Barbieri, C., Lamy, P. L., Rodrigo, R., Koschny, D., Rickman, H., Keller, H. U., López-Moreno, J. J., Accolla, M., Agarwal, J., A’Hearn, M. F., Altobelli, N., Angrilli, F., Barucci, M. A., Bertaux, J.-L., Bertini, I., Bodewits, D., Bussolotti, E., Colangeli, L., Cosi, M., Cremonese, G., Crifo, J.-F., Da Deppo, V., Davidsson, B., Debei, S., De Cecco, M., Esposito, F., Ferrari, M., Fornasier, S., Giovane, F., Gustafson, B., Green, S. F., Groussin, O., Grün, E., Güttler, C., Herranz, M. L., Hviid, S. F., Ip, W., Ivanovski, S., Jerónimo, J. M., Jorda, L., Knollenberg, J., Kramm, R., Kührt, E., Küppers, M., Lazzarin, M., Leese, M. R., López-Jiménez, A. C., Lucarelli, F., Lowry, S. C., Marzari, F., Epifani, E. M., McDonnell, J. A. M., Mennella, V., Michalik, H., Molina, A., Morales, R., Moreno, F., Mottola, S., Naletto, G., Oklay, N., Ortiz, J. L., Palomba, E., Palumbo, P., Perrin, J.-M., Rodríguez, J., Sabau, L., Snodgrass, C., Sordini, R., Thomas, N., Tubiana, C., Vincent, J.-B., Weissman, P., Wenzel, K.-P., Zakharov, V., and Zarnecki, J. C. (2015). Dust measurements in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko inbound to the Sun. *Science*, 347(1) :aaa3905.
- Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., and Pöschl, U. (2005). Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials : Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43(8) :1731 – 1742.
- Safarik, D., Meyer, R., and Mullins, C. (2003). Thickness dependent crystallization kinetics of sub-micron amorphous solid water films. *The Journal of chemical physics*, 118(10) :4660–4671.
- Safarik, D. and Mullins, C. (2004). The nucleation rate of crystalline ice in amorphous solid water. *The Journal of chemical physics*, 121(12) :6003–6010.
- Sandford, S. A. and Allamandola, L. J. (1988). The condensation and vaporization behavior of h2o : Co ices and implications for interstellar grains and cometary activity. *Icarus*, 76(2) :201–224.

- Sandford, S. A., Aléon, J., Alexander, C. M. O., Araki, T., Bajt, S., Baratta, G. A., Borg, J., Bradley, J. P., Brownlee, D. E., Brucato, J. R., Burchell, M. J., Busemann, H., Butterworth, A., Clemett, S. J., Cody, G., Colangeli, L., Cooper, G., D'Hendecourt, L., Djouadi, Z., Dworkin, J. P., Ferrini, G., Fleckenstein, H., Flynn, G. J., Franchi, I. A., Fries, M., Gilles, M. K., Glavin, D. P., Gounelle, M., Grossemy, F., Jacobsen, C., Keller, L. P., Kilcoyne, A. L. D., Leitner, J., Matrajt, G., Meibom, A., Mennella, V., Mostefaoui, S., Nittler, L. R., Palumbo, M. E., Papanastassiou, D. A., Robert, F., Rotundi, A., Snead, C. J., Spencer, M. K., Stadermann, F. J., Steele, A., Stephan, T., Tsou, P., Tylliszczak, T., Westphal, A. J., Wirick, S., Wopenka, B., Yabuta, H., Zare, R. N., and Zolensky, M. E. (2006). Organics Captured from Comet 81p/Wild 2 by the Stardust Spacecraft. *Science*, 314 :1720.
- Schmitt, B., Greenberg, J. M., and Grim, R. (1989). The temperature dependence of the co infrared band strength in co : H<sub>2</sub>O ices. *The Astrophysical Journal*, 340 :L33–L36.
- Schmitt-Kopplin, P., Gabelica, Z., Gougeon, R. D., Fekete, A., Kanawati, B., Harir, M., Gebefuegi, I., Eckel, G., and Hertkorn, N. (2010). High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(7) :2763–2768.
- Schoch, K. and Bartko, J. (1987). Speciality polymers 86 spectroscopic analysis of ion-irradiated poly(phenylene sulphide). *Polymer*, 28(4) :556 – 562.
- Schulz, R. and Schwehm, G. (1996). 46P/Wirtanen : necessary observations in support of ROSETTA. *Planetary Space Science*, 44 :619–624.
- Schutte, W., Allamandola, L., and Sandford, S. (1993). An experimental study of the organic molecules produced in cometary and interstellar ice analogs by thermal formaldehyde reactions. *Icarus*, 104(1) :118 – 137.
- Schwan, J., Ulrich, S., Batori, V., Ehrhardt, H., and Silva, S. R. P. (1996). Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, 80(1) :440–447.
- Scott, E. R. D. and Krot, A. N. (2005). Chondritic Meteorites and the High-Temperature Nebular Origins of Their Components. In Krot, A. N., Scott, E. R. D., and Reipurth, B., editors, *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, volume 341 of *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, page 15.
- Seymour, R. B. (1981). *New Horizons in Conductive Polymers*, pages 1–5. Springer US, Boston, MA.
- Shen, C. J., Greenberg, J. M., Schutte, W. A., and van Dishoeck, E. F. (2004). Cosmic ray induced explosive chemical desorption in dense clouds. *Astronomy and Astrophysics*, 415 :203–215.
- Sierks, H., Barbieri, C., Lamy, P. L., Rodrigo, R., Koschny, D., Rickman, H., Keller, H. U., Agarwal, J., A'Hearn, M. F., Angrilli, F., Auger, A.-T., Barucci, M. A., Bertaux, J.-L., Bertini, I., Besse, S., Bodewits, D., Capanna, C., Cremonese, G., Da Deppo, V., Davidsson, B., Debei, S., De Cecco, M., Ferri, F., Fornasier, S., Fulle, M., Gaskell, R., Giacomini, L., Groussin, O., Gutierrez-Marques, P., Gutiérrez, P. J., Güttler, C., Hoekzema, N., Hviid, S. F., Ip, W.-H., Jorda, L., Knollenberg, J., Kovacs, G., Kramm, J. R., Kührt, E., Küppers, M., La Forgia, F., Lara, L. M., Lazzarin, M., Leyrat, C., Lopez Moreno, J. J., Magrin, S., Marchi, S., Marzari, F., Massironi, M., Michalik, H., Moissl, R., Mottola, S., Naletto, G., Oklay, N., Pajola, M., Pertile, M., Preusker, F., Sabau, L., Scholten, F., Snodgrass, C., Thomas, N., Tubiana, C., Vincent, J.-B., Wenzel, K.-P., Zaccariotto, M., and Pätzold,

- M. (2015). On the nucleus structure and activity of comet 67p/churyumov-gerasimenko. *Science*, 347(1) :aaa1044.
- Smith, K. L., Smoot, L. D., Fletcher, T. H., and Pugmire, R. J. (1994). *Selection of a Suite of Commonly Used Research Coals*, pages 5–35. Springer US, Boston, MA.
- Smith, R. S., Dohnálek, Z., Kimmel, G. A., Stevenson, K. P., and Kay, B. D. (2000). The self-diffusivity of amorphous solid water near 150 k. *Chemical Physics*, 258 :291–305.
- Smith, R. S., Huang, C., and Kay, B. D. (1997). Evidence for molecular translational diffusion during the crystallization of amorphous solid water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(32) :6123–6126.
- Smith, R. S., Matthiesen, J., Knox, J., and Kay, B. D. (2011). Crystallization kinetics and excess free energy of h<sub>2</sub>o and d<sub>2</sub>o nanoscale films of amorphous solid water. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(23) :5908–5917.
- Souda, R. (2004). Glass transition and intermixing of amorphous water and methanol. *Physical Review Letters*, 93(23) :235502.
- Souda, R., Kawanowa, H., Kondo, M., and Gotoh, Y. (2003). Hydrogen bonding between water and methanol studied by temperature-programmed time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *The Journal of chemical physics*, 119(12) :6194–6200.
- Steckenreiter, T., Balanzat, E., Fuess, H., and Trautmann, C. (1999). Chemical degradation of polyimide and polysulfone films under the irradiation with heavy ions of several hundred mev. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 37(23) :4318–4329.
- Strazzulla, G. (1997). Ion irradiation : its relevance to the evolution of complex organics in the outer solar system. *Advances in Space Research*, 19 :1077–1084.
- Strazzulla, G. and Baratta, G. A. (1992). Carbonaceous material by ion irradiation in space. *Astronomy and Astrophysics*, 266 :434–438.
- Strazzulla, G., Brunetto, R., Gomis, O., Leto, G., and Orofino, V. (2006). Ion irradiation of solids of planetological interest. *Memorie della Societa Astronomica Italiana Supplementi*, 9 :157.
- Strazzulla, G., Calcagno, L., and Foti, G. (1983). Polymerization induced on interstellar grains by low-energy cosmic rays. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 204(1) :59P–62P.
- Strazzulla, G., Calcagno, L., and Foti, G. (1984). Build up of carbonaceous material by fast protons on pluto and triton. *Astronomy and Astrophysics*, 140 :441–444.
- Sun, L., Gong, J., Wang, Z., Zhu, D., Hu, J., Lu, R., and Zhu, Z. (2005). Irradiation-induced phase transformations in carbon nanostructures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 228(1–4) :26 – 30. Proceedings of the Seventh International Conference on Computer Simulation of Radiation Effects in Solids.
- Sunshine, J. M., A’Hearn, M. F., Groussin, O., Li, J.-Y., Belton, M. J. S., Delamere, W. A., Kissel, J., Klaasen, K. P., McFadden, L. A., Meech, K. J., Melosh, H. J., Schultz, P. H., Thomas, P. C., Veverka, J., Yeomans, D. K., Busko, I. C., Desnoyer, M., Farnham, T. L., Feaga, L. M., Hampton, D. L., Lindler, D. J., Lisse, C. M., and Wellnitz, D. D. (2006). Exposed Water Ice Deposits on the Surface of Comet 9P/Tempel 1. *Science*, 311 :1453–1455.

- Theulé, P., Borget, F., Mispelaer, F., Danger, G., Duvernay, F., Guillemin, J.-C., and Chia-vassa, T. (2011). Hydrogenation of solid hydrogen cyanide hcn and methanimine ch<sub>2</sub>nh at low temperature. *Astronomy & Astrophysics*, 534 :A64.
- Thomas, N., Sierks, H., Barbieri, C., Lamy, P. L., Rodrigo, R., Rickman, H., Koschny, D., Keller, H. U., Agarwal, J., A’Hearn, M. F., Angrilli, F., Auger, A.-T., Barucci, M. A., Bertaux, J.-L., Bertini, I., Besse, S., Bodewits, D., Cremonese, G., Da Deppo, V., Davidsson, B., De Cecco, M., Debei, S., El-Maarry, M. R., Ferri, F., Fornasier, S., Fulle, M., Giacomini, L., Groussin, O., Gutierrez, P. J., Güttler, C., Hviid, S. F., Ip, W.-H., Jorda, L., Knollenberg, J., Kramm, J.-R., Kührt, E., Küppers, M., La Forgia, F., Lara, L. M., Lazzarin, M., Moreno, J. J. L., Magrin, S., Marchi, S., Marzari, F., Massironi, M., Michalik, H., Moissl, R., Mottola, S., Naletto, G., Oklay, N., Pajola, M., Pommerol, A., Preusker, F., Sabau, L., Scholten, F., Snodgrass, C., Tubiana, C., Vincent, J.-B., and Wenzel, K.-P. (2015). The morphological diversity of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Science*, 347(1) :aaa0440.
- Tielens, A. (2013). The molecular universe. *Reviews of Modern Physics*, 85(3) :1021.
- Tielens, A. and Hagen, W. (1982). Model calculations of the molecular composition of inter-stellar grain mantles. *Astronomy and Astrophysics*, 114 :245–260.
- Tielens, A. G. G. M. (2005). *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*. Cambridge University Press.
- Tielens, A. G. G. M. (2008). Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 46 :289–337.
- Tuinstra, F. and Koenig, J. L. (1970). Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3) :1126–1130.
- Van Dishoeck, E. F. (2008). Organic matter in space-an overview. *Proceedings of the International Astronomical Union*, 4(S251) :3–16.
- Vastel, C., Phillips, T., Caselli, P., Ceccarelli, C., and Pagani, L. (2006). Deuterium enhance-ment in in pre-stellar cores. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364(1848) :3081–3090.
- Villanueva, G. L., Mumma, M. J., Bonev, B. P., Di Santi, M. A., Gibb, E. L., Bönhardt, H., and Lippi, M. (2009). A Sensitive Search for Deuterated Water in Comet 8p/Tuttle. *Astrophysical Journal, Letters*, 690 :L5–L9.
- Vincent, J. (1950). Intensité de raies d’absorption dans l’infrarouge. *J. Phys. Radium*, 11(1) :S1–S11.
- Vogt, G. J. and Pitzer, K. S. (1976). Entropy and heat capacity of methane ; spin-species conversion. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 8(11) :1011–1031.
- Watanabe, N. and Kouchi, A. (2002). Measurements of h<sub>2</sub>co and ch<sub>3</sub>oh yields in hydrogen atom addition to co molecule on h<sub>2</sub>o-co amorphous ice at 10k. *Measurements*, 36 :P025.
- Watanabe, N. and Kouchi, A. (2008). Ice surface reactions : A key to chemical evolution in space. *Progress in surface Science*, 83(10) :439–489.
- Waters, L. B. F. M. (2004). Dust in evolved stars. In Witt, A. N., Clayton, G. C., and Draine, B. T., editors, *Astrophysics of Dust*, volume 309 of *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, page 229.

- Weisberg, M. K., McCoy, T. J., and Krot, A. N. (2006). *Systematics and Evaluation of Meteorite Classification*, pages 19–52. Lauretta, D. S. and McSween, H. Y.
- Whipple, F. L. (1950). A comet model. I. The acceleration of Comet Encke. *The Astrophysical Journal*, 111 :375–394.
- Wood, B. E., Müller, H.-R., Redfield, S., and Edelman, E. (2014). Evidence for a Weak Wind from the Young Sun. *Astrophysical Journal, Letters*, 781 :L33.
- Wood, B. E., Müller, H.-R., Zank, G. P., and Linsky, J. L. (2002). Measured Mass-Loss Rates of Solar-like Stars as a Function of Age and Activity. *Astrophysical Journal*, 574 :412–425.
- Wooden, D. H., Charnley, S. B., and Ehrenfreund, P. (2004). *Composition and evolution of interstellar clouds*, pages 33–66. University of Arizona Press.
- Woolum, D. S. and Cassen, P. (1999). Astronomical constraints on nebular temperatures : Implications for planetesimal formation. *Meteoritics and Planetary Science*, 34 :897–907.
- Wurz, P., Rubin, M., Altwegg, K., Balsiger, H., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Calmonte, U., De Keyser, J., Fiethe, B., Fuselier, S. A., Galli, A., Gasc, S., Gombosi, T. I., Jäckel, A., Le Roy, L., Mall, U. A., Rème, H., Tenishev, V., and Tzou, C.-Y. (2015). Solar wind sputtering of dust on the surface of 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Astronomy and Astrophysics*, 583 :A22.
- Xu, D., Xu, X., and Zou, S. (1991). Structural investigation of aromatic polyimide films modified by ion beams : A comparative study. *Applied physics letters*, 59(24) :3110–3112.
- Yang, J. and Epstein, S. (1983). Interstellar organic matter in meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(12) :2199 – 2216.
- Ziegler, J. and Iafate, G. (1980). The stopping of energetic ions in solids. *Radiation Effects*, 46(3-4) :199–219.
- Ziegler, J. and Manoyan, J. (1988). The stopping of ions in compounds. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 35(3-4) :215–228.
- Zimbitas, G., Haq, S., and Hodgson, A. (2005). The structure and crystallization of thin water films on pt (111). *The Journal of chemical physics*, 123(17) :174701.
- Zinner, E. (2007). 1.02 - presolar grains. In Holland, H. D. and Turekian, K. K., editors, *Treatise on Geochemistry*, pages 1 – 33. Pergamon, Oxford.
- Zobov, N. F., Polyansky, O. L., Le Sueur, C. R., and Tennyson, J. (1996). Vibration-rotation levels of water beyond the born-oppenheimer approximation. *Chemical physics letters*, 260(3) :381–387.
- Öberg, K. I., Boogert, A. C. A., Pontoppidan, K. M., van den Broek, S., van Dishoeck, E. F., Bottinelli, S., Blake, G. A., and Evans, II, N. J. (2011). The Spitzer Ice Legacy : Ice Evolution from Cores to Protostars. *The Astrophysical Journal*, 740 :109.