



HAL
open science

Etude experimentale et theorique de la contribution de la composante organique refractaire a la phase gazeuse dans l'environnement cometaire

Nicolas Fray

► **To cite this version:**

Nicolas Fray. Etude experimentale et theorique de la contribution de la composante organique refractaire a la phase gazeuse dans l'environnement cometaire. Astrophysique [astro-ph]. Université Paris XII Val de Marne, 2004. Français. NNT: . tel-00007552

HAL Id: tel-00007552

<https://theses.hal.science/tel-00007552>

Submitted on 26 Nov 2004

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

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

Ecole Doctorale d'astronomie et d'astrophysique d'Ile de France

Thèse de doctorat de l'université Paris XII

Spécialité : ASTRONOMIE ET ASTROPHYSIQUE

présentée par

Nicolas FRAY

**Etude expérimentale et théorique de la contribution de la
composante organique réfractaire à la phase gazeuse dans
l'environnement cométaire**

Soutenue le 7 Octobre 2004

Devant le jury composé de :

Pierre Encrenaz

Dominique Bockelée-Morvan

Pascale Ehrenfreund

Anny-Chantal Levasseur-Regourd

Jacques Crovisier

Yves Bénilan

Marie-Claire Gazeau

Président

Rapportrice

Rapportrice

Examinatrice

Invité

Directeur de thèse

Co-Directrice de thèse

REMERCIEMENTS

Je tiens avant tout à remercier mes deux encadrants : Yves Bénilan et Marie-Claire Gazeau pour la confiance qu'ils m'ont toujours accordée et surtout pour leur disponibilité au quotidien. Malgré leurs obligations diverses, ils ont toujours pris le temps de répondre à mes questions... Grâce à eux, les moments de découragements, connus de tous les thésards, furent rares et brefs. Je les remercie aussi de m'avoir encouragé à présenter mes travaux lors de conférences ou sous forme de publications.

Je tiens aussi à remercier Hervé Cottin pour son rôle de 'consultant' permanent, Antoine Jolly, pour ses conseils avisés de spectroscopiste ainsi que François Raulin pour m'avoir accueilli au sein du LISA.

Mes remerciements sont ensuite tournés vers Pierre Encrenaz, président de mon jury, Dominique Bockelée-Morvan, Jacques Crovisier, Pascale Ehrenfreund et Anny-Chantal Levasseur-Regourd, autres membres de mon jury.

Je tiens ici à remercier plus spécialement Dominique Bockelée-Morvan, Jacques Crovisier ainsi que Nicolas Biver qui m'ont donné de leur temps durant ces trois années afin de me faire profiter de leur expérience au cours de longues discussions..

Je remercie aussi Patrice Coll grâce à qui j'ai l'opportunité de courir après une balle, David Coscia pour son service 'dépannage express', Jean-Michel pour ces trois années de 'coloc' dans la bonne humeur, ainsi que Cyril Szopa, François Shindo, Arnaud Buch, Claire Romanzin, Eric Hébrard, Maria Grazia Zampolli pour tous les moments partagés ensemble.

Merci à tous ceux qui ont répondu à mes questions, qui m'ont filé un coup de main ou qui simplement ont partagé quelques moments de rigolade....

Et enfin, merci à ceux et celles (en particulier en Dine mais surtout à Lucie) qui, loin de Créteil, qui ont supporté mon humeur parfois fluctuante durant ces trois années...

RESUMÉ

Ce travail de thèse est une étude expérimentale et théorique de la contribution de la composante organique réfractaire des comètes à leur phase gazeuse.

Certaines espèces gazeuses observées dans la coma, telles que le formaldéhyde (H_2CO) et les radicaux cyanogènes (CN), ne sont pas produites uniquement par la sublimation du noyau ou par la photodissociation d'autres molécules gazeuses. Elles pourraient provenir de la dégradation de la composante organique réfractaire présente dans les grains cométaires.

L'objectif de cette thèse est de tester cette hypothèse. Dans un premier temps, les rendements quantiques et les paramètres cinétiques de production d'espèces gazeuses par irradiation dans l'UV lointain et dégradation thermique de composés organiques solides sont déterminés expérimentalement. Dans un deuxième temps, un modèle physico-chimique de la coma, prenant en compte ces processus de dégradation, a été développé.

Les polymères de HCN et l'hexaméthylènetétramine (ou HMT, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) ayant été proposés afin d'expliquer l'origine des radicaux cyanogènes, j'ai irradié et chauffé ces composés solides dans des conditions représentatives de l'environnement cométaire. Je montre ainsi que l'hexaméthylènetétramine est particulièrement stable par irradiation dans l'UV lointain et que ce composé ne se dégrade pas mais se sublime lorsqu'il est chauffé sous vide. Le HMT ne semble donc pas être un bon candidat pour une source de radicaux CN dans l'environnement cométaire. Je me suis ensuite concentré sur l'étude de la dégradation des polymères de HCN. J'ai mis en évidence, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la production de HCN, CO, CH_4 et C_2H_2 par irradiation à 122 et 147 nm de ces polymères et celles de NH_3 , HCN, HNC et CO par chauffage entre 430 et 580 K. La vitesse de production de l'ensemble de ces espèces gazeuses a été quantifiée grâce à l'analyse de l'évolution temporelle des spectres infrarouge. D'autre part, la mesure par spectroscopie de fluorescence induite par laser (LIF) n'a pas permis d'atteindre la limite de détection nécessaire pour détecter le radical CN à partir de la dégradation des polymères de HCN. J'ai donc modélisé la production des radicaux CN dans la coma en supposant que leur production est égale à celle mesurée pour l'acide cyanhydrique (HCN). Bien que la densité de colonne des radicaux CN ne puisse pas être fidèlement reproduite en prenant en compte la dégradation des polymères de HCN, cette hypothèse ne peut pas être infirmée. Sa confirmation nécessite des études expérimentales supplémentaires.

En parallèle à ce travail sur la production des radicaux CN, j'ai poursuivi une étude précédemment menée au laboratoire afin d'expliquer la production de H_2CO dans C/1995 O1

(Hale-Bopp). Dans cette comète, les taux de production de H_2CO présentent une évolution héliocentrique plus rapide que celle d'autres composés gazeux similaires, tels que HCN ou H_2S . J'ai tout d'abord obtenu de nouvelles données expérimentales concernant la dégradation thermique du polyoxyméthylène (polymère de H_2CO , $-(\text{CH}_2\text{-O})_n-$) dans une large gamme de température et pour deux types de polymères. Ceci me permet alors de reproduire les mesures des taux de production de H_2CO dans cette comète et de montrer que l'évolution héliocentrique peut être expliquée par la prédominance de la production de H_2CO par dégradation thermique du POM jusqu'à des distances de 3,5 UA. Ce travail confirme donc que la dégradation du POM permet d'expliquer l'origine du H_2CO et que, quelle que soit la distance héliocentrique, la contribution de la phase organique réfractaire à la phase gazeuse des comètes doit être prise en compte.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I	13
LES COMETES. PRESENTATION GENERALE	13
I.1. GENERALITES ET INTERETS DES COMETES	14
1.1. STRUCTURES COMETAIRES.....	14
1.1.a. <i>Structure globale : les queues et la coma</i>	14
1.1.b. <i>Structure interne : Le noyau</i>	15
1.2. ORBITES ET RESERVOIRS COMETAIRES.....	17
1.2.a. <i>Formations des comètes</i>	17
1.2.b. <i>Orbités et réservoirs cométaires</i>	17
1.2.c. <i>Evolution des comètes</i>	20
1.3. INTERETS DE L'ETUDE DES COMETES.....	20
1.3.a. <i>Planétologie</i>	20
1.3.b. <i>Exobiologie</i>	21
I.2. CHIMIE COMETAIRE	21
2.1. MOYENS D'ETUDE.....	21
2.1.a. <i>Observations spectroscopiques</i>	21
2.1.b. <i>Observations in-situ</i>	23
2.1.c. <i>Les analogues de glaces cométaires</i>	24
2.2. COMPOSITION CHIMIQUE.....	25
2.2.a. <i>La phase gazeuse</i>	25
2.2.b. <i>La phase solide</i>	28
I.3. LE PHENOMENE DE SOURCE ETENDUE	30
3.1. LES SOURCES ETENDUES DE MOLECULES.....	31
3.1.a. <i>Les premières observations de sources étendues</i>	31
3.1.b. <i>Les observations actuelles des sources étendues</i>	31
3.1.c. <i>L'origine des sources étendues</i>	33
3.2. LES SOURCES ETENDUES DE RADICAUX.....	34
I.4. CONCLUSION	35
I.5. REFERENCES RELATIVES AU CHAPITRE I	36
CHAPITRE II	43
L'ORIGINE DU RADICAL CN DANS L'ENVIRONNEMENT COMETAIRE	43
II.1. THE ORIGIN OF THE CN RADICAL IN COMETS : A REVIEW FROM OBSERVATIONS AND MODELS	44
THE ORIGIN OF THE CN RADICAL IN COMETS:	45
A REVIEW FROM OBSERVATIONS AND MODELS	45
ABSTRACT	46
1. INTRODUCTION	47
2. CN SCALE LENGTHS	48
2.1. COMPILATION OF THE CN SCALE LENGTHS	48

2.2. REDUCTION OF THE SCALE LENGTHS TO THE MINIMUM OF SOLAR FLUX	49
2.3. REDUCTION OF THE SCALE LENGTHS TO AN EXPANSION VELOCITY OF 1 KM.S ⁻¹	49
2.4. POSSIBLE ORIGIN OF THE DISPERSION OF THE VALUES OF THE CN HASER SCALE LENGTHS	50
2.5. FIT OF THE CN DAUGHTER SCALE LENGTHS AS A FUNCTION OF THE HELIOCENTRIC DISTANCE.....	51
2.6. FIT OF THE CN PARENT SCALE LENGTHS AS A FUNCTION OF HELIOCENTRIC DISTANCE.....	52
3. COMPARISON OF THE PRODUCTION RATES OF CN AND HCN	57
3.1. COMPILATION OF THE CN AND HCN PRODUCTION RATES.....	57
3.2. COMPARISON OF THE CN AND HCN PRODUCTION RATES FOR DIFFERENT COMETS	58
<i>C/1983 H1 (IRAS-Araki-Alcock)</i>	58
<i>21P/Giacobini-Zinner (1985 perihelion)</i>	58
<i>C/1986 P1 (Wilson)</i>	58
<i>1P/Halley</i>	59
<i>C/1989 XI (Austin)</i>	60
<i>C/1990 K1 (Levy)</i>	60
<i>C/1996 B2 (Hyakutake)</i>	61
<i>C/1995 O1 (Hale-Bopp)</i>	62
3.3 DISCUSSION.....	63
4. COMPARISON OF PHOTOCHEMICAL DATA OF SOME CN-BEARING MOLECULES WITH THE CN PARENT SCALE LENGTH.....	64
4.1. MODEL OF COMBI ET AL. (1980).....	64
4.2. PHOTOCHEMICAL DATA OF THE POSSIBLE GASEOUS PARENT OF THE CN RADICAL	65
<i>HCN (or hydrogen cyanide)</i>	65
<i>CH₃CN (or methyl cyanide)</i>	66
<i>HC₃N (or cyanoacetylene)</i>	66
<i>C₂N₂ (or cyanogen)</i>	66
<i>C₄N₂ (or dicyanoacetylene)</i>	67
<i>HNC (or hydrogen isocyanide)</i>	67
4.3. COMPARISON OF THE CN PARENT SCALE LENGTH WITH THE HCN PHOTODISSOCIATION RATE.	68
4.4. COMPARISON OF THE CN PARENT SCALE LENGTH WITH THE PHOTOCHEMICAL DATA OF CH ₃ CN, HC ₃ N, HNC, C ₂ N ₂ AND C ₄ N ₂	69
5. OBSERVATIONS OF GASEOUS JETS	71
6. SUMMARY AND DISCUSSION.....	73
CONCLUSION.....	76
ACKNOWLEDGEMENTS.....	76
REFERENCES.....	77
II.2. L'ORIGINE DU RADICAL CN DANS L'ENVIRONNEMENT COMETAIRE.....	82
2.1. LA PRODUCTION DE RADICAUX CN PAR DES REACTIONS CHIMIQUES DANS LA COMA INTERNE.....	83
2.2. LA PHOTODISSOCIATION DU CYANOACETYLENE (HC ₃ N).....	83
2.3. LA PHOTODISSOCIATION DU CYANOGENE (C ₂ N ₂).....	83
2.4. PRODUCTION DE RADICAUX CN PAR DEGRADATION DE COMPOSES REFRACTAIRES DANS LES GRAINS.	84
II.3. PRODUCTION DE RADICAUX CN PAR DEGRADATION DE COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES PRESENTS DANS LES GRAINS.....	84
3.1. GENERALITES	84
3.2. L'HEXAMETHYLENETETRAMINE.....	86
2.3. LES POLYMERES DE HCN	86
2.4. CONCLUSION	87
II.4. REFERENCES RELATIVES AU CHAPITRE 2.....	88

CHAPITRE III	91
L'EXPERIENCE S.E.M.A.PH.OR.E COMETAIRE.	91
III.1. CARACTERISTIQUES DES MOLECULES ETUDIEES	93
1.1. L'HEXAMETHYLENETETRAMINE (HMT)	93
1.1.a. Généralités	93
1.1.b. Spectre infrarouge.....	93
1.2. LES POLYMERES DE HCN	94
1.2.a. Généralités	94
1.2.b. Spectre infrarouge.....	95
III.2. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL	96
2.1. AGENCEMENT GENERAL	96
2.2. MATERIEL POUR L'ETUDE DE LA DEGRADATION PAR IRRADIATION UV	98
2.2.a. Description de la lampe	98
2.2.b. Actinométrie : mesure du flux.	100
2.3. MATERIEL POUR L'ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE	103
2.3.a. Le pyrolyseur.....	103
2.3.b. Réacteur métallique chauffant.....	104
III.3. LES SYSTEMES D'ANALYSE	105
3.1. SPECTROMETRIE INFRAROUGE	105
3.1.a. Le spectromètre et la cellule infrarouge	105
3.1.b. Modélisation des spectres infrarouges.....	106
3.2. SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER.....	107
3.2.a. Principe de la spectroscopie de fluorescence induite par laser.	108
3.2.b. Modélisation des spectres d'excitation et d'émission par fluorescence.....	109
3.2.c. Description du matériel.....	110
III.4. CONCLUSION	114
III.5. BIBLIOGRAPHIE RELATIVE AU CHAPITRE III	115
CHAPITRE IV	117
ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DEGRADATION DE L'HEXAMETHYLENETETRAMINE ET DES POLYMERES DE HCN.	117
IV.1. PREMIERS RESULTATS CONCERNANT LA DEGRADATION DU HMT ET DES POLYMERES DE HCN.	118
1.1. RESUME DE L'ARTICLE	118
1.2. ARTICLE FRAY ET AL. (2004), <i>EXPERIMENTAL STUDY OF THE DEGRADATION OF POLYMERS : APPLICATION TO THE ORIGIN OF EXTENDED SOURCES IN COMETARY ATMOSPHERES, MAPS</i> , 39,4, 581-587	119
IV.2. ETUDE DE L'HEXAMETHYLENETETRAMINE (HMT)	127
2.1. CHAUFFAGE SOUS VIDE DE L'HEXAMETHYLENETETRAMINE (HMT).....	127
2.2. DISCUSSION DES RESULTATS	127
IV.3. ETUDE DES DEGRADATIONS THERMIQUES ET PHOTOLYTIQUES DES POLYMERES DE HCN	128
3.1. ETUDES DES ESPECES GAZEUSES STABLES PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF).....	128
3.1.a. Déroulement des expériences.....	129
3.1.b. Identification des espèces gazeuses.....	130

3.1.c.	<i>Quantification des espèces gazeuses</i>	136
3.2.	ETUDE DE LA PRODUCTION DU RADICAL CN PAR LIF	150
3.2.a.	<i>Spectroscopie du radical CN</i>	150
3.2.b.	<i>Test du dispositif expérimental : Photodissociation du cyanogène (C₂N₂) à 147 nm</i>	152
3.2.c.	<i>Résultats expérimentaux concernant les polyHCNs</i>	159
IV.4.	CONCLUSION	160
IV.5.	BIBLIOGRAPHIE RELATIVE AU CHAPITRE IV.....	161

CHAPITRE V 163

MODELISATION DE LA PRODUCTION D'ESPECES GAZEUSES PAR DEGRADATION DE COMPOSES ORGANIQUES SOLIDES PRESENTS DANS LES GRAINS . 163

V.1.	PRESENTATION DU MODELE.	164
1.1.	EVOLUTION DE LA MASSE DES GRAINS.....	165
1.2.	CALCUL DE LA DENSITE VOLUMIQUE DE L'ESPECE CONSIDEREE	167
1.2.a.	<i>Production par dégradation de composante organique réfractaire</i>	167
1.2.b.	<i>Production par sublimation du noyau</i>	169
1.2.c.	<i>Production par photodissociation d'une molécule 'mère' gazeuse</i>	169
1.3.	DISCUSSION DU MODELE.....	170
V.2.	MODELISATION DE LA SOURCE ETENDUE DE H ₂ CO DANS LA COMETE HALE-BOPP (C/1995 O1).....	171
2.1.	POSITION DU PROBLEME	171
2.1.a.	<i>Etudes précédentes</i>	171
2.1.b.	<i>L'évolution héliocentrique des taux de production de formaldéhyde (H₂CO)</i>	172
2.1.c.	<i>Calcul numérique des taux de production de formaldéhyde (H₂CO)</i>	173
2.2.	DESCRIPTION ET SENSIBILITE DES PARAMETRES D'ENTREES	174
2.2.a.	<i>Taux de production et vitesse du gaz</i>	175
2.2.b.	<i>Distribution des grains</i>	176
2.2.c.	<i>Vitesse des grains</i>	183
2.2.d.	<i>Température des grains</i>	185
2.3.	RESULTATS	188
2.3.a.	<i>Recherche du meilleur ajustement aux données observationnelles</i>	188
2.3.b.	<i>Résultats</i>	189
2.4.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	193
V.3.	MODELISATION DE LA PRODUCTION DE RADICAUX CN DANS L'ENVIRONNEMENT COMETAIRE : APPLICATION A 1P/HALLEY	194
3.1.	CHOIX DES PROFILS	195
3.2.	DESCRIPTION DES PARAMETRES D'ENTREES	196
3.2.a.	<i>Paramètres de la source gazeuse de CN</i>	196
3.2.b.	<i>Dégradations des polymères de HCN</i>	197
3.2.c.	<i>Paramètres des grains</i>	198
3.3.	RESULTATS	201
3.4.	DISCUSSION	206
V.4.	BIBLIOGRAPHIE RELATIVE AU CHAPITRE 5.....	208

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 213

ANNEXE I.....	217
---------------	-----

LE MODELE DE HASER.....	217
A1.1. DENSITE VOLUMIQUE DES ESPECES DANS LA COMA.....	217
1.1. MOLECULES MERES.....	217
1.2. MOLECULES FILLES.....	218
1.3. LES LIMITES DU MODELE DE HASER.....	219
A1.2. DETERMINATION DES LONGUEURS D'ECHELLES ET DU TAUX DE PRODUCTION DES ESPECES FILLES.....	221
2.1. DETERMINATION DES LONGUEURS D'ECHELLES.....	221
2.2. CALCUL DU TAUX DE PRODUCTION D'UNE ESPECE FILLE.....	222
A1.3. BIBLIOGRAPHIE RELATIVE A L'ANNEXE I.....	223
 <i>ANNEXE II</i>	 225
CALIBRATION DU SPECTRE INFRAROUGE DU CYANOGENE (C₂N₂).....	225
A2.1 POURQUOI ETUDIER LE CYANOGENE.....	225
A2.2 SPECTRE INFRAROUGE DU CYANOGENE.....	226
A2.3. BIBLIOGRAPHIE RELATIVE A L'ANNEXE II.....	228
 <i>ANNEXE III</i>	 229
DEGRADATION THERMIQUE DU POLYOXYMETHYLENE.....	229
A3.1. BIBLIOGRAPHIE RELATIVE A L'ANNEXE III.....	236
 <i>ANNEXE IV</i>	 237
EXPRESSIONS ANALYTIQUES DU MODELE.....	237
A4.1. EVOLUTION DE LA MASSE DE COMPOSE ORGANIQUE DANS LES GRAINS.....	237
A4.2. CALCUL DE LA DENSITE VOLUMIQUE DE L'ESPECE CONSIDEREE.....	238
2.1. INTEGRATION DU MODELE 'COUPLE'.....	239
2.2. MODELE THERMIQUE.....	241
2.3. MODELE PHOTOLYTIQUE.....	242
BIBLIOGRAPHIE RELATIVE A L'ANNEXE IV.....	242
 <i>ANNEXE V</i>	 243
SENSIBILITE DU MODELE AUX PARAMETRES D'ENTREES.....	243
A5.1. SENSIBILITE AUX TAUX DE PRODUCTION DE POUSSIERES.....	243
A5.2. SENSIBILITE A LA TEMPERATURE DES GRAINS.....	246
A5.3. SENSIBILITE A LA VITESSE DES GRAINS.....	247
A5.4. SENSIBILITE AU TYPE DE POM CONSIDERE.....	248
A5.5. CONCLUSIONS.....	249
 <i>ANNEXE VI</i>	 251
FLUX THERMIQUES DES GRAINS DANS C/1995 O1 (HALE-BOPP).....	251
BIBLIOGRAPHIE RELATIVE A L'ANNEXE VI.....	254

Chapitre I

Les comètes. Présentation générale

Comète : n. f. XII^{ème} siècle. Emprunté du latin *cometa*, du grec *komētēs*, « astre chevelu », lui-même de *komê*, « chevelure ».
Astre qui se meut autour du Soleil en décrivant une orbite analogue à celle des planètes, mais beaucoup plus allongée.

Dictionnaire de l'académie française.

Bien que nous donnant l'étymologie précise du mot « comète », cette définition n'est pas suffisamment précise afin de bien appréhender l'étude présentée dans ce mémoire. Aussi dans ce premier chapitre, nous essayerons de mieux définir la nature des comètes en insistant plus particulièrement sur leur composition chimique. Pour cela, nous nous appuierons en particulier sur des résultats récents obtenus lors de la venue de deux comètes exceptionnelles : C/1996 B2 (Hyakutake), qui s'est approchée à 0.1 UA de la Terre et C/1995 O1 (Hale-Bopp), qui a été une des comètes les plus actives jamais observée.

I.1. Généralités et intérêts des comètes

1.1. Structures cométaires

1.1.a. Structure globale : les queues et la coma

Lorsqu'elles se trouvent à de très grandes distances héliocentriques, les comètes ne sont constituées que de leur noyau solide. Lors de leur approche du soleil, la température de leur noyau augmente. Cette augmentation de température entraîne la sublimation des glaces contenues dans le noyau qui libère ainsi des gaz et des poussières. Une atmosphère ténue, appelée coma, se

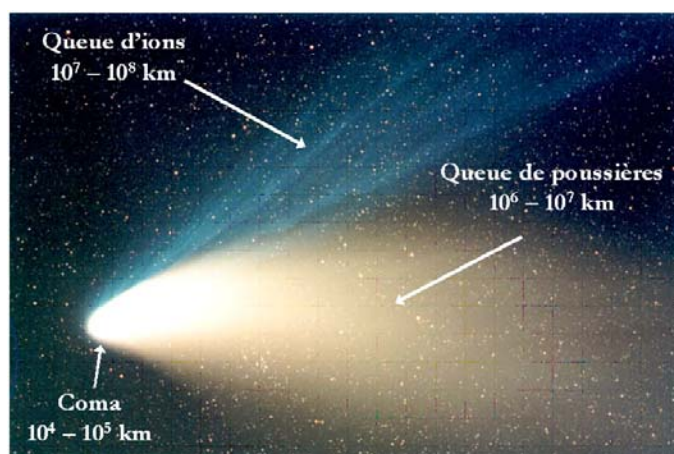


Figure I.1 : Structure générale d'une comète proche du Soleil. Cette photo représente la comète Hale-Bopp lors de son passage en 1997.

forme alors autour du noyau. D'autre part, les comètes développent alors aussi deux queues : l'une, large et incurvée contenant les poussières, l'autre, fine et rectiligne composée d'ions. Ces deux structures sont bien visibles sur la figure I.1 représentant la comète Hale-Bopp (C/1995 O1) en mars 1997, lors du maximum de son activité. Ces queues ont des dimensions considérables (figure I.1) et font des comètes actives les objets les plus étendus du système solaire.

La coma est composée de gaz et de poussières. Le rayon de sa partie visible peut varier de 10^4 à 10^5 km suivant la comète et son activité, néanmoins la coma d'hydrogène peut atteindre des dimensions beaucoup plus élevées. Les composés gazeux majoritaires à 1 UA sont l'eau (H_2O), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO_2) et le méthanol (CH_3OH). A cette distance héliocentrique, le taux de production de gaz peut atteindre 10^{31} molécules. s^{-1} (environ 300 000 $kg.s^{-1}$) dans le cas de la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp). Le taux de production de poussières est plus difficile à mesurer ; le rapport massique de la poussière sur le gaz peut varier de 1 à 10 selon les comètes. Les molécules présentes dans la coma sont soumises au rayonnement UV solaire et peuvent donc être photodissociées ou ionisées. De nombreux radicaux, ions et atomes sont alors formés. Les molécules directement issues de la sublimation du noyau sont appelées « molécules mères » alors que les espèces formées par photodissociation dans la coma sont appelées « molécules filles ». De plus, des réactions chimiques sont possibles dans la partie interne de la coma, appelée sphère de collision. Cette sphère est définie comme étant le volume dans lequel le libre parcours moyen des molécules reste inférieur à la distance au noyau. A 1 UA, le rayon de cette sphère de collision est d'environ $1.9 \cdot 10^4$ km pour 1P/Halley et de $2.7 \cdot 10^5$ km pour Hale-Bopp (C/1995 O1) (Combi et al., 1997). En dehors de cette sphère, les molécules n'ont plus de collisions entre elles. La chimie de combinaison n'est donc plus possible et l'expansion des molécules devient libre.

1.1.b. Structure interne : Le noyau

Le noyau est la fraction primordiale des comètes. Il donne naissance par sublimation aux structures observables. Etant de faibles dimensions et masqués par la coma, les noyaux cométaires sont difficile à observer depuis la Terre. De nos jours, trois noyaux seulement ont été directement observés par des sondes spatiales (figures I.2.a, b et c).

Ces observations ont permis de mesurer l'albédo et les dimensions des noyaux cométaires. Ainsi, l'albédo de 1P/Halley est d'environ 0,04 (Keller et al., 1987) et celui de 19P/Borelly de 0,029 (Buratti et al., 2004). Les noyaux cométaires sont donc des objets très sombres. De plus, ces observations ont montré que, comme la plupart des petits corps du système solaire, les noyaux cométaires peuvent être de forme irrégulière. Ainsi, les dimensions des noyaux de 1P/Halley et de 19P/Borrelly sont respectivement de $8,2 \times 8,4 \times 16$ km (Keller et al., 1987) et de 3.2×8.0 km (Britt et al., 2004).

Malgré la difficulté inhérente à de telles observations, le télescope spatial Hubble a permis de détecter certains noyaux cométaires. En postulant que l'albédo de ces noyaux est

égal à celui de Halley, une estimation de leurs dimensions peut être obtenue. Ainsi, le rayon du noyau de la comète 4P/Faye a pu être estimé à 2.7 km (Lamy and Toth, 1995). D'autres noyaux ont été observés avec la même méthode : 9P/Tempel 1 (Lamy et al., 2001) et 22P/Kopff (Lamy et al., 2002). Leurs dimensions ont été estimées respectivement à 3,9 x 2,8 km et 1,7 km. Cette méthode a aussi permis d'estimer le rayon de la comète Hale-Bopp à 35 km (Sekanina, 1999). En complément de ces observations à partir de Hubble, le noyau de certaines comètes passant près de la Terre peut être détecté par écho radar. Ainsi, le noyau de la comète Hyakutake (C/1996 B2) a été estimé à 2-3 km (Harmon et al., 1997). La taille d'un noyau cométaire est donc de l'ordre du kilomètre ou de la dizaine de kilomètres.

Outre les dimensions, la masse et la densité sont des paramètres physiques essentiels. Malheureusement, la masse d'une comète est très difficile à évaluer. Les déterminations actuelles sont effectuées à partir de l'étude des forces non gravitationnelles qui agissent sur le noyau (Keller et al., 1987). Des études sur différents noyaux indiquent que leur densité peut être comprise entre 0,1 et 0,9 (Crovisier, 1997). Cette très faible valeur suggère une grande porosité du noyau et des forces de cohésion très faibles (Whipple, 1999), ce qui est cohérent avec la fragmentation de nombreuses comètes. Cette faible valeur de la densité pourrait trahir le processus de formation des noyaux cométaires par agglomérations de fragments primordiaux plus petits (Weissman, 1986). Il faut noter que des mesures précises de la masse des noyaux cométaires ne seront possibles que lorsque des sondes spatiales auront pu être mises en orbite autour de ceux ci.

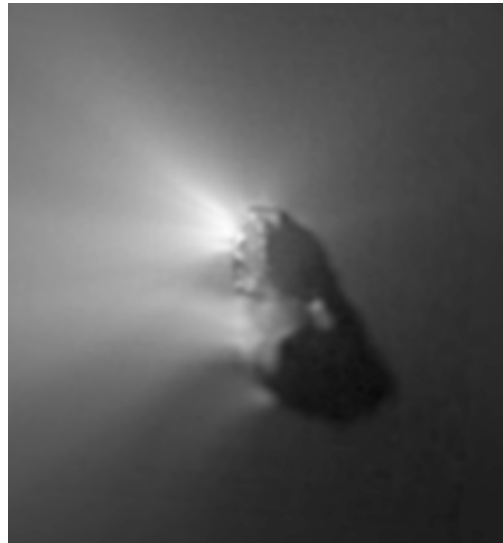


Figure 1.2.a:Noyau de la comète de Halley observée par la sonde Giotto.



Figure 1.2.b : Noyau de la comète Borelly observé par la sonde Deep Space 1.

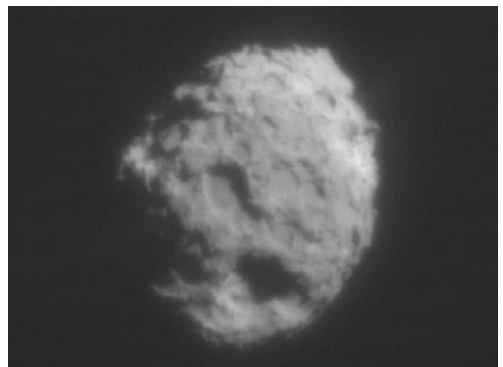


Figure 1.2.c:Noyau de la comète Wild2 observé par la sonde Stardust.

L'observation des noyaux cométaires étant difficile, nous ne possédons aucune information directe sur leur composition. Néanmoins, à partir de toutes les données existantes basées sur l'observation de la coma, M. Greenberg (1998) a estimé la fraction massique des différents composés. Les minéraux, en particulier des silicates, représenteraient 26% de la masse, les molécules organiques réfractaires 23%, les PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) environ 9%. Le restant serait sous forme de glace principalement d'eau, mais aussi de CO, CO₂ et CH₃OH. Il faut néanmoins noter que la Sonde Deep Space 1 n'a pas détecté la présence de glace d'eau à la surface du noyau de la comète Borelly (Soderblom et al., 2004). Par contre, une bande à 2,39 μm , attribuable à un composé organique azoté, a été détectée (Soderblom et al., 2004).

1.2. Orbites et réservoirs cométaires

1.2.a. Formations des comètes

Les comètes se sont formées par agrégation (Weidenschilling, 1997) de grains de poussières et de glaces dans la région actuelle des planètes géantes, c'est à dire entre 5 et environ 30 UA (Weissman, 1999). L'origine des grains qui ont été incorporés dans les noyaux cométaires est encore discutée. Ainsi, M. Greenberg (1982) propose que les noyaux cométaires se soient formés par l'agrégation de grains interstellaires non altérés, alors que Lunine et al. (1991) proposent qu'ils se soient formés à partir de grains qui se seraient sublimés puis recondensés. Des modèles intermédiaires ont aussi été proposés (Chick and Cassen, 1997 et Fegley, 1999). Après leur formation, les comètes ont été repoussées dans les zones les plus externes du système solaire par interaction gravitationnelle avec les planètes géantes (Weissman, 1999).

1.2.b. Orbites et réservoirs cométaires

Alors que les planètes du système solaire ont une orbite quasi circulaire, la plupart des comètes présentent une orbite très fortement excentrique. La distance héliocentrique des comètes varie donc fortement au cours de leur orbite. Il en résulte aussi que les comètes passent la plus grande partie de leur temps à de très grandes distances héliocentriques.

Une autre particularité de l'orbite des comètes est leur inclinaison (angle par rapport au plan de l'écliptique). En effet, bien que certaines comètes se déplacent dans un plan proche de l'écliptique, d'autres peuvent avoir des inclinaisons importantes. Ainsi, la comète C/1995

O1 (Hale-Bopp), avec une inclinaison de 89° ¹, a une orbite presque perpendiculaire au plan de l'écliptique. Les comètes sont les seuls objets du système solaire présentant de si fortes inclinaisons.

Généralement les comètes sont classées en deux groupes : les comètes à courte période (moins de 200 ans) et les comètes à longues périodes. Généralement les premières présentent de faibles inclinaisons alors que les secondes sont réparties uniformément sur l'ensemble de la voûte céleste. Ces deux types de comètes proviennent vraisemblablement de deux réservoirs différents.

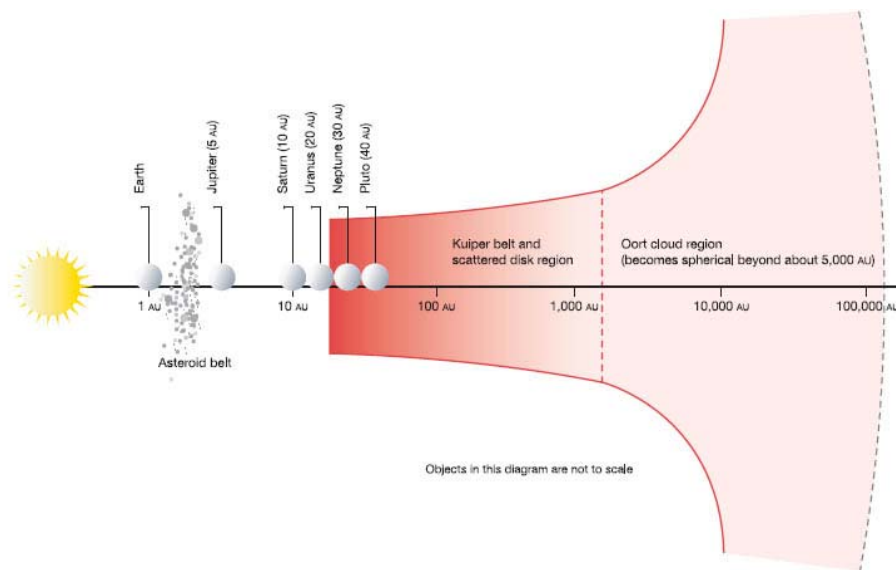


Figure I.3 : Représentation schématique du système solaire montrant la ceinture de Kuiper ainsi que le nuage de Oort (Stern, 2003).

i. La ceinture de Kuiper

Les comètes à courte période et faible inclinaison proviennent vraisemblablement de la ceinture de Kuiper (Weissman, 1995 et Weissman, 1999). Cette idée a été formulée dès 1951 par K. E. Edgeworth et G. P. Kuiper. Cette ceinture aurait la forme d'un disque s'étendant de l'orbite de Neptune jusqu'à 50 UA (figure I.3). L'existence de cette ceinture est aujourd'hui corroborée par l'observation directe, depuis 1992, (Jewitt and Luu, 1993 et Jewitt and Luu, 1995) de nombreux objets au delà de l'orbite de Neptune. Elle pourrait contenir $7 \cdot 10^4$ corps de rayon supérieur à 50 km et jusqu'à $6 \cdot 10^9$ objets de rayon supérieur à 1 km (Weissman, 1999). La masse cumulée de tous ces objets correspondrait à environ 0,1 masse terrestre (Weissman, 1999).

¹ Voir les notes cométaires publiées par l'Institut de Mécanique Céleste et de Calcul d'Ephémérides (I.M.C.C.E.) : (<http://www.imcce.fr/ephem/comets/HTML/francais/Comete.html>)

Les objets contenus actuellement dans la ceinture de Kuiper se sont vraisemblablement formés dans la région entre Uranus et Neptune et auraient pu être repoussés jusqu'à la ceinture de Kuiper par la migration de Neptune (Levison and Morbidelli, 2003, Gomes, 2003).

ii. Le nuage de Oort

Il a été proposé en 1950 par J. Oort (Oort, 1950) que les comètes à longue période et présentant des fortes inclinaisons proviennent d'un nuage sphérique s'étendant jusqu'à des distances de $100\ 000\ \text{UA}^2$ et englobant tout le système solaire. Contrairement à la ceinture de Kuiper aucun objet n'a été détecté directement dans le nuage de Oort³.

L'existence de ce deuxième réservoir de comètes a été spéculée à partir de l'étude des orbites originales des comètes avant perturbations par les planètes géantes. Il a été montré par J. H. Oort (Oort, 1950) que la plupart des orbites originales sont très fortement excentriques. En effet, l'inverse du demi grand axe de la plupart des comètes est inférieur à $10^{-4}\ \text{UA}^{-1}$ (Figure I.4). Ces comètes proviennent donc de distances héliocentriques supérieures à $10\ 000\ \text{UA}$. Stern (2003) estime que le nuage de Oort pourrait contenir entre 10^{11} et 5.10^{12} comètes, ce qui correspondrait à une masse comprise entre 1 et 50 masses terrestres. Il faut noter que Duncan and Levison (1997) ont proposé que la nuage de Oort et la ceinture de Kuiper ne seraient pas disjoints mais reliés entre eux (figure I.3).

Les corps contenus dans le nuage de Oort se seraient formés dans la zone actuelle des planètes géantes (de Jupiter à Neptune) et auraient été éjectés aux confins du système solaire par interactions gravitationnelles avec ces mêmes planètes (Weissman, 1999 et Fernandez, 1997). De nos jours, les comètes contenues dans le

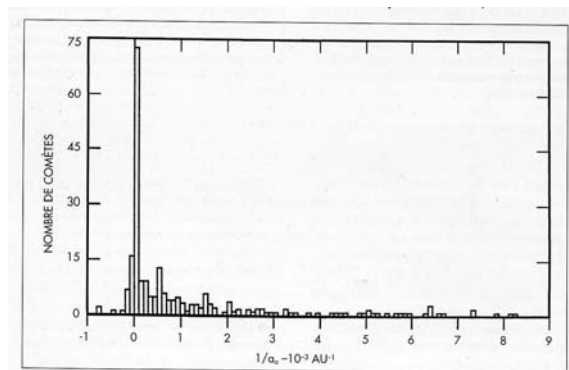


Figure I.4: Distribution des comètes périodiques en fonction de l'inverse du demi grand axe de leur orbite originale (D'après Mumma et al., 1993).

² L'étoile la plus proche du système solaire, Proxima du Centaure, est situé à $4,23\ \text{UA}$ du Soleil soit environ $270\ 000\ \text{UA}$.

³ En mars 2004, la Nasa a annoncé la découverte d'un corps nommé « Sedna » ayant un diamètre compris entre 1000 et $2000\ \text{km}$. Le périhélie de cet objet se situe à environ $80\ \text{UA}$ et son aphélie à environ $850\ \text{UA}$ (cf http://en.wikipedia.org/wiki/Oort_cloud). Ce nouvel objet ne ferait donc pas partie de la ceinture de Kuiper et pourrait être le premier candidat pouvant appartenir au nuage de Oort.

nuage de Oort sont réinjectées dans le système solaire interne suite à des interactions gravitationnelles avec des étoiles proches ou par des effets de marées galactiques (Matese and Whitmire, 1996).

1.2.c. Evolution des comètes

La plupart des corps du système solaire ont évolué depuis leur formation. Aussi leurs propriétés actuelles ne reflètent pas les conditions de la nébuleuse primitive qui leur a donné naissance. Par contre, les comètes n'ont vraisemblablement que très peu évolué depuis leur formation. Stern (2003) a modélisé les différents processus pouvant affecter les noyaux cométaires. Il montre que les comètes contenues dans le nuage de Oort auraient pu perdre une partie de leurs éléments les plus volatils, tels que le monoxyde de carbone (CO), le diazote (N₂) et le méthane (CH₄) par chauffage suite à des explosions de supernovae proches, ou par le passage d'étoiles dans le voisinage solaire. D'autre part, il prédit que la densité d'objets est suffisante dans la ceinture de Kuiper pour que des collisions aient lieu. Cependant, dans tous les cas, seuls les 10 premiers mètres du noyau pourraient avoir évolués (Stern, 2003). Les noyaux cométaires n'auraient donc globalement que très peu subis de transformation depuis leur formation. Les comètes sont donc les objets les plus primitifs du système solaire et c'est pourquoi elles sont considérées comme les « pierres de Rosette » du système solaire. Ainsi, l'étude des comètes peut apporter des contraintes sur les conditions physico-chimiques régnant dans la nébuleuse primitive et donc sur la formation du système solaire dans son ensemble.

1.3. Intérêts de l'étude des comètes

1.3.a. Planétologie

Comme nous venons de le voir, les comètes sont les objets les plus primitifs du système solaire. Elles contiennent en leur sein des informations sur les conditions physico-chimiques qui régnaient dans la nébuleuse solaire. L'étude des comètes doit donc permettre de mieux contraindre les modèles de formation du système solaire et des planètes en général.

La détection de composés volatils peut permettre de contraindre la température de formation des glaces contenues dans les noyaux cométaires. D'autre part, les rapports isotopiques ainsi que la composition chimique générale peuvent être le reflet des apports de matériel interstellaire dans la partie externe de la nébuleuse proto-planétaire, alors que la composition minéralogique, et en particulier la présence de silicates cristallins, pourrait

permettre de préciser les apports de matériaux depuis la zone interne de la nébuleuse planétaire (Crovisier et al., 1997b et Bockelée-Morvan et al., 2002).

L'étude des comètes peut donc nous permettre de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques qui ont eu lieu dans la nébuleuse solaire, et donc la formation du système solaire dans son ensemble.

1.3.b. Exobiologie

Les comètes contiennent une grande quantité de glace d'eau ainsi que de composés organiques de haut poids moléculaire. Juste après leur formation, les planètes telluriques ont été soumises au bombardement permanent de corps célestes (planétésimaux, météorites, comètes...). De nombreuses comètes ont alors percuté la Terre primitive et ont pu apporter une partie de l'eau des océans terrestres ainsi que des éléments organiques complexes susceptibles d'avoir participé à l'évolution chimique qui a abouti à l'apparition de la vie sur Terre (Oro, 1961 et Delsemme, 2000).

I.2. Chimie cométaire

Nous allons maintenant présenter les connaissances actuelles de la composition chimique des comètes. Nous étudierons successivement les gaz puis les poussières cométaires.

2.1. Moyens d'étude

2.1.a. Observations spectroscopiques

i. Composante gazeuse

Tous les composés gazeux présents dans la coma, qu'il s'agisse de molécules, d'ions ou de radicaux, sont principalement excités par le flux solaire incident et par les collisions dans la coma interne. Ces composés vont ensuite fluorescer dans tout le spectre électromagnétique et sont donc observés aux longueurs d'ondes radio, infrarouge, visible et ultraviolette (Bockelée-Morvan et al., 2004). Certains composés provenant de la photodissociation d'une espèce parente sont produits dans un état excité et peuvent donc aussi émettre de manière spontanée.

Les longueurs d'ondes radio permettent de détecter les transitions rotationnelles des molécules mères possédant un moment dipolaire permanent non nul. De ce fait, des molécules totalement symétriques comme l'acétylène (C_2H_2) ou le cyanogène (C_2N_2) ne sont donc pas détectables à ces longueurs d'ondes. Malgré cette limitation, ce domaine de longueurs

d'ondes a permis la détection de la majeure partie des molécules identifiées dans les comètes et de huit nouvelles espèces dans la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp) (SO, SO₂, HC₃N, NH₂CHO, HCOOH, HCOOCH₃ (Bockelée-Morvan et al., 2000), CH₃CHO (Crovisier et al., 2004b) et HOCH₂CH₂OH (Crovisier et al., 2004a). De plus, dans ce domaine de longueurs d'onde, le profil des raies observées est bien résolu. La largeur à mi-hauteur de ces raies renseigne sur la vitesse d'expansion des gaz autour du noyau (Biver et al., 2002a), et l'asymétrie des profils de ces raies peut contraindre les mécanismes de production de certaines espèces (Bockelée-Morvan et Crovisier, 2002 et Gunnarsson et al., 2003) et les anisotropies de dégazage du noyau (Biver et al., 2002a).

L'observation infrarouge des comètes permet de détecter les bandes vibrationnelles des molécules mères. Ainsi, les molécules symétriques telles que le méthane (CH₄), l'éthane (C₂H₆), ou l'acétylène (C₂H₂) ne sont détectées que dans ce domaine de longueurs d'ondes (Mumma et al., 1996 et Brooke et al., 1996). Il en est de même pour le dioxyde de carbone (CO₂) qui n'a été détecté directement que grâce à sa bande à 4,25 μm (Combes et al., 1988, Crovisier et al., 1997b et Colangeli et al., 1999), même si il est l'un des composants majoritaires de la coma. De plus, dans les domaines infrarouge et radio, l'étude de l'intensité relative de plusieurs raies d'une même molécule permet de calculer sa température de rotation qui est généralement proche de la température cinétique dans la coma (Bockelée-Morvan et al., 1994 et Biver et al., 2002a).

Les observations dans le domaine visible et ultraviolet sont propices à la détection des transitions électroniques des radicaux et de certains ions et atomes. A l'exception de S₂ et CO, détectés respectivement aux alentours de 2900 Å et 1400 Å (Weaver et al., 1996), les espèces détectées dans le domaine visible et ultraviolet sont des espèces produites par photodissociation ou ionisation des molécules mères. On peut citer CN, C₂, C₃, CH, OH, NH, NH₂, CS, CH⁺, OH⁺, H₂O⁺, CO⁺, N₂⁺, CO₂⁺, H, C, O et S (cette liste n'est pas exhaustive). Les observations par spectro-photométrie permettent de mesurer la distribution spatiale de ces composés dans la coma. Leurs longueurs d'échelle caractéristiques de production et de destruction peuvent ainsi être déterminées (voir annexe 1), ce qui permet d'identifier ou d'émettre des hypothèses quant à leur(s) molécule(s) parente(s). Leurs distributions étant connues, la mesure du flux émis dans une gamme étroite de longueurs d'ondes par des observations photométriques permet de calculer le taux de production de ces espèces (voir annexe 1).

ii. Composante solide

Les grains présents dans la coma sont eux aussi observés dans presque tout le spectre électromagnétique. Les grains microniques et submicroniques diffusent le flux solaire dans les domaines visible et ultraviolet. Ils émettent un flux thermique dans l'infrarouge (Grün et al., 2001). Des observations peuvent aussi être conduites dans le domaine submillimétrique (Jewitt and Matthews, 1997) ou par écho radar (Harmon et al., 1999) afin de détecter des grains millimétriques et centimétriques.

Les observations du flux thermique dans l'infrarouge (de 5 à 100 μm) permettent de déterminer la composition minéralogique des grains. Ainsi, la comète Hale-Bopp contient vraisemblablement de l'olivine cristalline riche en magnésium (forstérite, Mg_2SiO_4) (Crovisier et al., 1997a), ainsi que des pyroxènes amorphes ($\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_3$) et de l'olivine amorphe ($\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_4$) (Wooden, 1999). Malheureusement, les observations depuis la Terre ne nous renseignent pas sur la composition organique des grains. A ce jour, seuls les spectromètres de masse embarqués sur les sondes ayant rencontré des comètes nous ont apporté des informations directes sur la composition chimique des grains.

2.1.b. Observations in-situ

Les sondes ayant apporté de plus d'informations sur le noyau et les grains cométaires sont Giotto et Véga 1 et 2 qui ont survolé la comète de Halley en Mars 1986⁴. En effet, ces trois sondes embarquaient de très nombreux instruments scientifiques ; en particulier des spectromètres couvrant les domaines de l'infrarouge (IKS-Véga, voir Combes et al., 1988) à l'ultraviolet, (TKS-Véga2, voir Moreels et al., 1986) ainsi que des spectromètres de masse (Tableau I.1), permettant de mesurer la composition des gaz mais aussi des poussières.

Les spectromètres de masse PIA, PUMA-1 et PUMA-2 ont été développés pour étudier la composition minéralogique et chimique des grains. La composition organique des grains cométaires ne pouvant être déterminée par des observations depuis la Terre, les informations recueillies par ces instruments sont uniques.

⁴ La sonde ICE (rendez-vous avec Giacobinni-Zinner en Novembre 1985) ainsi que les sondes japonaises Sakigake et Suisei (rendez-vous avec Halley en Mars 1986) étaient principalement destinées à l'étude de l'interaction entre le vent solaire et le plasma cométaire. D'autre part la sonde Deep Space 1 (rendez-vous avec Borrelly le 22 septembre 2001) était destinée à tester de nouvelles technologies, en particulier la propulsion ionique, néanmoins une caméra CCD et un spectromètre infrarouge (1.3-2.6 μm) ont permis d'acquérir des données inédites sur un noyau cométaire. Quant à la sonde Stardust, elle a collecté des poussières interplanétaires et cométaires lors de son survol de Wild2 et doit ramener ces précieux échantillons sur Terre le 15 Janvier 2006.

Tableau I.1 : Spectromètres de masse embarqués à bord de sondes spatiales pour l'étude des comètes

Expérience	Analyse
<i>Sonde Giotto</i>	
Neutral Mass Spectrometer (NMS)	Molécules de la coma
Ion Mass Spectrometer (IMS)	Ions de la coma
Particulate Impact Analyzer (PIA)	Composition des grains cométaires
Positive Ion Cluster Composition Analyzer (PICCA)	Idem PIA
<i>Sondes Véga 1 et 2</i>	
Dust Impact mass spectrometer (PUMA)	Idem PIA
<i>Sonde Stardust</i>	
Cometary and Interstellar Dust Analyser (CIDA)	Idem PIA

2.1.c. Les analogues de glaces cométaires

Un autre moyen, indirect, d'accéder à la composition chimique de la phase solide des comètes est de reproduire en laboratoire l'évolution des glaces qui forment les noyaux cométaires. Ces expériences consistent à soumettre un mélange de glace simple (H_2O , CO , CO_2 , CH_3OH , NH_3 ,...) à un dépôt d'énergie simulant les processus ayant lieu dans les nuages interstellaires et la nébuleuse solaire. Les sources d'énergie employées sont l'irradiation par des particules chargées, l'irradiation par un rayonnement ultraviolet ou le chauffage thermique. Ces expériences ont montré que de nombreux composés organiques peuvent être synthétisés à partir des espèces condensées les plus abondantes dans le milieu interstellaire.

La figure I.5 (Cottin et al., 1999) résume les molécules qui ont été identifiées lors de ces expériences. Leur nombre et leur diversité montre la richesse potentielle de la chimie organique cométaire. Toutefois, il faut noter que la composition finale des glaces produites dépend que la composition initiale des glaces et de la source d'énergie. Aussi ces expériences ne reproduisent que qualitativement la composition chimique des glaces interstellaires et cométaires. Elles permettent néanmoins d'identifier les composés potentiellement présents dans les comètes. Parmi les espèces réfractaires produites, on remarque la présence du polyoxyméthylène (POM) et de l'hexaméthylènetétramine (HMT), dont l'existence dans les comètes est fortement pressentie. On peut aussi noter que Gerakines et al. (2004) ont montré que des composés possédant un spectre infrarouge similaire aux polymères de HCN étaient produits par irradiation par un rayonnement ultraviolet ou par des protons d'un mélange de glaces contenant HCN.

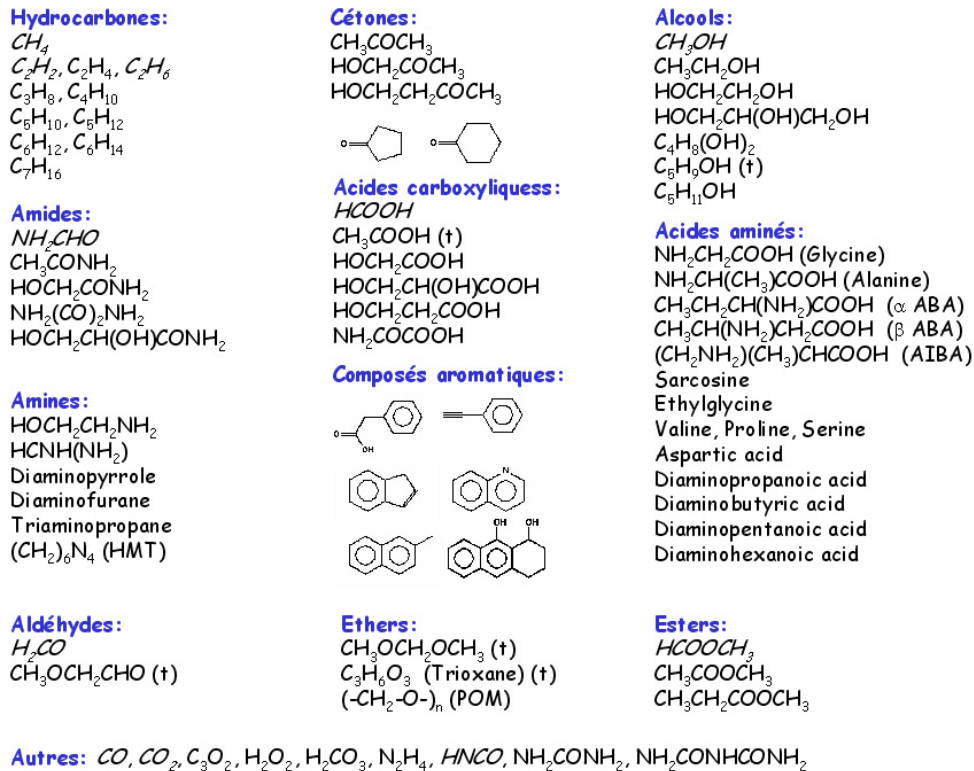


Figure I.5: Ensemble des composés détectés après des simulations expérimentales. Les molécules en italiques ont été détectées dans la coma. (t) indique une détection incertaine. (d'après Cottin et al., 1999 et remis à jour par H. Cottin).

2.2. Composition chimique

2.2.a. La phase gazeuse

A ce jour, 26 molécules, ainsi que de nombreux radicaux et ions ont été détectés par spectroscopie (tableau I.2). Sept de ces molécules n'ont été détectées que dans Hale-Bopp (Bockelée-Morvan et al., 2000 et Crovisier et al., 2004a et 2004b). Toutes ces espèces sont composées d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre. A 1 UA du Soleil, l'eau étant prépondérante, l'abondance des autres espèces est donc habituellement donnée par rapport à l'eau. Le monoxyde de carbone (CO , de 3 à 30%, voir tableau I.2), le dioxyde de carbone (CO_2 , ~5%) et le méthanol (CH_3OH , ~1-6%) présentent des abondances par rapport à l'eau d'environ 10% (Biver et al., 2002b). Pour des abondances d'environ 1%, on observe H_2CO , H_2S , NH_3 et CH_4 . Les autres espèces détectées ont des abondances plus faibles, pouvant atteindre 0.002% dans le cas de S_2 (tableau I.2). Ces abondances à 1 UA semblent être extrapolables à des distances héliocentriques plus élevées puisque l'évolution héliocentrique du taux de production des différentes molécules est similaire (figure I.6 tirée de Biver et al., 2002b). Néanmoins à plus de 3 UA, le CO devient prépondérant (figure I.6), sa température de sublimation étant plus faible que celle de l'eau.

De nombreuses molécules ont été recherchées sans succès dans la comète Hale-Bopp. Ainsi des limites supérieures d'abondance ont été déterminées, variant de 0.5% à 0.0003%, selon les espèces (CH₃CCH, C₂H₅OH, HC₅N par exemple) (Crovisier et al., 2004b). Néanmoins, il faut noter que de nombreuses raies bien résolues dans les spectres cométaires n'ont pas été identifiées. Ainsi, dans le visible, 12219 raies d'émission ont été répertoriées, dont 4055 n'ont pas pu être identifiées (Cochran and Cochran, 2002). D'autres raies non identifiées ont aussi été repérées dans des spectres infrarouges à haute résolution (Mumma et al., 2001), ainsi que dans des spectres ultraviolet (Feldman et al., 2002). De nombreuses espèces restent donc à découvrir.

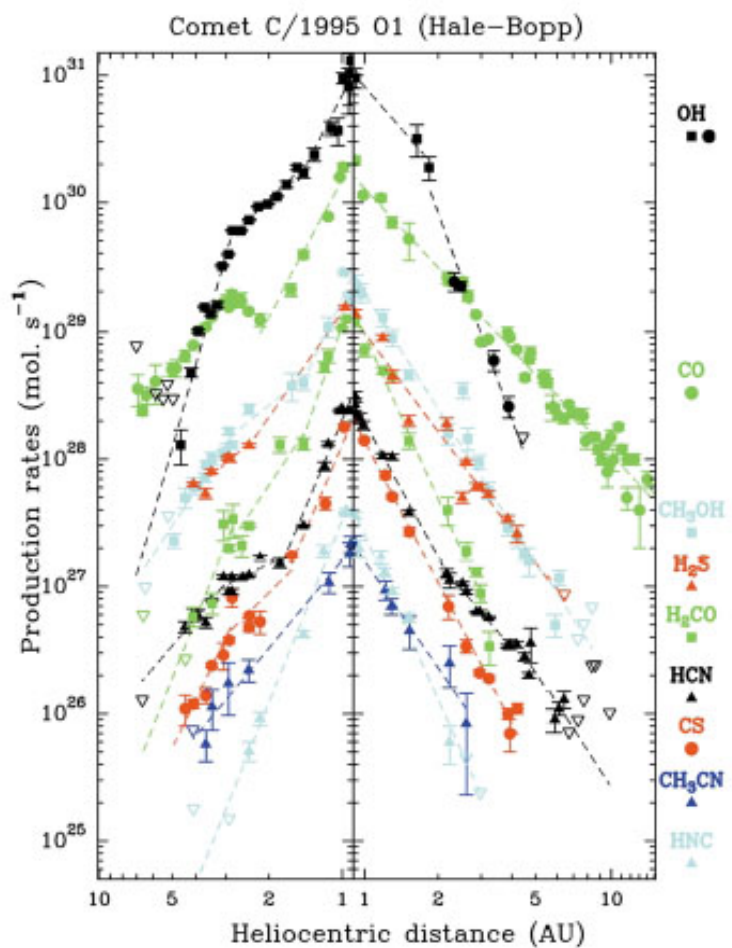


Figure I.6 : Taux de production de 9 espèces (OH, CO, CH₃OH, H₂S, H₂CO, HCN, CS, CH₃CN et HNC) dans la comète Hale-Bopp en fonction de la distance héliocentrique (Biver et al., 2002a).

Tableau I.2 : Abondances à 1 UA par rapport à l'eau des molécules mères détectées dans 5 comètes différentes avec pour chaque molécule leur domaine de détection. Ce tableau est une adaptation des données publiées par Bockelée-Morvan et al. (2004).

Molécule	1P/Halley	C/1995 O1 (Hale-Bopp)	C/1996 B2 (Hyakutake)	C/1999 S4 (LINEAR)	153P/2002 C1 (Ikeya-Zhang)	Domaine de détection
H ₂ O	100	100	100	100	100	IR
CO	3.5 ^(a) -11	12 ^(a) -23	14 ^(a) -30	≤0.4, 0.9	2,4-5	Radio, IR, UV
CO ₂	3-4	6				IR
CH ₄	0.8	1.5	0.8	0.14	0.5	IR
C ₂ H ₂	0.3	0.1 – 0.3	0.2-0.5	<0.12	0.18	IR
C ₂ H ₆	0.4	0.6	0.6	0.11	0.62	IR
CH ₃ OH	1.8	2.4	2	<0.15	2.5	Radio, IR
H ₂ CO ^(b)	4	1.1	1	0.6	0.4	Radio, IR
HCOOH		0.09			0.1	Radio
HCOOCH ₃		0.08				Radio
CH ₃ CHO		0.02				Radio
NH ₂ CHO		0.015				Radio
HOCH ₂ CH ₂ OH		0.25				Radio
NH ₃	1.5	0.7	0.5		<0.2	Radio, IR
HCN	0.1	0.25	0.1-0.2	0.1	0.1-0.2	Radio, IR
HNCO		0.1	0.07		0.04	Radio
HNC		0.04	0.01	0.02	0.005	Radio
CH ₃ CN		0.02	0.01		0.01	Radio
HC ₃ N		0.02			<0.01	Radio
H ₂ S	0.4	1.5	0.8	0.3	0.8	Radio
OCS		0.4	0.1		<0.2	Radio, IR
SO ₂		0.2				Radio
H ₂ CS		0.05				Radio
S ₂			0.005	0.0012	0.004	UV

^(a) Production de CO par sublimation du noyau

^(b) les abondances de H₂CO se réfère à une production par une source étendue

2.2.b. La phase solide

La mesure directe de la composition chimique de la phase solide des comètes provient presque exclusivement de l'étude in-situ par spectrométrie de masse des grains cométaires. Ces informations ont été acquises par les instruments PUMA-1, PUMA-2, PIA et PICCA, embarqués respectivement à bord des sondes

Véga-1, Véga-2 et Giotto qui ont traversé la coma de Halley en mars 1986 (voir tableau I.1). Plus de 5000 particules, ayant des masses comprises entre $5 \cdot 10^{-17}$ et $5 \cdot 10^{-12}$ g, ont été analysées (Fomenkova, 1999).

Les spectres de masse collectés par ces instruments ont montré que certains grains contenaient des composés organiques réfractaires de haut poids moléculaire (figure I.7) (Kissel et al., 1986b et Kissel et al., 1986a). Une phase minérale formée à partir des atomes de Na, Mg, Si, Ca et Fe a été détectée (Kissel et al., 1986b). D'une manière générale, les grains analysés peuvent être regroupés en 3 catégories (Fomenkova, 1999) :

- 1.) des grains contenant peu de carbone et beaucoup d'éléments minéraux (Mg, Si, Fe, Ca,...),
- 2.) des grains 'CHON'⁵ contenant principalement des composés organiques
- 3.) des grains contenant des fractions équivalentes de composés organiques et de minéraux. Globalement, le rapport massique entre les minéraux et la composante organique réfractaire semble être d'environ 2:1 (Fomenkova, 1999).

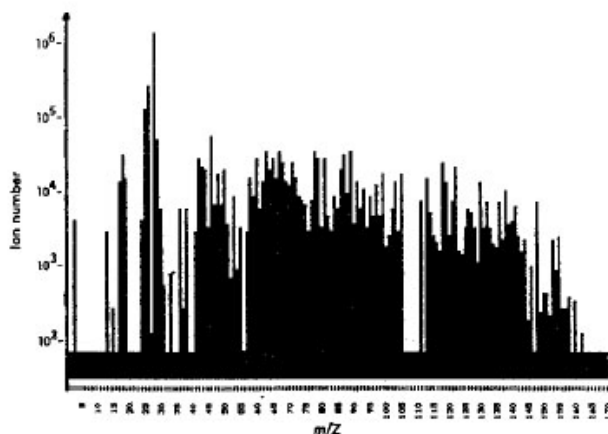


Figure I.7 : Spectre de masse cumulé à partir de 43 spectres de masse individuels acquis par PUMA-1 (Kissel and Krueger, 1987). Des ions moléculaires sont détectés jusqu'à des masses

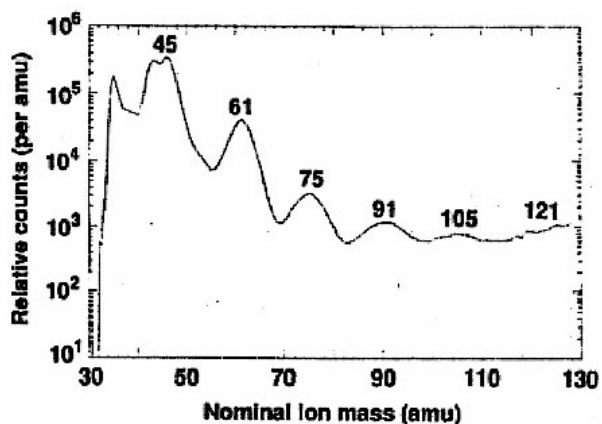


Figure I.8 : Spectre de masse moyenné à partir des spectres de masse individuels enregistrés pour des distances au noyau variant de 8200 à 12600 km par PICCA (Huebner, 1987).

⁵ L'expression 'CHON' désigne les composés organiques formés à partir des atomes de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O) et d'azote (N).

A partir des spectres de masses acquis, de nombreux auteurs ont tenté d'identifier les composés organiques réfractaires présents dans les grains. L'hypothèse la plus convaincante est celle concernant le polyoxyméthylène (polymère de formaldéhyde, aussi appelé 'POM', $(-CH_2-O-)_n$) (Huebner, 1987, Huebner et al., 1987 et Mitchell et al., 1987). Le spectre de masse cumulé, enregistré par PICCA, présente des pics aux masses 45, 61, 75, 91, 105 et 121 (figure I.8). Ces différents pics sont alternativement séparés par des intervalles de 14 et 16 AMU. Cette régularité pourrait s'expliquer par la formation des fragments $-CH_2-$ et $-O-$ à partir du polyoxyméthylène. De plus, des spectres de masse expérimentaux acquis par Möller and Jackson (1990) et Moore and Tanabé (1990) semblent bien s'ajuster avec les données acquises sur la comète Halley.

Mais cette attribution reste spéculative. En effet les différentes structures présentes dans les spectres de masses peuvent provenir d'une grande variété de composés organiques (Mitchell et al., 1992). Bien que ces spectres de masse, acquis dans la coma de Halley, montrent sans ambiguïté la présence de composés organiques réfractaires dans les grains, ils sont trop complexes pour permettre d'en préciser la nature.

La présence d'autres polymères dans les grains cométaires a été proposée, en particulier les polymères de HCN (Huebner et al., 1989), des polymères de C_3O_2 ou de cyanopolyynes ($HC_{2n+1}N$) (Fomenkova, 1999). Enfin, une très longue liste de composés, incluant des PAHs, dont la présence peut être envisagée, a été publiée par Kissel and Krueger (1987). D'autre part, la présence d'hexaméthylènetétramine (ou HMT, $C_6H_{12}N_4$) dans les noyaux cométaires est suggérée par sa détection en grande quantité dans les analogues de glaces cométaires (Berstein et al., 1995), mais aussi par l'identification d'une bande d'absorption à 2,39 μm dans les spectres du noyau de la comète 19P/Borelly (Soderblom et al., 2004).

Il faut noter que les résultats acquis par la sonde Stardust dans la coma de la comète 81P/Wild2 en janvier 2004 viennent d'être publiés très récemment. Cette sonde emportait un spectromètre de masse (CIDA, voir tableau 1.1) destiné à l'étude chimique des grains cométaires. Cet instrument a montré que les grains analysés étaient principalement constitués de composé organiques réfractaires (Kissel et al., 2004), qui semblent être riches en azote (un signal de forte intensité, caractéristique du groupement CN, a été enregistré), mais pauvre en oxygène. Kissel et al. (2004) proposent donc que les nitriles et les polymères de HCN puissent être présents dans la phase organique réfractaire. Par contre, l'abondance du polyoxyméthylène semble être inférieure à 3%. D'autre part, cette sonde a collecté environ 3000 grains de diamètre inférieur à 15 μm (Tuzzolino et al., 2004). Cet échantillon doit être

rapporté sur Terre en janvier 2006 afin d'être analysé en laboratoire. Ces études devraient alors permettre de préciser la nature des composés présents dans la phase organique des comètes.

I.3. Le phénomène de source étendue

Si la plupart des molécules gazeuses dans la coma proviennent uniquement de la sublimation du noyau⁶, des mesures in situ dans la coma de Halley de CO (Eberhardt et al., 1987) et de H₂CO (Meier et al., 1993) ont montré que ces composés devraient être produits, au moins en partie, directement dans la coma. La source de ces composés n'étant pas localisée à la surface du noyau, elle est appelée « source étendue ». Certains radicaux semblent être aussi produits par des mécanismes similaires. Mais les radicaux étant majoritairement produits par photodissociation des molécules mères dans la coma, la mise en évidence d'autres mécanismes de production des radicaux est plus difficile que pour les molécules. Nous étudierons donc successivement les sources étendues de molécules puis celles de radicaux.

Dans la littérature, l'expression 'source étendue' n'est pas clairement définie. Nous parlerons de 'source étendue' d'une molécule si celle-ci n'est pas produite uniquement par la sublimation du noyau. S'agissant des radicaux, nous parlerons de 'source étendue' si ces derniers ne sont pas produit uniquement par la photodissociation d'une molécule gazeuse unique.

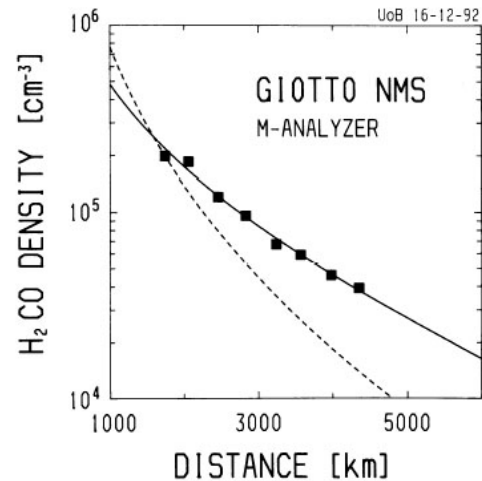


Figure I.9 : Densité volumique de H₂CO en fonction de la distance au noyau. Les points correspondent aux mesures de NMS, alors que la courbe en pointillé représente la distribution attendue si tout le H₂CO était produit par la sublimation du noyau (Meier et al., 1993).

⁶ Il est probable qu'une partie des molécules gazeuses observées dans le coma proviennent aussi de la sublimation de grains de glace situés à de faibles distances du noyau. Mais cette source, si elle existe, ne peut être résolue par les instruments actuels.

3.1. Les sources étendues de molécules

3.1.a. Les premières observations de sources étendues

Historiquement, les premières sources étendues à avoir été mises en évidence sont celles de CO et H₂CO (voir figure I.9) (Eberhardt et al., 1987 et Meier et al., 1993). Ces auteurs ont émis l'hypothèse que des composés organiques présents sous forme solide dans les grains contribuent à la production de CO et de H₂CO. Dans le cas du H₂CO, Meier et al. (1993) ont proposé que ce soit le POM (polyoxyméthylène, polymère solide du H₂CO) qui puisse produire du H₂CO par dégradation ou sublimation. Depuis ces premières observations, les sources étendues de CO et H₂CO ont été observées dans d'autres comètes et d'autres molécules présentant ce phénomène de sources étendues ont été mises en évidence (tableau I.3).

3.1.b. Les observations actuelles des sources étendues

Pour mettre en évidence une source étendue la méthode la plus directe est de mesurer la distribution spatiale des molécules dans la coma. Dans le domaine infrarouge, la densité de colonne en fonction de la distance au noyau peut être mesurée grâce à un spectromètre muni d'une fente. De telles observations montrent que CO (Brooke et al., 2000) et OCS (DelloRusso et al., 1998) sont en partie produits par une source étendue, mais aussi que d'autres molécules (CH₄, C₂H₆, H₂O) proviennent vraisemblablement uniquement de la sublimation du noyau (Brooke et al., 2003). Pour les molécules observables uniquement dans le domaine radio, leurs distributions spatiales peuvent être mesurées par interférométrie (Wink et al., 1999). D'autre part, le flux émis par une molécule peut être mesuré en différents points de la coma par des pointages successifs du télescope (Biver et al., 1999 et Gunnarsson et al., 2002). La première méthode permet d'atteindre une bonne résolution spatiale (2-4'' pour l'interféromètre de l'IRAM situé au plateau de Bure par exemple), alors que la deuxième méthode ne permet qu'une détermination grossière de la distribution spatiale. Les observations par interférométrie montrent que H₂CO, et SO sont produits par des sources étendues mais que HCN et H₂S sont des molécules mères (Wink et al., 1999). De plus les observations radio permettent de résoudre le profil des raies rotationnelles. Ce profil, qui est le reflet du champ de vitesse de la molécule dans la coma, peut permettre de distinguer les molécules produites par une source étendue ou non. En effet, les molécules produites par une source étendue n'ont pas forcément la même vitesse d'expansion dans la coma que celles

émises depuis le noyau (Gunnarsson et al., 2003). Cette technique a permis de mettre en évidence les source étendues de H₂CO (Bockelée-Morvan and Crovisier, 2002), CO

Tableau I.3 : Observations des sources étendues de molécules (les radicaux et les ions ont été exclus de ce tableau.

Molécules	Comètes	Méthode	Références
CO	1P/Halley	(1)	Eberhardt et al., 1987 et Eberhardt, 1999
	C/1996 B2 (Hyakutake)	(2)	DiSanti et al., 2003
	29P/Schwassmann-Wachmann 1	(3)	Gunnarsson et al., 2002
	C/1995 O1 (Hale-Bopp)	(2)	Weaver et al., 1999 et Brooke et al., 2003
	C/1995 O1 (Hale-Bopp)	(2)	DiSanti et al., 1999 et DiSanti et al., 2001
	C/1995 O1 (Hale-Bopp)	(5)	Gunnarsson et al., 2003
H ₂ CO	1P/Halley	(1)	Meier et al., 1993
	C/1989 X1 Austin	(3)	Colom et al., 1992
	C/1990 K1 Levy		
	C/1996 B2 (Hyakutake)	(6)	Lis et al., 1997
	C/1996 B2 (Hyakutake)	(3)	Biver et al., 1999
	C/1995 O1 (Hale-Bopp)	(4)	Wink et al., 1999 et Bockelée-Morvan and Crovisier, 2000
	C/1995 O1 (Hale-Bopp)	(6)	Bockelée-Morvan and Crovisier, 2002 et Biver et al., 2002a
HNC	C/1995 O1 (Hale-Bopp)	(6)	Bockelée-Morvan and Crovisier, 2002 et Biver et al., 2002a
OCS	C/1995 O1 (Hale-Bopp)	(2)	DelloRusso et al., 1998
CH ₃ OH	C/1995 O1 (Hale-Bopp)	(5)	Womack et al., 1997
SO	C/1995 O1 (Hale-Bopp)	(4)	Wink et al., 1999 et Despois, 1999
CS	C/1995 O1 (Hale-Bopp)	(6)	Bockelée-Morvan and Crovisier, 2002 et Biver et al., 2002a

(1) détermination de la distribution spatiale par spectrométrie masse in-situ (2) observation dans l'infrarouge et détermination de la distribution spatiale par spectrométrie (3) observations en radio et détermination grossière de la distribution spatiale par dépointage du télescope (4) Interférométrie radio (5) Profils des raies observées en radio (6) Evolution des taux de production en fonction de la distance héliocentrique.

(Gunnarsson et al., 2003) et CH₃OH (Womack et al., 1997) dans la comète Hale-Bopp à des distances héliocentriques supérieures à 3.5 UA. Enfin, l'évolution héliocentrique des taux de production des espèces produites par une source étendue peut-être plus rapide que celle des molécules mères (Bockelée-Morvan and Rickman, 1999), c'est en particulier le cas de H₂CO, HNC et CS (figure I.6) (Biver et al., 2002a). Les différentes sources étendues ainsi que les méthodes par lesquelles elles ont été mises en évidence sont résumées dans le tableau I.3.

3.1.c. L'origine des sources étendues

Certaines molécules, présentant une source étendue, peuvent provenir de la photodissociation d'un parent. C'est en particulier le cas de SO et CS, qui pourraient provenir respectivement de la photodissociation de SO₂ (Bockelée-Morvan and Crovisier, 2002) et CS₂. SO₂ a été détecté dans Hale-Bopp (Bockelée-Morvan et al., 2000). Cette hypothèse est renforcée par le fait que les taux de production de SO et SO₂ semblent cohérents, ainsi que leur longueur d'échelle (Bockelée-Morvan and Crovisier, 2002). Par contre, CS₂ n'a jamais été détecté dans les comètes⁷. D'autre part, un autre parent à CS ne peut pas être exclu (Biver et al., 2002a). Le cas des autres molécules (CO, H₂CO, HNC, OCS et CH₃OH) est plus complexe car la photodissociation d'aucune espèce gazeuse ne peut expliquer leur distribution spatiale.

Le cas de la source étendue de CO semble assez complexe. En effet au delà de 3 UA, CO est vraisemblablement produit à la fois par la sublimation du noyau et une source étendue (Gunnarsson et al., 2003). Cette source étendue semble disparaître entre 2 et 3 UA, puis réapparaître vers 1.5 UA (DiSanti et al., 1999). Aux grandes distances héliocentriques, la source étendue de CO semble pouvoir être expliquée par la sublimation de grains glaces aussi bien dans la comète 29P/Schwassmann-Wachmann 1 (Gunnarsson, 2003) que dans Hale-Bopp (Gunnarsson et al., 2003). Cette hypothèse est cohérente avec une disparition de la source étendue vers 2-3 UA. En effet, à de telles distances du Soleil, les grains de glace doivent alors se sublimer très rapidement, et la source étendue ne pourrait plus être distinguée de la sublimation du noyau. Depuis sa découverte dans Halley, de nombreuses hypothèses ont été proposées pour expliquer la source étendue de CO à de faibles distances héliocentriques. En particulier, Boice et al., (1990) a proposé qu'une partie du CO puisse provenir de la décomposition du polyoxyméthylène, mais des mesures expérimentales ont montré que ce n'était vraisemblablement pas le cas (Cottin et al., 2004), la production de CO à partir de ce composé étant extrêmement faible. Huntress et al. (1991), quant à eux, ont proposé la photodissociation de C₃O₂ en phase gazeuse, mais la limite supérieure de l'abondance de C₃O₂ est insuffisante pour expliquer l'origine de CO (Crovisier et al., 1991). Enfin, CO pourrait être directement produit à partir de polymères de C₃O₂ en phase solide dans les grains (Brucato et al., 1997 et Gerakines and Moore, 2001), mais aucune donnée expérimentale

⁷ Entre la rédaction de ce manuscrit et ma soutenance de thèse, Jackson et al. (2004) ont montré que CS₂ est présent dans les comètes. En effet, ils ont acquis des spectres de fluorescence de ce composé dans les domaines visible et ultraviolet, qui ont été comparés avec les bandes non identifiées présentes dans « l'atlas spectral » de Cochran et Cochran (2002). Cette comparaison leur a permis d'attribuer 28 bandes d'émission présentes dans les spectres cométaires à CS₂.

concernant la dégradation de ce polymère n'ayant été acquise, cette hypothèse ne peut pas être confirmée. L'origine de la source étendue de CO à de faibles distances héliocentriques n'est donc pas encore explicable. Toutefois, l'apparition de la source étendue de CO vers 1.5 UA est compatible avec une production de CO par un processus thermique (DiSanti et al., 1999).

Afin d'expliquer l'abondance de l'acide isocyanique (HNC), Rodgers & Charnley (1998) ont développé un modèle chimique de la coma. Ils ont montré que l'isomérisation de HCN ($\text{HCN} + \text{H} \leftrightarrow \text{HNC} + \text{H}$) pouvait expliquer l'origine de HNC dans Hale-Bopp. Mais, ce mécanisme ne permet pas d'expliquer l'abondance de HNC dans des comètes moins actives telle que Hyakutake et Lee (Rodgers and Charnley, 1998 et Rodgers and Charnley, 2001). Aussi, ces derniers ont proposé un mécanisme de production de HNC faisant intervenir la dégradation de polymères de HCN. Mais là encore, la production de HNC à partir des polymères de HCN n'ayant pas été vérifiée expérimentalement, cette hypothèse ne peut pas être confirmée.

Le cas de H_2CO est sûrement le mieux connu. En effet, dès la première observation de la source étendue de H_2CO , il avait été proposé que celle-ci puisse provenir de la dégradation du polyoxyméthylène (Meier et al., 1993). Malheureusement, par manque de données expérimentales, cette hypothèse ne pouvait pas être vérifiée. Il a fallu attendre 1999 pour que soit mesuré la production de H_2CO à partir du POM par dégradation thermique et irradiation UV (Cottin, 1999, Cottin et al., 2000 et Cottin et al., 2001). Ces données quantitatives ont alors été introduites dans un modèle de l'environnement cométaire. Celui ci a permis de reproduire le profil de densité de H_2CO mesuré in-situ dans la comète 1P/Halley à 0.9 UA du Soleil (Cottin et al., 2004). Cet ajustement est réalisé en considérant que les grains présents dans la coma contiennent quelques pour-cent de POM en masse. Il semble donc très probable que la dégradation de polymères de 'type POM' soit responsable de la source étendue de H_2CO et donc que ce type de polymère soit présent dans les noyaux cométaires.

3.2. Les sources étendues de radicaux

Les radicaux sont produits par la photodissociation de molécules mères. Ainsi, la photodissociation de HCN, C_2H_2 et C_2H_6 produit les radicaux CN et C_2 . Mais ces radicaux sont aussi vraisemblablement produits par une source étendue. L'origine de la source étendue de CN étant le sujet de ce mémoire, nous présenterons dans le chapitre suivant, une revue des observations de CN et détaillerons les différentes hypothèses concernant l'origine de ce radical. Dans cette partie, nous ne ferons que rappeler les principales données

observationnelles en faveur d'une origine de certains radicaux par un mécanisme de source étendue.

L'idée que le radical CN puisse être produit par une source étendue a été proposée suite à la découverte de jets de CN dans Halley (A'Hearn et al., 1986). L'observation de ces jets a été confirmée par Cosmovici et al. (1988) qui observèrent aussi des jets de C₂, C₃ et ([O₁]+NH₂). La distribution de ces radicaux dans ces jets a été étudiée. Ces études montrent que la distribution de CN (Klavetter and A'Hearn, 1994) ainsi que de C₂ et C₃ (Clairemidi et al., 1990) dans les jets est différente de celle dans le reste de la coma. Les mécanismes de production des radicaux dans les jets et dans la coma diffuse pourraient donc être différents. Une source étendue est aussi proposée pour expliquer la morphologie des jets de CN, OH et C₂ observés sur Hale-Bopp (Lederer and Campins, 2001 et Lederer and Campins, 2002). D'autre part la distribution spatiale de CN, lorsque la comète se situe à moins de 3 UA du Soleil, ne peut pas être expliquée uniquement par la photodissociation de HCN (Krasnopolsky, 1991 et Lara et al., 2003).

I.4. Conclusion

De part la richesse de la composition chimique des comètes et l'apport possible de composés organiques complexes sur la Terre primitive qui aurait pu favoriser l'éclosion du vivant sur Terre, les comètes sont des objets d'intérêt exobiologique. De plus, de part les informations sur la formation du système solaire que les noyaux cométaires contiennent, les comètes sont également des cibles d'études privilégiées par les planétologues. Malheureusement, la plupart des informations pertinentes sont contenues dans les noyaux cométaires qui restent des objets difficiles à observer directement. C'est pourquoi, au LISA, il a été entrepris une étude de l'origine des sources étendues dans le but d'identifier de façon indirecte des composés organiques à haut poids moléculaires présents dans les noyaux cométaires. Avant d'exposer cette étude, je vais tout d'abord présenter une revue des observations de CN, qui nous permettra de formuler des hypothèses sur l'origine de ce composé dans l'atmosphère des comètes.

I.5. Références relatives au chapitre I

- A'Hearn, M. F., Hoban, S., Birch, P. V., Bowers, C., Martin, R., and Klinglesmith, D. A., **1986**, Cyanogen jets in comet Halley, *Nature* **324**:649-651.
- Bernstein, M.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J. and Chang, S., **1995**, *The Astrophysical Journal*, **454**: 327-344.
- Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Colom, P., Crovisier, J., Henry, F., Lellouch, E., Winnberg, A., Johansson, L. E. B., Gunnarsson, M., Rickman, H., Rantakyro, F., Davies, J. K., Dent, W. R. F., Paubert, G., Moreno, R., Wink, J., Despois, D., Benford, D. J., Gardner, M., Lis, D. C., Mehringer, D., Phillips, T. G., and Rauer, H., **2002a**, The 1995-2002 Long-Term Monitoring of Comet C/1995 O1 (HALE-BOPP) at Radio Wavelength, *Earth, Moon, and Planets* **90**(1):5-14.
- Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Colom, P., Henry, F., Moreno, R., Paubert, G., Despois, D., and Lis, D. C., **2002b**, Chemical composition diversity among 24 Comets observed at radio wavelengths, *Earth, Moon, and Planets* **90**(1):323-333.
- Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Davies, J. K., Matthews, H. E., Wink, J. E., Rauer, H., Colom, P., Dent, W. R. F., Despois, D., Moreno, R., Paubert, G., Jewitt, D., and Senay, M., **1999**, Spectroscopic Monitoring of Comet C/1996 B2 (Hyakutake) with the JCMT and IRAM Radio Telescopes, *The Astronomical Journal* **118**(4):1850-1872.
- Bockelée-Morvan, D., and Crovisier, J., **2002**, Lessons of Comet Hale-Bopp for Chemistry: Observations and theory, *Earth, Moon, and Planets* **89**(1):53-71.
- Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Colom, P., and Despois, D., **1994**, The rotational lines of methanol in comets Austin 1990 V and Levy 1990 XX, *Astronomy and Astrophysics* **287**(2): 647-665.
- Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Mumma, M. J., and Weaver, H. A., **2004**, The composition of cometary volatiles. in: *Comets II* (M. Festou, H.U. Keller and H.A. Weaver eds), Univ. Arizona Press, Tucson.
- Bockelée-Morvan, D., Gautier, D., Hersant, F., Huré, J.-M., and Robert, F., **2002**, Turbulent radial mixing in the solar nebula as the source of crystalline silicates in comets., *Astronomy and Astrophysics* **384**:1107-1118.
- 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., Gerard, E., Germain, B., Houde, M., 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.
- Bockelée-Morvan, D., and Rickman, H., **1999**, C/1995 O1 (Hale-Bopp): Gas Production Curves and Their Interpretation, *Earth, Moon, and Planets* **79**(1/3):55-77.
- Boice, D. C., Huebner, W. F., Sablik, M. J., and Konno, I., **1990**, Distributed Coma Sources and the CH₄/CO Ratio in Comet Halley, *Geophysical Research Letters* **17**(11):1813-1816.
- Britt, D. T., Boice, D. C., B. J. Buratti, H. Campins, R. M. Nelson, J. Oberst, B. R. Sandel, S. A. Stern, Soderblom, L. A., and Thomas, N., **2004**, The morphology and surface processes of Comet 19/P Borrelly, *Icarus* **167**:45-53.

- Brooke, T. Y., Tokunaga, A. T., Weaver, H. A., Crovisier, J., Bockelée-Morvan, D., and Crisp, D., **1996**, Detection of acetylene in the infrared spectrum of comet Hyakutake, *Nature* **383**:606-608.
- Brooke, T. Y., Weaver, H. A., Chin, G., Bockelée-Morvan, D., Kim, S. J., and Xu, L.-H., **2003**, Spectroscopy of Comet Hale-Bopp in the infrared, *Icarus* **166**(1):167-187.
- Brucato, J. R., Castorina, A. C., Palumbo, M. E., Satorre, M. A., and Strazzulla, G., **1997**, Ion irradiation and extended CO emission in cometary comae, *Planetary and Space Science* **45**(7):835-840.
- Buratti, B. J., Hicks, M. D., Soderblom, L. A., Britt, D., Oberst, J., and Hillier, J. K., **2004**, Deep Space 1 photometry of the nucleus of Comet 19P/Borrelly, *Icarus* **167**:16-29.
- Chick, K. M., and Cassen, P., **1997**, Thermal Processing of Interstellar Dust Grains in the Primitive Solar Environment, *The Astrophysical Journal* **477**:398-409.
- Clairemidi, J., Moreels, G., and Krasnopolsky, V. A., **1990**, Gaseous CN, C₂, and C₃ jets in the inner coma of Comet P/Halley observed from the VEGA 2 spacecraft, *Icarus* **86**:115-128.
- Cochran, A. L., and Cochran, W. D., **2002**, A High Spectral Resolution Atlas of Comet 122P/de Vico, *Icarus* **157**(2):297-308.
- Colangeli, L., Epifani, E., Brucato, J. R., Bussoletti, E., de Sanctis, C., Fulle, M., Mennella, V., Palomba, E., Palumbo, P., and Rotundi, A., **1999**, Infrared spectral observations of comet 103P/Hartley 2 by ISOPHOT, *Astronomy and Astrophysics* **343**:L87-L90.
- Colom, P., Crovisier, J., and Bockelée-Morvan, D., **1992**, Formaldehyde in comets. I: Microwave observations of P/Brorsen-Metcalf (1989 X), Austin (1990 V) and Levy (1990 XX), *Astronomy and Astrophysics*. **264**:270-281.
- Combes, M., Moroz, V. I., Crovisier, J., Encrenaz, T., Bibring, J. P., Grigoriev, A. V., Sanko, N. F., Coron, N., Crifo, J. F., Gispert, R., Bockelée-Morvan, D., Nikolsky, Y. V., Krasnopolsky, V. A., Owen, T., Emerich, C., Lamarre, J. M., and Rocard, F., **1988**, The 2.5-12 μm spectrum of Comet Halley from the IKS-VEGA experiment, *Icarus* **76**:404-436.
- Cosmovici, C. B., Schwartz, G., Ip, W., and Mack, P., **1988**, Gas and dust jets in the inner coma of comet Halley, *Nature* **332**:705-709.
- Cottin, H., **1999**, Chimie organique de l'environnement cométaire: étude expérimentale de la contribution de la composante organique réfractaire à la phase gazeuse, Paris, Thèse de l'université Paris 12 (Créteil).
- Cottin, H., Benilan, Y., Gazeau, M.-C., and Raulin, F., **2004**, Origin of cometary extended sources from degradation of refractory organics on grain: polyoxymethylene as formaldehyde parent molecule, *Icarus* **167**:397-416.
- Cottin, H., Gazeau, M.-C., Chaquin, P., Raulin, F., and Bénilan, Y., **2001**, Experimental and theoretical studies on the gas/solid/gas transformation cycle in extraterrestrial environments, *Journal of Geophysical Research* **106**(E12):33,325-33,332.
- Cottin, H., Gazeau, M. C., Doussin, J. F., and Raulin, F., **2000**, An experimental study of the photodegradation of polyoxymethylene at 122, 147 and 193 nm, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* **135**:53-64.
- Cottin, H., Gazeau, M. C., and Raulin, F., **1999**, Cometary organic chemistry : a review from observations, numerical and experimental simulations, *Planetary and Space Science* **47**(8-9):1141-1162.
- Crovisier, J., **1997**, Solids and volatiles in comets, in: *Formation and evolution of solids in space* (J. M. Greenberg, ed.), Kluwer, Erice.
- Crovisier, J., **2003**, **In press**, The molecular complexity of comets, in: *Astrobiology: Future Perspectives*, P. Ehrenfreund (ed), Kluwer Academic Publishers, Bern, Switzerland.

- Crovisier, J., Bockelée-Morvan, D., Biver, N., Colom, P., Despois, D., and Lis, D. C., **2004a**, Ethylene glycol in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Astronomy and Astrophysics* **418**:L35-L38.
- Crovisier, J., Bockelée-Morvan, D., Colom, P., Biver, N., Despois, D., Lis, D. C., and the team for target-of-opportunity radio observations of comets, **2004b**, The composition of ices in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) from radio spectroscopy: Further results and upper limits on undetected species., *Astronomy and Astrophysics* **418**:1141-1157.
- Crovisier, J., Encrenaz, T., and Combes, M., **1991**, Carbon Suboxide in Comet Halley, *Nature* **353**(6345):610.
- Crovisier, J., Leech, K., Bockelée-Morvan, D., Brooke, T. Y., Hanner, M. S., Altieri, B., Keller, H. U., and Lellouch, E., **1997a**, The infrared spectrum of comet Hale-Bopp., *First ISO Workshop on Analytical Spectroscopy*, A.M. Heras, K. Leech, N.R. Trams and M. Perry eds, *ESA SP-419* **419**:137-140.
- Crovisier, J., Leech, K., Bockelée-Morvan, D., Brooke, T. Y., Martha S. Hanner, Altieri, B., Keller, H. U., and Lellouch, E., **1997b**, The Spectrum of Comet Hale-Bopp (C/1995 O1) Observed with the Infrared Space Observatory at 2.9 Astronomical Units from the Sun, *Science* **275**:1904-1907.
- DelloRusso, N., DiSanti, M. A., Mumma, M. J., Magee-Sauer, K., and Rettig, T. W., **1998**, Carbonyl Sulfide in Comets C_{solar}1996 B2 (Hyakutake) and C/1995 O1 (Hale-Bopp) : Evidence for an Extended Source in Hale-Bopp, *Icarus* **135**:377-388.
- Delsemme, A. H., **2000**, Cometary origin of the biosphere, *Icarus* **146**:125-131.
- Despois, D., **1999**, Radio line observations of molecular and isotopic species in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp), *Earth Moon and Planets* **79**:103-124.
- DiSanti, M. A., Mumma, J. M., Russo, N. D., and Magee-Sauer, K., **2001**, Carbon monoxide production and excitation in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp): Isolation of native and distributed CO sources., *Icarus* **153**:361-390.
- DiSanti, M. A., Mumma, M. J., Dello Russo, N., Magee-Sauer, K., and Griep, D. M., **2003**, Evidence for a dominant native source of carbon monoxide in Comet C/1996 B2 (Hyakutake), *Journal of Geophysical Research Planets* **108**(E6):15-1.
- DiSanti, M. A., Mumma, M. J., DelloRusso, N., Magee-Sauer, K., Novak, R., and Rettig, T. W., **1999**, Identification of two sources of carbon monoxide in comet Hale-Bopp, *Nature* **399**:662-665.
- Duncan, M. J., and Levison, H. F., **1997**, A Disk of Scattered Icy Objects and the Origin of Jupiter-Family Comets, *Science* **276**:1670-1672.
- Eberhardt, P., 1999, Comet Halley's gas composition and extended sources: Results from the neutral mass spectrometer on Giotto., *Space Science Review* **90**:45-52.
- Eberhardt, P., Krankowsky, D., Schulte, W., Dolder, U., Lammerzähl, P., Berthelier, J. J., Woweries, J., Stubbeman, U., Hodges, R. R., Hoffman, J. H., and Illiano, J. M., **1987**, The CO and N₂ abundance in comet P/Halley, *Astronomy and Astrophysics* **187**:481-484.
- Fegley, B., **1999**, Chemical and physical processing of presolar materials in the solar nebula and the implications for preservation of presolar materials in comets, *Space Science Review* **90**:239-252.
- Feldman, P. D., Weaver, H. A., and Burgh, E. B., **2002**, Far Ultraviolet Spectroscopic Explorer Observations of CO and H₂ Emission in Comet C/2001 A2 (LINEAR), *The Astrophysical Journal* **576**(1):L91-L94.
- Fernandez, J. A., **1997**, The formation of the Oort cloud and the primitive galactic environment, *Icarus* **129**:106-119.
- Fomenkova, M. N., **1999**, On the Organic Refractory Component of Cometary Dust, *Space Science Reviews* **90**(1):109-114.

- Gerakines, P. A., and Moore, M. H., **2001**, Carbon Suboxide in Astrophysical Ice Analogs, *Icarus* **154**(2):372-380.
- Gerakines, P. A., Moore, M. H. and Hudson, R. L., **2004**, Ultraviolet photolysis and proton irradiation of astrophysical ice analogs containing hydrogen cyanide, *Icarus*, **170**:202-213.
- Gomes, R., **2003**, Planetary science: Conveyed to the Kuiper belt, *Nature* **426**:393-395.
- Greenberg, J. M., **1982**, What are comets made of ? A model based on interstellar dust, in: *Comets* (L. L. Wilkening, ed.), University of Arizona Press, Tucson, 131-163.
- Greenberg, J. M., **1998**, Making a Comet Nucleus, *Astronomy and Astrophysics* **330**:375-380.
- Grün, E., Hanner, M. S., Peschke, S. B., Müller, T., Boehnhardt, H., Brooke, T. Y., Campins, H., Crovisier, J., Delahodde, C., Heinrichsen, I., Keller, H. U., Knacke, R. F., Krüger, H., Lamy, P., Leinert, C., Lemke, D., Lisse, C. M., Müller, M., Osip, D. J., Solc, M., Stickel, M., Sykes, M., Vanysek, V., and Zarnecki, J., **2001**, Broadband infrared photometry of comet Hale-Bopp with ISOPHOT, *Astronomy and Astrophysics* **377**:1098-1118.
- Gunnarsson, M., **2003**, Icy grains as a source of CO in comet 29P/Schwassmann-Wachmann 1, *Astronomy and Astrophysics* **398**:353-361.
- Gunnarsson, M., Bockelée-Morvan, D., Winnberg, A., Rickman, H., Crovisier, J., Biver, N., Colom, P., Davies, J. K., Despois, D., Henry, F., Johansson, L. E. B., Moreno, R., Paubert, G., and Rantakyö, F. T., **2003**, Production and kinematics of CO in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) at large post-perihelion distances, *Astronomy and Astrophysics* **402**:383-393.
- Gunnarsson, M., Rickman, H., Festou, M. C., Winnberg, A., and Tancredi, G., **2002**, An Extended CO Source around Comet 29P/Schwassmann-Wachmann 1, *Icarus* **157**(2):309-322.
- Harmon, J. K., Campbell, D. B., Ostro, S. J., and Nolan, M. C., **1999**, Radar observations of comets, *Planetary and Space Sciences* **47**:1409-1422.
- Harmon, J. K., Ostro, S. J., Benner, L. A., Rosema, K. D., Jurgens, R. F., Winkler, R., Yeomans, D. K., Choate, D., Cormier, R., Giorgini, J. D., Mitchell, D. L., Chodas, P. W., Rose, R., Kelley, D., Slade, M. A., and Thomas, M. L., **1997**, Radar Detection of the Nucleus and Coma of Comet Hyakutake (C/1996 B2), *Science* **278**:1921-1924.
- Huebner, W. F., **1987**, First polymer in space identified in comet Halley, *Science* **237**:628-630.
- Huebner, W. F., Boice, D. C., and Korth, A., **1989**, Halley's polymeric organic molecules, *Advances in Space Research* **9**(2):29-34.
- Huebner, W. F., Boice, D. C., and Sharp, C. M., **1987**, Polyoxymethylene in Comet Halley, *Astrophysical Journal* **320**:149-152.
- Huntress, W. T. J., Allen, M., and Delitsky, M., **1991**, Carbon suboxide in Comet Halley?, *Nature* **352**:316-318.
- Jackson, W. M., Scodinu, A. Xu, D. and Cochran, A. L., **2004**, Using ultraviolet and visible spectrum of comet 122P/de Vico to identify the parent molecule CS₂. *The Astrophysical Journal*, **607**:L139-L141.
- Jewitt, D., and Luu, J., **1993**, Discovery of the candidate Kuiper belt object 1992 QB1, *Nature* **362**:730-732.
- Jewitt, D. C., and Luu, J. X., **1995**, The solar system beyond Neptune, *The Astronomical Journal* **109**:1867-1876.
- Jewitt, D. C., and Matthews, H. E., **1997**, Submillimeter Continuum Observations of Comet Hyakutake (C/1996 B2), *Astronomical Journal* **113**:1145.
- Keller, H. U., Delamere, W. A., Reitsema, H. J., Huebner, W. F., and Schmidt, H. U., **1987**, Comet P/Halley's nucleus and its activity, *Astronomy and Astrophysics* **187**:807-823.

- Kissel, J., Brownlee, D. E., Buchler, K., Clark, B. C., Fechtig, H., Grun, E., Hornung, K., Igenbergs, E. B., Jessberger, E. K., Krueger, F. R., Kuczera, H., McDonnell, J. A. M., Morfill, G. M., Rahe, J., Schwem, G. H., Sekanina, Z., Utterback, N. G., Volk, H. J., and Zook, H. A., **1986a**, Composition of comet Halley dust particles from Giotto observation, *Nature* **321**:336-337.
- Kissel, J., and Krueger, F. R., **1987**, The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1, *Nature* **326**:755-760.
- Kissel, J., Sagdeev, R. Z., Bertaux, J. L., Angarov, V. N., Audouze, J., Blamont, J. E., Buchler, K., Evlanov, E. N., Fechtig, H., Fomenkova, M. N., VonHoerner, H., Inogamov, N. A., Khromov, V. N., Knabe, W., Krueger, F. R., Langevin, Y., Leonas, V. B., Lévassieur-Regourd, A. C., Managadze, G. G., Podkolzin, S. N., Shapiro, V. D., Tabaldyev, S. R., and Zubkov, B. V., **1986b**, Composition of comet Halley dust particles from Vega observations, *Nature* **321**:280-282.
- Kissel, J., Krueger, F. R., Silen, J., and Clark, B. C., **2004**, The Cometary and Interstellar Dust Analyzer at Comet 81P/Wild 2, *Science* **304**:1774-1776.
- Klavetter, J. J., and A'Hearn, M. F., **1994**, An extended source for CN jets in comet P/Halley, *Icarus* **107**:322-334.
- Krasnopolsky, V. A., **1991**, C3 and CN parents in Comet P/Halley, *Astronomy and Astrophysics* **245**:310-315.
- Krueger, F. R., Werther, W., Kissel, J., and Schmidt, E. R., **2004**, Assignment of quinone derivatives as the main compounds class composing 'interstellar' grains based on both polarity ions detected by the 'Cometary and Interstellar Dust Analyser' (CIDA) onboard the spacecraft STARDUST, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **18**:103-111.
- Lamy, P. L., and Toth, I., **1995**, Direct detection of a cometary nucleus with the Hubble Space Telescope, *Astronomy and Astrophysics* **293**:L43-L45.
- Lamy, P. L., Toth, I., A'Hearn, M. F., Weaver, H. A., and Weissman, P. R., **2001**, Hubble Space Telescope Observations of the Nucleus of Comet 9P/Tempel 1, *Icarus* **154**(2):337-344.
- Lamy, P. L., Toth, I., Jorda, L., Groussin, O., A'Hearn, M. F., and Weaver, H. A., **2002**, The Nucleus of Comet 22P/Kopff and Its Inner Coma, *Icarus* **156**(2):442-455.
- Lara, L.-M., Licandro, J., Oscoz, A., and Motta, V., **2003**, Behaviour of Comet 21P/Giacobini-Zinner during the 1998 perihelion, *Astronomy and Astrophysics* **399**:763-772.
- Lederer, S. M., and Campins, H., **2001**, Modeling coma gas jets in comet Hale-Bopp, in: *Lunar and Planetary Science XXXII*.
- Lederer, S. M., and H., C., **2002**, Evidence for chemical heterogeneity in the nucleus of C/1995 O1 Hale-Bopp, *Earth, Moon, and Planets* **90**(1):381-389.
- Levison, H. F., and Morbidelli, A., **2003**, The formation of the Kuiper belt by the outward transport of bodies during Neptune's migration, *Nature* **426**:419-421.
- Lis, D. C., Keene, J., Young, K., Phillips, T. G., Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Schilke, P., Goldsmith, P. F., and Bergin, E. A., **1997**, Spectroscopic Observations of Comet C/1996 B2 (Hyakutake) with the Caltech Submillimeter Observatory, *Icarus* **130**(2):355-372.
- Lunine, J. I., Engel, S., Bashar, R., and Horanyi, M., **1991**, Sublimation and reformation of icy grains in the primitive solar nebula, *Icarus* **94**:333-344.
- Matese, J., and Whitmire, D., **1996**, Tidal Imprint of Distant Galactic Matter on the Oort Comet Cloud, *Astrophysical Journal Letters* **472**:L41.
- Meier, R., Eberhardt, P., Krankowsky, D., and Hodges, R. R., **1993**, The extended formaldehyde source in comet 1P/Halley, *Astronomy and Astrophysics* **277**:677-691.

- Mitchell, D. L., Lin, R. P., Anderson, K. A., Carlson, C. W., Curtis, D. W., Korth, A., Reme, H., Sauvaud, J. A., D'Uston, C., and Mendis, D. A., **1987**, Evidence for chain molecules enriched in carbon, hydrogen and oxygen in comet Halley, *Science* **237**:626-628.
- Mitchell, D. L., Lin, R. P., Carlson, C. W., Korth, A., Rème, H., and Mendis, D. A., **1992**, The origin of complex organic ions in the coma of comet Halley, *Icarus* **98**:125-133.
- Möller, G., and Jackson, W. M., **1990**, Laboratory studies of polyoxymethylene : application to comets, *Icarus* **86**:189-197.
- Moore, M. H., and Tanabé, T., **1990**, Mass spectra of sputtered polyoxymethylene : implications for comets, *The Astrophysical Journal* **365**.
- Moreels, G., Gogoshev, M., Krasnopolsky, V. A., Clairemidi, J., Vincent, M., Parisot, J. P., Bertaux, J. L., Blamont, J. E., Festou, M. C., Gogosheva, T., Sargoichev, S., Palasov, K., Moroz, V. I., Krysko, A. A., and Vanysek, V., **1986**, Near-ultraviolet and visible spectrophotometry of comet Halley from VEGA 2, *Nature* **321**:271-273.
- Mumma, M. J., DiSanti, M. A., Russo, N. D., Fomenkova, M., Magee-Sauer, K., Kaminski, C. D., and Xie, D. X., **1996**, Detection of abundant Ethane and Methane, along with Carbon Monoxide and Water, in comet C/1996 B2 Hyakutake : Evidence for interstellar origin, *Nature* **272**:1310-1314.
- Mumma, M. J., McLean, I. S., DiSanti, M. A., Larkin, J. E., Dello-Russo, N., Magee-Sauer, K., Becklin, E. E., Bida, T., Chaffee, F., Conrad, A. R., Figer, D. F., Gilbert, A. M., Graham, J. R., Levenson, N. A., Novak, R. E., Reuter, D. C., Teplitz, H. I., Wilcox, M. K., and Xu, L.-H., **2001**, A Survey of Organic Volatile Species in Comet C/1999 H1 (Lee) Using NIRSPEC at the Keck Observatory, *The Astrophysical Journal* **546**:1183-1193.
- Mumma, M. J., Weissman, P. R., and Stern, S. A., **1993**, Comets and the origin of the solar system - Reading the Rosetta Stone, *Protostars and Protoplanets III*:1177-1252.
- Oort, J. H., **1950**, The structure of the cloud of comets surrounding the solar system and a hypothesis concerning its origin, *Bull. Astron. Inst. Netherlands* **11**:91-110.
- Oro, J., **1961**, Comets and the formation of biochemical compounds on the primitive Earth, *Nature* **190**:389-390.
- Rodgers, and Charnley, **2001**, On the origin of HNC in Comet Lee, *Monthly Notice Royal Astronomical Society* **323**:84-92.
- Rodgers, S. D., and Charnley, S. B., **1998**, HNC and HCN in Comets, *The Astrophysical Journal Letters* **501**(2):L227-L230.
- Sekanina, Z., **1999**, A Determination of The Nuclear Size of Comet Hale-Bopp (C/1995 O1), *Earth, Moon, and Planets* **77**(3):147-153.
- Soderblom, L.A., Britt, D.T., Brown, R.H., Buratti, B.J., Kirk, R.L., Owen, T.C. and Yelle, R.V., **2004**, Short-wavelength infrared (1.3-2.6 μm) observations of the nucleus of comet 19P/Borelly, *Icarus* **167**:100-112
- Stern, S. A., **2003**, The evolution of comets in the Oort cloud and Kuiper belt, *Nature* **424**(6949):639-642.
- Szopa, C., Sternberg, R., Raulin, F., and Rosenbauer, H., **2004**, What can we expect from the in situ chemical investigation of a cometary nucleus by gas chromatography: First results from laboratory studies, *Planetary and Space Science* **51**(13):863-877.
- Tuzzolino, A. J., Economou, T. E., Clark, B. C., Tsou, P., Browlee, D. E., Green, S. F., McDonnell, J. A. M., McBride, N., and Cowell, M. T. S. H., **2004**, Dust Measurements in the coma of Comet 81P/Wild2 by the Dust Flux Monitor Instrument, *Science* **304**:1776.

- Weaver, H. A., Brooke, T. Y., Chin, G., Kim, S. J., Bockelée-Morvan, D., and Davies, J. K., **1999**, Infrared Spectroscopy of Comet Hale-Bopp, *Earth, Moon, and Planets* **78**(1):71-80.
- Weaver, H. A., Feldman, P. D., A'Hearn, M. F., Arpigny, C., Brandt, J. C., and Randall, C. E., **1996**, An HST Spectroscopic and Imaging Investigation of Comet Hyakutake (C/1996 B2), in: *188th AAS Meeting*, #62.01; Bulletin of the American Astronomical Society, pp. 925.
- Weidenschilling, S. J., **1997**, The Origin of Comets in the Solar Nebula : A Unified Model, *Icarus* **127**(2):290-306.
- Weissman, P. R., **1986**, Are cometary nuclei primordial rubble piles ?, *Nature* **320**:242-244.
- Weissman, P. R., **1995**, The Kuiper belt, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **33**:327-57.
- Weissman, P. R., **1999**, Diversity of comets: formation zones and dynamical paths., *Space Science Review* **90**:301-311.
- Whipple, F. L., **1999**, Note on the structure of comet nuclei, *Planetary and Space Science* **47**:301-304.
- Wink, J., Bockelée-Morvan, D., Despois, D., Colom, P., Biver, N., Crovisier, J., Gérard, E., Lellouch, E., Davies, J. K., Dent, W. R. F., and Jorda, L., **1999**, Evidence for extended sources and temporal modulations in molecular observations of C/1995 O1 (Hale-Bopp) at the IRAM interferometer, *Earth Moon and Planets* **78**(1):63-63.
- Womack, M., Festou, M. C., and Stern, S. A., **1997**, The Heliocentric Evolution of Key Species in the Distantly-Active Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp), *The Astronomical Journal* **114**:2789.
- Wooden, D. H. H., David E.; Woodward, Charles E.; Butner, Harold M.; Koike, Chiyoe; Witteborn, Fred C.; McMurtry, Craig W., **1999**, Silicate Mineralogy of the Dust in the Inner Coma of Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) Pre- and Postperihelion, *The Astrophysical Journal* **517**(2):1034-1058.

Chapitre II

**L'origine du radical CN dans l'environnement
cométaire.**

Dans ce second chapitre, je présente la problématique concernant l'origine encore mal comprise du radical cyanogène (CN) dans l'environnement cométaire. Cette problématique, point de départ de mon travail de thèse, m'a conduit à faire un travail bibliographique qui a été synthétisé sous la forme d'un article soumis au journal « *Planetary and Space Science* ». Ce chapitre est donc principalement constitué de cet article qui est inclus ci-dessous.

Dans une seconde partie, je résume brièvement les conclusions de ce travail de synthèse en donnant les différentes pistes qui ont pu être avancées pour expliquer la formation du radical cyanogène (CN) dans l'environnement cométaire. Parmi les différentes hypothèses envisagées, la production à partir de la dégradation de composés organiques réfractaires présents dans les grains n'a jusqu'à présent pas été explorée à cause du manque de données expérimentales. Dans le cadre de mon travail de thèse, je me suis donc attaché à l'étude de ce processus.

II.1. The origin of the CN radical in comets : a review from observations and models.

The origin of the CN radical in comets: A review from observations and models.

Fray N.^{*1}, Bénilan Y¹., Cottin H.¹, Gazeau M.-C¹. and Crovisier J.².

¹ Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA)
UMR 7583 du CNRS, Universités Paris 7 and Paris 12
C. M. C.
61 Avenue du Général de Gaulle,
94010 Créteil Cedex, France.

² Observatoire de Paris-Meudon
92195 Meudon, France

* Corresponding author.
E-mail address: fray@lisa.univ-paris12.fr
Telephone: 33-(0)1.45.17.15.62
Fax: 33-(0)1.45.17.15.64

Abstract

The origin of CN radicals in comets is not completely understood so far. The study of CN and HCN production rates and CN Haser scale lengths shows that: 1) at heliocentric distances larger than 3 AU, CN radicals could be entirely produced by HCN photolysis; 2) closer to the sun, for a fraction of comets CN production rates are higher than HCN ones 3) in the others, CN distribution cannot be explained by the HCN photolysis although CN and HCN production rates seem to be similar. In all these cases, when the comets are closer than 3 AU to the sun, an additional process to the HCN photolysis seems to be required to explain the CN density in comets.

The photolysis of HC_3N or C_2N_2 could explain the CN origin. But the HC_3N production rate is certainly too low to reproduce CN density profile, even if uncertainties on its photolysis leave the place for all possible conclusions. The presence of C_2N_2 in comets is a reliable hypothesis to explain the CN origin, thus its detection is a challenging issue. Since C_2N_2 is very difficult to detect from ground-based observations, only in situ measurements or space observations could determine the contribution of this compound in the CN origin.

Another hypothesis is a direct production of CN radicals by the photo or thermal degradation of complex refractory organic compounds present on cometary grains. This process could explain the spatial profile of CN inside jets and the discrepancy noted in the isotopic ratio $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ between CN and HCN. Laboratory studies of the thermal and UV-induced degradation of solid nitrogenated compounds are required to model and validate this hypothesis.

1. Introduction

The CN radical was one of the first species, with the C₂ radical, to be detected in the cometary environment at the end of the XIXth century. The detection of HCN was first claimed by Huebner et al. (1974) in comet C/1973 E1 (Kohoutek). Whereas this detection is controversial, because of the low signal-to-noise ratio of the signal, it seemed to explain the origin of the CN radical since Combi and Delsemme (1980b) had shown that the Haser scale length of CN production was coherent with HCN photolysis. Subsequently HCN has been securely detected in comet 1P/Halley by three independent teams (Despois et al. 1986, Schloerb et al., 1986 and Winnberg et al. 1987).

Using a better value of the expansion velocity of the gas in the coma, Bockelee-Morvan et al. (1984) showed that the HCN production rates upper limits were smaller than the CN ones and that the CN parent Haser scale length could not be associated to the HCN photodissociation alone (Bockelee-Morvan and Crovisier, 1985). After this publications, the origin of the cometary CN radicals became highly debated and several gaseous molecules have been proposed as a second parent: C₂N₂ (Bockelee-Morvan and Crovisier, 1985 and Festou et al., 1998), HC₃N (Bockelee-Morvan and Crovisier, 1985 and Krasnopolsky, 1991) or even C₄N₂ (Krasnopolsky, 1991). Another hypothesis is that CN could be directly emitted from grains. This was first proposed in order to explain CN jets in comet 1P/Halley (A'Hearn et al., 1986a). Furthermore, comparative studies between comets supported the dust as CN source (Newburn and Spinrad, 1989 and A'Hearn et al., 1995) since the CN and dust production rates seem to be correlated. Others authors, like Klavetter and A'Hearn (1994), proposed that CN could be produced by an extended source: a source other than the nucleus or a gas parent.

In this paper, we present a review about available data of CN radical observations and current interpretations in order to extract a global view of the recurrent problem: the origin of the cometary CN radical.

We first present a compilation of the published CN Haser scale lengths from which we derive an average value of CN parent scale length at 1 AU at minimum solar activity. This average value is compared to the photolysis data of all possible gaseous parent molecules. Then we compare the HCN and CN production rates in several comets and discuss the implications of the production rate uncertainties. Finally we study the case of the CN jets.

2. CN scale lengths

In order to constrain the formation process(es) of CN radicals in comets, one can study its distribution in the coma. In a first approximation, this distribution is directly related to the kinetics of the formation process(es). Thus, it can be compared with the destruction process of HCN and others CN-bearing molecules.

According to Haser model (Haser, 1957), such a distribution can be modeled with two scale lengths: a “*parent scale length*” and a “*daughter scale length*”. The hypotheses of this model are that: (1) the production rate is in steady state and (2) CN radicals are produced by the photodissociation of a single parent molecule and (3) the motion from the nucleus is radial for both parent and daughter molecules. Then, the density per unit volume follows the law:

$$n(r) = \frac{Q_p}{4\pi.r^2.V_{gas}} \frac{l_d}{l_p - l_d} \left(e^{-r/l_p} - e^{-r/l_d} \right) \quad (1)$$

where $n(r)$ is the density of CN radicals at a distance r from the nucleus, Q_p the production rate of the parent molecule, V_{gas} the gas expansion velocity in the coma, l_p the parent scale length and l_d the daughter scale length. In this model, the parent scale length is the characteristic length of CN production and the daughter scale length is the characteristic length of CN dissociation. In a first approximation, one can consider that the parent scale length is related to the photodissociation rate of the parent molecule β_p though $l_p = V_{gas} / \beta_p$; but as we will see in section 4, a better comparison is achieved with the model of Combi and Delsemme (1980a) which take into account of the excess energy which is acquired by the fragment during the photodissociation process.

We have compiled most of the Haser scale lengths which have been published on CN radicals. This allows us to constrain a mean value at 1 AU as well as the variation of these scale lengths as a function of the heliocentric distance of the parent and daughter scale lengths. The comparison with the observed distribution and photodissociation rates of the possible gaseous parent molecules is then discussed using the model of Combi and Delsemme (1980a).

2.1. Compilation of the CN scale lengths

We have compiled 104 values of CN Haser parent scale lengths (Combi, 1978; Combi and Delsemme, 1980b; Delsemme and Combi, 1983; Fink et al., 1991; Meredith et al., 1992; Newburn and Spinrad, 1984; Rauer et al., 2003; Umbach et al., 1998 and Woodney et al., 2002).

For each value, we have quoted the heliocentric distance (R_H) and the date of the observation. The figure 1a shows the CN parent scale lengths as a function of the heliocentric distance. As one can see on this figure, there is a great dispersion between these values, which are indeed bracketed by the functions $6 \cdot 10^3 R_H^{1.86}$ and $52 \cdot 10^3 R_H^{1.86}$ km.

We have also compiled 38 values of the CN daughter scale length (Combi, 1978; Combi and Delsemme, 1980b; Fink et al., 1991; Meredith et al., 1992; Umbach et al., 1998 and Woodney et al., 2002). As one can see on figure 2a, the CN daughter scale lengths as a function of the heliocentric distance also exhibit a great dispersion; they are between $40 \cdot 10^3$ and $850 \cdot 10^3$ km with a heliocentric dependence of $R_H^{1.36}$.

2.2. Reduction of the scale lengths to the minimum of solar flux

One possible source of the dispersion in the values of CN scale lengths could be the change of solar activity between the different periods of observations. Meredith et al., (1992) have shown that the measured values at 1 AU of parent scale lengths rise when the solar flux decreases.

So, in order to compare them with the photodissociation rates of parent molecules which are calculated for quiet sun conditions, the CN parent scale lengths have been normalized to the minimum of solar activity.

We used the formula:

$$L_{orig} \times F = L_{norm} \times F_{min}$$

where L_{orig} is the original scale lengths, L_{norm} the “normalized” scale lengths, i.e. those which have been recalculated, and F the flux at Lyman α at the date of the observation. We have used the Lyman α flux calculated by Woods et al. (2000), available on the site of the NOAA ([ftp://ftp.ngdc.noaa.gov/STP/SOLAR_DATA/SOLAR_UV/SOLAR2000/](ftp://ftp.ngdc.noaa.gov/STP/SOLAR_DATA/SOLAR_UV/SOLAR2000/Five_cycle_v1_23a.txt)

[Five_cycle_v1_23a.txt](ftp://ftp.ngdc.noaa.gov/STP/SOLAR_DATA/SOLAR_UV/SOLAR2000/Five_cycle_v1_23a.txt)). As we can see on figure 1b, the dispersion of the parent scale lengths is not reduced by this operation; and at this stage a similar result is found for the daughter scale lengths.

2.3. Reduction of the scale lengths to an expansion velocity of 1 km.s^{-1}

An other possible source of dispersion in the value of CN scale lengths is the difference of the gas expansion velocity between more or less active comets (see Bockelée-Morvan et al., 1990 and Combi et al., 2000). For example, the expansion velocity observed in

the very active C/1995 O1 (Hale-Bopp) was greater than in any others comets observed up to now. So, we have reduced all the scale lengths to a gas expansion velocity of 1 km.s^{-1} , considering that the expansion velocity was the one measured in 1P/Halley ($0.85 R_H^{-0.5} \text{ km.s}^{-1}$; Cochran and Schleicher, 1993) except in C/1995 O1 (Hale-Bopp) where it was $1.12 R_H^{-0.42} \text{ km.s}^{-1}$ (Biver et al., 2002).

We have represented the parent scale lengths normalized to the minimum of solar flux and an expansion velocity of 1 km.s^{-1} in figure 1c. The dispersion of the values is not reduced by the operation.

Thus, the changes in the solar flux or in the expansion velocity between more or less productive comets are not responsible of the dispersion observed on the measured parent CN scale lengths.

2.4. Possible origin of the dispersion of the values of the CN Haser scale lengths

It may be possible that the dispersion of the CN Haser scale lengths is an artifact introduced by the Haser model. Indeed most spatial measurements only yield a family of solutions consisting of numerous parent and daughter scale length pairs which yield equally good fit with the Haser model.

In order to illustrate this fact, we have studied two CN spatial profiles. The first one has been published by Womack et al. (1994) and has been acquired on comet 1P/Halley on December 14th 1985 at 1.28 AU from the Sun. The measurements extend from $8 \cdot 10^3$ to $5 \cdot 10^5$ km from the nucleus (figure 3a). The second one has been published by Fink et al. (1991) and has been measured on comet 1P/Halley on January 11th 1986 at 0.86 AU. It extends from $4 \cdot 10^3$ to $9 \cdot 10^4$ km from the nucleus (figure 4a). For both profiles, we have searched the best fit with a Haser model by minimizing the chi-square (σ), which is defined as:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{X_{measurements} - X_{calculations}}{X_{measurements}} \right)^2}{n}}$$

Figures 3b and 4b represent the chi-square which is achieved for each pairs of parent and daughter scale lengths for both profiles.

On the first set of measurements ($R_H=1.28 \text{ AU}$), the best fit is obtained for $l_p = 4 \cdot 10^4$ km and $l_D = 2.6 \cdot 10^5$ km, whereas for the second one ($R_H=0.86 \text{ AU}$) the best fit is achieved for $l_p = 3.8 \cdot 10^4$ km and $l_D = 2.1 \cdot 10^5$ km. Figure 3a and 4a display these both fits.

On the one hand, only a small family of couples (l_p , l_F) are solutions in order to fit the first profile (figure 3b). Hence, the Haser scale lengths which are determined from this first profile, for which the extension ($5 \cdot 10^5$ km) is greater than the derived daughter scale length ($2.6 \cdot 10^5$ km), seem to be reliable. On the other hand, the second set of measurements can be fitted with a large number of parent and daughter scale lengths (figure 4b). Moreover it allows us to point out the fact that the determination of the daughter Haser scale length with this second profile is unachievable. Indeed the extension of this second profile ($9 \cdot 10^4$ km from the nucleus) is smaller than the daughter scale length (about $3.2 \cdot 10^5$ km), hence it could not be used to determine both parent and daughter scale lengths.

Such results permit to show that only spatial profile obtained with wide field-of-view telescope which extend farther than the daughter scale length could allow to determine parent and daughter scale length at the same time. That is the reason why, generally, when the extension of a spatial profile is shorter than the daughter scale length, a value of the daughter scale length is assumed in order to compute a parent scale length. So, if a wrong daughter value is assumed, then the resulting parent one is also likely incorrect.

2.5. Fit of the CN daughter scale lengths as a function of the heliocentric distance.

To fit the daughter scale lengths as a function of the heliocentric distance, we have selected the values of daughter scale length which were obtained from wide field of view observations. So we have kept 20 values and rejected 18 others which were greater than the extension of the profile from which they were derived. This selection is presented in figure 2b (original scale lengths) and in figure 2c (scale lengths normalized to the minimum of solar flux).

This selection allows us to reduce the dispersion observed for the measurements on daughter scale lengths. The remnant dispersion could be due to short term variation of the CN production rates. Indeed, some profiles which have an extension greater than 10^5 km from the nucleus exhibit some wavy structures characteristic of a time dependent production rate related to the rotation of the nucleus (Combi and Fink, 1993 and Combi et al., 1994). As the Haser model considers that the production rate is in steady state, these wavy structures could prevent a good determination of the scale lengths even if the extension of the profile is large.

Then we have fitted the logarithm of the daughter scale length as a function of the logarithm of the heliocentric distance by a straight line. Three fits are presented in respectively figure 2a, 2b and 2c and the results are summarized in table 3. For the original

scale lengths, the best fit on the selected values is obtained for $L_D = 3.6 \cdot 10^5 R_H^{2.02}$ km (figures 2b). This mean value at 1 AU and the heliocentric dependence is in accordance with the values previously published which were ranging from 2.1 to 4.2 10^5 km with an exponent of 2. On the other hand, the best fit obtained for the scale length normalized to the minimum of solar flux is obtained with $L_D = 5.33 \cdot 10^5 R_H^{1.58}$ km. The mean value at 1 AU is increased of about 50% when the daughter scale lengths are normalized to the minimum of solar flux. So even if the change of the solar flux is not the main source of dispersion in the value of daughter scale length, the daughter scale length are sensitive to the solar flux.

2.6. Fit of the CN parent scale lengths as a function of heliocentric distance.

Before we fit the parent scale length as a function of the heliocentric distance, we have tried to select some values in order to reduce the dispersion. We have searched correlations between the value of parent scale length and the value of daughter scale length which was assumed when fitting the spatial distribution, or with the activity of the comet (i.e. the gas expansion velocity). We found no correlation and no selection could be achieved as we did for the daughter scale lengths. Thus we have fitted our complete set of 104 values of parent scale lengths.

We have fitted the logarithm of the original CN parent scale lengths as a function of the logarithm of the heliocentric distance. We have also fit the normalized ones to the minimum of solar flux and to an expansion velocity of 1 km.s⁻¹. These three fits are presented respectively figure 1a, 1b and 1c results are summarized in table 2, which gives also the correlation coefficient for each fit.

The correlation coefficients of the three fits are similar. Consequently the corrections by the solar flux and the gas expansion velocity do not improve the fit as already noted. Our derived mean value scaled at 1 AU and the heliocentric dependence (on original scale lengths) are in accordance with the values previously published (see table 1). The results on the scale lengths normalized to the minimum of solar flux are similar except the mean values scaled at 1 AU which is slightly higher. One can note that the heliocentric dependence is close to 2 in all the case.

Table 1: Previous mean values of CN scale lengths published in the literature.

Parent scale length of the CN radical in 10^3 km at 1 AU	Heliocentric Dependence	Daughter scale length of the CN radical in 10^3 km at 1 AU	Heliocentric dependence	Reference
21.9 ± 0.7	1.8 ± 0.2	320		Combi and Delsemme (1980b)
12	2	300	2	Newburn and Spinrad (1984)
17	2	300	2	Cochran (1985)
16	1.5			Combi and Delsemme (1986)
18	2	420	2	Newburn and Spinrad (1989)
28 ± 14^a				
23 ± 17^b	2	320^{+200}_{-100}	2	Fink et al. (1991)
13	2	210	2	Randall et al. (1992), via A'Hearn et al. (1995)
54 ± 14^c	1.3 ± 0.2			Rauer et al. (2003)
16 ± 2	1.5	300 ± 25	2	Lara et al. (2003)

^a Average for the preperihelion period of comet Halley

^b Average for the postperihelion period of comet Halley

^c This value has been obtained from measurements on comet Hale-Bopp between 2.5 and 8 AU.

Table 2: Results of the fits on the CN parent scale lengths.

	Mean value at 1 AU in 10^3 km.	Heliocentric dependence	
Original scale lengths	19.3 ± 1	1.86 ± 0.07	$R = 0.94$
Scale lengths normalized to the minimum of solar flux	25.3 ± 1.1	1.81 ± 0.06	$R = 0.95$
Scale lengths normalized to the minimum of solar flux and of an expansion velocity of 1 km.s^{-1}	30.9 ± 1.3	2.08 ± 0.06	$R = 0.96$

The error bars are given at 1σ . R is the correlation coefficient of the fit.

Table 3: Fits of the daughter scale lengths as a function of the heliocentric distance.

	Mean value at 1 AU in 10^3 km.	Heliocentric dependence	
Original scale lengths	320 ± 42	1.36 ± 0.37	$R = 0.53$
Selected original scale lengths	360 ± 34	2.02 ± 0.33	$R = 0.82$
Selected scale lengths normalized to the minimum of solar	533 ± 32	1.58 ± 0.21	$R = 0.87$

The error bars are given at 1σ . R is the correlation coefficient of the fit.

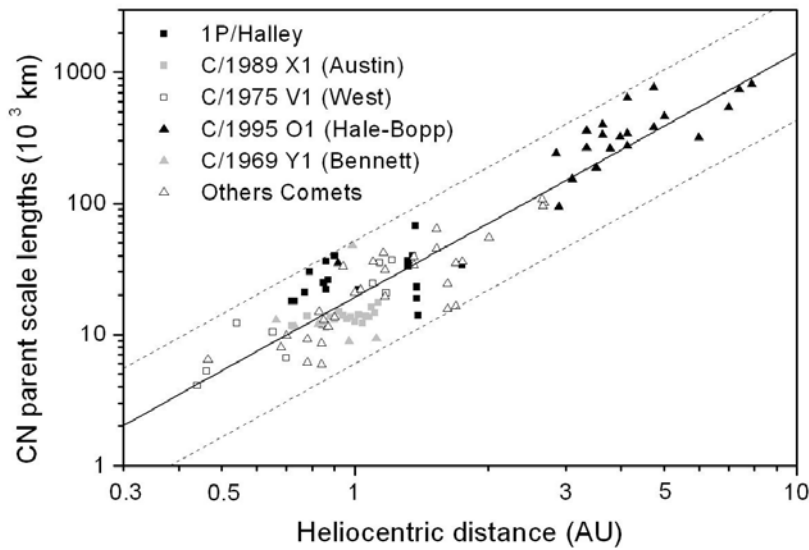


Figure 1a: Original CN parent scale lengths as a function of the heliocentric distance.

The black line is the best fit ($19\,300 R_H^{1.86}$ km) and the dotted lines represent the functions $6\,000 R_H^{1.86}$ and $52\,000 R_H^{1.86}$ km.

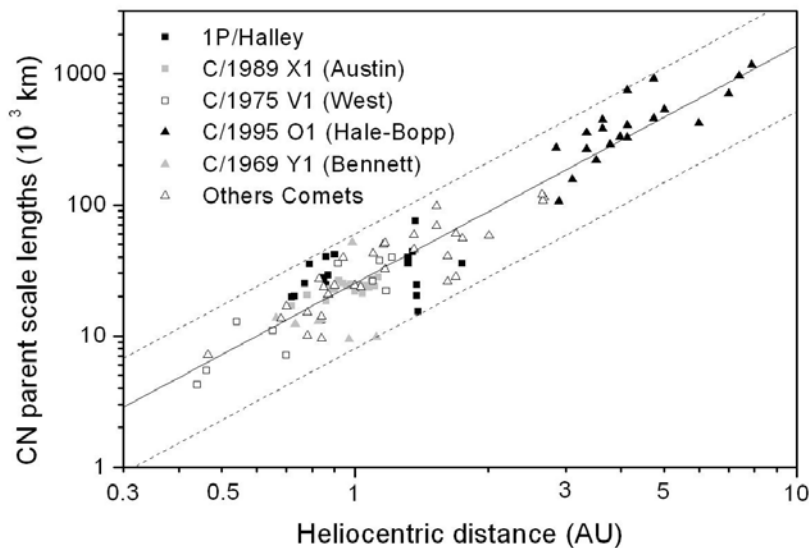


Figure 1b: CN parent scale lengths normalized to the minimum of solar flux as a function of the heliocentric distance.

The black line is the best fit ($25\,300 R_H^{1.81}$ km) and the dotted lines represent the functions $8\,000 R_H^{1.81}$ and $60\,000 R_H^{1.81}$ km.

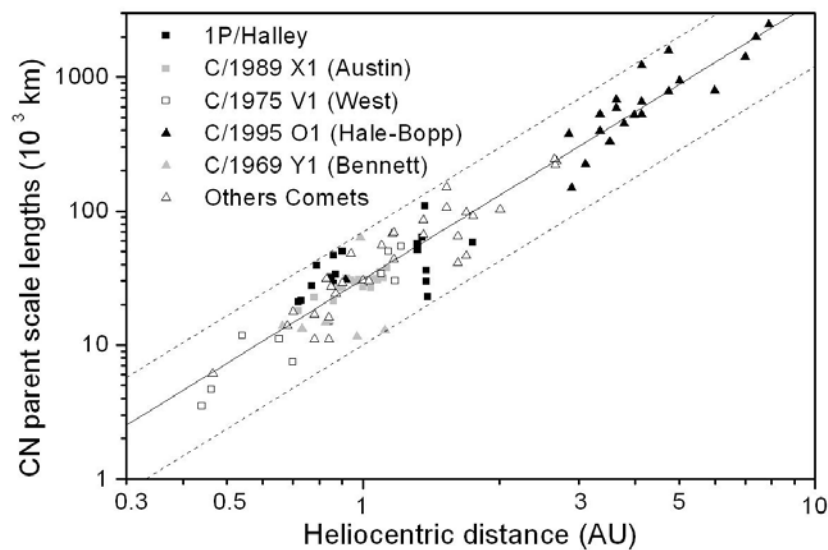


Figure 1c: CN parent scale lengths normalized to the minimum of solar flux and to an expansion velocity of $1 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ (see text) as a function of the heliocentric distance.

The black line is the best fit ($30\,900 R_H^{2.08}$ km) and the dotted lines represent the functions $10\,000 R_H^{2.08}$ and $70\,000 R_H^{2.08}$ km.

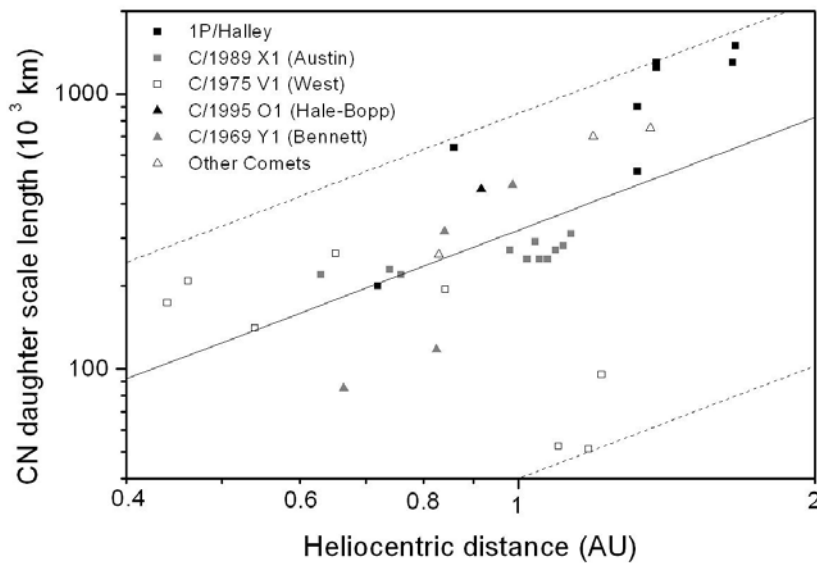


Figure 2a: Original CN daughter scale lengths as a function of the heliocentric distance.

The black line is the best fit ($319\,900 R_H^{1.36}$ km) and the dotted lines represent the functions $40\,000 R_H^{1.36}$ and $850\,000 R_H^{1.36}$ km.

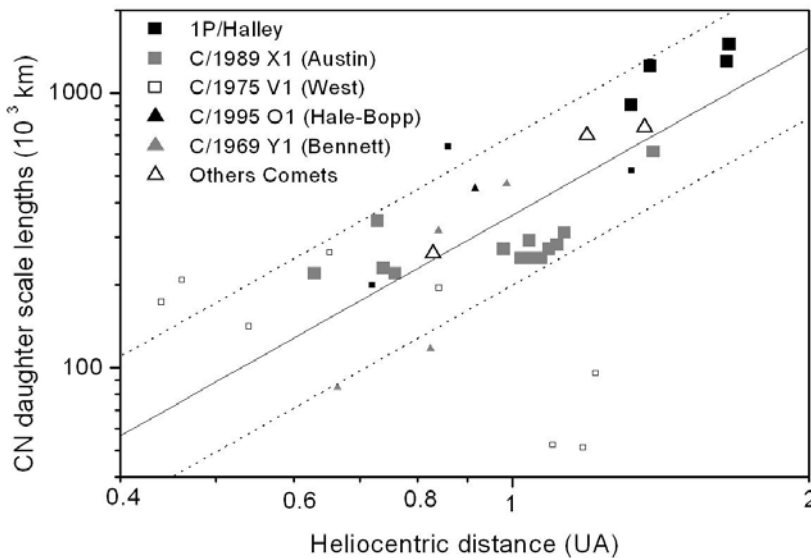


Figure 2b: CN daughter scale lengths as a function of the heliocentric distance. The bigger symbols represent the values which were obtained from wide field of view, whereas the smaller symbols are daughter scale length obtained from profiles for which the extension of the measurements was smaller than the derived daughter scale lengths. This selection allows us to reduce the dispersion observed on the measured CN Haser daughter scale lengths.

The black line is the best fit on the selected values ($360\,000 R_H^{2.02}$ km) and the dotted lines represent the functions $200\,000 R_H^{2.02}$ and $700\,000 R_H^{2.02}$ km.

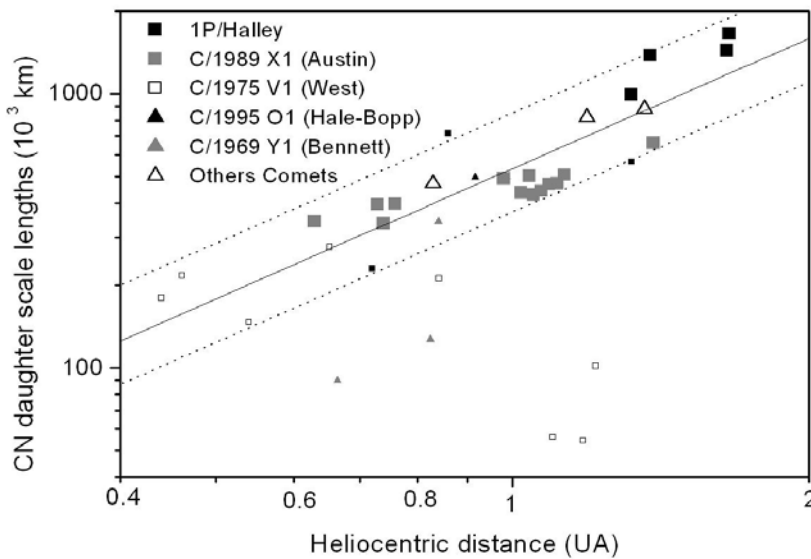


Figure 2c: Similar to figure 2b, but the CN daughter scale lengths have been normalized to the minimum of solar flux.

The black line is the best fit ($533\,000 R_H^{1.58}$ km) and the dotted lines represent the functions $370\,000 R_H^{1.58}$ and $850\,000 R_H^{1.58}$ km.

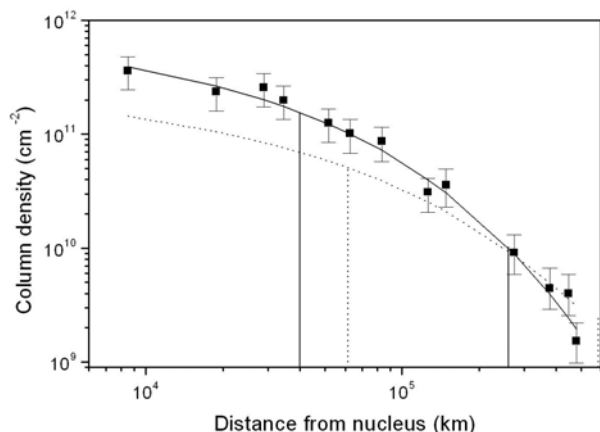


Figure 3a: CN column density profile as a function of the projected distance from nucleus observed by [Womack, 1994 #145] in comet Halley on 1985 December 14 at 1.28 UA from the Sun.

The black line is the best fit with a Haser profile (the parent scale length is 40 000 km, the daughter scale length is 261 000 km, these both scale lengths have been represented as straight vertical lines). The chi-square of this fit is 18.8 (see figure 3b).

The dotted line is the best fit if we consider that HCN is the unique parent molecule of CN (the effective parent scale length is 62 200 km (see figure 11), the daughter scale length is 787 300 km (see figure 2c and table 3), these both scale length have been represented as dotted vertical lines). The chi-square of this second fit is 52.8).

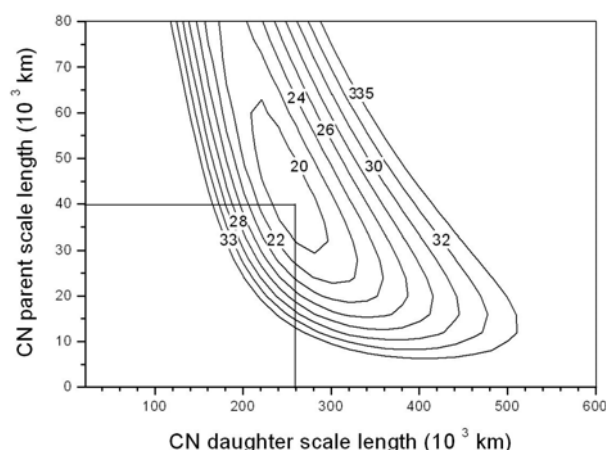


Figure 3b: The curves which are displayed correspond to a same value of the chi-square which is achieved when we fit the profile presented in figure 3a with an Haser model as a function of the parent and daughter scale length. Best scale lengths to fit of the profile presented in figure 3a with a Haser model are $l_p = 4 \cdot 10^4$ km and $l_D = 2.6 \cdot 10^5$ km (these both scale lengths are displayed as straight lines).

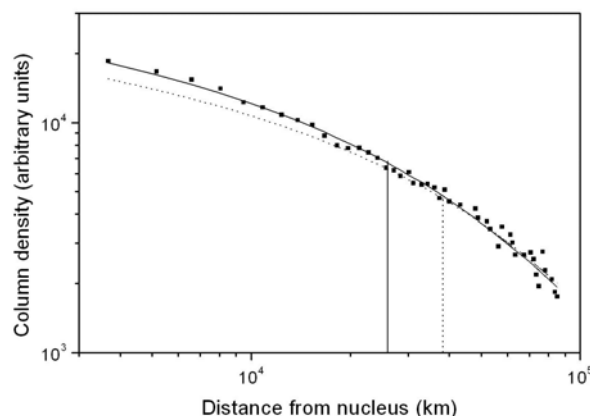


Figure 4a: CN column density profile as a function of the projected distance from nucleus observed by [Fink, 1991 #114] in comet Halley on 1986 January 11 at 0.86 UA from the Sun.

The black line is the best fit with a Haser profile (the parent scale length is 26 000 km and displayed as a vertical straight line, the daughter scale length is 321 000 km and the chi-square of this fit is 6.7).

The dotted line is the best fit if we consider that HCN is the unique parent molecule of CN (the parent scale length is 38 000 km (see figure 11) and is displayed as a vertical dotted line, the daughter scale length is 265 000 km (see figure 2b and table 3) and the chi-square of this fit is 7.5).

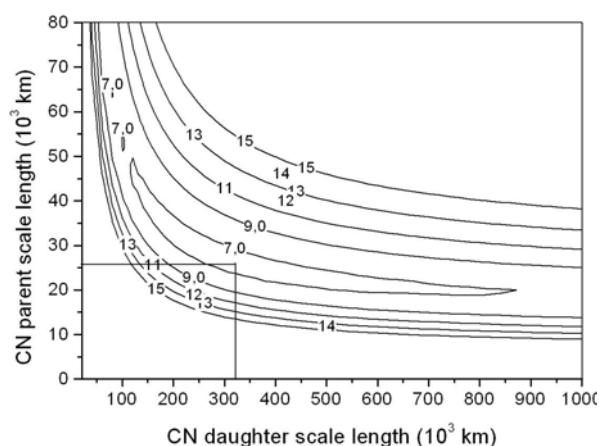


Figure 4b: The curves which are displayed correspond to a same value of the chi-square which is achieved when we fit the profile presented in figure 4a with an Haser model as a function of the parent and daughter scale length. Best scale lengths to fit of the profile presented in figure 3a with a Haser model are $l_p = 2.6 \cdot 10^4$ km and $l_D = 3.2 \cdot 10^5$ km (these both scale lengths are displayed as straight lines).

*

3. Comparison of the production rates of CN and HCN

The quantum yield of CN production from HCN photodissociation is equal to 0.97 (Huebner et al., 1992). Because of yield close to 1, if HCN is the only parent molecule of the CN radical, we expect to observe approximately the same production rate for CN and HCN. Thus, we have compiled and compared the CN and HCN production rates that have been published in order to test the hypothesis of the single contribution of HCN in the CN production.

3.1. Compilation of the CN and HCN production rates

For CN radicals, we have chosen to compile only values which were obtained by narrow band photometry with IHW filters, since the measurements performed by spectrophotometry with a narrow slit are only viewing a small fraction of the coma. Therefore we have mainly considered the data of the team of D. G. Schleicher and M.F. A'Hearn (see A'Hearn et al., 1995) who have published a consistent set of values for numerous comets. For some comets, we have compiled CN production rates from different articles and authors. We have noted that the production rates which have been obtained by different authors for the same comet at the same time could be different. Fink and Combi (2004) have shown that this difference is partly due to the use of different parameters to convert flux into production rates (parent and daughter scale lengths and fluorescence factors). Thus, we have gathered the observed fluxes and all the required parameters in order to perform our own consistent determination of CN production rates (heliocentric and geocentric distance, field of view and heliocentric velocity). This calculation has been made using the formula (2) derived from a Haser model:

$$N = \frac{Q_p}{V_{gas}} \cdot \rho \cdot \left(\frac{l_d}{l_d - l_p} \right) \left[\int_x^{\mu x} K_0(x) \cdot dx + \frac{1}{x} \left(1 - \frac{1}{\mu} \right) + K_1(\mu x) - K_1(x) \right] \quad (2)$$

where N is the total number of radical within a circular aperture of radius ρ , Q_p the production rate in molecules. s^{-1} , V_{gas} the expansion velocity of the gas in the coma, l_p and l_d the Haser parent and daughter scale lengths, $\mu=l_p/l_d$, $x= \rho/l_p$ and K_0 and K_1 are modified Bessel functions of the second kind of order 0 and 1. In this calculation, we have used the values of CN scale lengths determined in Section 1 and the g-factors from Tatum (1984) to convert measured fluxes into number of radicals. This procedure allows us to reduce the dispersion between the CN production rate values as it been show by Fink and Combi (2004) on comet 46P/Wirtanen.

Since the HCN production rates are model dependent, particularly on the excitation model used, we have chosen a consistent set of data derived from observations of numerous

comets in the radio wavelengths by the Meudon team. Whenever possible, we have used the re-evaluations performed by Biver (1997) with an excitation model which takes into account fluorescence as well as collisions with neutral molecules and electrons in the inner coma.

3.2. Comparison of the CN and HCN production rates for different comets

Below we present the details of our compilation for each studied comet.

C/1983 H1 (IRAS-Araki-Alcock)

Bockelee-Morvan et al. (1984) have unsuccessfully searched the $J=1-0$ HCN radio lines in this comet. They have determined a very low upper limit of $2.4 \cdot 10^{25}$ molecules. s^{-1} for the HCN production rate at 1 AU (on 1983 May 13). On the other hand, A'Hearn et al. (1983) have measured a CN production rate of $5 \cdot 10^{25}$ molecules. s^{-1} on 1983 May 7. Thus in this comet, the CN production rate is found to be at least 2 times greater than the HCN one. Therefore Bockelee-Morvan et al., (1984) concluded that HCN should not be the only parent of the CN radical.

21P/Giacobini-Zinner (1985 perihelion)

Bockelee-Morvan et al. (1987) have published an upper limit of $2.1 \cdot 10^{25}$ molecules. s^{-1} for the HCN production rate at $R_H = 1.03$ AU, whereas Schleicher et al. (1987) have published a CN production rate of $4 \cdot 10^{25}$ molecules. s^{-1} at the same heliocentric distance. Thus as for IRAS-Araki-Alcock, it seems that HCN is not the single parent of the CN radical.

C/1986 P1 (Wilson)

Crovisier et al. (1990) have unsuccessfully searched for HCN in this comet. When the comet was at 1.26 AU from the sun, they have derived an upper limit for its production rate of $3 \cdot 10^{25}$ molecules. s^{-1} . At the same time, Schulz et al. (1993) have observed the CN radical and calculated a production rate of about $2.3 \cdot 10^{26}$ molecules. s^{-1} at a heliocentric distance of 1.21 AU. Thus CN production rates are 10 times larger than HCN ones. So, clearly for this comet, an additional process of CN production is required.

1P/Halley

In comet Halley, HCN has always been observed through its J=1-0 line and we found 22 values of HCN production rates in Bockelee-Morvan et al. (1987) and Schloerb et al. (1986) for heliocentric distances between 0.59 and 1.78 AU. At the same time, we have gathered 148 values of CN production rates for heliocentric distances between 0.67 and 2.41

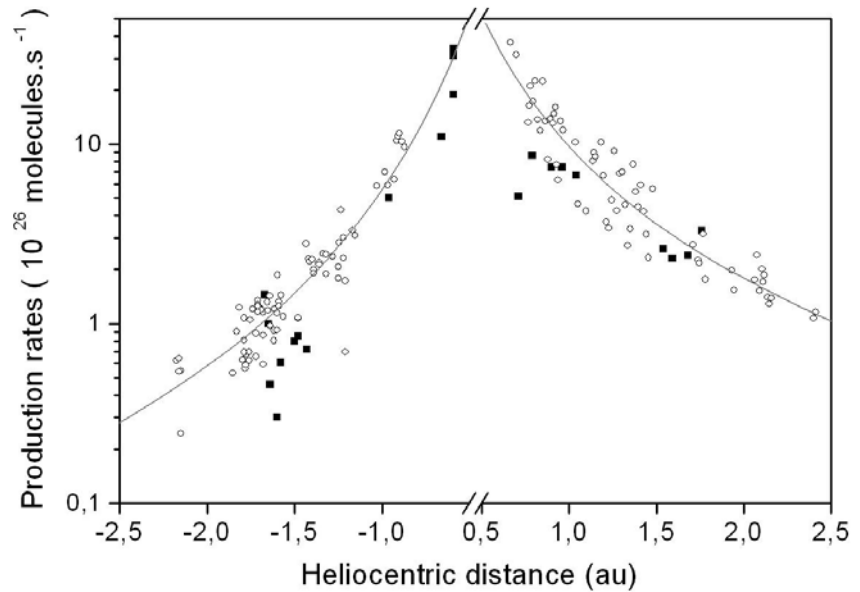


Figure 5: CN and HCN production rates for comet 1P/Halley as a function of the heliocentric distance.

HCN production rates are represented as black squares and CN ones as open circles. The grey lines are fits by a power law of the CN production rates.

To recalculate the CN production rates, we have used $l_p = 2.53 \cdot 10^4 R_H^{1.81}$ km, $l_d = 5.33 \cdot 10^5 R_H^{1.58}$ km and $V_{\text{gas}} = 0.85 R_H^{-0.5}$ km.s⁻¹.

AU (Schleicher et al., 1998; Catalano et al., 1986 and Churiumov and Rozenbush, 1991).

Comet Halley appeared during the minimum of solar activity. In our recalculation of CN production rates (see figure 5), we have used our normalised CN scale lengths (i.e. $l_p = 2.53 \cdot 10^4 R_H^{1.81}$ km and $l_d = 5.33 \cdot 10^5 R_H^{1.58}$ km) and an expansion velocity of $0.85 R_H^{-0.5}$ km.s⁻¹ (Cochran and Schleicher, 1993).

However, even if our re-calculation reduced the dispersion, we find that the values of CN production rates, presented in figure 5, are still scattered. This dispersion might be due to short term variations due to the rotation of the nucleus (Schleicher et al., 1990). This prevents us to derive a clear conclusion. But the lowest CN productions rates are approximately equal to the HCN ones, whereas the highest values are twice the HCN ones. So even if no definitive conclusion can be put forwards, this suggests that the CN radical could have another source than the HCN photodissociation.

C/1989 X1 (Austin)

For comet Austin, 6 values of HCN production rates (Biver, 1997) are available for heliocentric distances between 1.07 and 1.13 AU. These values are re-evaluations of those of Crovisier et al. (1993). For CN production rates, we have compiled 12 values (Waniak et al., 1994) ranging from 0.7 to 1.3 AU. All the observations were made during the postperihelion phase.

Comet Austin appeared during the maximum of solar activity, thus, for the re-evaluations of the CN production rates, we used the scale lengths $l_p = 1.93 \cdot 10^4 R_H^{1.86}$ km and $l_d = 3.6 \cdot 10^5 R_H^{2.02}$ km (see Section 1). For the gas expansion velocity inside the coma, we used a value identical to the one measured on comet Halley: $0.85 R_H^{-0.5}$ km.s⁻¹. HCN and CN production rates are presented as a function of the heliocentric distance in figure 6.

Again, HCN production rates near 1.1 AU are two times lower than the CN ones. So HCN can not be the single parent molecules of the CN radical in comet Austin.

C/1990 K1 (Levy)

For comet Levy, we have found 5 values of HCN production rates (Biver, 1997) for heliocentric distances between 1.33 and 1.35 AU during the preperihelion phase. As for comet Austin, these values are re-evaluations of the ones of Crovisier et al. (1993). For the preperihelion phase, we found 48 values of CN production rates (Schleicher et al., 1991 and Magdziarz et al., 1995). Like comet Austin, comet Levy appeared during the maximum of the solar activity, thus, for the re-evaluation of CN production rates, we have used exactly the same parameters than for comet Austin. HCN and CN productions are presented as a function of the heliocentric distance on figure 7.

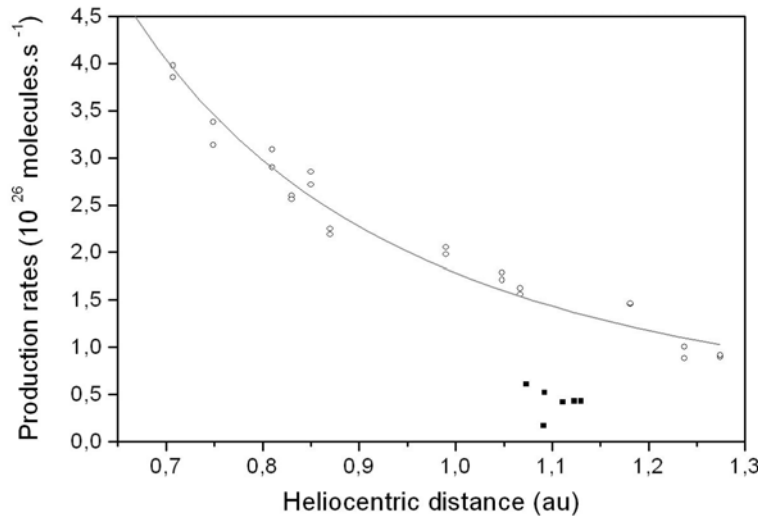


Figure 6: CN and HCN production rates for comet C/1989 X1 (Austin) as a function of the heliocentric distance. HCN production rates are represented as black squares and CN ones as open circles. The grey line is a fit by a power law of the CN production rates.

To recalculate the CN production rates, we have used $l_p = 1.93 \cdot 10^4 R_H^{1.86}$ km, $l_d = 3.6 \cdot 10^5 R_H^{2.02}$ km and $V_{gas} = 0.85 R_H^{-0.5}$ km.s⁻¹.

For comet Levy, HCN and CN productions are equal at a heliocentric distances of roughly 1.3 UA, suggesting that there is no additional source of CN radical.

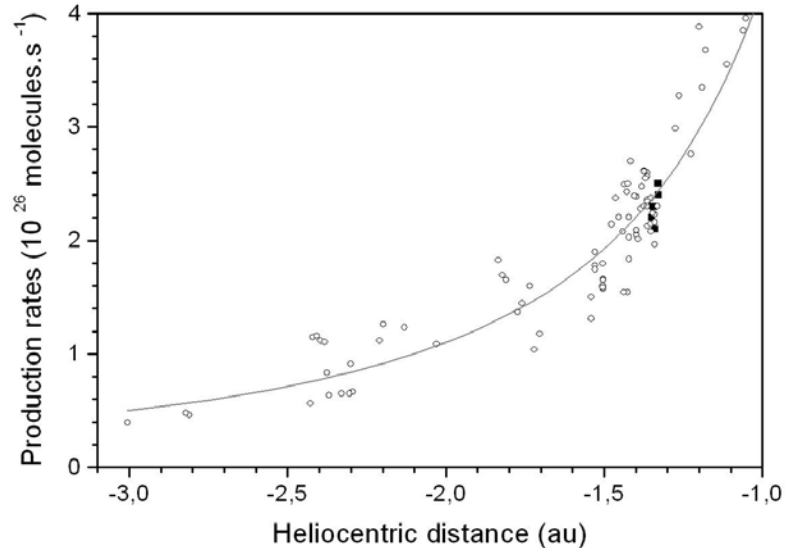


Figure 7: CN and HCN production rates for comet C/1990 K1 (Levy) as a function of the heliocentric distance. HCN production rates are represented as black squares and CN ones as open circles. The grey line is a fit by a power law of the CN production rates. To recalculate the CN production rates, we have used $l_p = 1.93 \cdot 10^4 R_H^{1.86}$ km, $l_D = 3.6 \cdot 10^5 R_H^{2.02}$ km and $V_{gas} = 0.85 R_H^{-0.5}$ km.s⁻¹.

C/1996 B2 (Hyakutake)

For comet Hyakutake, we have compiled 20 values of HCN production rates (Biver et al., 1999b) for heliocentric distances between 0.25 and 1.8 AU during the preperihelion phase. 108 values of CN production rates have been published by Schleicher and Osip (2002). For the re-

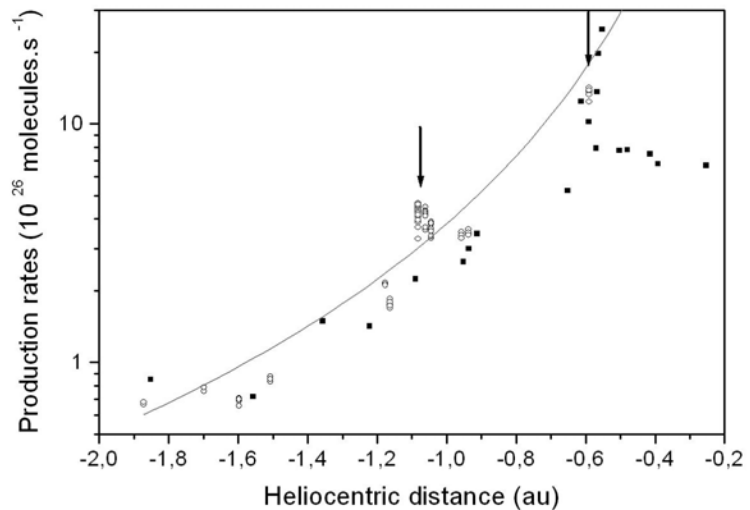


Figure 8: CN and HCN production rates for comet C/1996 B2 (Hyakutake) as a function of the heliocentric distance. HCN production rates are represented as black squares and CN ones as open circles. The grey line is a fit by a power law of the CN production rates. The arrows represent the location of both outburst. To recalculate the CN production rates, we have used $l_p = 2.53 \cdot 10^4 R_H^{1.81}$ km, $l_D = 5.33 \cdot 10^5 R_H^{1.58}$ km and $V_{gas} = 0.88 R_H^{-0.63}$ km.s⁻¹.

evaluations of the CN production rates, we have used the same values of scale lengths than for the comet Halley since comet Hyakutake appeared during the minimum of solar activity. For the expansion velocity, we have taken a value of $0.88 R_H^{-0.62}$ km.s⁻¹ (Biver, et al. 1999b).

HCN and CN production rates as a function of the heliocentric distance are displayed in figure 8. Several outbursts occurred during the preperihelion phase of comet Hyakutake: a first one in March 20 (Schleicher and Osip, 2002) when the comet was at 1.16 AU from the sun and a second one between April 13.9 and 15.7 at 0.56 AU (Biver et al., 1999b). After this second outburst, the production rates of all parent molecules (CO, H₂CO, CH₃OH, CS) have decreased. This fact is also true for HCN as seen in figure 8. The trend of the production rates in the preperihelion phase of comet Hyakutake is complex. Thus it prevents to give a clear conclusion. However, one can note that for all the heliocentric distances, the HCN and CN production rates are approximately equal.

C/1995 O1 (Hale-Bopp)

For comet Hale-Bopp, we have gathered 49 values of HCN production rates (Biver, 1997; Biver et al., 1999a and 2002) for heliocentric distances between 0.92 and 6.39 AU. For the CN production rates, we have compiled 52 values (Rauer et al., 2003 and Schleicher et al., 1997). Since flux values have

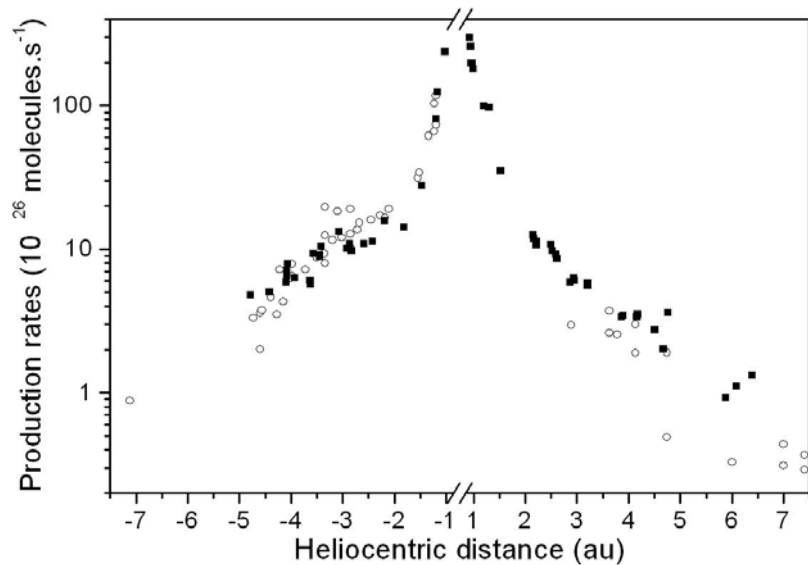


Figure 9: CN and HCN production rates for comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) as a function of the heliocentric distance. HCN production rates are represented as black squares and CN ones as open circles.

not been published, no re-evaluations have been made. However, we have modified the values of Schleicher et al. (1997) using the velocity dependence of Biver et al. (1999a). We have chosen to gather also the values of Rauer et al. (2003) despite they have been obtained from spectrophotometry (no observations by narrow band photometry have been published for heliocentric distances greater than 3 AU). Moreover Rauer et al. (2003) have already made this comparison between HCN and CN production rates (see their figure 9) for comet Hale-Bopp. Our compilation is presented in figure 9. Like Rauer et al. (2003), we conclude that the production rates of the two species are approximately equal for the whole range of heliocentric distances.

3.3 Discussion

The production rates are model dependent. The CN radical production rates depend on the g-factors and on the daughter and parent scale lengths, so we have studied the sensibility of each of these parameters on the resulting CN production rates. This study has been undertaken on the CN production rates that we have compiled on comet 1P/Halley since the data are available for the longest period of time. The results are:

- 1.) if we use the g-factors of Schleicher et al. (1998) rather than those of Tatum (1984), the CN production rates increase up to 27%. Indeed the g-factors of Schleicher et al. (1998) are slightly lower than those of Tatum (1984), then from the same value of flux, they are leading to a greater number of radicals present in the field of view and then to a greater production rate.
- 2.) if the daughter scale length is increased from $2.1 \cdot 10^5 R_H^{1.4}$ to $4.2 \cdot 10^5 R_H^{1.4}$ km, the CN production rate decreases downward to 25%.
- 3.) if the parent scale length is increased from $1.2 \cdot 10^4 R_H^{1.8}$ to $2.8 \cdot 10^4 R_H^{1.8}$ km, the CN production rate increases upward to 93%.

This clearly shows that the most sensitive parameter for the calculation of the CN production rate with a Haser model is the parent scale length. Moreover if one considers all these parameters in the range of the previously published values, the resulting CN production rates vary by as much as a factor of 2 as already noted by Fink and Combi (2004). These variations of CN production rates as a function of the values of parent and daughter scale lengths are illustrated in figures 10a and 10b. These figures present the minimal and maximal values which could be derived for comets Halley and Austin.

Comet Austin is an example for which the CN production rates are clearly higher than the HCN ones, whatever the values of scale lengths which are used (figure 10b). Then for this comet, it is clear that at least half of CN radicals comes from another source than the HCN photolysis. Comets IRAS-Aracki-Alcock, Giacobini-Zinner and Wilson also show higher CN production rates than the HCN ones, whereas only upper limits of HCN production rates have been published. In comet Halley, it seems that the CN ones are slightly higher than the HCN ones, when the comet is closer than 1.5 AU to the Sun. But comets Hale-Bopp, Levy and Hyakutake exhibit similar CN and HCN production rates.

In conclusion, whereas CN radicals could be almost entirely produced by HCN photolysis in some comets, an additional process of CN production is required in other comets.

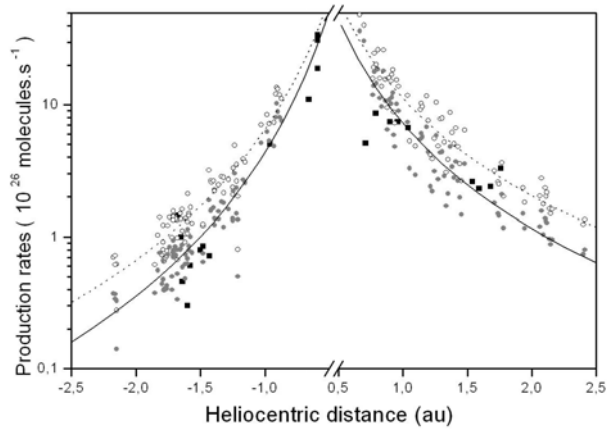


Figure 10a: Sensitivity of the CN production rates of comet 1P/Halley to the values of the parent and daughter scale lengths. The open circles are the maximal CN production rates calculated with $l_p = 2.8 \cdot 10^4$ km and $l_d = 2.1 \cdot 10^5$ km and the solid circles are the minimal values of CN production rates (calculated with $l_p = 1.2 \cdot 10^4$ km and $l_d = 5.3 \cdot 10^5$ km). The HCN production rates have also been displayed as black squares for comparison.

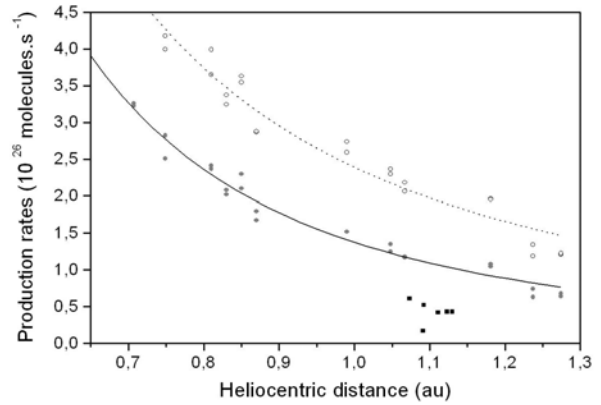


Figure 10b: Similar to figure 10a but for comet C/1989 X1 (Austin).

4. Comparison of photochemical data of some CN-bearing molecules with the CN parent scale length.

Since the origin of CN is difficult to constrain by the comparison between HCN and CN production rates alone, we have compared the CN parent scale length with the photodissociation rate of the possible gaseous parent molecules. After studying the case of HCN, which is the major parent molecule, we compare the CN parent scale length with the photochemical data of some others CN-bearing molecules: CH_3CN , HC_3N and HNC which have already been detected in cometary atmospheres (Bockelée-Morvan et al., 2000) and also C_2N_2 and C_4N_2 which have been proposed as CN parent molecules (Festou et al., 1998 and Krasnopolsky, 1991). The following CN-bearing molecules were detected (Bockelée-Morvan et al., 2000):

- HC_3N and CH_3CN have production rates about 1/10 that of HCN.
- HNC is observed with an HNC/HCN varying from 0.03 to 0.2, depending on the comet and on the heliocentric distance.

Among identified species, HCN is thus by far the most important progenitor for CN.

4.1. Model of Combi et al. (1980)

The photodissociation rate cannot be directly compared to the CN parent scale length determined by a Haser model. Since during the photodissociation process, the radical can

receive an excess of energy and be released from the parent molecule in any direction (since the solar photons are unpolarized). So, the Haser's radial scale lengths have no immediate physical meaning and cannot be directly compared to the ratio of the expansion velocity to the photodissociation rate. Therefore, we used the model of Combi and Delsemme (1980a) in order to compare the photodissociation rate to the CN parent scale length.

Using an average random walk model, Combi and Delsemme (1980a) have shown that, when the daughter scale length is much larger than the one of the parent molecule – which is the case for CN –, the actual parent scale length defined as $\lambda_p = V_{gas}/\beta_p$ and the observed Haser scale length λ_{pH} are related by the simple formulae:

$$\lambda_{pH} = \lambda_p \cdot \sin \delta \quad \text{with} \quad \tan \delta = V_{gas}/V_e \quad (3)$$

where V_{gas} is the expansion velocity of the parent molecule, V_e is the ejection velocity of the radical and β_p the photodissociation rate of the parent molecule. If the quantum yield of CN production is not equal to 1, then we have to multiply the photodissociation rate of the parent molecule by the quantum yield of CN production. Finally we have:

$$\lambda_{pH} = \frac{1}{\beta_p} \frac{V_{gas}^2}{[V_{gas}^2 + V_e^2]^{1/2}} \quad (4)$$

We call “effective Haser scale length”, the scale lengths calculated with the formula (4).

4.2. Photochemical data of the possible gaseous parent of the CN radical

In this section, we present the photodissociation properties of the possible gaseous parent molecules of the CN radical (HCN, CH₃CN, HC₃N, HNC, C₂N₂ and C₄N₂).

HCN (or hydrogen cyanide)

HCN is mainly photodissociated into CN radical with a quantum yield equal to 0.97 by vacuum ultraviolet (Huebner et al., 1992). In the solar radiation field, the published values of photodissociation rates at 1 AU and quiet sun conditions are ranging from $1.1 \cdot 10^{-5}$ to $1.51 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (see Table 4), with a major contribution from Lyman α (122 nm). Jackson (1991) claimed that at this energy, CN radicals are produced in the B² Σ^+ , A² Π_1 and X² Σ^+ states. The excess velocity for these three different states has been calculated by Bockelée-Morvan and Crovisier (1985) (see Table 4). But more recent studies at 122 nm have shown that the CN radical is predominantly produced in the A² Π_1 state (Morley et al., 1992 and Cook et al., 2000). At 157 nm, the energy available for disposal in the H and CN fragments is 1.32 ± 0.02 eV and the ro- vibrationnal energy represents 25% of the excess energy (Guo et al., 2000).

Hence, we can estimate that the excess energy at Lyman α is 2.72 eV and, using the conservation of energy and momentum, that CN radicals will have an excess velocity $V_{\text{eHCN}} = 0.864 \pm 0.006 \text{ km.s}^{-1}$. This new value of the ejection velocity of the CN radical gives strong constraints on the comparison between the CN parent scale length and the photodissociation rate of HCN (see Section 4.3).

CH₃CN (or methyl cyanide)

Bockelée-Morvan and Crovisier (1985) have calculated a photodestruction rate of CH₃CN in cometary conditions of $6.68 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. But Halpern (1987) and Kanda et al. (1999) have shown that the CN production is a minor channel in the photodissociation of CH₃CN in the VUV region. The dominant pathway being H elimination, and the quantum yields of CN production could be lower than 0.02 (Kanda et al., 1999). So, the production rate of CN from CH₃CN photodissociation could be about 10^{-7} s^{-1} , i.e. 100 times lower than from HCN.

HC₃N (or cyanoacetylene)

Numerous photodestruction rates of HC₃N have been published ranging from $2.8 \cdot 10^{-5}$ to $7.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (see Table 4). The higher values are taking into account the electronic transition around 190-230 nm (Crovisier, 1994) and seem to be more reliable for the total photodestruction rate of this molecule. Indeed, the threshold for the CN production is around 185-200 nm (Clarke and Ferris, 1995). So, the electronic band does not have to be taken into account in the calculation of the CN production from HC₃N photodissociation. Thus, the lowest values of the HC₃N photodissociation rate are corresponding to the CN production rate from HC₃N photolysis, if the CN production quantum yield is equal to 1. Hence, we will use a photodissociation rate of $3.4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Krasnopolsky, 1991) in the remainder of this article. The quantum yield of CN production rate has never been measured in the VUV, but Halpern (1987) suggests that this quantum yields is equal to 0.05 at 193 nm.

C₂N₂ (or cyanogen)

Jackson (1976) and Bockelée-Morvan and Crovisier (1985) have calculated the photodissociation rate of C₂N₂ (see Table 4) in cometary conditions. Both values are very different and there is also an uncertainty on the quantum yield of CN production. Bockelée-Morvan and Crovisier (1985) proposed a value of 2, whereas Yung et al. (1984) used a value of 0.6. The state in which the CN is formed is also not very well constrained but it seems that near 122 nm it is produced in the B² Σ^+ and X² Σ^+ states (Bockelée-Morvan and Crovisier,

1985). In this case the ejection velocity would be approximately equal to 2.07 km.s^{-1} for each radical (Bockelée-Morvan and Crovisier, 1985) (see Table 4).

C₄N₂ (or dicyanoacetylene)

Krasnopolsky (1991) has investigated the possibility that C₄N₂ could be a parent of the CN radicals. We report in Table 4 the values of photodissociation rate and ejection velocity determined by Krasnopolsky (1991).

HNC (or hydrogen isocyanide)

No photodissociation rate in the solar radiation field has been reported for HNC. The UMIST database (<http://www.rate99.co.uk/>) assumes a photodissociation rate of HNC in the interstellar medium of $1.5 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ whereas the HCN one is equal to $1.3 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$. So the photodissociation rate of HNC in the solar field should be very close to the one of HCN. Hence we consider a guess value of $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ for the photodissociation rate of HNC.

Table 4: Photodissociation data of HCN, CH₃CN, HC₃N, C₂N₂ and C₄N₂.

Molecules	photodissociation rate (s ⁻¹)	Excess energy (eV)	Ejection velocity (km.s-1)	Remarks	References
HCN	$1.3 \cdot 10^{-5}$				Huebner and Carpenter (1979)
	$1.1 \cdot 10^{-5}$	3.8	1.02	HCN → H+CN(A ² Π _i)	Combi and Delsemme (1980b)
	$1.51 \cdot 10^{-5}$	2.01 4.08 5.21	0.74 1.06 1.19	CN is formed in the state B ² Σ ⁺ A ² Π _i X ² Σ ⁺	Bockelée-Morvan and Crovisier (1985)
	$1.26 \cdot 10^{-5}$ $4.51 \cdot 10^{-7}$	3.82 11.2		HCN → H+CN(A ² Π _i) HCN → HCN ⁺ +e ⁻	Huebner et al. (1992)
		2.72	0.864	HCN → H+CN(A ² Π _i)	This work
CH ₃ CN	$6.68 \cdot 10^{-6}$	2.56 4.63 5.76	2.63 3.53 3.94	CN is formed in the state B ² Σ ⁺ A ² Π _i X ² Σ ⁺	Bockelée-Morvan and Crovisier (1985)

Table 4: Photodissociation data of HCN, CH₃CN, HC₃N, C₂N₂ and C₄N₂.

Molecules	photodissociation rate (s ⁻¹)	Excess energy (eV)	Ejection velocity (km.s ⁻¹)	Remarks	References
HC ₃ N	7.7 10 ⁻⁵				Jackson (1976)
	2.8 10 ⁻⁵				Huebner and Carpenter (1979)
		0.79 2.86 3.99	1.69 3.21 3.80	CN is formed in the state B ² Σ ⁺ A ² Π _i X ² Σ ⁺	Bockelée-Morvan and Crovisier (1985)
	3.4 10 ⁻⁵		2.5 ± 0.5		Krasnopolsky (1991)
	3.92 10 ⁻⁵	2.65			Huebner et al. (1992)
	6.6 10 ⁻⁵				Crovisier (1994)
C ₂ N ₂	9.1 10 ⁻⁵				Jackson (1976)
	3.08 10 ⁻⁵	1.16 2.10 4.36	2.07 2.78 3.96	CN (X ² Σ ⁺) + CN (B ² Σ ⁺) 2 CN (A ² Π _i) 2 CN (X ² Σ ⁺)	Bockelée-Morvan and Crovisier (1985)
	3 10 ⁻⁵		2.5 ± 0.5		Krasnopolsky (1991)
C ₄ N ₂	5 10 ⁻⁵		3	For λ < 196 nm	Krasnopolsky (1991)
	1.5 10 ⁻⁴		1.5	For λ < 232 nm	Krasnopolsky (1991)

4.3. Comparison of the CN parent scale length with the HCN photodissociation rate.

In order to compare the observed CN parent scale length to the photochemical data of HCN given for the minimum of solar activity, we took as a reference our scale lengths which were normalized to the minimum of solar flux. We used the model of Combi and Delsemme (1980a) in order to calculate the CN parent scale length from the HCN photodissociation rate. The results of this comparison are presented in figure 11. For this calculation, we choose a heliocentric dependence of the expansion velocity of $R_H^{-0.42}$ (Biver et al., 2002) and an averaged value of HCN photodissociation rate of $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

As one can see in figure 11, the heliocentric evolution of the CN parent scale lengths is not well reproduced, except for $R_H > 3 \text{ AU}$ where the measured CN parent scale lengths are in agreement with the predicted ones. This is consistent with the observation of almost equal HCN and CN production rates for this range of heliocentric distances. For heliocentric distances lower than 3 AU, the measured CN parent scale lengths are shorter than the predicted ones. The HCN photodissociation alone cannot explain the spatial distribution of

CN for this range of heliocentric distances and an additional process is required. The effective Haser scale length of this additional process has to be smaller than $2.5 \cdot 10^4$ km at 1 AU.

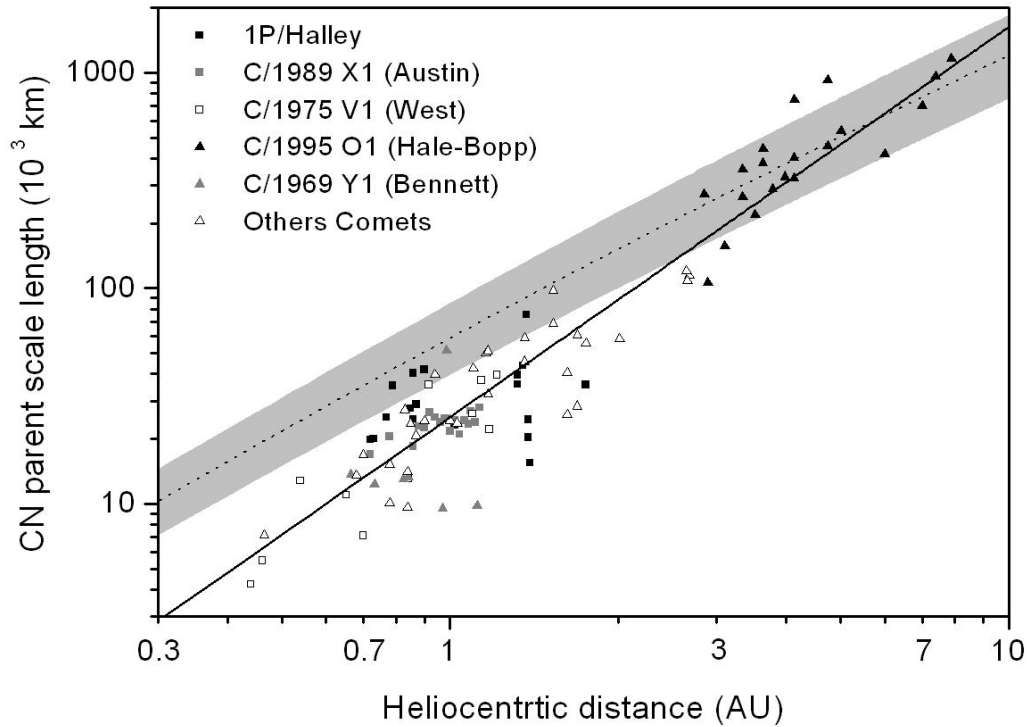


Figure 11: Measured and effective CN parent scale lengths as a function of the heliocentric distance. The points are the CN parent scale lengths normalized to the minimum of solar flux (see Section 1). The black line is the best fits ($2.53 \cdot 10^4 R_H^{1.81}$ km). The dashed line is the effective CN parent scale length with $\beta=1.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $V_{\text{gas}}=1 R_H^{-0.42} \text{ km.s}^{-1}$ and $V_e = 0,864 \text{ km.s}^{-1}$. The grey region represents the error on the effective CN parent scale lengths due to uncertainties on the photodissociation rate of HCN ($\pm 0.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) and on the expansion velocity ($\pm 0.15 \text{ km.s}^{-1}$). The heliocentric dependence of the expansion velocity $R_H^{-0.42}$ is coming from Biver et al. (2002).

4.4. Comparison of the CN parent scale length with the photochemical data of CH_3CN , HC_3N , HNC, C_2N_2 and C_4N_2 .

If another gaseous molecule could explain the difference between the measured and the effective Haser scale lengths from HCN photodissociation, its photodissociation rate has to be higher than the HCN one. This excludes CH_3CN and HNC, for which the photodissociation rate is very close or lower than the HCN's one.

The case of HC_3N is more ambiguous. The absorption of one photon could produce the CN radical. But with a photodissociation rate of $3.4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Krasnopolsky, 1991), a CN quantum yield of production equal to 0.05 (Halpern et al., 1988), an ejection velocity of 2.5 km.s^{-1} (Krasnopolsky, 1991) and an expansion velocity of 1 km.s^{-1} , the effective CN parent scale length could be about $2.2 \cdot 10^5$ km, i.e., longer than the HCN one. Nevertheless, if the quantum yield of CN production from the HC_3N photolysis is higher than 0.5, this molecule

could act as a second parent of the CN radical since the effective scale length would be lower than $2.5 \cdot 10^4$ km. This has been proposed by Krasnopolsky (1991). If we suppose that the CN profile is correctly modeled by a Haser profile with $l_p=2.53 \cdot 10^4$ km, $l_d=5.33 \cdot 10^5$ km and $V_p=1$ km.s⁻¹ and that the quantum yield of CN production from HC₃N photolysis is equal to 1, the ratio of the HC₃N production rate to the HCN one has to be between 20% (for $\beta_{\text{HCN}} = 1.51 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹, $V_{\text{eHCN}} = 0.864$ km.s⁻¹, $\beta_{\text{HC3N}} = 3.4 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹ and $V_{\text{eHC3N}} = 4$ km.s⁻¹) and 70% (for $\beta_{\text{HCN}} = 1.1 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹, $V_{\text{eHCN}} = 0.864$ km.s⁻¹, $\beta_{\text{HC3N}} = 3.4 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹ and $V_{\text{eHC3N}} = 2$ km.s⁻¹). These abundance are higher than the observed HC₃N production rate which is only 10% of the HCN one (Bockelée-Morvan et al. 2000). Further experimental study on the HC₃N photodissociation are needed to constraint the role of this compound in the origin of the cometary CN radical.

C₂N₂ was proposed as a parent molecule for the CN radicals by Bockelée-Morvan and Crovisier (1985) and Festou et al. (1998). We have calculated the effective CN parent Haser scale lengths for this molecule using a quantum yield of CN production equal to 2 (Bockelée-Morvan and Crovisier, 1985 and Halpern and Yuhua, 1997) and a photodissociation rate equal to $\beta=3.1 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹ (Bockelée-Morvan and Crovisier, 1985 and Krasnopolsky, 1991). In figure 12, we present the effective CN parent scale lengths from C₂N₂ photodissociation as a function of the ejection velocity at 1 AU and for three different expansion velocities. All the calculated Haser scale lengths are shorter than the measured one. Thus a mixture of HCN and C₂N₂ could explain the observed radial profile of the CN radical.

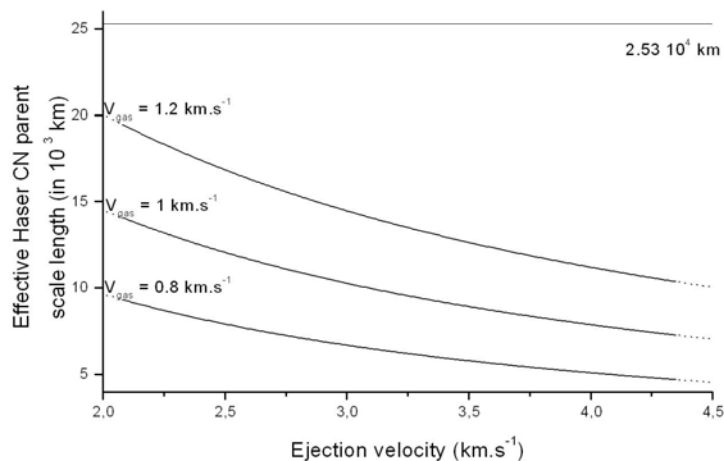


Figure 12: Effective CN parent scale lengths from C₂N₂ photodissociation as a function of the ejection velocity of the CN radical. (photodissociation rate $\beta=3.1 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹). The three curves correspond to three different expansion velocities.

Then, we have calculated the fractions of CN radical which have to be produced from C₂N₂ and HCN photodissociation in order to reproduce a radial profile of CN. As for the

study of HC₃N, we suppose that the CN profiles is correctly modeled by a Haser profile with $l_p=2.53 \cdot 10^4$ km, $l_d=5.33 \cdot 10^5$ km and $V_{exp}=1$ km.s⁻¹ and we find that the ratio of the C₂N₂ production rate to the HCN one has to be between 23% and 85%. Unfortunately C₂N₂ has never been detected in comets and no upper limits have been published. This is because this molecule has no allowed rotational transitions, and its low vibrational band strengths do not lead to favorable excitation conditions in the infrared (Crovisier, 1987). In the same conditions and especially for the same production rate, the vibrational band at 2157 cm⁻¹ of C₂N₂ is 25 times less intense than the vibrational band at 2143 cm⁻¹ of CO (Crovisier, 1987). This makes it almost undetectable in the 5 microns window. C₂N₂ has also a vibrational band at 233 cm⁻¹ (43μm), but it will be impossible to detect it by ground based observations. Thus, even if the production rate of C₂N₂ is comparable to the one of HCN, this specie is quite difficult to detect by remote sensing. Indirect methods have been proposed by Petrie et al. (2003): to try to detect the NCCNH⁺ ion or the polar isomer NCNC. Moreover, C₂N₂ has never been detected in laboratory cometary ice analogues (Cottin et al., 1999), so its presence in comets is very uncertain. The only astrophysical environment where this molecule has been detected is Titan's atmosphere in which it is produced by a specific chemistry dominated by N₂ and CH₄. The case for C₄N₂ is very similar to C₂N₂.

5. Observations of gaseous jets

Since the discovery of the CN jets in comet Halley by A'Hearn, et al. (1986a), it has been proposed that the CN seen in the jets could be produced by the submicronic CHON grains discovered by Kissel et al. (1986). This hypothesis was proposed because no counterpart of this CN emission was visible in nearly simultaneous images taken in the reflected continuum (A'Hearn et al., 1986a).

In comet Halley, some C₂, C₃, OH and NH jets have also been detected and they have the same features than the CN jets (Cosmovici et al., 1988; Clairemidi et al., 1990 and 1990b). Dust jets have also been observed, but it is not clear whether they are coincident or not with the gaseous jets. On one hand, A'Hearn et al. (1986b) mentioned that the jets do not exist in the continuum images although it appears that one of the CN jets may come from the same area on the nucleus that produces much of the dust. On the other hand, the dust jets seen with the UV spectrometer of Vega 2 are co-spatial with all the gas jets (Goidet-Devel et al., 1997).

In comet Hale-Bopp, CN, C₂, C₃, OH and NH jets have also been observed (Lederer et al., 1999). This observation confirms the detection of CN jets previously made by Larson et

al. (1997) and Mueller et al. (1997). Near the perihelion, the CN images show a spiral pattern while the continuum shows some arcs confined to the sunward side (Mueller et al., 1997 and Lederer et al., 1999). In these observations, dust jets coincided with the CN jets in the sunward direction, but not in the anti-sunward direction (Lederer and Campins, 2002).

Clairemidi et al. (1990) have studied the radial intensity of a CN jet in comparison to a diffuse component (where no jets are present) called "valley". The CN spatial distributions in the jets and in the valley are quite similar up to 8000 km, but farther they become different. It seems necessary to introduce a local production mechanism inside the jets to explain such behavior. Klavetter and A'Hearn (1994) have performed a similar study. They clearly show that the CN radial profile of the diffuse component is different from the one inside the jet. On one hand, the profile of the diffuse component can be fitted with Haser or vectorial models, and thus is consistent with a simple photodissociation process. On the other hand, the jet profile cannot be explained by some simple process. Thus, using a numerical derivative of the profile, Klavetter and A'Hearn (1994) found that the CN production inside the jet occurs up to 15000 km with a maximum approximately at 8000 km. This shift of the production peak from the nucleus to the coma is by definition an extended source. Klavetter and A'Hearn (1994) proposed that the CN is released from grains, the temperature of which increasing with time, and therefore produce CN faster. Lederer and Campins (2002) have modeled the CN jets observed on comet Hale-Bopp with a 3-D time dependent Monte Carlo model considering that the daughter radicals are produced by photodissociation of parent gas or by an extended source. With this model, they reproduce well the appearance of the CN jets, but also those of C₂ and OH. In one jet, 75% of the CN radicals seem to be produced by an extended source (Lederer and Campins, 2001).

From these three studies, we see that a large fraction of the CN which is present in the jets seems to be produced by an extended source whose productivity does not peak at the nucleus. Similar results have been obtained by Eberhardt et al. (1987) for the in situ measurements of CO by the Giotto neutral mass spectrometer (NMS). The measured density profile can only be explained if the CO production is maximum at 9000 km from the nucleus. The additional process cannot be the photodissociation of a gaseous parent; otherwise the peak production would be located at the nucleus surface where the density of the parent is maximal. The displacement of the production peak should rather be due to chemical reactions in the inner coma, release of gaseous parents during the fragmentation of grains, sublimation of icy grains or thermal degradation of large compounds present on grains. This will be discussed in the following section.

6. Summary and Discussion

We have compared CN and HCN production rates for 8 comets (see Section 3). For 4 of them, like Austin, IRAS-Aracki-Alcock, Giacobini-Zinner and Wilson, the CN production rates are significantly higher than those of HCN. This leads to the conclusion that CN radicals cannot be produced only by the HCN photolysis and that an additional process is required. For comets Halley, Levy, Huykutake and Hale-Bopp, CN and HCN production rates are quite similar. But for all comets, the CN parent scale lengths are lower than the scale length predicted from HCN photolysis for $R_H < 3$ UA, as we showed in Section 4. This contradiction was already noted by Lara et al. (2003). But this contradiction might only be apparent; since the CN production rates are only known within a factor of 2 when taking into account uncertainties (see figure 10a and 10b).

In order to convert the measured flux into CN production rates, one needs to know the parent scale length, which is the most sensitive parameter for this calculation. Since the CN parent scale lengths are lower than those attached to HCN photolysis and since production rates are increasing with parent scale lengths, the use of the effective scale length of HCN photodissociation is leading to CN productions which are two times larger than the HCN production for all comets. Thus, only a fraction of CN radicals are effectively produced by the HCN photolysis and reliable CN production rates could be calculated only with a model which is taking into account all CN production mechanisms.

In section 2, we have presented a compilation of the available parent and daughter CN Haser scale lengths. These CN Haser scale lengths present a large dispersion. We have shown that this dispersion is not due to the change of solar flux or variation of the gas expansion velocity from one comet to another. This dispersion is certainly partly due to the fact that most spatial measurements only yield a set of solutions consisting of several parent and daughter scale lengths pairs which yield equally good fits between the Haser model to the spatial data. In order to extract correctly both parent and daughter scales lengths, the spatial distribution of CN has to extend far enough from the nucleus. Otherwise the CN daughter scale length (and consequently the parent scale length) can not be adequately measured. Therefore observations with wide field of view telescope are necessary to constrain correctly the CN Haser scale lengths. Moreover short-term variations of the CN production rate, related to the rotation of the nucleus, could also be responsible in part for the dispersion observed in the values of CN Haser scale lengths, since the Haser model supposes that the production rate is in steady state.

Despite the dispersion of the CN Haser parent scale lengths, we have compared them with the photodissociation rate of HCN using the model of Combi and Delsemme (1980a) (figure 11). When the comet is located at heliocentric distances larger than 3 UA, the CN spatial distribution is consistent with HCN photolysis. Then at these heliocentric distances, the CN radical could be entirely produced HCN photodissociation as already shown by Rauer et al. (2003). Nevertheless, for heliocentric distances lower than 3 AU, the observed CN parent scale lengths are shorter than the predicted ones, as already shown by Bockelée-Morvan and Crovisier (1985), Krasnopolsky et al. (1991) and Lara et al. (2003). At 1 AU, the equivalent CN Haser scale length from HCN photolysis is equal to $5.9 \cdot 10^4$ km whereas the mean value of the observed ones is $2.5 \cdot 10^4$ km; then the spatial distribution of CN could not be explained so far by HCN photolysis only. The acceleration of the gas in the inner coma could partly explain this difference. Indeed, between 10^2 and 10^4 km from the nucleus, the gas expansion velocity increases by a factor roughly equal to 1.5 (Combi, 1989 and Combi et al., 1997). This factor is smaller to the ratio between the predicted and observed CN parent scale lengths. So this acceleration could surely not explain fully this discrepancy. Nevertheless no modeling of this effect on the CN spatial distribution has ever been performed.

To explain the discrepancy between the observed and predicted CN Haser parent scale lengths, another hypothesis can be also put forwards: the presence of a CN production mechanism other than HCN photolysis. This interpretation is supported by the observation of CN jets and particularly by the CN radial distribution inside jets which are not consistent with a production from a simple photodissociation process (Klavetter and A'Hearn, 1994). From observations of CN in several comets, Arpigny et al. (2003) have derived an anomalously low $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ isotopic ratio (about 130, compared with the terrestrial ratio of 280). This is quite different from $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ isotopic ratio determined from the radio lines of HCN observed in comet Hale-Bopp which is close to the terrestrial ratio (Jewitt et al., 1997). This strongly suggests another source of CN, significantly enriched in ^{15}N as compared to HCN. Thus, HCN can not be the unique source of CN radicals in comets. The different hypotheses for this additional source of cometary CN radicals are detailed below.

First, the CN spatial distribution could be explained by the photodissociation of another parent(s) molecule(s). In section 4, we have studied the possible additional parents: CH_3CN , HNC, HC_3N , C_2N_2 and C_4N_2 . CH_3CN and HNC, which have scale lengths which are larger or of the same order than the one determined for CN parents could not act as the second parent of the CN radical. HC_3N and C_2N_2 have scale lengths which could be consistent with the observed CN spatial profiles. The photodissociation of HC_3N , and particularly the

quantum yields of CN production in cometary conditions, is not well known. Nevertheless, even if we suppose a quantum yield of 1, the required production rate of HC₃N in order to explain the CN density profile would be higher than the measured one (Bockelée-Morvan et al., 2000). Thus, it seems improbable that HC₃N could explain the CN density profile. C₂N₂ has been proposed (Bockelée-Morvan and Crovisier, 1985 and Festou et al., 1998) since its photodissociation leads to an effective scale length lower than the one measured for CN parent (see figure 12). Unfortunately C₂N₂ has no allowed rotational transition and its vibrational band strengths are very low (see section 4), this leads to a very high detection limit for this compound. The hypothesis of this compound as a parent of the CN radical can not be ruled out, however it will be hard to confirm since its detection is a very challenging issue.

Another possible mechanism is the production of CN radical by chemical reactions. Rodgers and Charnley (1998) have invoked such a process to explain the HNC extended source in comet Hale-Bopp. But it has been demonstrated that this process is not efficient enough in order to explain the HNC production in less productive comets such as Hyakutake or Lee (Rodgers and Charnley, 2001). It is also certainly the case for CN. But in order to confirm this statement a specific model of CN production by chemical reactions has to be developed.

Finally, a mechanism where CN radical is produced directly from dust has been proposed by numerous authors. Such a mechanism has originally been proposed to explain the presence of CN jets (A'Hearn et al., 1986a), since CN spatial profile inside the jets can not be explained by the photodissociation of a gaseous molecule (Klavetter and A'Hearn, 1994). A'Hearn et al. (1995) and Newburn and Spinrad (1989) noticed that there is a correlation between the CN and dust production rates. Cottin et al. (2004) have recently demonstrated that H₂CO could be produced by the thermal degradation of polyoxymethylene (H₂CO polymer) which could explain the H₂CO extended source. A similar mechanism is conceivable to explain the CN spatial distribution. Unfortunately, the model of Cottin et al. (2004) is, so far, not applicable to the CN extended source, because of the lack of chemical data concerning the degradation of high molecular weight nitrogenated compounds which could be present on cometary grains. Consequently experimental studies on the measurements of CN production by heating and UV irradiation of nitrogenated compounds, such as HCN polymers or hexamethylenetetramine (C₆H₁₂N₄) have to be performed.

Conclusion

HCN photolysis is the major process for the production of CN in cometary atmospheres, but it cannot entirely explain the CN density profile and the CN production rates in most comets. Moreover even if in some comets, the Haser CN production rates seem in agreement with those of HCN, the CN density profile can never be explain by HCN photolysis alone when the comet is closer than 3 AU from the sun. The acceleration of gas in the inner coma could play a role but further modeling of this effect is required. Nevertheless, an additional production of CN production is necessary to explain the spatial profile of CN inside the jets as well as the discrepancy between the $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ isotopic ratio measured in CN and HCN.

A part of CN radicals could also be formed by HC_3N or C_2N_2 photolysis. But, even if the production of CN radicals from the HC_3N photolysis is poorly known, HC_3N production rate seems to be too low to explain quantitatively the CN density profile. C_2N_2 is also candidate to be the second parent of CN radicals. Unfortunately, no upper limit for its production rate has been published since it is difficult to detect from ground-based observations. Therefore its detection is a challenging issue and in situ measurements by the Rosetta spacecraft or observations from space in the far infrared will be needed. Moreover the CN production rates from HC_3N and C_2N_2 photolysis are not well know, and further experimental studies of these processes are required, mainly at 121.6 nm (Lyman α).

At last, the hypothesis of the production of CN radical by photo or thermal degradation of high molecular weight nitrogenated compounds present on cometary grains has to be explored. However, no modeling of this process could be done so far because of the lack of chemical data concerning the degradation of adequate solid compounds. Thus experimental measurements of the degradation of nitrogenated compounds, such as HCN polymers or hexamethylenetetramine ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), have to be performed in order to test this hypothesis.

Acknowledgements

We are very grateful to Dominique Bockelée-Morvan for helpful discussion. We thank Nicolas Biver for his permission to use unpublished results from his thesis.

References

- A'Hearn, M.F., Millis, R., Festou, M., Benvenuti, P., Cacciari, C., Cassatella, A., Talavera, A., Wamsteker, W., Green, D. W. E., Hale, A. and Marsden, B. G. 1983, Comet IRAS-Araki-Alcock (1983d). IAU Circ., 3802
- A'Hearn, M. F., Hoban, S., Birch, P. V., Bowers, C., Martin, R. and Klinglesmith, D. A. 1986a, Cyanogen jets in comet Halley. *Nature*, 324, 649-651
- A'Hearn, M.F., Hoban, S., Birch, P.V., Bowers, C., Martin, R. and Klinglesmith, D.A. 1986b, Gaseous jets in Comet P/Halley. In 20th ESLAB Symposium, ESA SP 250, Heidelberg, 483-486
- A'Hearn, M.F., Millis, R.L., Schleicher, D. G., Osip, D.J. and Birch, P.V. 1995, The ensemble properties of comets: Results from narrowband photometry of 85 comets, 1976-1992. *Icarus*, 118, 223-270
- Arpigny, C., Jehin, E., Manfroid, J., Hutsemekers, D., Schultz, R., Stuwe, J.A., Zucconi, J.-M., Ilyin I. 2003. Anomalous Nitrogen Isotope Ratio in Comets. *Science*, 301, 1522-1524.
- Biver, N. 1997,. Molécules mères cométaires: observations et modélisations. PhD thesis, Université de Paris 7.
- Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Colom, P., Crovisier, J., Germain, B., Lellouch, E., Davies, J. K., Dent, W. R. F., Moreno, R., Paubert, G., Wink, J., Despois, D., Lis, D. C., Mehringer, D., Benford, D., Gardner, M., Phillips, T. G., Gunnarsson, M., Rickman, H., Winnberg, A., Bergman, P., Johansson, L. E. B. and Rauer, H. 1999a, Long-term Evolution of the Outgassing of Comet Hale-Bopp From Radio Observations. *Earth, Moon, and Planets*, 78, 5-11
- Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Colom, P., Crovisier, J., Henry, F., Lellouch, E., Winnberg, A., Johansson, L. E. B., Gunnarsson, M., Rickman, H., Rantakyro, F., Davies, J. K., Dent, W. R. F., Paubert, G., Moreno, R., Wink, J., Despois, D., Benford, D. J., Gardner, M., Lis, D. C., Mehringer, D., Phillips, T. G. and Rauer, H. 2002, The 1995-2002 Long-Term Monitoring of Comet C/1995 O1 (HALE-BOPP) at Radio Wavelength. *Earth, Moon, and Planets*, 90, 5-14
- Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Davies, J. K., Matthews, H. E., Wink, J. E., Rauer, H., Colom, P., Dent, W. R. F., Despois, D., Moreno, R., Paubert, G., Jewitt, D. and Senay, M. 1999b, Spectroscopic Monitoring of Comet C/1996 B2 (Hyakutake) with the JCMT and IRAM Radio Telescopes. *Astron. J.*, 118, 1850-1872
- Bockelée-Morvan, D. and Crovisier, J. 1985, Possible parents for the cometary CN radical: photochemistry and excitation conditions. *Astron. Astrophys.*, 151, 90-100
- Bockelee-Morvan, D., Crovisier, J., Baudry, A., Despois, D., Perault, M., Irvine, W. M., Schloerb, F. P. and Swade, D. 1984, Hydrogen cyanide in comets - Excitation conditions and radio observations of comet IRAS-Araki-Alcock 1983d. *Astron. Astrophys.*, 141, 411-418
- Bockelee-Morvan, D., Crovisier, J., Despois, D., Forveille, T., Gerard, E., Schraml, J. and Thum, C. 1987, Molecular observations of comets P/Giacobini-Zinner 1984e and P/Halley 1982i at millimetre wavelengths. *Astron. and Astrophys.*, 180, 253-262
- Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., and Gérard E. 1990. Retrieving the coma gas expansion velocity in P/Halley, Wilson (1987 VII) and several other comets from the 18-cm OH line shapes. *Astron. Astrophys.*, 238, 382-400
- 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., Gerard, E., Germain, B., Houde, M., Moreno, R., Paubert, G., Phillips, T. G. and Rauer, H. 1999, New molecules found

- in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). Investigating the link between cometary and interstellar material. *Astron. Astrophys.*, 353, 1101-1114
- Catalano, F. A., Baratta, G. A., Lo Presti, C. and Strazzulla, G. 1986, Pre-perihelion photometry of P/Halley (1982i) at Catania (Italy) Observatory. *Astron. Astrophys.*, 168, 341-345
- Churiumov, K. I. and Rozenbush, V. K. 1991, Peculiarities of gas and dust production rates in Comets P/Halley (1986 III), P/Giacobini-Zinner (1985 XIII), P/Hartley-Good (1985 XVII) and P/Thiele (1985 XIX). *Astronomische Nachrichten*, 312, 385-391
- Clairemidi, J., Moreels, G. and Krasnopolsky, V. A. 1990, Gaseous CN, C₂, and C₃ jets in the inner coma of Comet P/Halley observed from the VEGA 2 spacecraft. *Icarus*, 86, 115-128
- Clairemidi, J., Moreels, G. and Krasnopolsky, V.A. 1990b. Spectro-imagery of P/Halley's inner coma in the OH and NH ultraviolet bands. *Astronom. Astrophys.*, 231, 235-240.
- Clarke, D. W. and Ferris, J. P. 1995, Photodissociation of Cyanoacetylene: Application to the Atmospheric Chemistry of Titan. *Icarus*, 115, 119-125
- Cochran, A. L. 1985, A re-evaluation of the Haser model scale lengths for comets. *Astron. J.*, 90, 2609-2614
- Cochran, A. L. and Schleicher, D. G. 1993, Observational Constraints on the Lifetime of Cometary H₂O. *Icarus*, 105, 235-253
- Combi, M., Huang, B., Cochran, A., Fink, U. and Schulz, R. 1994, Time-Dependent Analysis of 8 Days of CN Spatial Profiles in comet P/Halley. *Astrophys. J.*, 435, 870-873
- Combi, M. R. 1978, Convolution of cometary brightness profiles by circular diaphragms. *Astron. J.*, 83, 1459-1466
- Combi, M. R. 1989, The outflow speed of the coma of Halley's comet. *Icarus*, 81, 41-50
- Combi, M. R. and Delsemme, A. H. 1980a, Neutral cometary atmospheres. I - an average random walk model for photodissociation in comets. *Astrophys. J.*, 237, 633-640
- Combi, M. R. and Delsemme, A. H. 1980b, Neutral cometary atmospheres. II - The production of CN in comets. *Astrophys. J.*, 237, 641-645
- Combi, M. R. and Delsemme, A. H. 1986, Neutral cometary atmospheres v. C₂ and CN in comets. *Astrophys. J.*, 308, 472-484
- Combi, M. R. and Fink, U. 1993, P/Halley - Effects of time-dependent production rates on spatial emission profiles. *Astrophys. J.*, 409, 151-162
- Combi, M., Huang, B., Cochran, A., Fink, U. and Schulz, R. 1994, Time-Dependent Analysis of 8 Days of CN Spatial Profiles in comet P/Halley. *Astrophys. J.*, 435, 870-873
- Combi, M. R., Kabin, K., DeZeeuw, D. L., Gombosi, T. I. and Powell, K. G. 1997, Dust-Gas Interrelations in Comets: Observations and Theory. *Earth, Moon, and Planets*, 79, 275-306
- Combi, M. 2002, Hale-Bopp: What Makes a Big Comet Different? Coma Dynamics: Observations and Theory. *Earth, Moon, and Planets*, 89, 73-90
- Cook, P. A., Stephen R. Langford, Michael N. R. Ashfold and Dixon, R. N. 2000, Angular resolved studies of the Lyman- photodissociation of HCN and DCN: New dynamical insights. *J. Chem. Phys.*, 113, 994-1004
- Cosmovici, C. B., Schwartz, G., Ip, W. and Mack, P. 1988, Gas and dust jets in the inner coma of comet Halley. *Nature*, 332, 705-709
- Cottin, H., Gazeau, M. C. and Raulin, F. 1999, Cometary organic chemistry : a review from observations, numerical and experimental simulations. *Planetary and Space Science*, 47, 1141-1162
- Cottin, H., Benilan, Y., Gazeau, M.-C. and Raulin, F. 2004, Origin of cometary extended sources from degradation of refractory organics on grain: polyoxymethylene as formaldehyde parent molecule. *Icarus*, 167, 397-416

- Crovisier, J. 1987, Rotational and vibrational synthetic spectra of linear parent molecules in comets. *Astron. Astrophys. Suppl.*, 68, 223-258
- Crovisier, J. 1994, Photodestruction rates for cometary parent molecules. *J. Geophys. Res.*, 99, 3777-3781
- Crovisier, J., Bockelée-Morvan, D., Colom, P., Despois, D. and Paubert, G. 1993, A search for parent molecules at millimetre wavelengths in comets Austin 1990 V and Levy 1990 XX: upper limits for undetected species. *Astron. Astrophys.*, 269, 527-540
- Crovisier, J., Despois, D., Bockelee-Morvan, D., Gerard, E., Paubert, G., Johansson, L. E. B., Ekelund, L., Winnberg, A., Ge, W., Irvine, W. M., Kinzel, W. M. and Schloerb, F. P. 1990, A search for the millimetre lines of HCN in Comets Wilson 1987 VII and Machholz 1988 XV. *Astron. Astrophys.*, 234, 535-538
- Delsemme, A. H. and Combi, M. R. 1983, Neutral cometary atmospheres. IV - Brightness profiles in the inner coma of comet Kohoutek 1973 XII. *Astrophys. J.*, 271, 388-397
- Despois, D., Crovisier, J., Bockelee-Morvan, D., Gerard, E. and Schraml, J. 1986. Observations of hydrogen cyanide in comet Halley. *Astron. Astrophys.*, 160, L11-L12
- Eberhardt, P., Krankowsky, D., Schulte, W., Dolder, U., Lammerzähl, P., Berthelier, J. J., Woweries, J., Stubbeman, U., Hodges, R. R., Hoffman, J. H. and Illiano, J. M. 1987, The CO and N₂ abundance in comet P/Halley. *Astron. Astrophys.*, 187, 481-484
- Festou, M. C., Barale, O., Davidge, T., Stern, S. A., Tozzi, G. P., Womack, M. and Zucconi, J. M. 1998, Tentative Identification of the Parent of CN radicals in Comets: C₂N₂. *BAAS*, 30, 1089
- Fink, U. and Combi, M. R. 2004, The effect of using different scale lengths on the production rates of Comet 46P/Wirtanen. *Planetary and Space Science*, 52, 573-580
- Fink, U., Combi, M. R. and Disanti, M. A. 1991, Comet P/Halley - Spatial distributions and scale lengths for C₂, CN, NH₂, and H₂O. *Astrophys. J.*, 383, 356-371
- Goidet-Devel, B., Clairemidi, J., Rousselot, P. and Moreels, G. 1997, Dust Spatial Distribution and Radial Profile in Halley's Inner Coma. *Icarus*, 126, 78-106
- Guo, J., Eng, R., Carrington, T. and Filseth, S. 2000, Photodissociation of HCN at 157 nm: Energy disposal in the CN (A²Π) fragment. *J. Chem. Phys.*, 112, 8904-8909
- Halpern, J. B. 1987, The photochemistry of some possible cometary CN parent species. *ESA SP-278*, 159-162
- Halpern, J. B., Miller, G. E. and Okabe, H. 1988, The UV photochemistry of cyanoacetylene. *J. Photochem. Photobiol.*, 42, 63-72
- Halpern, J. B. and Yuhua, H. 1997, Radiative lifetimes, fluorescence quantum yields and photodissociation of the C₂N₂ (A¹Σ_u) and (B¹Δ_u) states: evidence for sterically hindered, triplet mediated crossings to the (X¹Σ_g) ground state. *Chem. Phys.*, 222, 71-86
- Haser, L. 1957, Distribution d'intensité dans la tête d'une comète. *Bulletin de l'académie royale de Belgique*, 43, 740-750
- Huebner, W.F., Buhl, D. and Snyder, L.E. 1974. HCN radio emission from Comet Kohoutek 1973f. *Icarus*, 23, 580-584.
- Huebner, W. F. and Carpenter, C. W. 1979, Solar photo rate coefficients, Los Alamos Sci. Lab. LA-8085-MS, 94
- Huebner, W. F., Keady, J. J. and Lyon, S. P. 1992, Solar photo rates for planetary atmospheres and atmospheric pollutants. *Astrophysics and Space Science*, 195, 1-289
- Jackson, W. M. 1976, Laboratory observations of the photochemistry of parent molecules: a review, in *The Study of Comets*, NASA Spec. Publ. SP-393, 679-704
- Jackson, W. M. 1991, in *Comets in the post-Halley era.*, ed. R. L. Newburn, Jr et al. (Kluwer Academic Publishers), 313-332

- Jewitt, D.C., Matthews, H.E., Owen, T.C. and Meier, R. 1997. Measurements of $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ and $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ in comet Hale-Bopp (C/1995 O1). *Science*, 278, 90-93
- Kanda, K., Nagata, T. and Ibuki, T. 1999, Photodissociation of some simple nitriles in the extreme vacuum ultraviolet region. *Chem. Phys.*, 243, 89-96
- Kissel, J., Sagdeev, R. Z., Bertaux, J. L., Angarov, V. N., Audouze, J., Blamont, J. E., Buchler, K., Evlanov, E. N., Fichtig, H., Fomenkova, M. N., VonHoerner, H., Inogamov, N. A., Khromov, V. N., Knabe, W., Krueger, F. R., Langevin, Y., Leonas, V. B., Lvasseur-Regourd, A. C., Managadze, G. G., Podkolzin, S. N., Shapiro, V. D., Tabaldyev, S. R. and Zubkov, B. V. 1986, Composition of comet Halley dust particles from Vega observations. *Nature*, 321, 280-282
- Klavetter, J. J. and A'Hearn, M. F. 1994, An extended source for CN jets in comet P/Halley. *Icarus*, 107, 322-334
- Krasnopolsky, V. A. 1991, C_3 and CN parents in Comet P/Halley. *Astron. Astrophys.*, 245, 310-315
- Krasnopolsky, V. A., Tkachuk, A. Y. and Korablev, O. I. 1991, CN and C_3 distributions in Comet P/Halley measured by the Vega 2 spectrometer TKS. *Astron. Astrophys.*, 245, 662-668
- Lara, L.-M., Licandro, J., Oscoz, A. and Motta, V. 2003, Behaviour of Comet 21P/Giacobini-Zinner during the 1998 perihelion. *Astron. Astrophys.*, 399, 763-772
- Larson, S. M., Hergenrother, C. W. and Randt, J. C. 1997. The Spatial and Temporal Distribution of CO^+ and CN in C/1995 O1 (Hale-Bopp), *BAAS*, 1036
- Lederer, S. M., Campins, H., Osip, D. J. and Schleicher, D. G. 1999, Gaseous Jets in Comet Hale-Bopp (1995 O1). *Earth, Moon and Planets*, 78, 131-136
- Lederer, S. M. and Campins, H. 2001. Modeling coma gas jets in comet Hale-Bopp. 32nd Annual Lunar and Planetary Science Conference, March 12-16, 2001, Houston, Texas, abstract no. 1421.
- Lederer, S. M. and Campins H., C. 2002, Evidence for chemical heterogeneity in the nucleus of C/1995 O1 Hale-Bopp. *Earth, Moon, and Planets*, 90, 381-389
- Magdziarz, P., Winiarski, M. and Waniak, W. 1995, CN photometry of Comet Levy 1900XX. *Icarus*, 116, 40-45
- Meredith, N. P., Wallis, M. K. and Rees, D. 1992, Narrow-band IPD images of cometary CN and C_2 - The effect of solar activity on coma scales. *Mon. Not. R. astr. Soc.*, 254, 693-704
- Morley, G. P., Ian R. Lambert, Michael N. R. Ashfold, Keith N. Rosser and Western, C. M. 1992, Dissociation dynamics of HCN(DCN) following photoexcitation at 121.6 nm. *J. Chem. Phys.*, 97, 3157-3165
- Mueller, B. E. A., Samarasingha, N. H. and Belton, M. J. S. 1999, Imaging the Structure and Evolution of the Coma Morphology of Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Earth, Moon and Planets*, 77, 181-188.
- Newburn, R. L. and Spinrad, H. 1984, Spectrophotometry of 17 comets. I - The emission features. *Astron. J.*, 89, 289-309
- Newburn, R. L. and Spinrad, H. 1989, Spectrophotometry of 25 comets - Post-Halley updates for 17 comets plus new observations for eight additional comets. *Astron. J.*, 97, 552-569
- Petrie, S., Millar, T. J. and Markwick, A. J. 2003, NCCN in TMC-1 and IRC+10216. *Mon. Not. R. astr. Soc.*, 341, 609-616
- Randall, C. E., Schleicher, D. G., Ballou, R. G. and Osip, D. J. 1992, Observational constraints on molecular scalelengths and lifetimes in comets. *BAAS*, 24, 1002
- Rauer, H., Helbert, J., Arpigny, C., Benkhoff, J., Bockelée-Morvan, D., Boehnhardt, H., Colas, F., Crovisier, J., Hainaut, O., Jorda, L., Kueppers, M., Manfroid, J. and Thomas,

- N. 2003, Long-Term optical spectrophotometric monitoring of comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Astronom. Astrophys.*, 397, 1109-1122
- Rodgers, S. D. and Charnley, S. B. 1998, HNC and HCN in Comets. *The Astrophys. J.*, 501, L227-L230
- Rodgers, S.D. and Charnley, S.B. 2001. On the origin of HNC in comet Lee. *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, 323, 84-92
- Schleicher, D. G., Lederer, S. M., Millis, R. L. and Farnham, T. L. 1997, Photometric behavior of Comet Hale-Bopp (C/1995 O1) Before Perihelion. *Science*, 275, 1913-1915
- Schleicher, D. G., Millis, R. L. and Birch, P. V. 1987, Photometric observations of comet P/Giacobini-Zinner. *Astronom. Astrophys.*, 187, 531-538
- Schleicher, D. G., Millis, R. L. and Birch, P. V. 1998, Narrowband Photometry of Comet P/Halley: Variation with Heliocentric Distance, Season, and Solar Phase Angle. *Icarus*, 132, 397-417
- Schleicher, D. G., Millis, R. L., Osip, D. J. and Birch, P. V. 1991, Comet Levy (1990c) - Groundbased photometric results. *Icarus*, 94, 511-523
- Schleicher, D. G., Millis, R. L., Thompson, D. T., Birch, P. V., Martin, R., Tholen, D. J., Piscitelli, J. R., Lark, N. L. and Hammel, H. B. 1990, Periodic variations in the activity of Comet P/Halley during the 1985/1986 apparition. *Astron. J.*, 100, 896-912
- Schleicher, D. G. and Osip, D. J. 2002, Long- and Short-Term Photometric Behavior of Comet Hyakutake (1996 B2). *Icarus*, 159, 210-233
- Schloerb, F. P., Kinzel, W. M., Swade, D. A. and Irvine, W. M. 1986, HCN production from comet Halley. *Astrophys. J.*, 310, 55-60
- Schulz, R., A'Hearn, M. F., Birch, P. V., Bowers, C., Kempin, M. and Martin, R. 1993, CCD imaging of Comet Wilson (1987VII) - A quantitative coma analysis. *Icarus*, 104, 206-225
- Tatum, J. B. 1984, Cyanogen radiance/column-density ratio for comets calculated from the Swings effect. *Astronom. Astrophys.*, 135, 183-187
- Umbach, R., Jockers, K. and Geyer, E. H. 1998, Spatial distribution of neutral and ionic constituents in comet P/Halley. *Astronom. Astrophys. Suppl.*, 127, 479-495
- Waniak, W., Magdziarz, P. and Winiarski, M. 1994, Narrowband photometry of Comet Austin 1990V. *Icarus*, 108, 92-102
- Winnberg, A., Ekelund, E., and Ekelund, A. 1987. Detection of HCN in comet 1P/Halley. *Astron. Astrophys.*, 172, 335-341
- Womack, M., Lutz, B. L. and Wagner, R. M. 1994, Pre- and postperihelion abundances of gas and dust in comet Halley. *Astrophys. J.*, 433, 886-894
- Woodney, L. M., A'Hearn, M. F., Schleicher, D. G., Farnham, T. L., McMullin, J. P., Wright, M. C. H., Veal, J. M., Snyder, L. E., Pater, I. D., Forster, J. R., Palmer, P., Kuan, Y. J., Williams, W. R., Cheung, C. C. and Smith, B. R. 2002, Morphology of HCN and CN in Comet Hale-Bopp (1995 O1). *Icarus*, 157, 193-204
- Woods, T. N., Tobiska, W. K., Rottman, G. J. and Worden, J. R. 2000, Improved solar Lyman alpha irradiance modeling from 1947 through 1999 based on UARS observations. *J. Geophys. Res.*, 105, 27195-27216
- Yung, Y. L., Allen, M. and Pinto, J. P. 1984, Photochemistry of the atmosphere of Titan: comparison between model and observations. *Astrophys. J. Supp. Ser.*, 55, 465

II.2. L'origine du radical CN dans l'environnement cométaire

A des distances héliocentriques supérieures à 3 UA, la distribution spatiale du radical CN, ainsi que son taux de production sont compatibles avec la photolyse de HCN. Pour ces distances héliocentriques, les radicaux CN semblent donc uniquement produits par la photodissociation de HCN. Néanmoins, lorsque les comètes se rapprochent du Soleil, ce mécanisme ne peut expliquer à lui seul l'ensemble des observations du radical CN. La comparaison des taux de production de CN et de HCN ainsi que l'étude de la distribution spatiale du radical CN dans la coma montrent que :

1) Dans certaines comètes (en particulier dans C/1989 X1 Austin), les taux de production de CN sont supérieurs à ceux de HCN quelles que soient les hypothèses effectuées lors du calcul de ces taux de production. Dans ce cas, HCN ne peut pas être l'unique parent du radical CN dans l'environnement cométaire.

2) Dans d'autres comètes, bien que les taux de production de CN et de HCN semblent similaires, la distribution spatiale des radicaux CN ne peut pas être expliquée uniquement par la photolyse de HCN.

3) A partir d'observations de CN dans différentes comètes situées entre 1 et 1,4 UA, Arpigny et al. (2003) ont mesuré des rapports isotopiques $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ environ deux fois plus faible que celui mesuré dans HCN (Jewitt et al., 1997).

4) La distribution spatiale de CN dans les jets n'est pas compatible avec la photodissociation d'un parent gazeux (Klavetter and A'Hearn, 1994).

La photodissociation de HCN n'est donc vraisemblablement pas l'unique source des radicaux CN lorsque les comètes sont situées à des distances héliocentriques inférieures à 3 UA, un mécanisme additionnel doit donc être recherché.

L'étude de la distribution spatiale de CN dans la coma apporte des contraintes sur la nature de ce second mécanisme de production de CN. En effet, la longueur d'échelle de production de CN étant plus faible que celle attendue si l'ensemble des radicaux provenait de la photodissociation de HCN (figure 11 de l'article), la longueur d'échelle équivalente du mécanisme additionnel doit être plus faible que celle mesurée dans la coma. Ainsi, la cinétique chimique de ce mécanisme additionnel doit être plus rapide que la photodissociation de HCN et si il s'agit de la photodissociation d'un deuxième parent gazeux, alors celui ci doit avoir un taux de photodissociation supérieur à celui de HCN.

Compte tenu de cette contrainte, quatre mécanismes additionnels de production de radicaux CN peuvent être proposés. Ces derniers sont présentés ci-dessous.

2.1. La production de radicaux CN par des réactions chimiques dans la coma interne.

Le radical CN pourrait être produit par des réactions chimiques dans la coma interne. En effet, Rodgers & Charnley (1998) ont montré qu'un tel processus pouvait expliquer la source étendue de HNC dans la comète Hale-Bopp (C/1995 O1). Néanmoins, ce mécanisme ne semble pas pouvoir expliquer l'abondance de HNC dans des comètes moins actives que Hale-Bopp (C/1995 O1), telles que Hyakutake (C/1996 B2) (Rodgers & Charnley, 1998) ou Lee (C/1999 H1) (Rodgers & Charnley, 2001). Par ailleurs, aucun modèle chimique prenant en compte la production de CN n'a été développé. Ainsi, cette hypothèse ne peut être actuellement ni confirmée ni infirmée.

2.2. La photodissociation du cyanoacétylène (HC₃N)

Bien que le rendement quantique de production de CN lors de la photodissociation de HC₃N ne soit pas connu avec précision, ce mécanisme pourrait expliquer la distribution spatiale de CN puisque le taux de photodissociation de HC₃N est supérieur à celui de HCN (Krasnopolsky, 1991 et Crovisier, 1994). Afin de reproduire quantitativement un profil de CN, le taux de production de HC₃N (en molécules.s⁻¹) doit être compris entre 20 et 70% de celui de HCN. Or, le rapport des abondances de HC₃N et HCN, observé dans Hale-Bopp (C/1995 O1), n'est que de 10% (Bockelée-Morvan et al., 2000). Le taux de production de HC₃N est donc trop faible pour expliquer quantitativement la production de CN.

2.3. La photodissociation du cyanogène (C₂N₂)

Le taux de photodissociation de C₂N₂ dans l'environnement cométaire est supérieur à celui de HCN (Bockelée-Morvan & Crovisier, 1985 et Krasnopolsky, 1991). La photolyse de C₂N₂ pourrait donc expliquer la distribution spatiale du radical CN. Malheureusement, l'abondance de cette molécule dans les comètes n'est pas connue, puisqu'elle n'a jamais été détectée. C₂N₂ étant une molécule entièrement symétrique, son moment dipolaire permanent est nul : ce composé ne peut donc pas être détecté dans le domaine radio. Dans le domaine infrarouge, les deux bandes les plus intenses de C₂N₂ sont les bandes ν_5 (233 cm⁻¹, 42,9 μm) et ν_3 (2157,8 cm⁻¹, 4,63 μm) (voir annexe 2). Crovisier (1987) a modélisé la fluorescence de la bande ν_3 dans l'environnement cométaire. Dans les mêmes conditions, et en particulier en

considérant un taux de production identique à celui du monoxyde de carbone (CO), cette bande est 25 fois moins intense que celle de CO à 2143 cm^{-1} . Aussi, C_2N_2 est quasi indétectable dans la fenêtre à 5 microns. Quand à la bande ν_5 ($42,9\text{ }\mu\text{m}$, 233 cm^{-1}), dans la mesure où l'atmosphère terrestre absorbe à cette longueur d'onde, aucune observation depuis le sol n'est possible. De plus, cette bande est vraisemblablement masquée par le flux thermique des grains (Grün et al., 2001). C_2N_2 semble donc indétectable depuis l'orbite terrestre. Par conséquent, seules des mesures in-situ pourraient permettre de détecter ce composé et donc de déterminer son rôle dans l'origine du radical CN.

2.4. Production de radicaux CN par dégradation de composés réfractaires dans les grains.

La dégradation de composés organiques azotés présents dans les grains pourrait aussi être une source de radicaux CN. Cette hypothèse a été principalement proposée suite à l'étude des jets de CN (A'Hearn et al., 1986 et Klavetter and A'Hearn, 1994). Un tel mécanisme a permis d'expliquer la source étendue de H_2CO dans la comète 1P/Halley (Cottin et al., 2004). La dégradation thermique et / ou photolytique de composés organiques solides présents dans les grains pourrait donc produire une partie des radicaux CN observés dans la coma.

II.3. Production de radicaux CN par dégradation de composés organiques réfractaires présents dans les grains.

Parmi les différents mécanismes pouvant expliquer l'origine du radical CN dans les comètes, j'ai particulièrement étudié les dégradations de composés organiques solides susceptibles d'être présents dans les grains. J'introduis dans ce paragraphe les mécanismes pouvant alors être mis en jeu. Je présente aussi les raisons pour lesquelles nous avons choisi d'étudier plus particulièrement l'hexaméthylènetétramine (ou HMT, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) et les polymères de HCN.

3.1. Généralités

La production de radicaux, tel que CN, par dégradation de composés organiques réfractaires présents dans les grains peut être (figure 2.1) :

- 1.) directe : dans ce cas, le radical est un produit primaire de cette dégradation.
- 2.) indirecte : le produit primaire de dégradation est une molécule comme HCN, qui est ensuite photodissociée en radicaux.

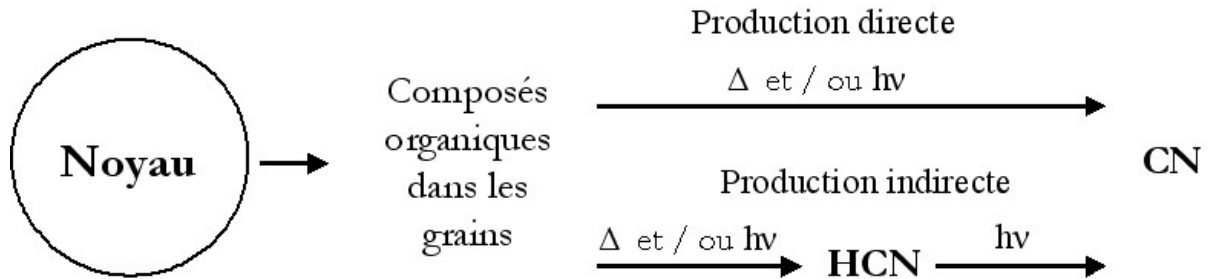


Figure 2.1 : Mécanismes pouvant conduire en principe à la production de radicaux CN depuis la phase organique réfractaire contenue dans les grains.

Comme je l'ai montré précédemment, la longueur d'échelle équivalente du mécanisme additionnel de production du radical CN doit être plus courte que celle correspondant à la photolyse de HCN. Une production indirecte du radical à partir de la phase organique réfractaire n'est donc pas possible. En effet, la photolyse de HCN étant une des étapes du mécanisme 'indirect', la longueur d'échelle équivalente du processus complet est forcément plus grande que celle correspondant à la photolyse de HCN. Si une partie des radicaux CN présents dans la coma, provient de la dégradation de phase organique réfractaire, alors le radical CN doit être produit directement, sans intermédiaire, par ces mécanismes de dégradation (figure 2.1).

Jusqu'à présent cette hypothèse ne pouvait être examinée. En effet, la modélisation de la production de radicaux CN par dégradation photolytique et thermique de composé organique réfractaire requiert :

- 1) La connaissance du rendement quantique de production de CN⁸ à différentes longueurs d'ondes.
- 2) La connaissance du taux de production de CN par dégradation thermique à différentes températures.

Au LISA, un dispositif expérimental⁹ permettant la mesure de ces paramètres a été développé afin d'étudier la dégradation du polyoxyméthylène (polymère de H₂CO, -(CH₂-O)_n-) (Cottin, 1999). Ce travail, couplé à la modélisation de ces processus dans l'environnement cométaire, nous a permis de proposer une explication à la source étendue de formaldéhyde (H₂CO) dans la comète 1P/Halley (Cottin et al., 2004 et Fray et al., 2004). En effet, la dégradation du polyoxyméthylène (POM), supposé présent dans les grains avec une

⁸ Le rendement quantique de production est défini comme étant le nombre de radicaux CN qui sont produits lorsque les molécules organiques réfractaires sont frappées par un photon de longueur d'onde donnée.

⁹ Ce dispositif expérimental est présenté dans le chapitre suivant.

faible abondance, permet de reproduire quantitativement les observations de formaldéhyde gazeux (H_2CO) dans cette comète.

Forts de ce premier résultat, nous avons reformulé la même hypothèse, c'est à dire la contribution de la phase organique réfractaire présente dans les grains à la phase gazeuse de la coma, afin de tenter d'expliquer l'origine des radicaux cyanogènes (CN). Nous avons étudié plus particulièrement deux composés organiques azotés : l'hexaméthylènetétramine (ou HMT, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) et les polymères de HCN. Je présente ci-dessous les arguments justifiant le choix de ces composés azotés.

3.2. L'hexaméthylènetétramine.

L'hexaméthylènetétramine (ou HMT, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) est couramment obtenu en laboratoire lors d'irradiations d' analogues de glaces interstellaires ou cométaires (voir la revue de Cottin et al., 1999). En particulier, après une irradiation à 122 nm d'un mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{CO} : \text{NH}_3$ (10 : 5 : 1 : 1), Bernstein et al. (1995) ont montré que le résidu solide à 300 K peut contenir jusqu'à 60% de HMT. De plus, Cottin et al. (2001) ont montré qu'une irradiation du même mélange initial avec des protons conduisait aussi à la production de HMT. Il semble donc que ce composé puisse être produit en grande quantité et par plusieurs processus à l'œuvre dans le milieu interstellaire ou la nébuleuse protosolaire. La présence de ce composé dans la phase organique réfractaire des comètes est donc possible.

De plus, il semble que le HMT puisse être dégradé en espèces gazeuses, puisque Bernstein et al. (1994), qui ont irradié à 122 nm du HMT contenu dans des matrices d'argon et d'eau, ont détecté du méthane (CH_4), de l'ammoniac (NH_3) ainsi que des nitriles (R-CN) et des isonitriles (R-NC). Par ailleurs, la pyrolyse du HMT à des températures comprises entre 200 et 400°C semble conduire à la formation de méthane, d'ammoniac, de nitriles et d'amines (Iwakami et al., 1968).

Le HMT est donc un bon candidat puisque : 1.) il est potentiellement présent dans les comètes et 2.) il produit des espèces gazeuses par irradiation UV et chauffage. De plus, de part sa structure chimique (figure 3.1), sa dégradation pourrait donner lieu à la formation de radicaux cyanogène (CN) dans l'environnement cométaire.

3.3. Les polymères de HCN.

A partir de l'analyse des spectres de masse des grains cométaires acquis in-situ dans la coma de la comète 1P/Halley, il a été proposé que les polymères de HCN pourraient être présents dans les grains cométaires (Huebner et al., 1989 et Fomenkova, 1999). D'autre part,

Combes et al. (1988) ont observé, grâce au spectromètre infrarouge embarqué sur les sondes Véga (IKS), une émission à $4,45 \mu\text{m}$ (2247 cm^{-1}) qu'ils attribuent à une molécule (gazeuse ou solide) contenant le groupement nitrile (R-CN). Par ailleurs, Cruikshank et al. (1991) ont observé dans la poussière de plusieurs comètes une bande à $2,2 \mu\text{m}$ (4545 cm^{-1}) qu'ils attribuent eux aussi à ce même groupement nitrile. A partir de ces arguments, Matthews (1995) affirme que la surface du noyau de la comète 1P/Halley pourrait être principalement composée de polymères de HCN. Ainsi, bien qu'aucune de ces observations ne puisse être considérée comme une détection sûre des polymères de HCN dans les comètes, la présence de ces composés dans les comètes doit être envisagée.

D'autre part, il a été montré récemment que des polymères de HCN sont synthétisés par photolyse UV et par irradiation de protons d'analogues de glaces cométaires contenant de l'acide cyanhydrique (Gerakines et al., 2004).

A l'heure actuelle, aucune étude expérimentale de la dégradation de ces composés n'a été effectuée. Il faut néanmoins noter que Rettig et al. (1992) ont montré, à partir de considérations théoriques sur les énergies de liaisons, que la production des radicaux CN et NH_2 par irradiation UV de ces polymères serait plus facile qu'à partir de molécules telles que HCN ou NH_3 . Le radical CN pourrait donc être un produit primaire de la dégradation des polymères de HCN.

3.4. Conclusion

Afin de tester l'hypothèse selon laquelle une partie des radicaux CN proviendrait de la dégradation de la phase organique réfractaire, une modélisation de ces processus dans l'environnement cométaire est nécessaire. Pour cela, les paramètres physico-chimiques régissant la production de radicaux CN à partir de la phase organique réfractaire doivent être connus de manière quantitative. Le premier objectif de mon travail de thèse a donc été de mesurer quantitativement la production des espèces gazeuses produites par dégradation thermique et photolytique du HMT et des polymères de HCN. Dans le chapitre suivant je présente le dispositif expérimental qui m'a permis d'étudier ces mécanismes de dégradation. Les résultats de cette étude seront présentés dans le chapitre IV et la modélisation de ces mécanismes dans l'environnement cométaire suivra dans le chapitre V.

II.4. Références relatives au chapitre 2

- A'Hearn, M. F., Hoban, S., Birch, P. V., Bowers, C., Martin, R., and Klinglesmith, D. A., **1986**, Cyanogen jets in comet Halley, *Nature* **324**:649-651.
- Arpigny, C., Jehin, E., Manfroid, J., Hutsemékers, D., Schulz, R., Stüwe, J. A., Zucconi, J.-M., and Ilyin, I., **2003**, Anomalous Nitrogen Isotope Ratio in Comets, *Science* **301**:1522-1525.
- Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., and Chang, S., **1994**, Infrared spectrum of matrix isolated Hexamethylenetetramine in Ar and H₂O at cryogenic temperatures., *Journal of Physical Chemistry* **98**:12206-12210.
- Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., Chang, S., and Scharberg, M. A., **1995**, Organic Compounds Produced By Photolysis of Realistic Interstellar and Cometary Ice Analogs Containing Methanol, *The Astrophysical Journal* **454**:327-344.
- Bockelée-Morvan, D. and Crovisier, J., **1985**, Possible parents for the cometary CN radical: photochemistry and excitation conditions, *Astronomy and Astrophysics*, **151**, 90-100
- 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., Gerard, E., Germain, B., Houde, M., 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.
- Combes, M., Moroz, V. I., Crovisier, J., Encrenaz, T., Bibring, J. P., Grigoriev, A. V., Sanko, N. F., Coron, N., Crifo, J. F., Gispert, R., Bockelée-Morvan, D., Nikolsky, Y. V., Krasnopolsky, V. A., Owen, T., Emerich, C., Lamarre, J. M., and Rocard, F., **1988**, The 2.5-12 μm spectrum of Comet Halley from the IKS-VEGA experiment, *Icarus* **76**:404-436.
- Cottin, H., **1999**, Chimie organique de l'environnement cométaire: étude expérimentale de la contribution de la composante organique réfractaire à la phase gazeuse, Doctorat de l'université Paris XII, Créteil.
- Cottin, H., Benilan, Y., Gazeau, M.-C., and Raulin, F., **2004**, Origin of cometary extended sources from degradation of refractory organics on grain: polyoxymethylene as formaldehyde parent molecule, *Icarus* **167**:397-416.
- Cottin, H., Gazeau, M. C., and Raulin, F., **1999**, Cometary organic chemistry : a review from observations, numerical and experimental simulations, *Planetary and Space Science* **47**(8-9):1141-1162.
- Cottin, H., Szopa, C., and Moore, M. H., **2001**, Production of HMT in photolysed and irradiated interstellar cometary ices analogs, *The Astrophysical Journal* **561**:L139-L142.
- Crovisier, J., **1987**, Rotational and vibrational synthetic spectra of linear parent molecules in comets, *Astronomy and Astrophysics Supplement Series* **68**(2):223-258.
- Crovisier, J., **1994**, Photodestruction rates for cometary parent molecules, *Journal of Geophysical Research*, **99**, E2, 3777-3781
- Cruikshank, D. P., Allamandola, L. J., Hartmann, W. K., Tholen, D. J., Brown, R. H., Matthews, C. N., and Bell, J. F., **1991**, Solid C triple bond N bearing material on outer solar system bodies, *Icarus* **94**:345-353.

- Fomenkova, M. N., **1999**, On the Organic Refractory Component of Cometary Dust, *Space Science Reviews* **90**(1):109-114.
- Fray, N., Bénilan, Y., Cottin, H., and Gazeau, M.-C., **2004**, New experimental results on the degradation of polyoxymethylene. Application to the origin of the formaldehyde extended source in comets, *Journal of Geophysical Research Planets* **109**:E07S12.
- Gerakines, P. A., Moore, M. H., and Hudson, R. L., **2004**, Ultraviolet photolysis and proton irradiation of astrophysical ice analogs containing hydrogen cyanide, *Icarus* **170**:202-213.
- Grün, E., Hanner, M. S., Peschke, S. B., Müller, T., Boehnhardt, H., Brooke, T. Y., Campins, H., Crovisier, J., Delahodde, C., Heinrichsen, I., Keller, H. U., Knacke, R. F., Krüger, H., Lamy, P., Leinert, C., Lemke, D., Lisse, C. M., Müller, M., Osip, D. J., Solc, M., Stickle, M., Sykes, M., Vanysek, V., and Zarnecki, J., **2001**, Broadband infrared photometry of comet Hale-Bopp with ISOPHOT, *Astronomy and Astrophysics* **377**:p.1098-1118.
- Huebner, W. F., Boice, D. C., and Korth, A., **1989**, Halley's polymeric organic molecules, *Advances in Space Research* **9**(2):29-34.
- Iwakami, Y., Takazono, M., and Tsuchiya, T., **1968**, Thermal decomposition of Hexamethylene Tetramine, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **41**:813-817.
- Krasnopolsky, V.A., **1991**, C₃ and CN parents in Comet 1P/Halley, *Astronomy and Astrophysics*, **245**, 310-315.
- Jewitt, D. C., Matthews, H. E., Owen, T., and Meier, R., **1997**, Measurements of ¹²C/¹³C, ¹⁴N/¹⁵N, and ³²S/³⁴S Ratios in Comet Hale-Bopp (C/1995 O1), *Science* **278**:90-93.
- Klavetter, J. J., and A'Hearn, M. F., **1994**, An extended source for CN jets in comet P/Halley, *Icarus* **107**:322-334.
- Matthews, C. N., **1995**, Hydrogen cyanide polymers: from laboratory to space, *Planetary and Space Science* **43**:1365-1370.
- Rettig, T. W., Tegler, S. C., Pasto, D. J., and Mumma, M. J., **1992**, Comet outbursts and polymers of HCN, *Astrophysical Journal* **398**(1):293-298.
- Rodgers, S. D., and Charnley, S. B., **1998**, HNC and HCN in Comets, *The Astrophysical Journal Letters* **501**(2):L227-L230.
- Rodgers, S. D., and Charnley, S. B., **2001**, On the origin of HNC in Comet Lee, *Monthly Notices of the Royal Astronomy Society*, **323**, 84-92

Chapitre III

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

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, nous ne savons quasiment rien sur la dégradation des composés organiques réfractaires présents dans les grains et le noyau. Ce manque de données, qualitatives et quantitatives, nous empêche de bien comprendre les phénomènes physico-chimiques ayant lieu dans l'environnement cométaire, et en particulier l'origine de certaines sources étendues qui reste actuellement inconnue. Un programme nommé S.E.M.A.Ph.Or.E Cométaire (acronyme de Simulation Expérimentale et Modélisation Appliquées aux Phénomènes Organiques dans l'Environnement Cométaire) a été développé au sein du LISA. Celui ci comprend :

- 1.) un aspect expérimental qui vise à combler ce manque de données
- 2.) un aspect théorique avec le développement d'un modèle de l'environnement cométaire nous permettant, à partir des données expérimentales acquises, de reproduire les observations de certaines sources étendues. Les principaux objectifs de ce programme sont donc :
 - Déterminer expérimentalement les espèces gazeuses produites à partir de composés organiques réfractaires susceptibles d'être présents dans les grains et les noyaux cométaires, par des mécanismes photolytique et thermique.
 - Mesurer les données quantitatives régissant cette production d'espèces gazeuses à partir de la phase organique réfractaire.
 - Développer un modèle incluant cette contribution de la phase organique réfractaire à la phase gazeuse dans la coma afin de reproduire les observations de source étendue.

Cette approche couplant études expérimentales et théoriques doit nous permettre d'établir des corrélations entre la phase gazeuse observée et la phase organique solide dont la nature reste encore hypothétique. Ainsi, l'objectif ultime de ce programme est de proposer des hypothèses quant à la nature de certains des composés organiques présents dans les noyaux cométaires.

Il est utile de préciser à ce stade que nous ne cherchons pas à simuler l'ensemble des réactions solide → gaz ayant lieu dans l'environnement cométaire, nos études expérimentales sont spécifiques et se limitent à quelques composés organiques réfractaires.

Au cours de ce chapitre, je présenterai quelques caractéristiques physico-chimiques des composés organiques réfractaires que j'ai étudiés. Ensuite, je détaillerai le dispositif expérimental que nous développons au LISA. Celui ci doit nous permettre d'identifier et de quantifier les espèces gazeuses produites par l'irradiation UV et le chauffage de molécules organiques réfractaires.

- Concernant les mécanismes photolytiques, l'objectif est de mesurer le rendement quantique à différentes longueurs d'ondes de toutes les espèces gazeuses produites. Nous définissons le rendement quantique comme étant le nombre de molécules

gazeuses produites d'une espèce donnée lorsque la surface solide est frappée par un photon d'énergie donnée.

- Concernant les mécanismes thermiques, nous mesurerons la vitesse de production (en molécules.s⁻¹) de molécules gazeuses sur une gamme de température la plus grande possible. En utilisant la loi d'Arrhénius¹⁰, nous pourrions alors extrapoler ces mesures à toute la gamme de température des grains dans l'environnement cométaire. Enfin, je décrirai les différents systèmes d'analyse que j'ai mis en œuvre.

III.1. Caractéristiques des molécules étudiées

Je présenterai ici quelques caractéristiques physico-chimiques des composés organiques réfractaires azotés que nous avons étudiés.

1.1. L'hexaméthylènetétramine (HMT)

1.1.a. Généralités.

L'hexaméthylènetétramine (ou HMT, C₆H₁₂N₄) est un composé chimique commercial. Nous pouvons donc nous en procurer facilement. Nous avons utilisé du HMT acheté chez 'Fluka' dont la pureté est donnée supérieure à 99,5%. De plus, le HMT étant une molécule bien définie, sa structure est parfaitement connue (figure 3.1). On peut noter que celle-ci est en forme de cage et que chaque atome d'azote est lié à trois atomes de carbone. Ainsi, pour produire un radical CN à partir de ce composé, il est nécessaire de briser trois liaisons chimiques.

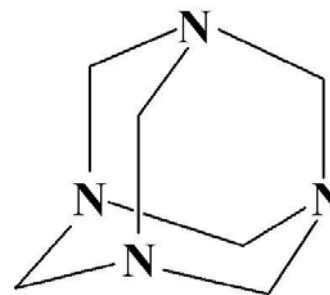


Figure 3.1: Structure de l'hexaméthylènetétramine (ou HMT, C₆H₁₂N₄).

1.1.b. Spectre infrarouge.

Nous avons réalisé des spectres du HMT solide. Pour cela, j'ai réalisé des pastilles de KBr¹¹ contenant une faible quantité de HMT. Le spectre infrarouge de ces pastilles est représenté sur les figures 3.2a. et 3.2b.

¹⁰ La loi d'Arrhénius régit la cinétique de production de la plupart des réactions chimiques en fonction de la température. L'expression de la loi d'Arrhénius est $k(T) = A e^{-E_a/RT}$, où $k(T)$ est la production de molécules par unité de temps, A le facteur de fréquence (molécules.s⁻¹), E_a l'énergie d'activation (J) et R la constante des gaz parfait.

¹¹ Ces pastilles de KBr ont été réalisées en mélangeant 1 mg de produit (hexaméthylènetétramine ou polymères de HCN) à 200 mg de KBr. Ce mélange a été ensuite finement broyé dans un mortier en agate puis introduit dans

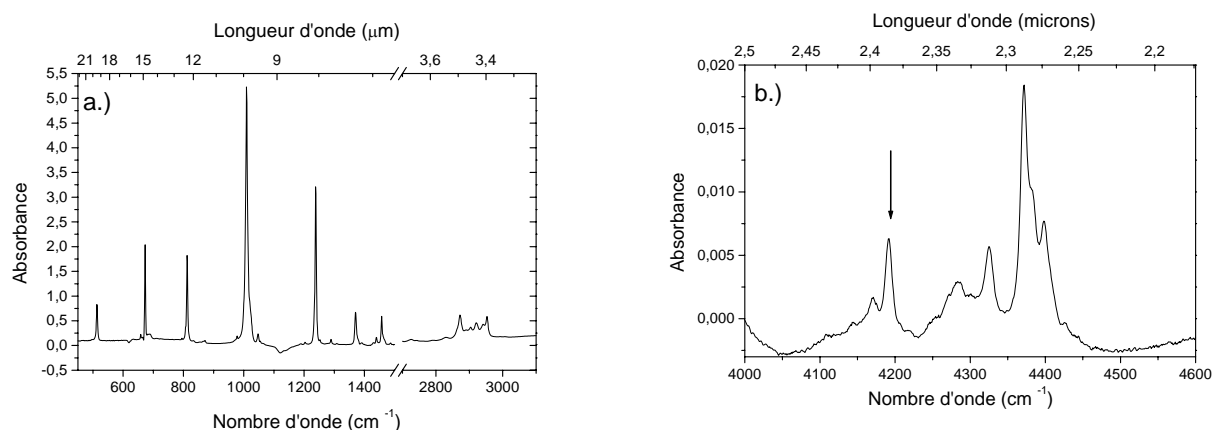


Figure 3.2a et b : Spectres infrarouges du HMT solide contenu dans des pastilles de KBr. La résolution de ces spectres est de 4cm^{-1} . La flèche sur la figure 2b indique la bande à $2,39\ \mu\text{m}$.

Bernstein et al. (1994) ont obtenu des spectres très similaires du HMT solide entre 400 et $3200\ \text{cm}^{-1}$. D'autre part, un spectre très similaire à celui présenté sur la figure 3.2b a été utilisé par Soderblom et al. (2004) afin de tenter d'attribuer la bande à $2,39\ \mu\text{m}$ qu'ils ont observée à la surface du noyau de la comète 19P/Borrelly. On remarque que cette bande est environ 200 à 500 fois moins intense que celles situées dans l'infrarouge lointain (entre 6 et $20\ \mu\text{m}$).

1.2. Les polymères de HCN

1.2.a. Généralités.

Contrairement à l'hexaméthylènetétramine, les polymères de HCN ne sont pas des produits commerciaux. Les échantillons de polymères de HCN, que nous possédons, ont été

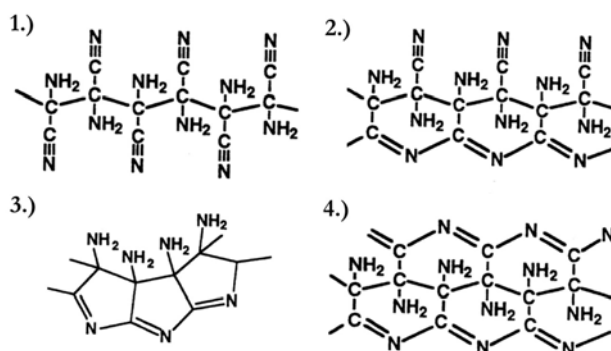


Figure 3.3: Structures hypothétiques des polymères de HCN. Cette figure est adaptée de celle publiée par Minard et al. (1998).

synthétisés par R.D. Minard (Penn State University, USA). L'acide cyanhydrique (HCN), en phase gazeuse ou liquide, polymérise spontanément en présence d'amines en quantité catalytique (Völker (1960) et Minard et al. (1998)). Nos échantillons ont été synthétisés grâce à l'ajout de $50\ \mu\text{L}$ de triéthylamine ($\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$) à $1\ \text{g}$ de HCN, qui avait été auparavant séché. Il s'agit donc d'une synthèse anhydre. Elle se déroule à température ambiante et la

une pastilleuse pour être pressé pendant 20 minutes à une pression de $10\ \text{tonnes.cm}^{-2}$. Durant toute la durée du passage, la pastilleuse était connectée à une pompe afin d'éliminer l'eau résiduelle pouvant être contenue dans le produit étudié ou le KBr.

polymérisation est complète après 2 ou 3 jours. On peut noter que le dépôt solide passe d'une couleur orange à une couleur noire durant ces quelques jours de polymérisation (Liebman et al. (1995) et Minard et al. (1998)).

La structure des polymères produits n'est pas connue précisément. Plusieurs hypothèses ont été formulées (figure 3.3, adaptée de Minard et al. (1998)).

Afin de déterminer la pureté de nos échantillons, nous avons fait effectuer par le service de microanalyse du CNRS une détermination de la fraction massique de carbone, azote et hydrogène des polymères de HCN. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Fractions massiques en carbone, azote et hydrogène de nos échantillons de polymères de HCN.

Elément	Fraction massique (%)
Carbone	42,4
Azote	44,85
Hydrogène	4,63
Total	91,88

On constate que la somme des fractions massiques en carbone, azote et hydrogène est de 91,88%. La pureté de nos échantillons est donc d'environ 90%. N'ayant pas été protégés de l'atmosphère ambiante après leur synthèse, il est probable que de l'eau ou du dioxyde de carbone se soient adsorbés à la surface de ces polymères de HCN.

1.2.b. Spectre infrarouge

Comme pour l'hexaméthylènetétramine, j'ai réalisé des spectres infrarouges des polymères de HCN solide contenus dans des pastilles de KBr (figure 3.4)

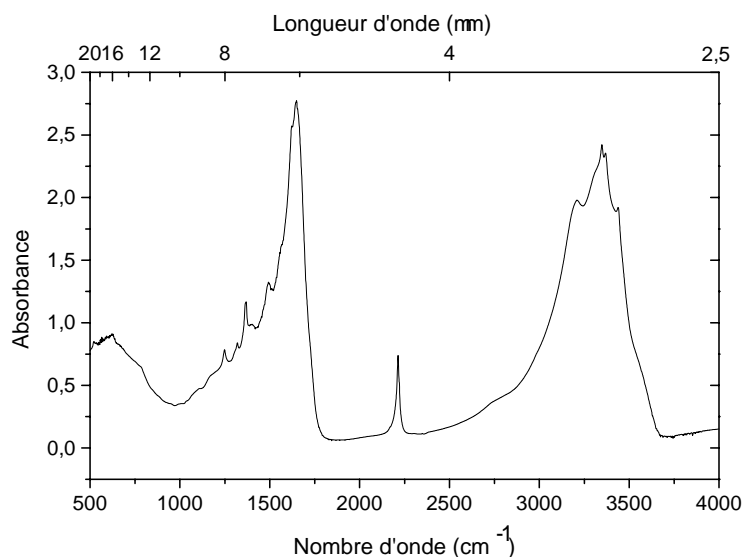


Figure 3.4: Spectre infrarouge des polymères de HCN. La résolution de ce spectre est de 4 cm^{-1} .

Ce spectre est identique à celui des polymères de HCN synthétisés en milieu anhydre présenté par Völker (1960) et repris par Khare et al. (1994). Khare et al. (1994) ont attribué chacune des bandes présentes dans ce spectre à un groupement chimique, cette étude les a conduit à attribuer à ce type de polymères de HCN la structure 2 de la figure 3.3. En particulier, on remarque sur ce spectre la présence d'une bande à 2214 cm^{-1} ($4,52 \mu\text{m}$) due aux groupes nitriles (CN). Dans nos échantillons, tous les atomes d'azote ne sont donc pas contenus dans des cycles. Ainsi, la production de radicaux CN à partir de ce type de polymère de HCN ne nécessite de briser qu'une seule liaison chimique.

III.2. Le dispositif expérimental

2.1. Agencement général

Le montage expérimental est représenté sur la figure 3.5. Tous les éléments peuvent être disposés dans un rack mobile permettant le déplacement de cette expérience vers le système d'analyse désiré. Ce dispositif expérimental est principalement constitué d'un réacteur chimique chauffant, dans lequel les composés solides sont déposés, et de la lampe d'irradiation UV. Ces deux éléments seront décrits en détail ci-dessous.

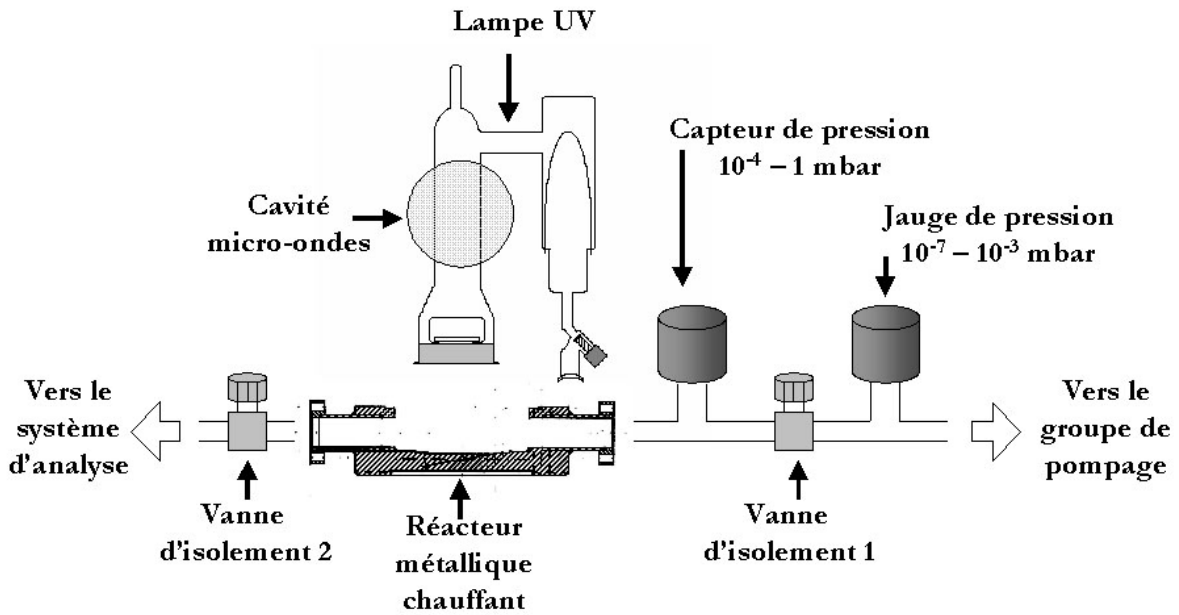


Figure 3.5: Agencement général de l'expérience S.E.M.A.Ph.Or.E Cométaire.

Les autres éléments constitutifs du dispositif expérimental sont :

- Un groupe de pompage (modèle TSH 065 D de Pfeiffer) composé de deux pompes : une pompe à membranes permettant d'atteindre une pression d'environ 1 mbar à partir de la pression atmosphérique et une pompe turbomoléculaire dont le vide limite est de 10⁻⁷ mbar.
- Un générateur et une cavité micro-ondes. Comme nous le verrons, la lampe UV requiert pour son fonctionnement une décharge micro-ondes. Elle est donc placée à l'intérieur d'une cavité, elle même alimentée par un générateur (Somelec) délivrant des micro-ondes de fréquence égale à 2450 MHz avec une puissance réglable entre 20 et 200 W.
- Un capteur de pression (type « Baratron », MKS, 627A-01TDC) dont la gamme de mesure s'étend de 10⁻⁴ à 1 mbar. Son boîtier de lecture peut-être connecté à un ordinateur possédant une interface nous permettant de suivre l'évolution de la pression totale dans le réacteur avec un échantillonnage en temps de 1 seconde.
- Une jauge à vide (Alcatel CF2P) placée directement en amont de la pompe et permettant une mesure de la pression entre 10⁻⁷ et 10⁻³ mbar. Elle nous permet de juger la qualité du vide atteint avant le début d'une expérience.

2.2. Matériel pour l'étude de la dégradation par irradiation UV

2.2.a. Description de la lampe

i.) Description générale

Nous possédons au laboratoire, une lampe, source de rayonnement UV, afin d'étudier les mécanismes physico-chimiques induits par une irradiation UV. Elle fonctionne grâce à une décharge micro-ondes qui permet d'entretenir un plasma créé dans un gaz ou un mélange de gaz émettant à la longueur d'onde désirée

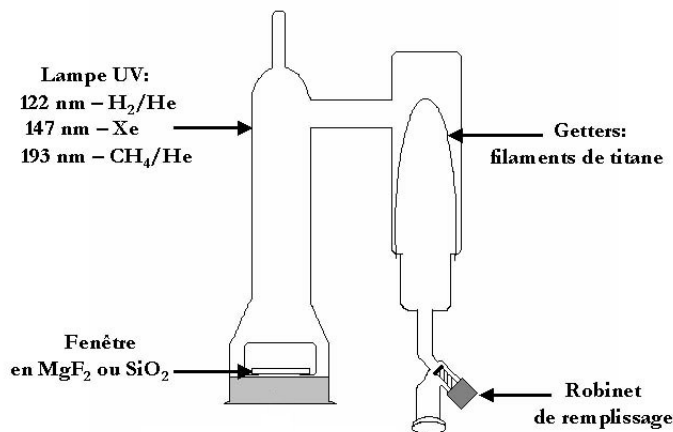


Figure 3.6 : Schéma de la lampe UV

(voir tableau 3.2). Ce plasma est initié grâce à la décharge d'une bobine tesla.

Cette lampe a été initialement conçue pour fonctionner avec du xénon (émission à 147 nm), mais nous pouvons aussi la remplir d'un mélange CH_4 / He (émission à 193 nm) ou d'un mélange H_2 / He . Dans ce dernier cas, la longueur d'onde d'émission est 121,6 nm (Lyman alpha). L'accès à cette longueur d'onde est particulièrement important pour l'étude des phénomènes photochimiques dans le système solaire étant donné que le Soleil, majoritairement composé d'hydrogène, possède une bande d'émission particulièrement intense à cette longueur d'onde.

La lampe est composée de deux parties distinctes (figure 3.6) :

- Une ampoule en pyrex contenant deux filaments de titane, appelés getters. Leur chauffage permet la vaporisation de titane qui entraîne le piégeage des impuretés du gaz sur les parois de la lampe (Bossard, 1979)¹².
- Un tube cylindrique dont le diamètre permet son insertion dans la cavité micro-ondes. Lorsque la lampe est en fonctionnement, le plasma est localisé dans cette partie de la lampe. A l'extrémité de ce tube est fixée une fenêtre, de quartz ou de MgF_2 , transparente à la

¹² Ces getters ne sont utilisables que lorsque la lampe contient du xénon, en effet le méthane et l'hydrogène moléculaire peuvent être piégés par le titane.

longueur d'onde utilisée (tableau 3.2). Cette fenêtre peut être démontée afin d'être nettoyée en cas de dépôt solide produit lors de l'irradiation d'un gaz ou d'un solide.

Tableau 3.2 : Caractéristiques de la lampe suivant la longueur d'onde utilisée.

	122 nm	147 nm	193 nm
• Gaz	H ₂ / He	Xe	CH ₄ / He
• Pression de remplissage (mbars)	0,3	5,5	0,5
• Fenêtre	MgF ₂	MgF ₂	SiO ₂
• Flux optimum ¹³ (10 ¹⁵ photons.s ⁻¹)	2,3 ± 0,6	10,9 ± 1,7	1,32 ± 0,22

ii.) Remplissage de la lampe

Le remplissage de la lampe est une opération critique car la présence d'impuretés entraîne une diminution drastique du flux de la lampe. Le remplissage est effectué par l'intermédiaire d'une rampe à vide équipée d'une pompe turbo moléculaire (vide limite de 10⁻⁷ mbars) et de deux capteurs de pression permettant une mesure précise sur une large gamme (de 10⁻⁴ à 10³ mbars).

Divers tests m'ont conduit à observer que le remplissage de la lampe ne pouvait être effectué de manière correcte uniquement si le dégazage est tel que le vide atteint lors du pompage est inférieur à 10⁻⁶ mbars¹⁴. Un tel vide nécessite au minimum 48 heures de pompage. Cette opération peut être accélérée par le chauffage des parois de la lampe grâce à un pistolet thermique et la mise en route des getters. Cette hausse de température favorise la désorption des molécules adsorbées sur l'ensemble des parois. La pression de remplissage est différente suivant le gaz utilisé (tableau 3.2). Ces pressions de remplissage ont été choisies par Hervé Cottin (1999) afin de favoriser l'étendue et la stabilité du plasma ainsi que le flux émis.

iii.) Ajustement de la cavité micro-ondes

Une fois remplie, la lampe est placée à l'intérieur de la cavité micro-onde. Cette cavité possède une électrode réglable. La lampe est plaquée contre la face arrière de la cavité possédant cette électrode afin que le flux micro-ondes pénétrant à l'intérieur du plasma soit maximum. Ces deux paramètres (réglage de l'électrode et position de la lampe dans la cavité)

¹³ La fenêtre de sortie ayant un diamètre utile de 20 mm, le flux surfacique est donc respectivement de 0.73, 3.47 et 0.42 10¹⁵ photons.cm⁻².s⁻¹ à 122, 147 et 193 nm.

¹⁴ Il est possible d'atteindre un vide de 10⁻⁷ mbars.

ont une influence sur le taux de conversion d'énergie entre la décharge micro-ondes et le plasma, et par conséquent sur l'étendue du plasma à l'intérieur de la lampe. Or, le flux de photons émis par la lampe est maximum lorsque le plasma s'étend jusqu'à la fenêtre.

2.2.b. Actinométrie : mesure du flux.

i.) Principe général de l'actinométrie

Afin de pouvoir mesurer le rendement quantique de production de chaque espèce gazeuse, la connaissance du flux de la lampe est requise. Les valeurs reportées dans le tableau 3.2 correspondent aux flux maximums accessibles. Ces mesures ont été effectuées par actinométrie chimique. Pour cela on

utilise un réacteur spécifique (voir figure 3.7), rempli d'un gaz (appelé actinomètre), qui est photodissocié à la longueur d'onde d'étude. Le parcours optique à l'intérieur de ce réacteur est de 15 cm, ce qui favorise l'absorption totale du flux UV par l'actinomètre à de faibles pressions. Lors de l'irradiation UV, l'actinomètre se photodissocie en des molécules stables

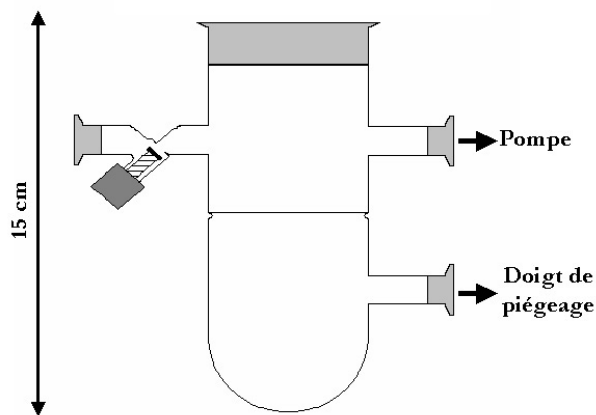


Figure 3.7: Réacteur d'actinométrie.

plus petites, ce qui augmente la pression dans le réacteur. Connaissant le rendement quantique de production (Φ) de cette réaction ainsi que le coefficient d'absorption de l'actinomètre (ϵ) à la longueur d'onde d'irradiation, on peut remonter au flux émis (f) par la lampe grâce à une mesure de l'évolution de la pression en fonction du temps.

En effet on a :

$$f = \frac{1}{\Phi \cdot A} \cdot \frac{\partial n}{\partial t} \quad (3.1) \text{ où :}$$

- f est le flux émis par la lampe en photons.s⁻¹
- Φ est le rendement quantique de la réaction de photolyse considérée
- A est la fraction de flux absorbée par l'actinomètre¹⁵.
- $\partial n / \partial t$ est l'évolution du nombre de molécules dans le réacteur.

La fraction de flux absorbée par l'actinomètre peut être calculée par la loi de Beer-Lambert,

¹⁵ Nous verrons ci dessous que nous pouvons considérer A constant sur la durée des expériences d'actinométrie.

$$A = 1 - \frac{I}{I_0} = 1 - e^{(-\varepsilon.l.P)} \quad (3.2) \text{ où :}$$

- I et I_0 sont les flux transmis et incident
- ε le coefficient d'absorption de l'actinomètre en atm.cm^{-1}
- l le parcours optique (15 cm)
- P la pression dans le réacteur en atm.

Enfin, l'évolution du nombre de molécules dans le réacteur au cours de l'irradiation de l'actinomètre est reliée à l'évolution de la pression grâce à la loi des gaz parfaits. En supposant un volume et une température constante, nous avons donc :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{V}{k_B.T} \cdot \frac{\partial P}{\partial t} \quad (3.3) \text{ où :}$$

- V est le volume du réacteur utilisé pour les mesures d'actinométrie ($V=0,384 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$)
- T est la température en K
- k_B la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
- P est la pression en Pa

Finalement, le flux de la lampe est égal à :

$$f = \frac{1}{\Phi.A} \cdot \frac{V}{k_B.T} \cdot \frac{\partial P}{\partial t} \quad (3.4).$$

Il est donc directement proportionnel à l'augmentation de pression lors de l'irradiation de l'actinomètre.

Pour mesurer du flux émis par la lampe à 122 et 147 nm, nous utilisons le protoxyde d'azote (N_2O) comme actinomètre (Okabe (1978) et Cottin (1999)). L'ensemble des paramètres relatifs à N_2O à ces deux longueurs d'ondes est reporté dans le tableau 3.3. Les flux optimums de la lampe sont donnés dans le tableau 3.2. Ces mesures du flux ont été effectuées après chaque expérience d'irradiation de matériaux organiques, afin de connaître le flux réel lors de ces expériences. En effet, lors de celles-ci, un dépôt solide peut se former sur la fenêtre de la lampe diminuant le flux utile de celle-ci. Nous présentons donc ci-dessous les mesures du flux réalisées après des irradiations des polymères de HCN nous ayant permis de mesurer le rendement quantique de production des diverses espèces gazeuses produites à 122 et 147 nm (voir chapitre IV).

Tableau 3.3 : Caractéristiques du protoxyde d'azote (N₂O) permettant la mesure du flux de la lampe à 122 et 147 nm.

Actinomètre	N ₂ O
Réaction mise en jeu	$4 \text{ N}_2\text{O} + 2 h\nu \rightarrow 3 \text{ N}_2 + 2 \text{ NO} + \text{ O}_2$
Coefficient d'absorption (atm ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\epsilon_{147 \text{ nm}} = 125$ $\epsilon_{122 \text{ nm}} = 70$
Rendement quantique net de production de molécules	$\Phi_{122 \text{ nm}} = 0.58 \pm 0.15$ $\Phi_{147 \text{ nm}} = 1$

ii.) Exemple d'actinométrie à 147 nm

Avant d'effectuer une mesure du flux, j'effectuais tout d'abord une irradiation du réacteur vide, que l'on peut considérer comme un 'blanc', afin de mesurer le vide statique¹⁶ du réacteur. Ce vide statique, qui est égal à $1.1 \cdot 10^{-5}$ mbars.s⁻¹, est ensuite retranché à la pression mesurée lors de l'irradiation du protoxyde d'azote (N₂O).

La figure 3.8 représente l'évolution de la pression en fonction du temps lors d'une irradiation du protoxyde

d'azote (N₂O) à 147 nm.

Sur les 150 premières secondes de cette expérience, on constate que cette évolution est linéaire, la fraction du flux absorbée (*A*) est constante sur cette plage de temps. La pression de départ, 0,661 mbars, a été choisie afin de permettre une absorption notable du flux (*A*=0,705) ainsi qu'un suivi de la

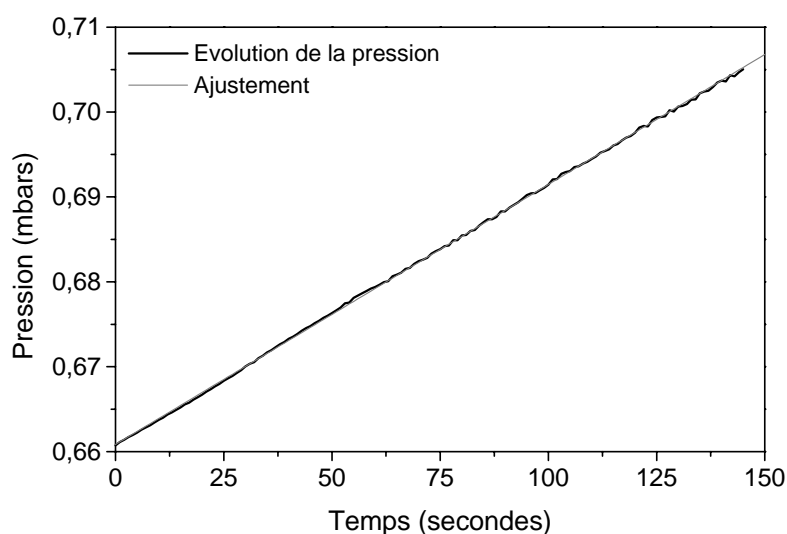


Figure 3.8: Evolution de la pression (en mbars) en fonction du temps (secondes) lors de l'irradiation à 147 nm de protoxyde d'azote (N₂O).

pression (le capteur utilisé ne permet une mesure de la pression que jusqu'à 1 mbar). En tenant compte du vide statique, l'augmentation de pression lors de cette expérience est de $3,062 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 4 \cdot 10^{-7}$) mbars.s⁻¹, ce qui correspond à la création de $2,840 \cdot 10^{15}$ ($\pm 4 \cdot 10^{12}$)

¹⁶ Nous appelons « vide statique » l'évolution de la pression dans un système expérimental clos, il s'exprime donc en mbars.s⁻¹.

molécules par seconde dans le réacteur. Considérant un rendement quantique de production de 1 à cette longueur d'onde (tableau 3.3), on trouve que le flux lors de cette expérience à 147 nm est de $4,028 \cdot 10^{15} (\pm 6 \cdot 10^{12})$ photons. s^{-1} .

iii.) Exemple d'actinométrie à 122 nm

Comme précédemment, j'ai tout d'abord effectué des irradiations à vide afin de mesurer le vide statique. Le flux de la lampe à 122 nm étant plus faible qu'à 147 nm, le dégazage induit par l'irradiation est moins important, le vide statique est donc seulement de $2,6 \cdot 10^{-6}$ mbars. s^{-1} .

La figure 3.9 représente l'évolution de la pression dans le réacteur lors de l'irradiation de protoxyde d'azote à 122 nm. La pression de départ est désormais égale à 0,889 mbars, ce qui correspond à une absorption du flux de la lampe de 60,2 %.

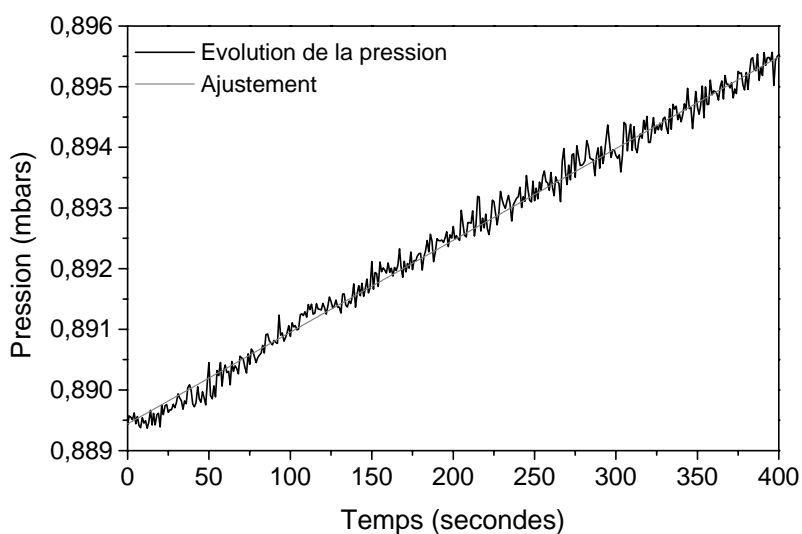


Figure 3.9: Evolution de la pression (en mbars) en fonction du temps lors de l'irradiation à 122 nm de protoxyde d'azote (N_2O).

En tenant compte du

vide statique l'évolution de la pression est de $1,513 \cdot 10^{-5} (\pm 6 \cdot 10^{-8})$ mbars. s^{-1} ce qui équivaut à une augmentation du nombre de molécules dans le réacteur de $1,403 \cdot 10^{14} (\pm 6 \cdot 10^{11})$ s^{-1} . Le rendement quantique net de production de molécules à cette longueur d'onde est de $0,58 \pm 0,15$ (tableau 3.3). Le flux de la lampe à 122 nm lors de cette expérience est donc de $4 \cdot 10^{14} (\pm 10^{14})$ photons. s^{-1} .

2.3. Matériel pour l'étude de la dégradation thermique

2.3.a. Le pyrolyseur

Des expériences préliminaires concernant la dégradation thermique de l'hexaméthylènetétramine (HMT) et des polymères de HCN ont été menées grâce à un

pyrolyseur (figure 3.10) qui était disponible au laboratoire dès le début de ma thèse. Il permet de chauffer rapidement et jusqu'à 900°C des composés de haut poids moléculaire.

Le composé solide est introduit dans un capillaire fixé à l'extrémité du piston d'une seringue. Il suffit alors d'actionner la seringue pour amener le composé à étudier à

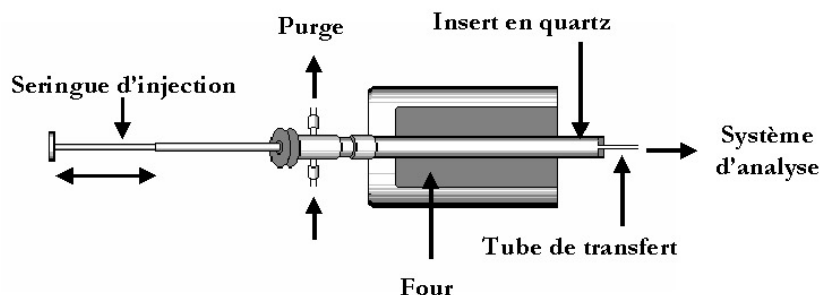


Figure 3.10:Schéma du pyrolyseur.

l'intérieur du four du pyrolyseur. Ce four est continuellement parcouru par un flux d'azote sec afin de transférer les produits gazeux du four vers le système d'analyse en évitant l'oxydation des composés par l'oxygène atmosphérique.

Les conditions expérimentales de pyrolyse sont alors très éloignées des conditions cométaires puisque l'on a ici un chauffage rapide à une pression d'azote supérieure à 1 atm. Néanmoins, ce système nous a permis d'acquérir des résultats qualitatifs préliminaires nécessaires à la définition d'un nouveau réacteur adapté à l'étude quantitative de la dégradation thermique du HMT et des polymères de HCN dans des conditions représentatives.

2.3.b. Réacteur métallique chauffant

Ce réacteur métallique (figure 3.11) a été développé spécifiquement pour l'étude de la dégradation de solides comme le HMT et les polymères de HCN. Son volume est d'environ 225 cm³. Il nous permet de chauffer lentement et sous vide, c'est à dire dans des conditions représentatives de l'environnement cométaire, des composés solides jusqu'à une température de 300°C (670 K). Afin d'atteindre de telles températures, une résistance chauffante d'une puissance de 300 W a été insérée dans le fond du réacteur. Un thermocouple de type K (-200°C / +1000°C) a aussi été incluí dans le réacteur afin de mesurer la température au plus près des composés solides. Afin de résister à une température de 300°C, toutes les connexions de ce réacteur sont de type « ultra-vide » possédant des joints métalliques (cuivre).

Ce réacteur dispose de 6 connexions distribuées symétriquement sur son pourtour (figure 3.11) et permettant le raccordement au groupe de pompage et aux systèmes de mesures. Suivant les analyses effectuées, des bouchons ou des fenêtres montées sur des brides peuvent y être fixés. Les fenêtres dont nous disposons sont en 'Kodial', leur transmission est supérieure à 80% entre 350 et 3000 nm.

Afin d'éviter toute réaction qui pourrait être catalysée par les surfaces métalliques du réacteur, un dépôt d'or fin de 5 μm d'épaisseur a été réalisé sur l'ensemble des faces internes du réacteur.

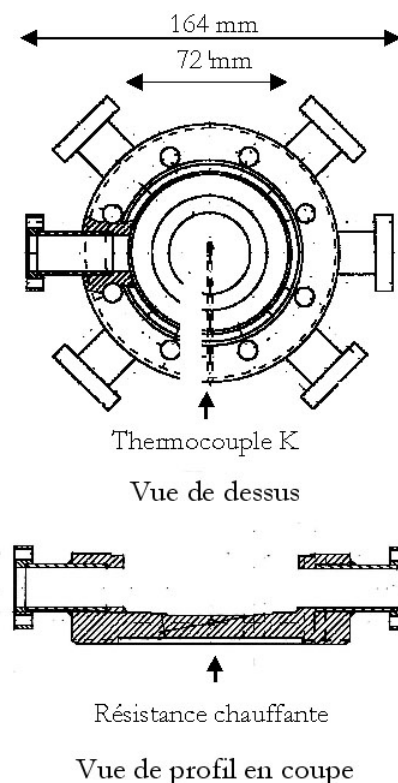


Figure 3.11: Schéma du réacteur métallique.

III.3. Les systèmes d'analyse

Principalement deux systèmes d'analyse ont été utilisés : la spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF), pour l'étude des espèces stables, et la fluorescence induite par laser (LIF : Laser Induced Fluorescence), pour la détection des espèces à courte durée de vie. Je décris ci-dessous les appareils nous permettant ces analyses, ainsi que les logiciels ou modèles permettant d'obtenir les paramètres physico-chimiques des espèces gazeuses détectées grâce à la reproduction des spectres expérimentaux.

3.1. Spectrométrie infrarouge

3.1.a. Le spectromètre et la cellule infrarouge

Nous possédons un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) commercialisé par la société Brüker (Equinox 55). Ce spectromètre est construit autour d'un interféromètre de Michelson. Il est principalement constitué d'une source infrarouge, d'un détecteur et d'un emplacement dans lequel une cellule, contenant l'échantillon gazeux à étudier, peut être insérée. Il est conçu pour acquérir des spectres entre 15000 et 50 cm^{-1} (entre environ 0,66 et 200 μm) avec une résolution optimale de 0,5 cm^{-1} . Il faut noter que la source infrarouge dont nous disposons nous limite une gamme d'acquisition située entre 7500 et 50

cm^{-1} (entre 1,33 et 200 μm). De plus, afin de s'affranchir des bandes infrarouges de l'eau et du dioxyde de carbone atmosphériques présentes dans cette gamme de longueur d'onde, l'ensemble du spectromètre est purgé grâce à un balayage continu à l'azote sec.

La cellule que j'ai utilisée (modèle Sirroco Serie de la société 'SPECAC'), possède un volume de 2,6 litres et un parcours optique réglable de 2,1 à 10,6 m. Ce réglage est possible grâce à un jeu de miroirs dont l'orientation peut être ajustée à l'aide d'une vis micrométrique. Malheureusement, à cause de la faible collimation du faisceau, une augmentation du parcours optique conduit à partir d'une certaine limite à une diminution d'énergie sur le détecteur et donc à une augmentation du bruit de fond. D'autre part, cette cellule est équipée de fenêtres en KBr dont la gamme de transmission ne s'étend que jusqu'à 400 cm^{-1} (25 μm). La gamme d'acquisition actuellement accessible sur ce spectromètre infrarouge est donc comprise entre 7500 et 400 cm^{-1} (1,33 et 25 μm).

3.1.b. Modélisation des spectres infrarouges

Les spectres infrarouges acquis ont été analysés grâce à un modèle numérique développé par Antoine Jolly (MdC au LISA). Ce modèle permet la reproduction des spectres infrarouges expérimentaux. Les données d'entrées de ce modèle sont les positions et les intensités des raies ro-vibrationnelles. Ces valeurs proviennent pour la plupart des bases de données 'GEISA' et 'HITRAN'. Connaissant la température du mélange gazeux étudié, on peut calculer la distribution de population dans tous les niveaux rotationnels. Généralement, nous avons fait l'hypothèse que cette population suivait la loi de Boltzmann. La population relative dans chaque niveau rotationnelle $n(J'')$ est alors calculée grâce à l'équation (3.5) :

$$n(J'') = \frac{(2J''+1)e^{-E_{J''}/k_B T}}{\sum_{J''} (2J''+1)e^{-E_{J''}/k_B T}} \quad (3.5)$$

dans laquelle J'' est le nombre quantique de rotation et $E_{J''}$ l'énergie du niveau de rotation J'' .

De plus afin de calculer le spectre infrarouge d'absorption, nous devons connaître le profil des raies rotationnelles, $F(\lambda)$. Dans le cas des faibles pressions (peu de collisions), ce profil est supposé gaussien avec une largeur à mi-hauteur égale à l'élargissement Doppler. Dans le cas des fortes pressions, en particulier lorsque l'on ajoute de l'azote afin de désaturer par collisions certaines bandes, le profil des raies ro-vibrationnelles est supposé lorentzien. L'absorption en fonction de la longueur d'onde due à chaque raie ro-vibrationnelle $\tau_{J',J''}(\lambda)$ peut alors être calculée grâce à l'équation (3.6) :

$$\tau_{J',J''}(\lambda) = \sigma_T(\nu', \nu'') n(\nu'') n(J'') S_{J',J''} F(\lambda) \quad (3.6)$$

dans laquelle :

- $\sigma_T(\nu', \nu'')$ est la section efficace d'absorption de la molécule considérée pour la transition vibrationnelle $\nu'' \rightarrow \nu'$ (m^2)
- $n(\nu'')$ est la densité optique (ou de colonne en molécules. m^{-2}) de l'espèce considérée dans le niveau vibrationnel ν'' .
- $n(J'')$ est la population relative dans le niveau rotationnel J'' du niveau vibrationnel ν'' .
- $S_{J', J''}$ est le facteur de Höln-London associé à la transition $(\nu'', J'') \rightarrow (\nu', J')$
- $F(\lambda)$ est le profil de la raie ro-vibrationnelle supposé gaussien ou lorentzien suivant la pression (dans tous les cas on a : $\int_{\lambda} F(\lambda) d\lambda = 1$).

La somme de l'ensemble des contributions $\tau_{J', J''}(\lambda)$ dues à chaque raie ro-vibrationnelle, nous permet alors de calculer l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la bande vibrationnelle considérée.

Ces paramètres permettent de calculer un spectre théorique à résolution infinie. Pour reproduire le spectre expérimental, il faut alors convoluer ce spectre théorique avec la fonction d'appareil de notre spectromètre. Cette fonction d'appareil est supposée gaussienne avec une largeur à mi-hauteur égale à la résolution expérimentale (typiquement $0,5 \text{ cm}^{-1}$)¹⁷.

Ce modèle nous permet donc de reproduire les spectres expérimentaux et par conséquent de déterminer la densité optique ($n(\nu'')$ en m^{-2}) de chaque composé (voir équation 3.6) ainsi que la température des gaz contenus dans la cellule (voir équation 3.5). Connaissant le parcours optique ($p.o.$) de la cellule, on a donc accès à la densité volumique (N en m^{-3}) et à la pression partielle (en Pa) de chaque composé, en effet $n = N \times p.o. = P \times \frac{p.o.}{k_B T}$ où k_B est la constante de Boltzmann et T la température des gaz (K). Ce modèle nous permet donc une analyse quantitative des espèces à l'origine des spectres infrarouges expérimentaux.

3.2. Spectroscopie de fluorescence induite par laser

Les radicaux sont des espèces chimiquement très réactives se recombinant rapidement avec les autres espèces présentes. Dans les conditions du laboratoire, leur temps de vie est donc très court. Aussi afin de détecter des radicaux, nous devons utiliser une technique

¹⁷ Bien que la fonction d'appareil d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier ne soit pas gaussienne, ces paramètres nous permettent de reproduire de manière satisfaisante le profil des raies observées, lorsque celles-ci ne sont pas saturées.

possédant une bonne résolution temporelle. Nous avons donc choisi la technique de spectroscopie de fluorescence induite par laser (LIF ; Laser Induced Fluorescence). Nous exposerons ici successivement le principe général sur lequel repose cette méthode ainsi que caractéristiques des différents appareils utilisés pour la mettre en oeuvre.

3.2.a. Principe de la spectroscopie de fluorescence induite par laser.

L'objectif principal de cette technique est de mesurer le spectre d'excitation de certaines bandes électroniques de l'espèce étudiée en fonction de la longueur d'onde. Pour cela, l'espèce étudiée est excitée grâce à un laser accordable (sa longueur d'onde d'émission est variable) émettant dans le visible et l'ultraviolet proche. Une fois excitée, l'espèce étudiée se relaxe par fluorescence. Les photons provenant de la fluorescence sont alors détectés par la chaîne d'acquisition constituée d'un monochromateur, d'un photomultiplicateur et d'une carte d'acquisition rapide (figure 3.12). Le monochromateur permet de sélectionner les photons provenant de la fluorescence de s'affranchir de la lumière ambiante résiduelle. De plus étant placé à 90° du faisceau d'excitation, il permet aussi de s'affranchir du rayonnement parasite dû à la diffusion du faisceau d'excitation. En effet, la diffusion Rayleigh est minimale à 90° . L'intensité lumineuse à la sortie du monochromateur est convertie en un signal électrique grâce au photomultiplicateur. Le signal électrique est alors mesuré grâce à une carte d'acquisition rapide. Le laser d'excitation étant pulsé, le signal de fluorescence est une exponentielle décroissante. Le temps caractéristique de décroissance est égal au temps de vie radiatif de l'espèce étudiée dans son niveau excité.

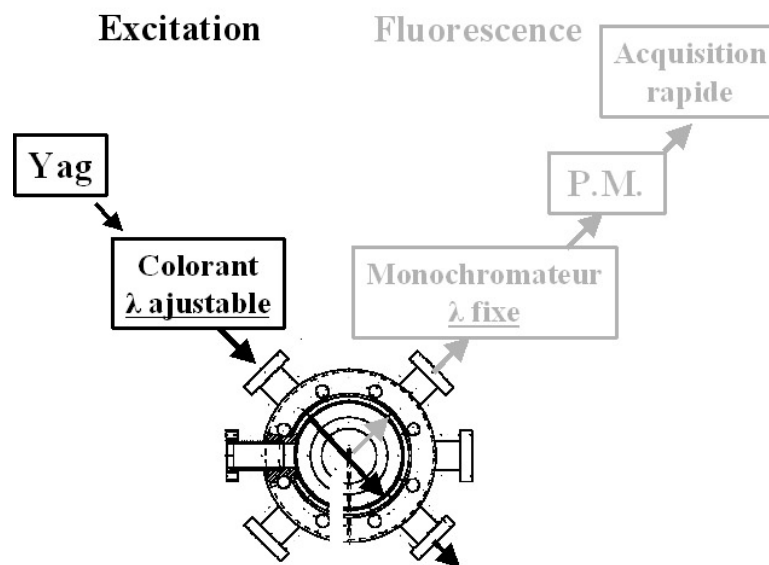


Figure 3.12: Schéma de principe de la spectroscopie induite par Laser. Lorsque la longueur d'onde d'excitation est variable et que celle sélectionnée par le monochromateur est fixe, nous sommes en mesure de reconstruire le spectre d'excitation de l'espèce étudiée.

Dans des conditions normales, la largeur du pic laser (de l'ordre de 0,025 Å) émis par le laser à colorant est inférieure à la distance entre deux niveaux rotationnels. Ainsi lorsque la longueur d'onde d'excitation correspond à une transition possible, l'espèce étudiée sera excitée et un signal dû à la fluorescence sera détecté. Dans le cas contraire (lorsque la longueur d'onde d'excitation ne correspond à aucune transition possible), aucun signal ne sera détecté. En balayant toute la plage de longueurs d'onde de la bande électronique étudiée, nous pouvons reconstruire le spectre d'excitation de la bande électronique de l'espèce étudiée par mesure de l'intensité émise par fluorescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

D'autre part, avec le même dispositif expérimental (figure 3.12), nous pouvons aussi acquérir des spectres d'émission de fluorescence à basse résolution¹⁸. En effet, à longueur d'onde d'excitation constante, nous pouvons mesurer l'intensité émise par l'espèce excitée en fonction de la longueur en faisant varier la gamme de longueur d'onde sélectionnée par le monochromateur.

Ces deux approches, spectre d'excitation et d'émission de fluorescence, sont résumées dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Synopsis des différents spectres (excitation et émission) que nous pouvons acquérir avec le dispositif expérimental présenté figure 3.8.

Longueur d'onde d'excitation	Longueur d'onde sélectionnée par le monochromateur		
Variable	Fixe	⇒	Spectre d'excitation
Fixe	Variable	⇒	Spectre d'émission

3.2.b. Modélisation des spectres d'excitation et d'émission par fluorescence

Nous avons modélisé des spectres d'excitation et d'émission par fluorescence grâce au logiciel 'LIFBASE' développé par J. Luque et D.R. Crosley (Luque and Crosley, 1999). Ce logiciel est disponible gratuitement à l'adresse suivante : <http://www.sri.com/cem/lifbase>. Il est principalement constitué d'une base de données répertoriant pour un certain nombre de bandes électroniques de certains radicaux¹⁹ (en particulier pour la transition B-X de CN), les positions des niveaux rotationnels, leurs coefficients d'émission et d'absorption, leurs temps de vie radiatif ainsi que leurs probabilités de transition. A partir de ces données, ce logiciel est

¹⁸ La résolution de ces spectres est limitée par celle du monochromateur utilisé.

¹⁹ Les transitions prises en compte par ce logiciel sont les suivantes : OH (A-X), OD (A-X), NO (A-X, B-X, C-X, D-X), CH (A-X, B-X, C-X), CN (B-X), N₂⁺ (B-X), SiH (A-X) et CF (A-X).

capable de modéliser les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence des radicaux considérés. Comme pour le modèle utilisé pour reproduire les spectres d'absorption en infrarouge, les principaux paramètres libres de ce logiciel sont : la résolution spectrale, le profil des raies ro-vibrationnelles et la distribution de population des niveaux vibrationnels et rotationnels de l'espèce considérée. Les spectres modélisés grâce à ce logiciel sont présentés dans le chapitre suivant (section 3.2.a.i.).

3.2.c. Description du matériel

i.) Le Laser 'Nd:Yag'

Le laser 'Nd:Yag' que nous possédons au LISA est un modèle 'PRO-Series' commercialisé par la firme 'Quanta-Ray'. Les lasers 'Nd:Yag' sont des lasers à milieu solide. Ce milieu est une barre de grenat d'yttrium - aluminium dopé au néodyme (l'appellation 'Nd:Yag' est une abréviation de l'expression anglaise 'neodymium – doped yttrium aluminium garnet') dont la longueur d'onde d'émission est fixe et égale à 1064 nm. Le milieu actif est constitué des ions néodyme ionisés trois fois. La population de ces ions est inversée grâce à des 'lampes flash'. Ces lampes sont pulsées avec une fréquence de 10 Hz, aussi le laser que nous possédons est pulsé avec la même fréquence. La durée de chaque impulsion est comprise entre 8 et 12 ns. L'énergie contenue dans celles ci est d'environ 840 mJ à 1064 nm.

A la sortie de ce laser sont disposés deux cristaux (en potassium dideuterium phosphate) non linéaire et doubleur de fréquence. Le premier de ces cristaux permet donc le doublage de fréquence du faisceau incident à 1064 nm. La longueur d'onde résultante est donc de 532 nm. Dans le second cristal, le faisceau à 532 nm est 'mixé' avec le faisceau résiduel à 1064 nm. On obtient ainsi un faisceau dont la longueur d'onde utile est de 355 nm. L'énergie contenue dans chaque impulsion à cette longueur d'onde peut atteindre 290 mJ.

ii.) Le laser à colorant

Le fonctionnement des lasers à colorant est basé sur le phénomène d'émission stimulée de colorants. Ces colorants sont des composés organiques dont les niveaux électroniques sont élargis par un nombre important de niveaux de vibrations et de rotations. De cette propriété découle la principale caractéristique des lasers à colorant : l'accordabilité. En effet, ils peuvent émettre un rayonnement de longueur d'onde déterminé, ceci de manière continue et sur un large domaine spectral.

Le laser à colorant que nous possédons au LISA (modèle 'Cobra-Stretch' commercialisé par la firme 'Sirah') est conçu pour fonctionner entre 370 et 900 nm.

Néanmoins, la plage d'émission dépend du colorant utilisé. Nous avons employé l'exalite 389²⁰, qui permet une émission dans la plage 382-392 nm avec une conversion d'énergie maximale à 387 nm.

Ce laser est construit autour de deux cellules à colorant. La première cellule est localisée à l'intérieur de la cavité laser. L'inversion de population est réalisée par une excitation grâce au faisceau laser à 355 nm provenant du laser 'Nd :Yag'. Une fois excité, le colorant émet spontanément dans une large gamme de longueur d'onde. Une longueur d'onde particulière est alors sélectionnée grâce à un réseau situé, lui aussi, à l'intérieur de la cavité laser. La sélection d'une longueur d'onde particulière permet alors l'émission stimulée du colorant. Aussi à la sortie de la cavité, le faisceau laser est quasiment monochromatique. Ce faisceau peut alors être introduit dans la seconde cellule. La population du colorant contenu dans cette seconde cellule est aussi inversée grâce au faisceau à 355 nm provenant du laser 'Nd :Yag'. Le faisceau laser peut ainsi être amplifié par émission stimulée.

Il faut noter que le réseau (1800 traits.mm⁻¹, 90 mm de longueur) définit la largeur théorique en longueur d'onde du faisceau, celle-ci est égale à 0,0025 nm aux alentours de 400 nm.

iii.) Les mesureurs d'énergie

Nous possédons deux mesureurs d'énergie afin de contrôler l'énergie en sortie des lasers. Le premier (ED-100 commercialisé par Gentec) possède une gamme de 10 µJ à 0,15 J alors que celle du second (ED-500) s'étend de 6,25 mJ à 20 J. Ils peuvent être connectés au même boîtier de lecture (Power Solo-PE). Ces mesureurs d'énergie sont des joulemètres pyroélectriques. Chaque impulsion du laser modifie la température du matériau pyroélectrique, une tension électrique apparaît alors à ses bornes. La mesure de cette tension permet alors la connaissance de l'énergie contenue dans l'impulsion reçue. Ainsi, nous avons pu mesurer l'énergie émise par le laser à colorant en fonction de la longueur d'émission (figure 3.13) lors de l'acquisition des spectres de fluorescence.

²⁰ Ce colorant est en solution dans un solvant approprié, ici le dioxane (C₄H₈O₂).

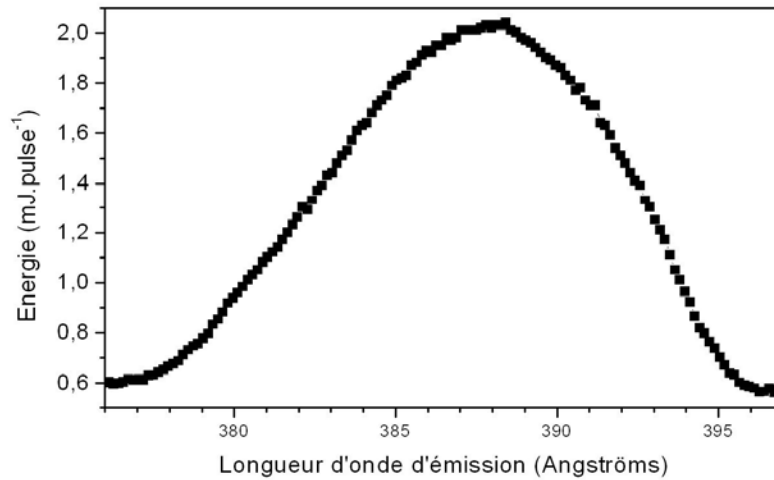


Figure 3.13 : Energie contenue dans chaque impulsion du laser à colorant en fonction de la longueur d'émission²¹.

Nous constatons que l'énergie est maximale à 388 nm et qu'elle n'est pas nulle en dehors de la plage d'émission du colorant. En effet, outre le 'pic laser', le laser à colorant émet aussi un continuum.

iv.) La cathode creuse

L'objectif de ce dispositif est de calibrer les longueurs d'onde émises par le laser à colorant. Ce dispositif est principalement constitué d'une ampoule remplie d'argon dans laquelle est entretenu un plasma. Le faisceau laser est alors pointé en direction de ce plasma. L'intensité électrique permettant l'entretien du plasma dépend de l'excitation des ions de l'argon et peut donc varier si la longueur d'onde reçue correspond à une transition de l'argon. Ces variations de l'intensité électrique en fonction de la longueur d'onde d'émission nous permettent alors de repérer les transitions de l'argon (figure 3.14.a). Les positions des raies de l'argon étant connues avec une très grande précision, nous pouvons ainsi calibrer les longueurs d'ondes émises par le laser à colorant.

²¹ Les longueurs d'ondes ont été calibrées grâce à la méthode présentée ci-dessous.

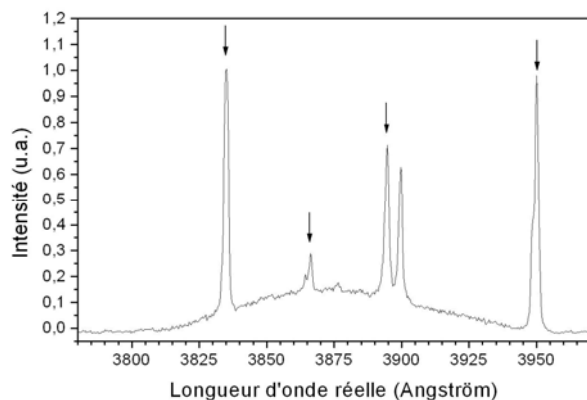


Figure 3.14.a : Spectre de l'argon obtenu lors de la calibration du laser à colorant. Les flèches indiquent les transitions de l'argon qui ont pu être identifiées.

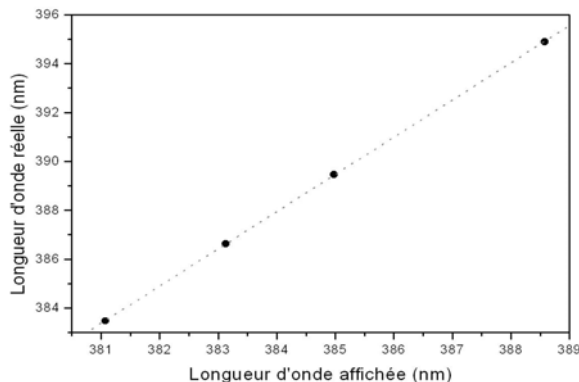


Figure 3.14.b : Droite de calibration. Les points noirs correspondent aux bandes de l'argon qui ont été identifiées dans le spectre précédent.

Le spectre de l'argon, que nous avons acquis, présente 5 pics. Quatre ont pu être attribuées à des transitions de l'argon. Connaissant les positions de ces transitions²², nous avons pu calibrer en longueur d'onde l'émission du laser à colorant²³ (figure 3.14.b).

v.) Le monochromateur

Nous possédons un monochromateur de type 'H 10' fabriqué par Jobin-Yvon. Il est principalement composé d'un réseau holographique blasé possédant 1200 traits par mm de 30x30 mm. Son domaine spectral s'étend de 350 à 800 nm et sa dispersion est de 8 nm par mm. Sa résolution est donc de 4, 8 ou 16 nm suivant la paire de fentes utilisées (respectivement 0,5, 1 et 2 mm). Il possède en outre un rapport f/D de 3,5 ce qui correspond à un angle d'ouverture de 16,3°, il est donc particulièrement lumineux.

vi.) Le photomultiplicateur

Le photomultiplicateur que nous avons utilisé est le modèle R-636-10 commercialisé par la firme Hamamatsu. La photocathode est en arséniure de gallium (GaAs), son domaine de sensibilité s'étend donc de 200 à 900 nm. D'autre part, son temps de réponse de 2 ns est plus court que l'impulsion laser (entre 8 et 12 ns).

vii.) La carte d'acquisition

Nous utilisons une carte d'acquisition rapide 'PCI 5112' de National Instruments. Elle possède 2 voies d'acquisition pouvant être lues simultanément ainsi qu'une voie de 'Trigger'

²² L'ensemble de ces transitions est répertoriée dans la base de données NIST (National Institute of Standards and Tecnology, http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd)

²³ Cette calibration est celle qui a été effectuée juste avant l'acquisition du spectre d'excitation du radical CN présenté dans le chapitre suivant.

permettant une synchronisation avec d'autres instruments. Sa vitesse d'acquisition est de 100 MégaSample.s⁻¹ (elle peut acquérir un point toutes les 10 ns), sa bande passante de 100 MHz et sa résolution de 8 bits. Le plus petit calibre utilisable est de 25 mV, sa meilleure résolution verticale est donc de 0,1 mV.

Cette carte d'acquisition est pilotée par une interface spécifique à notre expérience, que j'ai développée grâce au langage de programmation 'Labview'. Cette interface permet de synchroniser l'acquisition avec l'émission de l'impulsion laser, c'est à dire avec la fluorescence du radical, grâce à la détection d'un 'Trigger' délivré par le laser 'Nd:Yag'. D'autre part, cette interface permet de moyennner le signal sur plusieurs impulsions laser, afin d'augmenter le rapport signal sur bruit. On peut ainsi enregistrer le signal en fonction de la longueur d'onde d'excitation et du temps.

III.4. Conclusion

Le dispositif expérimental du programme S.E.M.A.Ph.Or.E Cométaire nous permet l'étude des dégradations thermique et photolytique de composés organiques solides dans des conditions représentatives de l'environnement cométaire. Il a été conçu et développé de sorte à pouvoir quantifier la production des espèces gazeuses stables par spectroscopie infrarouge et détecter des espèces à courte durée de vie par fluorescence induite par laser.

Au cours du prochain chapitre, je présenterai les résultats obtenus sur l'hexaméthylènetétramine (HMT) et les polymères de HCN grâce à ce dispositif expérimental.

III.5. Bibliographie relative au chapitre III

- Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., and Chang, S., **1994**, Infrared spectrum of matrix isolated Hexamethylenetetramine in Ar and H₂O at cryogenic temperatures., *Journal of Physical Chemistry* **98**:12206-12210.
- Bossard, A., **1979**, Rôle du Rayonnement Ultraviolet dans les Synthèses Prébiologiques, Thèse de l'université Paris VI.
- Cottin, H., **1999**, Chimie organique de l'environnement cométaire: étude expérimentale de la contribution de la composante organique réfractaire à la phase gazeuse, Thèse de l'université Paris 12 (Créteil).
- Khare, B. N., Sagan, C. T., W. R., Arakawa, E. T., Meisse, C., and Tuminello, P. S., **1994**, Optical properties of poly-HCN and their astronomical applications, *Can. J. Chem.* **72**:678-694.
- Liebman, S. A., Pesce-Rodriguez, R. A., and Matthews, C. N., **1995**, Organic analysis of hydrogen cyanide polymers : prebiotic and extraterrestrial chemistry, *Advances in Space Research* **15**(3):71-80.
- Luque, J., and Crosley, D. R., **1999**, LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5), *SRI International Report MP 99-009*.
- Minard, R. D., G., H. P., C., G. R., and N., M. C., **1998**, Structural investigations of Hydrogen Cyanide Polymers: New Insight using TMAH Thermochemicalysis/GC-MS, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **28**:461-473.
- Okabe, H., **1978**, Photochemistry of small molecules, Wiley-Interscience Publication.
- Soderblom, L. A., Britt, D. T., Brown, R. H., Buratti, B. J., Kirk, R. L., Owen, T. C., and Yelle, R. V., **2004**, Short-wavelength infrared (1.3-2.6 μm) observations of the nucleus of Comet 19P/Borrelly, *Icarus* **167**(2):100-112.
- Völker, **1960**, Polymeric hydrogen cyanide, *Angew. Chem.* **72**:379-384.

Chapitre IV

Etude expérimentale de la dégradation de l'hexaméthylènetétramine et des polymères de HCN.

Je présenterai dans ce chapitre l'ensemble des résultats expérimentaux que j'ai acquis durant ce travail de thèse. Tout d'abord, les premiers résultats concernant les dégradations thermique et photolytique de l'hexaméthylènetétramine (HMT) et des polymères de HCN seront exposés. Ensuite, nous rediscuterons de la production d'espèces gazeuses à partir du HMT puis l'étude quantitative de la dégradation des polymères de HCN sera exposé.

IV.1. Premiers résultats concernant la dégradation du HMT et des polymères de HCN.

Nous présenterons ici les premiers résultats concernant les dégradations thermique et photolytique de l'hexaméthylènetétramine (HMT) et des polymères de HCN. Bien que certaines études aient déjà mis en évidence la dégradation du HMT par pyrolyse (Iwakami et al., 1968) et par irradiation UV (Bernstein et al., 1994 et Cottin et al., 2002), aucune étude similaire n'avait été effectuée sur les polymères de HCN. Aussi, l'objectif de ces premières expériences était donc de vérifier si ces polymères pouvaient produire des espèces gazeuses par ces mécanismes. Nous avons pour cela utilisé le pyrolyseur décrit au chapitre précédent (§ 2.3.a) et la lampe UV (§ 2.2.a).

Les premiers résultats ayant été publiés dans *Meteoritics and Space Science* (Fray et al., 2004b), cet article a été inséré ci-dessous. Il est précédé d'un résumé en français des principaux résultats qu'il contient.

D'autre part, ces premiers résultats, acquis à l'aide d'un pyrolyseur, nous ont servi pour définir les caractéristiques du réacteur métallique chauffant et en particulier la température qu'il devait atteindre. Ce dernier a été développé pour l'étude de la dégradation thermique de ces composés organiques dans des conditions de pression proches de celle de l'environnement cométaire.

1.1. Résumé de l'article

Nous avons donc étudié les dégradations photolytiques et thermiques du HMT et des polymères de HCN. L'ensemble des espèces gazeuses détectées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) lors de ces expériences est résumé dans le tableau 4.1.

Lors des irradiations de ces composés à 147 nm, nous avons détecté de faible quantité d'acide cyanhydrique (HCN), ainsi que de l'acétylène (C_2H_2) dans le cas des polymères de HCN. Aucun produit n'a été détecté lors des irradiations du HMT et des polymères de HCN à

122 et 193 nm. Ceci peut s'expliquer en partie par le fait que le flux de notre lampe est environ 10 fois plus faible à ces longueurs d'ondes qu'à 147 nm.

La pyrolyse du HMT et des polymères de HCN a conduit à la production de l'acide cyanhydrique (HCN) et de l'ammoniac (NH₃). Ces produits gazeux ne sont détectés que si la température de chauffage est supérieure à 200°C dans le cas des polymères de HCN et de 300°C dans le cas du HMT. La dégradation thermique des polymères de HCN semble donc plus efficace que celle du HMT.

L'acide cyanhydrique (HCN) ayant toujours été détecté quel que soit le mécanisme et le composé étudié, ces premiers résultats sont encourageants et montrent que l'étude de la dégradation de ces deux composés doit être poursuivie. Néanmoins, les conditions opératoires à l'intérieur du pyrolyseur sont très éloignées des conditions régnant dans l'environnement cométaire. En effet, la pyrolyse a lieu à une pression supérieure à la pression atmosphérique (voir chapitre 3, § 2.3.a.). Par souci de représentativité de nos expériences, nous avons donc développé un nouveau réacteur métallique permettant un chauffage lent et sous vide de composés solides. Ces premiers résultats montrent qu'une température de 300°C devait pouvoir être atteinte dans ce nouveau réacteur. En outre, il a aussi été conçu pour permettre l'analyse in-situ des espèces gazeuses.

Tableau 4.1 : Espèces gazeuses détectées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) lors de l'irradiation et de la pyrolyse du HMT et des polymères de HCN. n.e. : expériences non effectuées lors de cette étude préliminaire.

	Irradiation			Pyrolyse
	122 nm	147 nm	193 nm	
HMT	Aucune détection	HCN en faible quantité	n.e.	HCN et NH ₃ à partir de 300 °C
Polymères de HCN	n.e.	HCN et C ₂ H ₂ en faible quantité	Aucune détection	HCN et NH ₃ à partir de 200°C

1.2. Article Fray et al. (2004), *Experimental study of the degradation of polymers : Application to the origin of extended sources in cometary atmospheres*, MAPS, 39,4, 581-587



Meteoritics & Planetary Science 39, Nr 4, 581–587 (2004)
 Abstract available online at <http://meteoritics.org>

Experimental study of the degradation of polymers: Application to the origin of extended sources in cometary atmospheres

N. FRAY,^{1*} Y. BÉNILAN,¹ H. COTTIN,¹ M.-C. GAZEAU,¹ R. D. MINARD,² and F. RAULIN¹

¹Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR 7583, Universités Paris 7 and Paris 12, C. M. C., 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

²Chemistry Department, Penn State University, 152 Davey Lab, University Park, Pennsylvania 16802, USA

*Corresponding author. E-mail: fray@lisa.univ-paris12.fr

(Received 27 November 2002; revision accepted 30 January 2004)

Abstract—This paper presents some preliminary results concerning the degradation of refractory nitrogenated polymers, which could be responsible for the CN extended source in comets. We are studying hexamethylenetetramine (HMT) and HCN polymers. Both compounds have been irradiated or heated to simulate the degradation processes they undergo in the cometary atmosphere. We show that, even if both compounds are quite stable under photolysis, the heating leads to a much more efficient degradation with the formation of HCN, NH₃, and other heavier compounds. Moreover, the thermal degradation of HCN polymers appears to be more efficient than that of HMT. Thus, the HCN polymers seem to be better candidates for the CN extended source. We are now developing a new reactor to quantify the production of gaseous molecules and to detect in situ CN radicals.

INTRODUCTION

Most of the gaseous material present in the coma of comets is directly released by the sublimation of the nucleus, and the main fraction of the observed radicals results from the photodissociation of gaseous “parent” molecules. However, some of these species have spatial distributions different from those expected for molecules directly ejected from the nucleus, which cannot be explained by these processes. They appear to arise from a “distributed source” or “extended source” in the coma, as observed for the spatial distribution of CO (Eberhardt et al. 1987) and H₂CO (Meier et al. 1993) measured in situ by the Giotto neutral gas mass spectrometer (NMS). Other molecules (OCS [DelloRusso et al. 1998], HNC [Irvine et al. 1998]), as well as radicals (CN [Fray Forthcoming; Klavetter and A’Hearn 1994], C₂, and C₃ radicals [Festou 1999]) also represent an extended source in different comets. The origin of these extended sources is not fully understood.

Knowledge of the physical and chemical processes involved in the origin of these extended sources is one of the challenging issues of cometary science because the study of these processes is a way to derive the molecular composition of the nucleus from the chemical composition observed in the coma. Several mechanisms have been proposed to explain these puzzling observations. Gaseous molecules may be released during the fragmentation of grains ejected from the nucleus. Another viable hypothesis is the degradation of high

molecular weight organics coating the grains. This degradation can be due to photolysis by solar UV and/or pyrolysis caused by solar heating of the grains as they are released from the nucleus. Unfortunately, the lack of both qualitative and quantitative experimental data makes it impossible to model gas production from grains in the cometary environment by any of these mechanisms. To address this problem, we are developing experimental methods to measure the chemical parameters necessary to model these solid-gas processes. We have begun to study the photo and thermal degradation of solid and macromolecular organic materials to determine the yields of gaseous products formed, the quantum yields for photolysis, and the kinetics of the thermal degradation.

Astronomical observations and laboratory simulations have shown that polyoxymethylene—a polymer of formaldehyde (–CH₂–O–)_n, also called POM—could be present on cometary grains (Huebner et al. 1988; Schutte et al. 1993). POM is often proposed to explain the formaldehyde (H₂CO) extended source (Meier et al. 1993; Eberhardt et al. 1999) because solid POM is known to readily produce formaldehyde when heated as it is in equilibrium with gaseous formaldehyde (Dainton et al. 1959). We have measured the kinetic parameters of the POM degradation, and these new experimental data have been incorporated into a physico-chemical model of the coma. This model simulates the production of gaseous H₂CO via multiphase chemistry—POM in the solid state on cometary grains is slowly degraded

by solar photons and heat to produce gaseous H_2CO —and is in good agreement with the Giotto spacecraft observations if we assume that the cometary grains contain a few percent POM by mass (Cottin et al. 2001a, 2004). The results indicate that thermal degradation of POM is a more important process than photodegradation at 0.9 AU from the sun. This study demonstrates that the production of gaseous molecules from the solid phase should be taken into account in coma models to fully understand the origin of extended sources.

We are now investigating the degradation of some nitrogen-containing compounds to explain the CN extended source. In this article, we present the preliminary qualitative results of this new study. The primary goal is to determine which solid compounds can be decomposed into smaller gaseous molecules and at what temperature. This information should help us better assess which compounds may be responsible for the CN extended source.

THE TARGET MOLECULES

We are studying two nitrogen-containing materials, HCN polymer and hexamethylenetetramine (HMT, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), as possible contributors to the CN extended source.

Hexamethylenetetramine (HMT)

Hexamethylenetetramine, or HMT (Fig. 1), has been detected (Bernstein et al. 1995) after an irradiation at 122 nm of interstellar ice analogues containing H_2O , CH_3OH , CO , and NH_3 at low temperatures. It was found that HMT represented up to 60% of the solid residue remaining after warming of the photolysis products to room temperature (Bernstein et al. 1995). Moreover, Cottin et al. (2001c) have shown that HMT can also be produced by proton irradiation of the same starting ice mixture composition. Although HMT has not been detected in the cometary environment so far, since it is present in interstellar ice analogues, its presence in comets seems reasonable. Because of this and its chemical structure, HMT was investigated as a possible candidate for an extended source parent of the CN radicals.

A few studies have already focused on the degradation of HMT by photolysis or heating. For example, Bernstein et al. (1994) have studied the photolysis of HMT in an argon matrix and in frozen water and detected CH_4 , NH_3 , CO , CO_2 , and some methylamines ($\text{R}_2\text{-N-CH}_3$), nitriles (R-CN), and isonitriles (R-NC). Iwakami et al. (1968) have studied the thermal degradation of HMT and have detected ammonia (NH_3), methane (CH_4), acetonitrile ($\text{CH}_3\text{-CN}$), and some amines (R-NH_2). Unfortunately, none of these experiments was designed to detect CN radicals.

HCN Polymer

The presence of HCN polymers in cometary nuclei was first suggested by Matthews and Ludicky (1986). Since then,

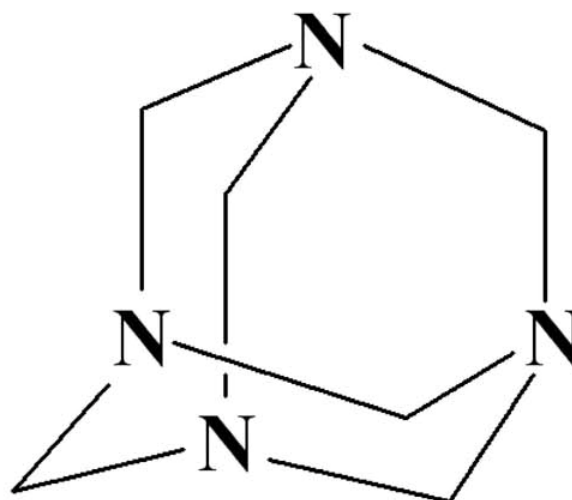


Fig. 1. Structure of hexamethylenetetramine.

a number of investigators have lent support to this idea. From the mass spectrum obtained with the PICCA instrument on the Giotto spacecraft, Huebner et al. (1989) proposed that HCN polymers could fit the observed data. Combes et al. (1988) have also reported the detection of a weak $4.45 \mu\text{m}$ emission band in the infrared spectra of Halley acquired by IKS on Vega 1 and tentatively identified as a CN stretch. Cruikshank et al. (1991) inferred the presence of CN groups containing molecules on the dust of some comets through spectroscopic detection of the $2.2 \mu\text{m}$ overtone of the CN stretching fundamental mode. Cruikshank et al. (1991) suggested that these 2.2 and $4.45 \mu\text{m}$ bands were possibly due to HCN polymers. But if HCN polymers are present on cometary nuclei, a production process has to be found within the nucleus or precometary ices.

In the laboratory, liquid HCN polymerizes spontaneously in non-aqueous solvents or in water (Völker 1960). Hydrogen cyanide polymers—heterogeneous solids ranging in mass from the tetramer to macromolecules containing at least 30 HCN units and ranging in color from yellow to orange to brown to black—are readily hydrolyzed to yield α -amino acids and nitrogen heterocycles, including purines and pyrimidines found in nucleic acids today. In spite of extensive efforts by Miller, Ferris, Matthews, Minard, and others, a complete structural understanding of HCN polymer eludes us. Several hypothetical models have been proposed (Minard et al 1998) but will not be given or discussed here. HCN polymer is also formed when methane and ammonia mixtures are converted to hydrogen cyanide by electric discharges (Matthews and Ludicky 1992). Thus, HCN polymers could be formed in cometary nuclei by interactions between hydrogen cyanide, methane, and ammonia with energetic particles and UV photons. Moreover, Rettig et al. (1992) have shown that HCN polymerization can be initiated in the cometary nucleus by HCN photoexcitation or heating. In spite of the fact that

there is no direct proof that HCN polymer is present on cometary nuclei, this hypothesis cannot be ruled out.

These polymers have indeed been proposed as a source for the observed CN, NH₂, and C₂ jets (Huebner et al. 1989; Schulz and A'Hearn 1995). Calculations of the required energy for photodissociation have shown that the production of CN and NH₂ may be easier from these polymers than from HCN and NH₃ (Rettig et al. 1992). Similar to HMT, the HCN polymer appears to be a good candidate for the source of CN radicals in comets. To date, no study had been performed to investigate the decomposition of these compounds under cometary conditions.

Since HMT and HCN polymer could be readily formed under astrophysical conditions and can be easily degraded by photolysis or heating, we studied the degradation of these solids to better understand their possible contribution to the CN extended source phenomenon. Initial results are presented in this paper.

DEGRADATION EXPERIMENTS

SEMAPhOrE Cometaire (French acronym for Experimental Simulation and Modelling Applied to Organic Chemistry in Cometary Environments), a program developed in our laboratory, is dedicated to the study of photo and thermal degradation of polymers and, generally, of any kind of solid molecules under temperature and pressure conditions relevant to the cometary environment. In this section, we present our experimental setup protocol.

Chemicals

We used commercial HMT (>99.5%, Fluka) for all experiments. R. Minard synthesized HCN polymer. HCN polymerization is catalyzed by traces of various bases such as ammonia or triethylamine and occurs in a variety of organic solvents, in water, or without solvent. The polymer used in the experiments was prepared by adding 50 μ L of triethylamine base catalyst to 1 g of neat liquid HCN (no solvent) to initiate polymerization, which occurred at room temperature over 2 to 3 days to give a black solid, (HCN)_x. For both samples, the vapor pressure is negligible, and we detected no spontaneous degradation at ambient temperature.

Photodegradation

The experimental setup for the photodegradation study consists of a UV lamp and a temperature-controlled photochemical reactor as shown in Fig. 2. The photochemical reactor, in which solid materials are irradiated, is equipped with two vacuum stopcocks: one leads to the analysis system, and the other one leads to a pumping system (TSH 065 D, Pfeiffer) consisting of a membrane pump (MZ 2T) and a turbomolecular pump (TMH 065). The reactor has a glass

jacket to allow temperature regulation. Generally, during an irradiation, the temperature is set at 300 K. The pressure inside the reactor is measured by a Baratron sensor (MKS 627A-01TDC) ranging from 10⁻⁴ to 1 mbar. A vacuum better than 10⁻⁴ mbar is achieved in the reactor after one night of pumping.

The UV lamp is filled with an appropriate gas or gas mixture according to the wavelength(s) desired (H₂/He: 122 nm, Xe: 147 nm, and CH₄/He: 193 nm). A microwave discharge inside the lamp is initiated with a Tesla coil. Titanium wires within the lamp can be heated to purify xenon during emission at 147 nm. The lamp could be equipped with two different windows (diameter of 19 mm): MgF₂ for transmission of 122 and 147 nm lines and SiO₂ for selective transmission of the 193 nm line of CH₄. For each wavelength, the UV flux measured by chemical actinometries is given in Fig. 2.

The reactor is connected directly to an analysis system to detect the gaseous molecules produced during the irradiation, or to a liquid nitrogen cold trap to concentrate the resulting gas mixture before analysis, and to permit a more efficient detection of minor compounds.

Thermodegradation

As HMT and HCN polymers are stable at room temperature, we have used a pyrolyser (SGE pyrojector II), which can reach 1000 °C (Fig. 3), to study their thermal degradation, rather than the experimental setup, which had been used for the study of POM (Cottin et al. 2001a, 2004). The solid sample is placed into a small quartz tube, which is attached at the end of an injection syringe. The syringe is attached to the injector, and the plunger is depressed to move the sample tube to a quartz-lined furnace. The temperature of the furnace is constant during an experiment, and it is measured with a thermocouple inside the furnace. The gaseous products of the pyrolysis are swept by nitrogen through a transfer tube and into the analysis system. The pressure of nitrogen inside the furnace is slightly higher than 1 bar to prevent contamination by the atmosphere. Unfortunately, the diffusion of the gaseous products inside the quartz tube appears to vary widely. So, at this point, we can only identify the nature of the degradation products and cannot determine the kinetics of the reaction. While rapid heating and high nitrogen pressures are undoubtedly not relevant to the cometary environment, the qualitative results we can derive from these experiments are a necessary step toward further investigations.

Analysis

The degradation products are analysed with three different and complementary systems: a mass spectrometer (MS), a gas chromatograph coupled with a mass spectrometer (GC-MS), and a Fourier transform infrared spectrometer (FTIR).

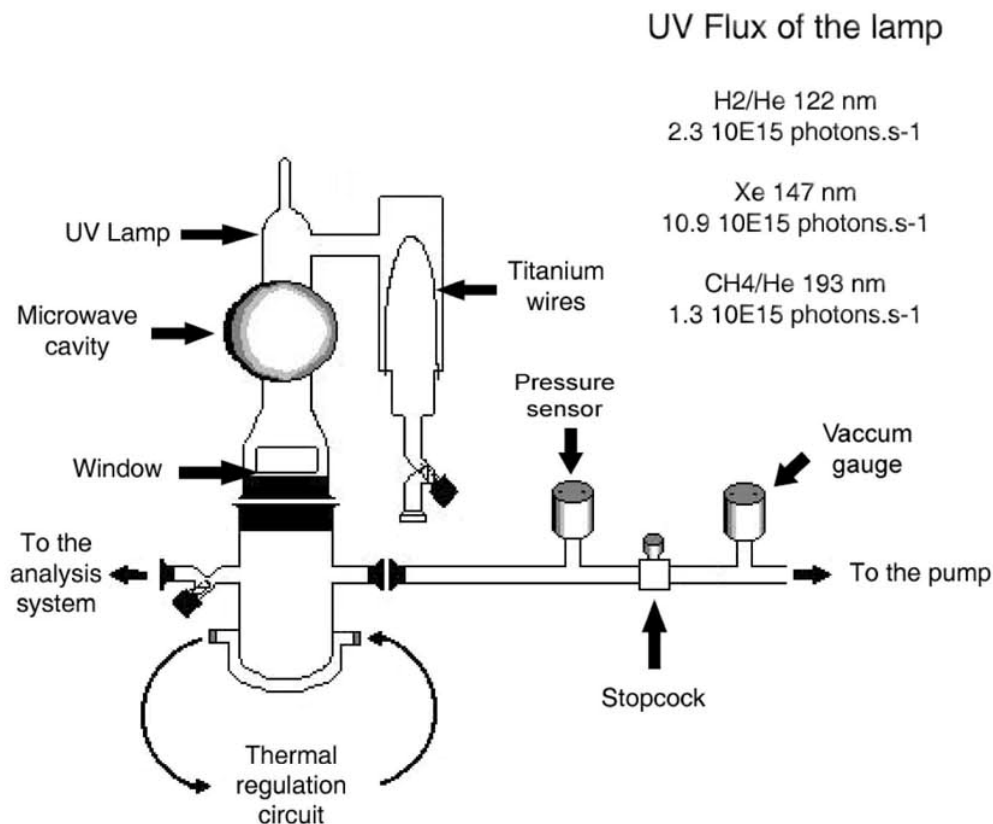


Fig. 2. Photodegradation experimental setup organization.

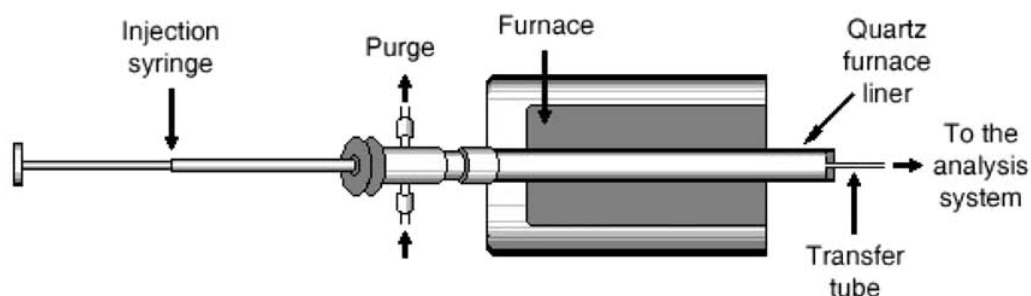


Fig. 3. The pyrolyser.

The mass spectrometer (Leybold, Transpector) has a mass range of m/z 1 to 200 with a resolution of 1 amu and is directly connected to the reactor through a vacuum line. This technique is very sensitive, but since there is no separation of the different products before analysis, the presence of a product is inferred from the presence of key fragments observed that are somewhat unique to that product.

We have also used a GC (Varian 3400) equipped with an apolar column (MXT-1/Restek: 0.18 mm internal diameter;

30 m long; 0.6 μ m film thickness). The detector is an ion trap mass spectrometer (Finnigan-Varian) with a scan range of m/z 1 to 650 at a resolution of 1 amu. The pyrolyser can be directly connected to this GC through a septum, but, in the case of irradiation experiments, concentration of the gaseous products in a cold trap is required. This kind of analysis allows us to identify all the degradation products but does not allow kinetics studies of the degradation process.

The infrared spectrometer is a Brüker Equinox 55 with a

wavenumber range of 350 to 7000 cm^{-1} and a resolution of 0.5 cm^{-1} . It is equipped with a multireflection cell (2.6 liters) with an optical path ranging from 2.1 to 10.6 m. The reactor and the pyrolyser can be directly connected to this cell.

RESULTS

HMT

HMT has been irradiated under vacuum at 122 and 147 nm at reactor pressures of less than 10^{-4} mbars. During irradiation, no products were detected by directly coupled MS analysis. To reach a better detection limit, a liquid nitrogen cold trap was used to concentrate the products and produced a lower detection limit by FTIR spectrometry than by MS analysis. After two hours of irradiation performed at 147 nm, HCN is detected by FTIR analysis. Unfortunately, its amount is too low to be quantified (Cottin et al. 2002). At 122 nm, no products have been detected, probably because the lamp flux is lower at this wavelength than at 147 nm. These results are different from those obtained by Bernstein et al. (1994) in frozen water or argon matrix, which produced CH_4 , NH_3 , and heavier compounds such as CH_3NH_2 . When we performed irradiation at 147 nm with 0.1 mbar of water vapor for 6 hr, we detected HCN by its signature at 713 cm^{-1} and NH_3 by its signature at 967 and 929 cm^{-1} . GC-MS analysis indicated some heavier compounds were produced, and one of these was tentatively identified as CH_3CN (Cottin et al. 2002).

In the pyrolysis of HMT, no products were detected by FTIR and GC-MS analysis at temperatures lower than 300 °C. At 350 °C, several compounds are identified by FTIR analysis: HCN, NH_3 , and CO_2 (Fig. 4). CO_2 is not a degradation product of HMT. The CO_2 could arise from the incomplete purge of the FTIR spectrometer or from desorption of this gas that had been adsorbed on the sample from the exposure to the atmosphere. A complex feature between 2300 and 2220 cm^{-1} could not be readily interpreted, but it is probably attributable to a nitrile (R-CN) or isonitrile (R-NC). GC-MS analysis shows that some heavy compounds are produced by the heating of HMT at 350 °C (Fig. 5), and several components were identified from their mass spectra observed at a given retention time. The mass spectrum of the second chromatographic peak is presented in Fig. 6 and matches that of triazine ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$). The last peak has been attributed to HMT that was vaporized at this temperature.

HCN Polymer

We have irradiated the HCN polymers at 147 and 193 nm. After eight hours of irradiation at 147 nm, HCN (by its signature at 713 cm^{-1}) and C_2H_2 (by its signature at 730 cm^{-1}) are detected in very low amounts. No products are detected during an irradiation at 193 nm, either because the

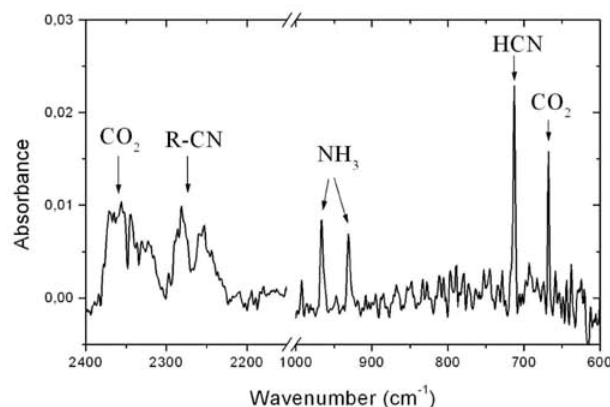


Fig. 4. FTIR spectrum of the thermal degradation products of the HMT at 350 °C. The resolution of the spectrum is 2 cm^{-1} .

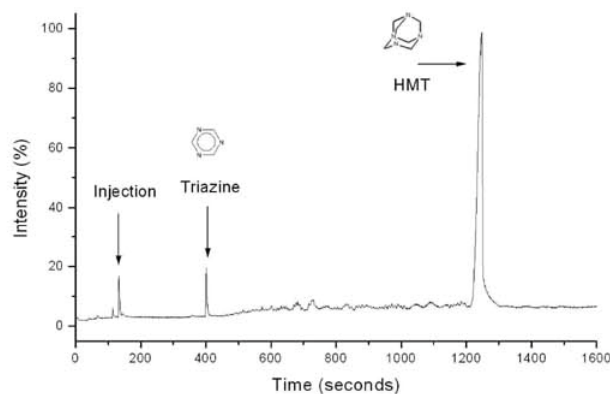


Fig. 5. Chromatogram of the thermal degradation products of HMT after pyrolysis at 350 °C.

lamp flux is significantly lower than for the 147 nm lamp or because the quantum yield decreases for longer wavelengths.

No product of HCN polymer thermal degradation is detected by FTIR or GC-MS analysis for temperatures lower than 200 °C. Above 200 °C, we observe the signature of several compounds: HCN, NH_3 , CO_2 , and traces of triethylamine used as the base catalyst for the polymerization (Fig. 7). As mentioned earlier, the detected CO_2 is certainly due either to an incomplete purge of the spectrometer or to desorption of this molecule previously adsorbed on the sample. Thus, HCN and NH_3 seem to be the main products produced by the thermal degradation of HCN polymer.

Discussion

These preliminary results show that hexamethylenetetramine and HCN polymers seem to be quite stable to direct photolysis since photodegradation products are detected at very low amounts. A comparison of the present

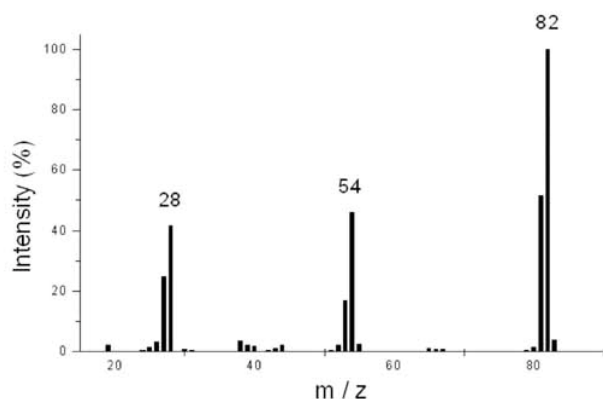


Fig. 6. Mass spectrum corresponding at the second peak of the chromatogram, triazine.

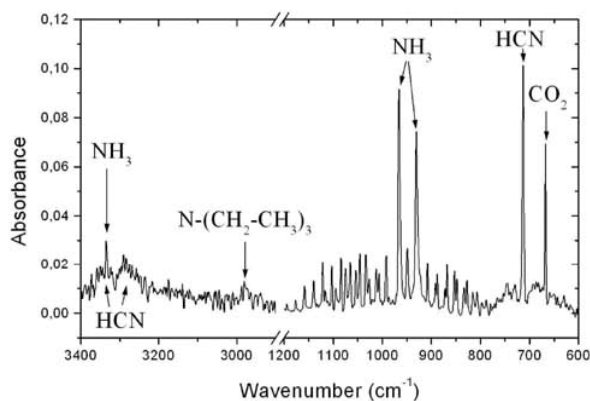


Fig. 7. FTIR spectrum of the degradation products of HCN polymers at 200 °C. The resolution of the spectrum is 2 cm⁻¹.

study and the previous one performed on POM (Cottin et al. 2000) with the same apparatus leads to an estimate of the quantum yields for HCN and NH₃ production from HMT and HCN polymer being lower than 0.1. As in Bernstein et al. (1994), we detect nitriles and other N-bearing molecules. But, according to their results, photolysis of HMT should be more efficient than what we obtain. We think that the detection of most degradation products reported by Bernstein et al. (1995) when HMT is irradiated in an Argon matrix could be due to the trace amount of water evoked by the authors. Perhaps the degradation is enhanced by the presence of water ice or water vapor. HMT is more easily degraded by energetic H atoms or OH radicals produced from the photodissociation of water (Cottin et al. 2002).

The thermal degradation of HCN polymer seems to be more efficient than the one of HMT. Products are detected at lower temperature than for the HMT thermal degradation. Thus, HCN polymer seems to be a better candidate than HMT as the origin of the CN extended source in comets.

Although the temperature of degradation of these

compounds is high, it is relevant to the cometary environment since small grains, which are present in the coma, can reach temperatures higher than 300 °C at 1 AU from the sun (Lamy and Perrin 1988; Greenberg and Li 1998).

A question still remains: are HCN and NH₃ directly produced from HCN polymer and HMT or are these compounds a recombination of radicals we are not yet able to detect? This is a key question in the frame of the study of CN extended sources. We are currently developing a new reactor to be able to slowly heat solid compounds under a vacuum. Moreover, this reactor will be equipped with windows to be able to detect radicals in situ by LIF (laser induce fluorescence) or CRDS (cavity ring-down spectroscopy). It will also allow us to measure the kinetics of thermal degradation of solid compounds into gaseous molecules.

CONCLUSION

In conclusion, just as previous studies have shown that thermal degradation of cometary grains containing a few percent POM can explain the extended source of H₂CO, this preliminary study has shown that thermal degradation of nitrogen-containing organic molecules or macromolecules has to be considered to understand the origin of extended CN sources.

Initial results indicate that HMT and HCN polymer are quite resistant to direct photolysis and that thermal degradation seems to be more efficient. Moreover, it appears that the degradation of HCN polymer is easier than that of HMT. Thus, HCN polymer seems to be a better candidate as a parent molecule for CN extended sources.

Due to a range of temperatures different than those used to study POM degradation, our present experimental setup does not allow us to quantify the production of gaseous products of thermal degradation. Moreover, to relate our experimental results to the cometary environment, it would be desirable to detect CN radicals. Thus, we are now developing a new reactor that will be dedicated to the study of thermal degradation of solid compounds at high temperature and be able to detect in situ the CN radical by LIF (laser induce fluorescence) or CRDS (cavity ring-down spectroscopy). This should provide the quantitative kinetic and product distribution data required to model the production of the CN extended sources from the degradation of HMT and/or HCN polymer.

Editorial Handling—Dr. Scott Sandford

REFERENCES

- Bernstein M. P., Sandford S. A., Allamandola L. J., and Chang S. 1994. Infrared spectrum of matrix isolated hexamethylenetetramine in Ar and H₂O at cryogenic temperatures. *Journal of Physical Chemistry* 98:12206–12210.

- Bernstein M. P., Sandford S. A., Allamandola L. J., Chang S., and Scharberg M. A. 1995. Organic compounds produced by photolysis of realistic interstellar and cometary ice analogs containing methanol. *The Astrophysical Journal* 454:327–344.
- Combes M., Moroz V. I., Crosivier J., Encrenaz T., Bibring J. P., Grigoriev A. V., Sanko N. F., Coron N., Crifo J. F., Gispert R., Bockelée-Morvan D., Nikolsky Y. V., Krasnopolsky V. A., Owen T., Emerich C., Lamarre J. M., and Rocard F. 1988. The 2.5–12 μm spectrum of comet Halley from the IKS-VEGA experiment. *Icarus* 76:404–436.
- Cottin H., Gazeau M. C., Doussin J. F., and Raulin F. 1999. S.E.M.A.Ph.Or.E COMETAIRE, a tool for the study of the photochemical decomposition of probable cometary large organic molecules. First application: Polyoxymethylene. *Physics and Chemistry of the Earth* 24:597–602.
- Cottin H., Gazeau M. C., Doussin J. F., and Raulin F. 2000. An experimental study of the photodegradation of polyoxymethylene at 122, 147, and 193 nm. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 135:53–64.
- Cottin H., Gazeau M. C., Bénilan Y., and Raulin F. 2001a. Polyoxymethylene as parent molecule for the formaldehyde extended source in comet Halley. *The Astrophysical Journal Letters* 556:417–420.
- Cottin H., Gazeau M.-C., Chaquin P., Raulin F., and Bénilan Y. 2001b. Experimental and theoretical studies on the gas/solid/gas transformation cycle in extraterrestrial environments. *Journal of Geophysical Research* 106:33325–33332.
- Cottin H., Szopa C., and Moore M. H. 2001c. Production of HMT in photolysed and irradiated interstellar cometary ices analogs. *The Astrophysical Journal* 561:L139–L142.
- Cottin H., Souleyman B., Raulin F., and Gazeau M.-C. 2002. Photodegradation of hexamethylenetetramine by VUV and its relevance for CN and HCN extended sources in comets. *Advances in Space Research* 30:1481–1488.
- Cottin H., Benilan Y., Gazeau M.-C., and Raulin F. 2004. Origin of cometary extended sources from degradation of refractory organics on grain: Polyoxymethylene as formaldehyde parent molecule. *Icarus* 167:397–416.
- Cruikshank D. P., Allamandola L. J., Hartmann W. K., Tholen D. J., Brown R. H., Matthews C. N., and Bell J. F. 1991. Solid CN bearing material on outer solar system bodies. *Icarus* 94:345–353.
- Dainton F. S., Ivin K. J., and Walsmey D. A. G. 1959. The equilibrium between gaseous formaldehyde and solid polyoxymethylene. *Transactions of the Faraday Society* 55:61–64.
- DelloRusso N., DiSanti M. A., Mumma M. J., Magee-Sauer K., and Rettig T. W. 1998. Carbonyl sulfide in comets C/solar1996 B2 (Hyakutake) and C/solar1995 O1 (Hale-Bopp): Evidence for an extended source in Hale-Bopp. *Icarus* 135:377–388.
- Eberhardt P., Krankowsky D., Schulte W., Dolder U., Lammerzähl P., Berthelier J. J., Woweries J., Stubbeman U., Hodges R. R., Hoffman J. H., and Illiano J. M. 1987. The CO and N₂ abundance in comet P/Halley. *Astronomy and Astrophysics* 187:481–484.
- Eberhardt P. 1999. Comet Halley's gas composition and extended sources: Results from the neutral mass spectrometer on Giotto. *Space Science Reviews* 90:45–52.
- Festou M. C. 1999. On the existence of distributed sources in comet comae. *Space Science Reviews* 90:53–67.
- Fray N. Forthcoming. CN extended source: A review of observations and modelisations. *Planetary and Space Science*.
- Greenberg J.M. and Li A. 1998. From interstellar dust to comets: The extended CO source in comet Halley. *Astronomy and Astrophysics* 332:374–384.
- Huebner W. F. 1987. First polymer in space identified in comet Halley. *Science* 237:628–630.
- Huebner W. F., Boice D. C., and Korth A. 1988. Halley's polymeric organic molecules. *Advances in Space Research* 9:29–34.
- Irvine W. M., Bergin E. A., Dickens J. E., Jewitt D., Lovell A. J., Matthews H. E., Schloerb F. P., and Senay M. 1998. Chemical processing in the coma as the source of cometary HNC. *Nature* 393:547–550.
- Iwakami Y., Takazono M., and Tsuchiya T. 1968. Thermal decomposition of hexamethylene tetramine. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 41:813–817.
- Klavetter J. J. and A'Hearn M. F. 1994. An extended source for CN jets in comet P/Halley. *Icarus* 107:322–334.
- Lamy L. P. and Perrin J. -M. 1988. Optical properties of organic grains: Implications for interplanetary and cometary dust. *Icarus* 76:100–109.
- Matthews C. N. and Ludicky R. 1992. Hydrogen cyanide polymers on comets. *Advances in Space Research* 12:21–32.
- Matthews C. N. and Ludicky R. 1986. The dark nucleus of comet Halley: Hydrogen cyanide polymers. Proceedings, 20th ESLAB Symposium on the Exploration of Halley's Comet. ESA Special Paper 250. pp. 273–277.
- Meier R., Eberhardt P., Krankowsky D., and Hodges R. R. 1993. The extended formaldehyde source in comet P/Halley. *Astronomy and Astrophysics* 277:677–691.
- Minard R. D., Hatcher P. G., Gourley R. C., and Matthews C. N. 1998. Structural investigations of hydrogen cyanide polymers: New insights using TMAH thermochemolysis/GC-MS. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 28:461–473.
- Mitchell D. L., Lin R. P., Carlson C. W., Korth A., Rème H., and Mendis D. A. 1992. The origin of complex organic ions in the coma of comet Halley. *Icarus* 98:125–133.
- Rettig T. W., Tegler S. C., Pasto D. J., and Mumma M. J. 1992. Comet outbursts and polymers of HCN. *The Astrophysical Journal* 398:293–298.
- Rodgers S. D. and Charnley S. B. 2001. On the origin of HNC in comet Lee. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 323:84–92.
- Schutte W. A., Allamandola L. J., and Sandford S. A. 1993. An experimental study of the organic molecules produced in cometary and interstellar ice analogs by thermal formaldehyde reactions. *Icarus* 104:118–137.
- Schulz R. and A'Hearn M. F. 1995. Shells in the C2 coma of comet P/Halley. *Icarus* 115:191–198.
- Völker T. H. 1960. Polymeric hydrogen cyanide. *Angewandte Chemie* 7:384.

IV.2. Etude de l'hexaméthylènetétramine (HMT)

2.1. Chauffage sous vide de l'hexaméthylènetétramine (HMT)

Le chauffage du HMT a été étudié grâce au réacteur métallique chauffant (figure 3.11). Celui ci nous permet de chauffer lentement et sous vide du HMT jusqu'à 575K (302°C). Une fois cette température atteinte, les produits gazeux formés ont été analysés par spectroscopie infrarouge (figure 4.1).

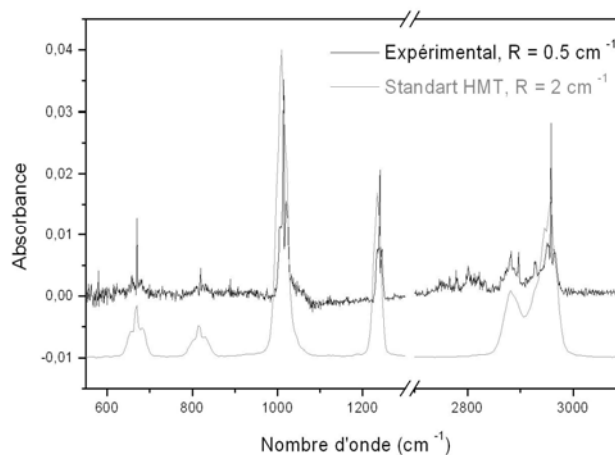


Figure 4.1 : Spectre infrarouge obtenu après chauffage de HMT (en noir) à 575 K (302°C). Nous avons superposé un spectre du HMT gazeux provenant de la base de données NIST (National Institute of Standards and Technology ; <http://www.nist.gov>). La résolution du premier spectre est de 0,5 cm⁻¹ alors que celle du deuxième n'est que de 2 cm⁻¹.

Nous constatons que le seul produit gazeux détecté est le HMT gazeux. Aucune trace d'acide cyanhydrique (HCN) ni d'ammoniac (NH₃) n'a été détectée. Cette expérience montre que le chauffage sous vide du HMT conduit à sa sublimation plutôt qu'à sa dégradation en des espèces gazeuses plus légères.

2.2. Discussion des résultats

Concernant le chauffage du HMT, nous avons obtenu des résultats différents provenant de deux types d'expériences :

- Le chauffage rapide et sous une pression supérieure à 1000 mbars (pyrolyse) de ce composé conduit à la détection d'acide cyanhydrique (HCN) et d'ammoniac (NH₃).
- Le chauffage lent et sous vide du HMT provoque sa sublimation (figure 4.1).

Les résultats de la première expérience sont en accord avec ceux déjà obtenus par Iwakami et al. (1968) dans des conditions expérimentales identiques. Néanmoins, les conditions expérimentales lors de ces expériences sont très éloignées des conditions régnant dans l'environnement cométaire. D'autre part, l'échantillon de HMT introduit dans le pyrolyseur n'est pas soumis à un pompage avant le début de l'expérience. Ainsi, la présence d'eau adsorbée à sa surface est possible. Or, il avait été montré que la présence d'eau influait

notablement sur la production d'espèces gazeuses lors de l'irradiation de ce composé à 147 nm (Cottin et al., 2002). En effet, les produits de décomposition de l'eau, en particulier le radical hydroxyle (OH), pourraient réagir avec le HMT et former des produits gazeux. Aussi, il est probable qu'un mécanisme similaire soit à l'œuvre à l'intérieur du pyrolyseur. D'autre part, les résultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse lors de la pyrolyse du HMT montraient déjà la présence de HMT gazeux (voir figure 6 de l'article Fray et al., 2004b). Nous considérons donc que les mécanismes thermiques pouvant avoir lieu dans l'environnement cométaire ne peuvent pas (ou alors en très faible quantité) permettre la production de radicaux cyanogène (CN) à partir du HMT.

D'autre part, il a été montré par Cottin et al. (2002) que la valeur du rendement quantique de production de HCN par irradiation à 147 nm est au maximum de 0,2. Le HMT semble donc relativement stable à l'irradiation par un rayonnement ultraviolet²⁴.

La stabilité du HMT par chauffage et irradiation UV est vraisemblablement due à sa structure en forme de cage (voir figure 3.1). En effet, la production d'un radical CN à partir de ce composé (et donc aussi de l'acide cyanhydrique, HCN) nécessite la coupure de trois liaisons chimiques.

Je n'ai donc pas étudié de manière quantitative la dégradation du HMT, afin de me concentrer sur l'étude des polymères de HCN qui est présentée ci-dessous.

IV.3. Etude des dégradations thermiques et photolytiques des polymères de HCN

Nous présenterons dans cette partie l'étude de la production d'espèces gazeuses par chauffage et irradiation UV des polymères de HCN tout d'abord par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), puis par spectroscopie de fluorescence induite par laser (LIF).

3.1. Etudes des espèces gazeuses stables par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Dans ce paragraphe, nous donnons les résultats acquis en utilisant l'IRTF comme moyen de détection lors de l'étude de la dégradation des polymères de HCN (chauffage et irradiation UV). Cette technique d'analyse ne nous permet de détecter que les espèces stables. Ainsi, nous ne pourrions pas étudier directement la production de radicaux CN. Néanmoins,

²⁴ Pour comparaison, le rendement quantique de production de H₂CO par irradiation à 147 nm de polyoxyméthylène est égal à 1 (Cottin et al., 2000).

l'analyse de l'évolution temporelle des spectres infrarouges nous permet de mesurer la cinétique de production des espèces gazeuses. Nous présenterons donc les mesures de la cinétique de production des espèces gazeuses par chauffage puis des rendements quantiques de production des espèces par irradiation UV des polymères de HCN.

3.1.a. Déroulement des expériences

Ces expériences ont été réalisées avec le dispositif présenté sur la figure 4.2. Le réacteur métallique chauffant est connecté à la cellule du spectromètre infrarouge grâce à un 'tombac'. Les polymères de HCN sont disposés au centre du réacteur. Cet échantillon ainsi que l'ensemble du dispositif est pompé pendant au moins 48 heures avant le début de chaque expérience.

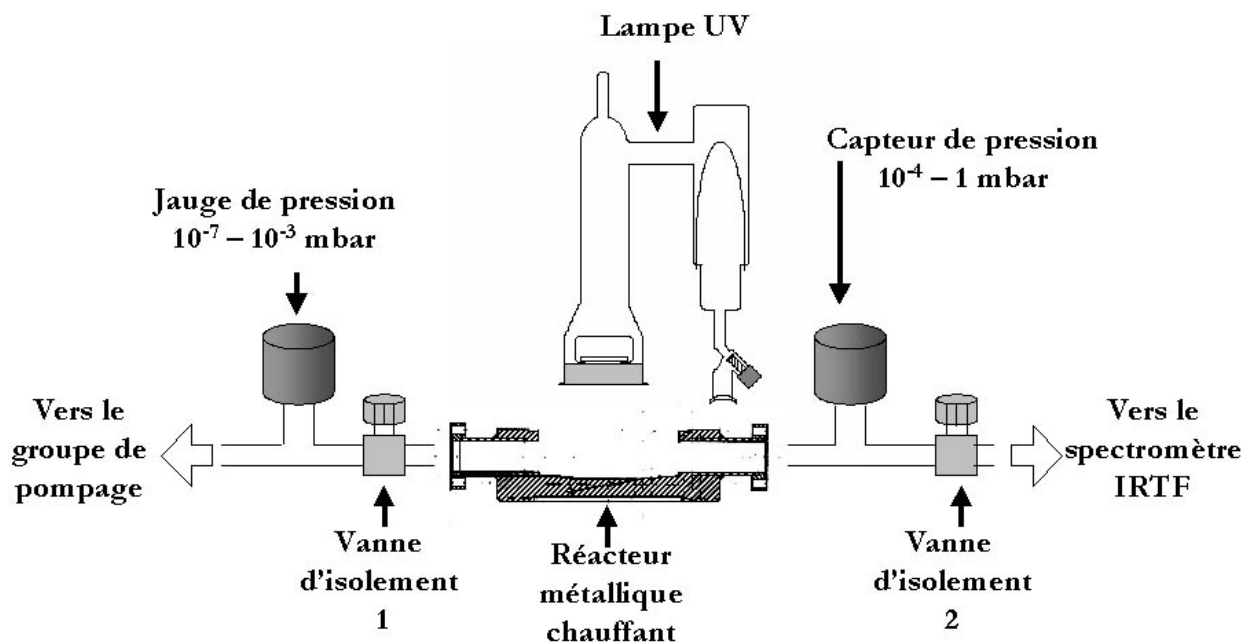


Figure 4.2: Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la production des espèces stables lors de la dégradation des polymères de HCN.

Afin d'étudier la dégradation thermique des polymères de HCN dans un régime stationnaire, durant la montée en température du réacteur et de l'échantillon, la vanne d'isolement 1 reste ouverte afin de continuer à vider le dispositif expérimental par pompage. Par contre, la vanne d'isolement 2 est maintenue fermée. Une fois une température stationnaire atteinte, la vanne d'isolement 1 est fermée et la 2 ouverte afin de permettre la diffusion des espèces gazeuses produites vers la cellule du spectromètre infrarouge. Lors de l'irradiation UV des échantillons, la vanne 1 est fermée et la vanne 2 ouverte au moment de l'allumage de la lampe. L'ouverture de la vanne d'isolement 2 correspond au temps 0 de

chaque expérience. A partir de cet instant, l'évolution de la température et de la pression dans le réacteur est enregistrée, alors que l'acquisition de nombreux spectres infrarouges (entre 20 et 40) débutait au même instant (voir tableau 4.2). Pour toutes les expériences nous avons travaillé à la résolution optimale du spectromètre, c'est à dire $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

Tableau 4.2 : Paramètres expérimentaux utilisés lors des chauffages et des irradiations des polymères de HCN.

Chauffage des polymères de HCN					
Température (K)	Masse de polymère de HCN (mg)	Parcours optique (cm)	Résolution temporelle (s)	Durée totale de l'expérience (s)	Nombre de spectre acquis
432,2	109	211,2	310	6500	21
515	73	211,2	199	3800	19
572,8	48	211,2	140	4300	32
Irradiations des polymères de HCN					
Longueur d'onde d'irradiation (nm)	Surface de polymères de HCN irradiée (cm^2)	Parcours optique (cm)	Résolution temporelle (s)	Durée totale de l'expérience (s)	Nombre de spectre acquis
122	4,2	528	606	15000	25
147	4,2	211,2	310	13000	41

Le volume total de ce dispositif expérimental (Réacteur + Tombac + Cellule infrarouge) a été déterminé par mesure de pression lors de la détente d'un volume connu de gaz. Ce volume est de 2980 cm^3 ($\pm 1\%$) (lorsque la lampe UV n'est pas installée) ou de 3210 cm^3 ($\pm 1\%$) (lorsque que la lampe est connectée au réacteur). Le vide statique²⁵ de l'ensemble de ce dispositif a aussi été déterminé, il est de $3,3 \cdot 10^{-7} \text{ mbars.s}^{-1}$ ($\pm 25\%$).

3.1.b. Identification des espèces gazeuses

Nous présentons tout d'abord l'identification des espèces gazeuses produites par chauffage puis par irradiation UV des polymères de HCN.

²⁵ Nous appelons 'vide statique' l'augmentation de la pression dans le dispositif expérimental lorsque celui-ci est isolé des groupes de pompage. Celle-ci peut être due à la désorption de molécules adsorbées sur des parois du dispositif ainsi qu'à la présence de micro-fuites résiduelles.

i.) Dégradation thermique des polymères de HCN.

La figure 4.3 représente un spectre acquis après 2900 secondes de chauffage des polymères de HCN à 515 K. Ce spectre est caractéristique de tous les spectres obtenus quelle que soit la température de chauffage. En effet les mêmes espèces gazeuses ont été détectées dans toutes les conditions expérimentales.

Nous avons identifié les bandes vibrationnelles :

- ν_2 (950 cm^{-1}), ν_4 (1627 cm^{-1}) et ν_3 (3444 cm^{-1}) de l'**ammoniac (NH₃)**
- ν_2 (713,5 cm^{-1}), $2\nu_2$ (1414,4 cm^{-1}), $\nu_2 + \nu_1$ (2808,5 cm^{-1}) et ν_3 (2349,1 cm^{-1}) de l'**acide cyanhydrique (HCN)**
- ν_2 (2268,9 cm^{-1}) de l'**acide isocyanique (HNCO)**
- 1-0 (2143,2 cm^{-1}) du **monoxyde de carbone (CO)**

On note immédiatement la présence de composés oxygénés qui n'était pas attendue, puisque les polymères de HCN ne sont pas sensés contenir d'oxygène. Néanmoins, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, nos échantillons contiennent environ 10% d'oxygène en masse. Il est cependant probable que cet oxygène provienne de composés atmosphériques adsorbés sur l'échantillon, plutôt que de la structure même des polymères de HCN. En effet, si on enregistre des spectres durant la montée en température de l'échantillon, une grande quantité d'eau (H₂O) est détectée. Cette eau est adsorbée sur l'échantillon qui est conservé à l'air, puis est ensuite désorbée lorsque l'échantillon est chauffé. Ainsi, l'acide isocyanique (HNCO) et le monoxyde de carbone (CO) sont vraisemblablement des produits de recombinaison entre l'eau et les produits primaires de la dégradation thermique des polymères de HCN.

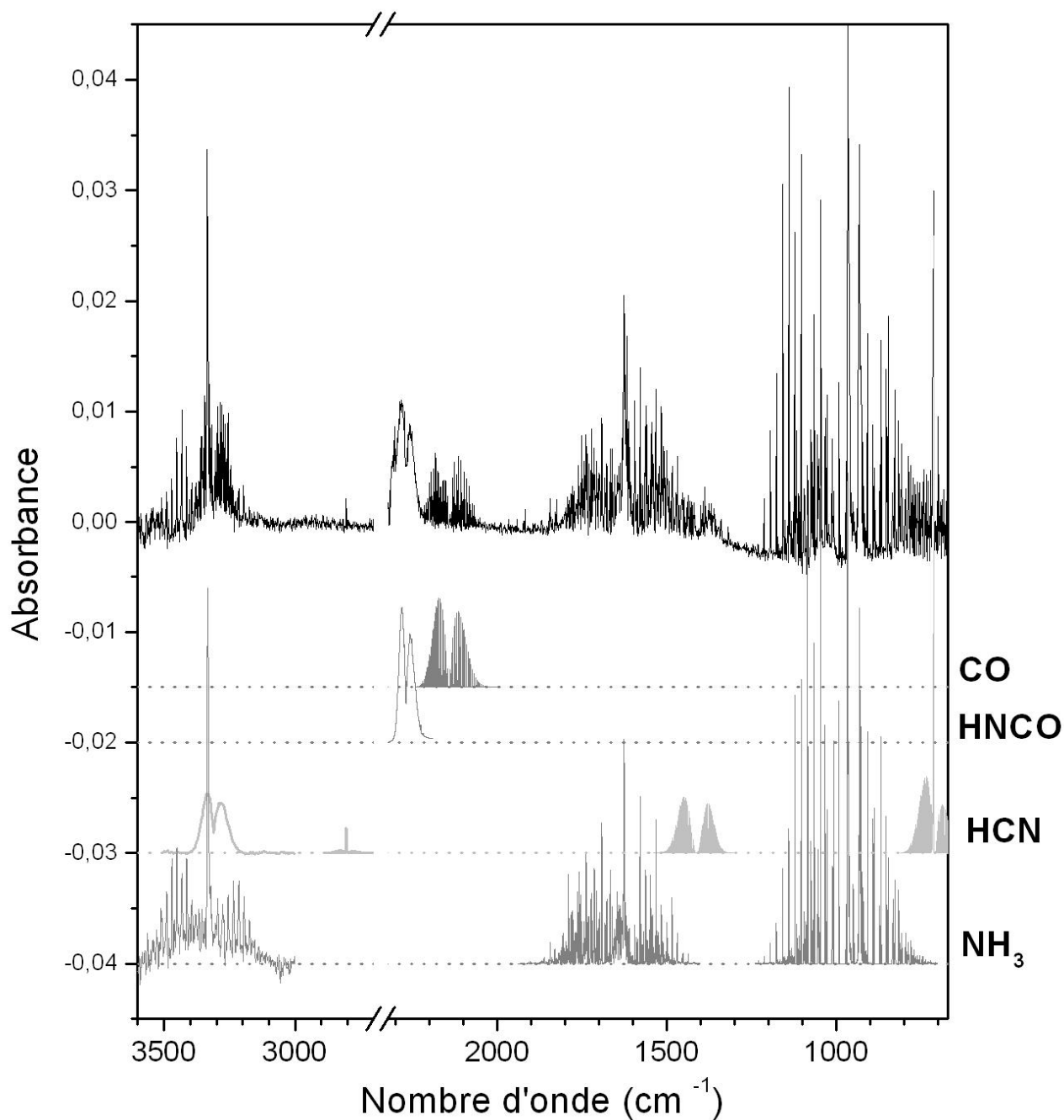


Figure 4.3 : Spectre expérimental (noir) obtenu après 2900 secondes de chauffage des polymères de HCN à 515 K. Ce spectre montre la présence d'ammoniac (NH_3), d'acide cyanhydrique (HCN), d'acide isocyanique (HNCO) et de monoxyde de carbone (CO). Les spectres de ces différentes espèces gazeuses présentes ont été superposés pour comparaison. Les spectres des bandes ν_1 de NH_3 (3337 cm^{-1}), ν_3 de HCN ($3311,5 \text{ cm}^{-1}$) et ν_2 de HNCO ($2195,8 \text{ cm}^{-1}$) sont des spectres expérimentaux acquis au LISA. Les autres spectres ont été modélisés.

Sachant que les polymères de HCN ont été proposés afin d'expliquer l'origine du radical C_2 dans les comètes (Schulz & A'Hearn, 1995), nous avons recherché la présence d'acétylène (C_2H_2) parmi les composés produits par le chauffage de ces polymères. La bande vibrationnelle la plus intense de ce composé est située à $729,1\text{ cm}^{-1}$.

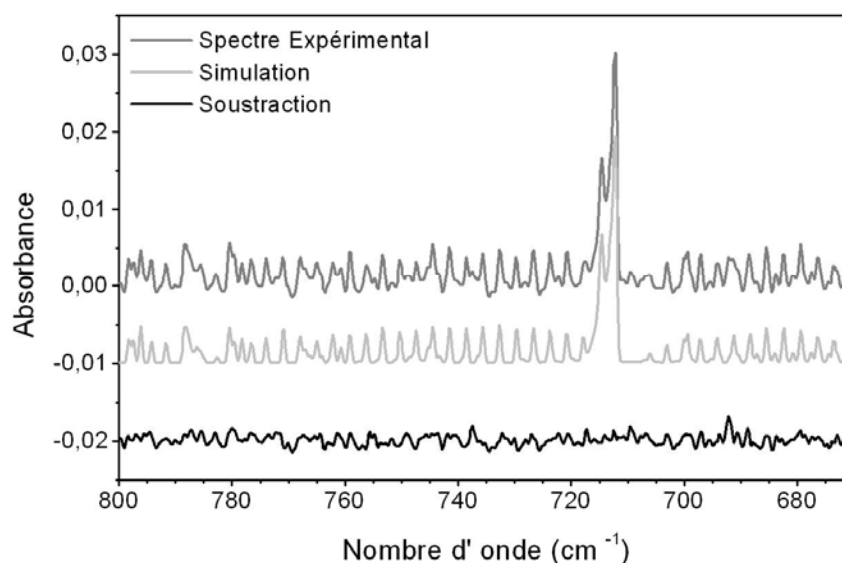


Figure 4.4: Spectre infrarouge obtenu après 2000 secondes de chauffage des polymères de HCN à 432,2 K. Le spectre expérimental est représenté en gris foncé, alors que la simulation de ce spectre (bandes ν_2 de NH_3 et de HCN) l'est en gris clair. La soustraction de ces deux spectres est représentée en noir. Le spectre simulé ainsi que la soustraction ont été décalés vers le bas afin de rendre cette figure lisible.

Cette région spectrale est dominée par les bandes ν_2 de HCN et de NH_3 . Nous avons donc modélisé un spectre dans cette région. Ce dernier a ensuite été soustrait à un spectre expérimental (figure 4.4), ce qui nous permet de conclure à l'absence de l'acétylène (C_2H_2) parmi les composés gazeux produits par la dégradation thermique des polymères de HCN.

Les espèces gazeuses stables formées par le chauffage des polymères de HCN en présence d'une faible quantité d'eau sont donc :

- l'ammoniac (NH_3)
- l'acide cyanhydrique (HCN)
- l'acide isocyanique (HNCO)
- et le monoxyde de carbone (CO).

Ces résultats semblent légèrement différents de ceux acquis lors de la pyrolyse rapide de ces composés (Fray et al., 2004b). En effet, nous n'avions pas détecté la présence de l'acide isocyanique (HNCO) et du monoxyde de carbone (CO). Lors de ces nouvelles expériences, nous constatons (figure 4.3) que l'absorbance des bandes qui permettent l'identification de ces deux composés est plus faible que celles de l'ammoniac (NH_3) et de l'acide cyanhydrique (HCN). Il est donc fortement probable que l'abondance de ces deux

espèces n'ait pas été suffisante pour permettre leur détection lors de la pyrolyse rapide des polymères de HCN.

Les résultats acquis lors du chauffage lent et sous vide des polymères de HCN sont donc cohérents avec ceux obtenus lors de la pyrolyse de ces composés.

ii.) Dégradation des polymères de HCN par irradiation UV

Nous avons irradié les polymères de HCN aux trois longueurs auxquelles nous utilisons notre lampe : 122, 147 et 193 nm. Aucun composé gazeux n'a été détecté lors des irradiations à 193 nm.

A 122 et 147 nm, nous avons détectés les bandes vibrationnelles (figures 4.5.a., b. et c.) :

- ν_2 (713,5 cm^{-1}) de l'**acide cyanhydrique (HCN)**
- ν_5 (729,1 cm^{-1}) de l'**acétylène (C₂H₂)**
- ν_3 (3019,5 cm^{-1}) du **méthane (CH₄)**
- 1-0 (2143,5 cm^{-1}) du **monoxyde de carbone (CO)**

Nous constatons comme précédemment que lors de notre étude préliminaire (Fray et al., 2004b), nous n'avions détecté que les composés possédant des bandes dont l'absorbance est élevée (ν_2 de HCN et ν_5 de C₂H₂), ainsi la production du méthane (CH₄) et du monoxyde de carbone (CO) n'avait initialement pas été mise en évidence (figure 4.5.a, b. et c.). Comme lors de la dégradation thermique des polymères la présence du monoxyde de carbone (CO) est vraisemblablement due à la recombinaison entre les produits primaires de l'irradiation des polymères de HCN et l'eau adsorbée sur les échantillons (ou ses propres produits de photolyse, comme le radical hydroxyle). D'autre part, les espèces produites par irradiation UV sont différentes de celles produites par chauffage des polymères de HCN. En effet, l'acétylène (C₂H₂) et le méthane (CH₄) ont été détectés lors des irradiations, mais pas l'ammoniac (NH₃) ni l'acide isocyanique (HNCO).

Les espèces gazeuses stables produites lors de l'irradiation à 122 et 147 nm des polymères de HCN en présence d'une faible quantité d'eau sont donc :

- l'acide cyanhydrique (HCN)
- l'acétylène (C₂H₂)
- le méthane (CH₄)
- et le monoxyde de carbone (CO)

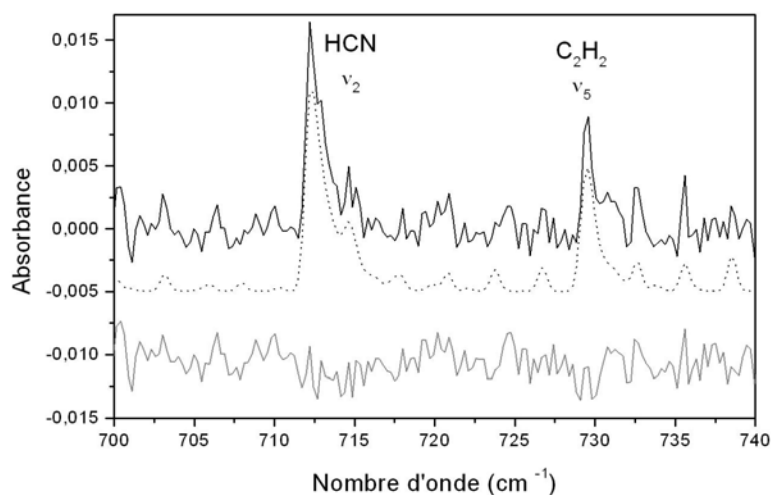


Figure 4.5.a

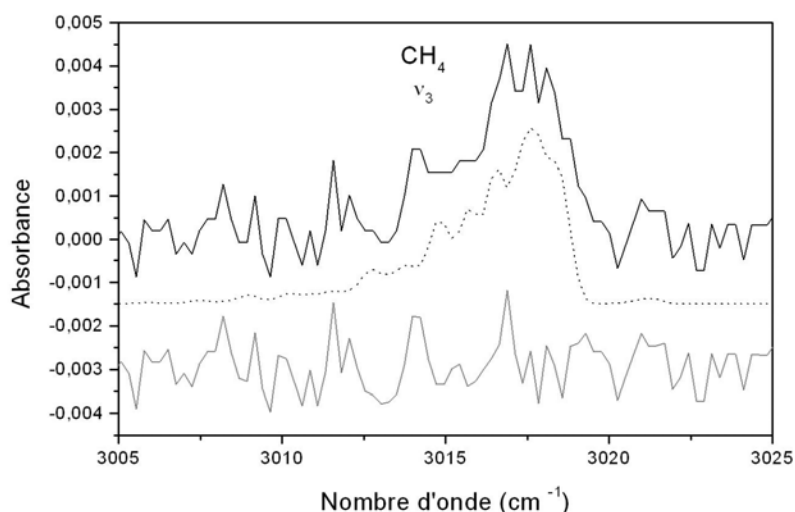


Figure 4.5.b

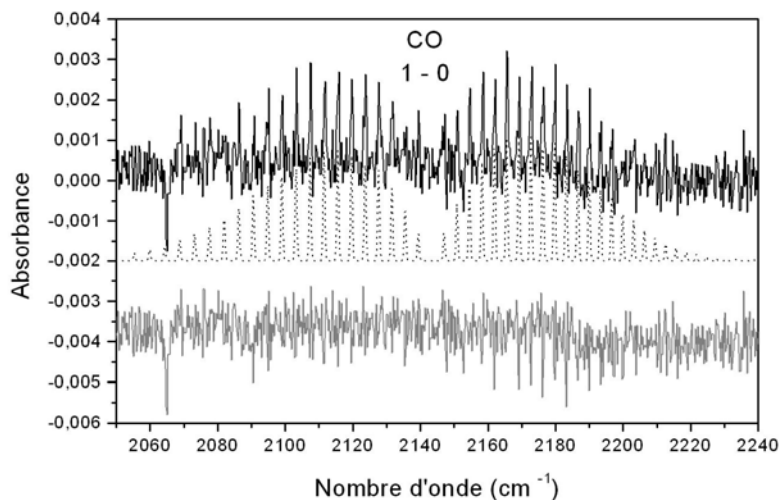


Figure 4.5c

• Figure 4.5.a,b et c : Spectres infrarouges obtenus lors de l'irradiation à 122 nm des polymères de HCN. Sur ces trois figures le spectre expérimental est représenté en noir, alors que la simulation l'est en pointillé. La soustraction de ces deux spectres est représentée en gris. La simulation et la soustraction de ces spectres ont été décalées vers le bas afin de rendre les figures lisibles.

• Figure 4.5.a : Identification des bandes ν_2 de l'acide cyanhydrique (HCN) et ν_5 de l'acétylène (C_2H_2).

• Figure 4.5.b : Identification de la bande ν_3 du méthane (CH_4).

• Figure 4.5.c : Identification de la bande 1-0 du monoxyde de carbone (CO).

3.1.c. Quantification des espèces gazeuses

i.) Principe de la quantification

L'objectif de ces expériences est la mesure de la cinétique et du rendement quantique de production des espèces gazeuses formées lors du chauffage et de l'irradiation UV des polymères de HCN. Afin d'atteindre cet objectif, nous étudions l'évolution temporelle des spectres infrarouges acquis au cours de chacune des expériences. Les figures 4.6.a et b. présentent l'évolution temporelle des bandes ν_2 de l'acide cyanhydrique (HCN) et de l'ammoniac (NH_3) lors du chauffage des polymères de HCN à 432 K.

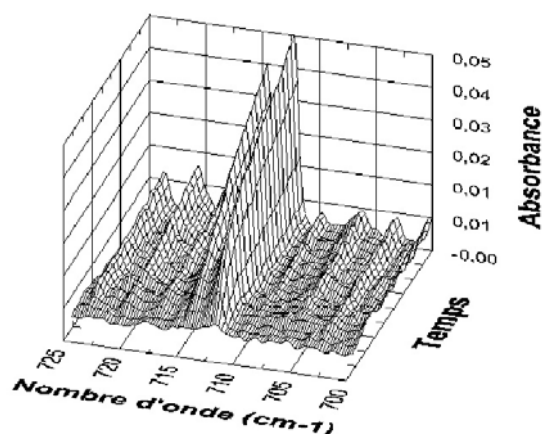


Figure 4.6.a : Evolution temporelle de la bande ν_2 de HCN lors du chauffage des polymères de HCN à 432 K.

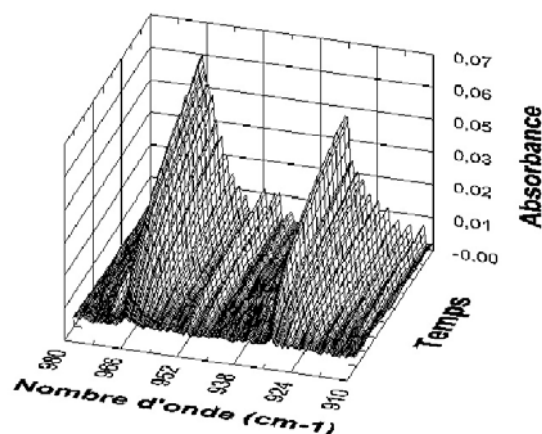


Figure 4.6.b : Evolution temporelle de la bande ν_2 de NH_3 lors du chauffage des polymères de HCN à 432 K.

Afin de quantifier la production des espèces gazeuses (sauf pour HNCO , voir ci dessous), nous avons ajusté tous les spectres expérimentaux avec des spectres théoriques grâce au modèle dont nous disposons au LISA (voir chapitre 3, § 3.1.b). Ceci nous permet de connaître l'évolution temporelle de la densité optique (molécules.cm^{-2}) ou, connaissant le parcours optique à l'intérieur de la cellule, de la pression partielle (mbars) de chaque espèce gazeuse en fonction du temps. Nous présenterons ci-dessous la méthode de quantification pour chacune des molécules.

- l'ammoniac (NH_3), le monoxyde de carbone (CO), l'acétylène (C_2H_2) et le méthane (CH_4) ont été quantifiés respectivement grâce à l'ajustement de leur bande ν_2 (950 cm^{-1} , NH_3), 1-0 ($2143,2 \text{ cm}^{-1}$, CO), ν_5 ($729,1 \text{ cm}^{-1}$, C_2H_2) et ν_3 ($3019,5 \text{ cm}^{-1}$, CH_4).

- l'acide cyanhydrique (HCN) a tout d'abord été quantifié grâce à sa bande ν_2 ($713,5 \text{ cm}^{-1}$). Malheureusement, cette bande sature rapidement et à partir d'une densité de colonne de $4 \cdot 10^{16} \text{ molécules.cm}^{-2}$ (correspondant à une pression partielle de 0,008 mbars pour un parcours optique 2,11 m), le profil de cette raie ne peut plus être reproduite correctement par modélisation (voir chapitre 3, § 3.1.b). Cette espèce ne peut donc pas être quantifiée uniquement grâce à l'étude de sa bande ν_2 . Nous sommes parvenus à quantifier l'acide cyanhydrique sur toute la durée de chaque expérience grâce à l'ajustement de sa bande de combinaison $\nu_1+\nu_2$ ($2808,5 \text{ cm}^{-1}$) qui possède une intensité de bande plus faible que la bande ν_2 et qui n'est donc jamais saturée lors de nos expériences.

- La surface totale de la bande de vibration ν_2 ($2195,8 \text{ cm}^{-1}$) de HNCO en phase gazeuse n'est pas disponible dans la littérature²⁶. La modélisation de cette bande n'est donc pas possible. Dans le cadre d'un stage de maîtrise, C. Reis et A. Fursy (2004) ont montré que la surface intégrée de cette bande est de $606 (\pm 6\%) \text{ atm}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. Cette valeur nous a donc permis de quantifier ce composé, non pas par ajustement d'un spectre simulé, mais par mesure de la surface de sa bande ν_2 .

Les bandes de l'ammoniac (NH_3) et de l'acide cyanhydrique (HCN) étant couramment saturées à la fin des expériences de chauffage des polymères de HCN, le dernier spectre a été acquis en rajoutant 900 mbars d'azote sec dans la cellule du spectromètre infrarouge. L'ajout d'azote permet l'élargissement collisionnel des raies rotationnelles et par conséquent la désaturation des bandes vibrationnelles. Nous pouvons ainsi ajuster le dernier spectre expérimental avec un spectre simulé et ainsi quantifier les différents composés à la fin des expériences (voir figures 4.7.a et 4.9.a).

Nous étudierons désormais la production des espèces gazeuses lors du chauffage puis lors de l'irradiation des polymères de HCN.

ii.) Dégradation thermique : Mesure de la cinétique de production des espèces gazeuses.

Nous avons quantifié la production de toutes les espèces gazeuses provenant de la dégradation thermique des polymères de HCN (NH_3 , HCN, HNCO et CO), pour trois températures différentes : 432, 515 et 573 K (tableau 4.2).

Les figures 4.7., 4.8. et 4.9. représentent l'évolution temporelle des pressions partielles de ces composés ainsi que la pression totale dans le réacteur. Cette dernière n'est pas linéaire au début de chaque expérience. Nous sommes donc en présence d'un régime transitoire,

²⁶ Uniquement les spectres infrarouge de HNCO en phase solide ont été étudiés de manière quantitative (Lowenthal et al., 2004).

vraisemblablement dû à l'adsorption des espèces produites, et en particulier de l'ammoniac (NH_3), sur les parois du dispositif expérimental. Afin de mesurer la cinétique de production des espèces gazeuses, nous n'avons donc tenu compte que des mesures effectuées lorsque le régime stationnaire a été atteint.

La mesure de l'évolution de la pression en fonction du temps a été réalisée en ajustant une droite aux mesures de la pression partielle de chacun des composés effectuées durant le régime stationnaire. La constante cinétique de production ($k(T)$ en molécules. $\text{s}^{-1}.\text{g}^{-1}$)²⁷ a alors été calculée à partir de la pente de cette droite grâce à l'équation (4.1) :

$$k(T) = \frac{1}{m_{\text{HCN}_x}} \cdot \frac{dn}{dt} = \frac{1}{m_{\text{HCN}_x}} \cdot \frac{V}{k_B \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} \quad (4.1)$$

où :

- m_{HCN_x} est la masse de polymères de HCN (en g) introduite dans le réacteur lors de chaque expérience (tableau 4.1)
- V est le volume total du dispositif expérimental (en m^3)
- k_B est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
- T est la température des gaz (en K) dans la cellule du spectromètre infrarouge. L'étude du profil des raies de NH_3 et HCN a montré que cette température était de 300 K pour toutes les expériences considérées.
- $\frac{dP}{dt}$ est l'évolution de la pression partielle (en Pa.s^{-1}) des composés gazeux durant le régime stationnaire.

La production de toutes les espèces gazeuses détectées (NH_3 , HCN, HNCO et CO) a été mesurée (figures 4.7, 4.8 et 4.9). La production totale de molécules gazeuses a été estimée grâce aux mesures de la pression totale dans le réacteur. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.3.

²⁷ La constante de cinétique est définie par l'équation $\frac{dn}{dt} = k(T) \cdot m_{(\text{HCN})_x}$

Tableau 4.3 : Constante cinétique de production (en molécules.g⁻¹.s⁻¹) de chacune des espèces gazeuses produites lors du chauffage des polymères de HCN. Nous donnons aussi la production totale de toutes les espèces gazeuses confondues (cette production est calculée grâce à l'évolution de la pression totale dans le réacteur), ainsi que la somme des productions des espèces détectées.

	432,4 K		515 K		572,8 K	
	Production (molécules.s ⁻¹ .g ⁻¹)	Production relative (%)	Production (molécules.s ⁻¹ .g ⁻¹)	Production relative (%)	Production (molécules.s ⁻¹ .g ⁻¹)	Production relative (%)
NH ₃	1,8 10 ¹⁶ ± 9%	(50,8%)	2,9 10 ¹⁶ ± 10%	(63,9%)	4,3 10 ¹⁶ ± 8%	(53,3%)
HCN	3,8 10 ¹⁵ ± 8%	(10,8%)	6,5 10 ¹⁵ ± 8%	(14,2%)	9,9 10 ¹⁵ ± 10%	(12,3%)
HNCO	5,6 10 ¹⁴ ± 3%	(1,6%)	1,5 10 ¹⁵ ± 2%	(3,4%)	1,3 10 ¹⁶ ± 1%	(15,7%)
CO	7,0 10 ¹³ ± 11%	(0,2%)	2,3 10 ¹⁴ ± 11%	(0,5%)	1,4 10 ¹⁵ ± 9%	(1,7%)
Somme	2,2 10 ¹⁶ ± 9%	(63,4%)	3,8 10 ¹⁶ ± 9%	(82,0%)	6,7 10 ¹⁶ ± 7%	(82,9%)
Totale	3,5 10 ¹⁶ ± 6%	(100%)	4,6 10 ¹⁶ ± 6%	(100%)	8,1 10 ¹⁶ ± 6%	(100%)

Nous constatons donc (tableau 4.3) que quelle que soit la température de chauffage, le produit gazeux majoritairement produit lors de la dégradation thermique des polymères de HCN est l'ammoniac (NH₃) et non l'acide cyanhydrique (HCN). L'espèce gazeuse majoritairement produite lors de la dégradation thermique d'un polymère n'est donc pas forcément le monomère²⁸. Dans l'ordre décroissant de production, nous trouvons après l'ammoniac (NH₃), l'acide cyanhydrique (HCN), l'acide isocyanique (HNCO) puis le monoxyde de carbone (CO) (sauf à 572,8 K où l'acide isocyanique est plus abondant que l'acide cyanhydrique). Nous notons donc aussi que la stoechiométrie des produits gazeux détectés n'est pas celle du composé de départ.

²⁸ Pour comparaison, on rappelle que la seule espèce gazeuse produite par chauffage du polyoxyméthylène (polymère de H₂CO) est le formaldéhyde (H₂CO) (Fray et al., 2004a, voir annexe 3)

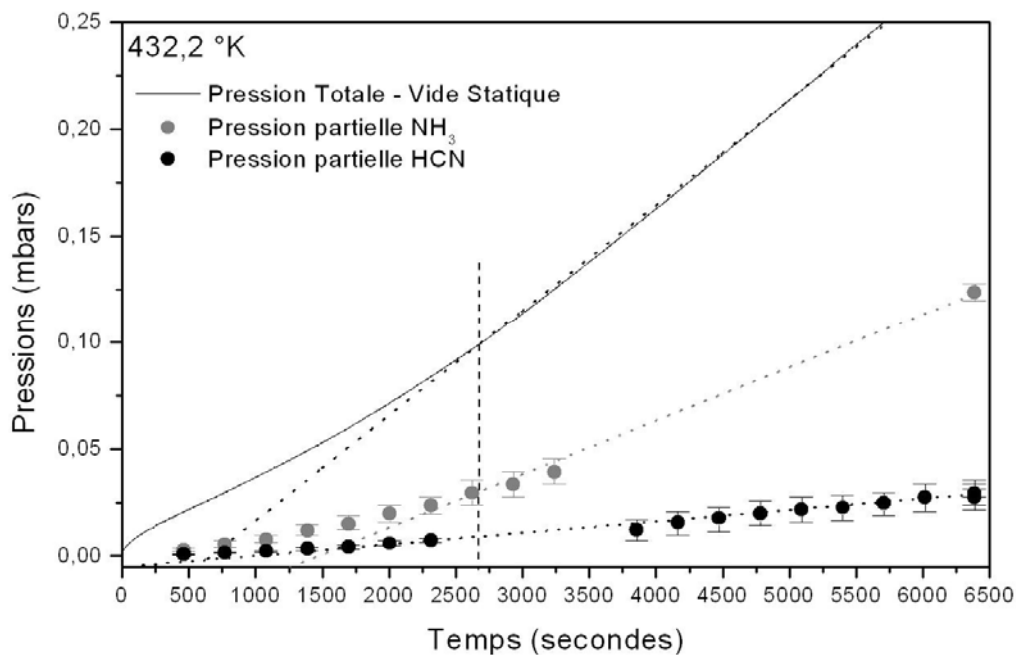


Figure 4.7.a : Evolution temporelle des pressions partielles d'ammoniac (NH₃) et de d'acide cyanhydrique (HCN) lors du chauffage des polymères de HCN à 432,2 K. Nous avons aussi représenté l'évolution de la pression totale dans le réacteur à laquelle nous avons retranché le vide statique du dispositif expérimental. La ligne verticale en pointillés marque l'instant à partir duquel nous avons considéré que le régime stationnaire était atteint.

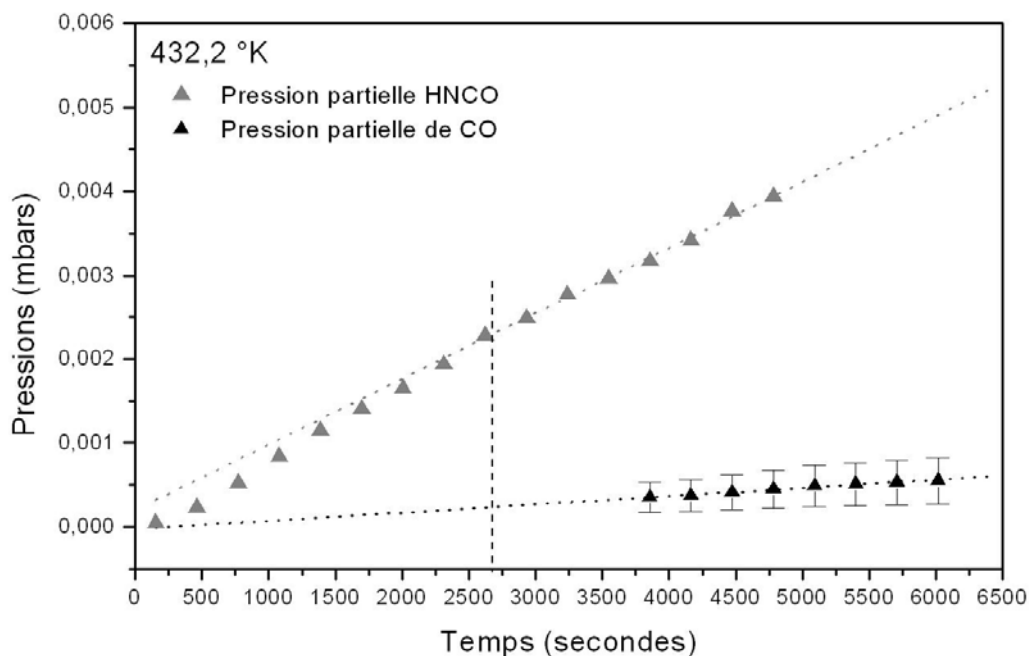


Figure 4.7.b : Evolution temporelle des pressions partielles d'acide isocyanique (HNCO) et du monoxyde de carbone (CO) lors du chauffage des polymères de HCN à 432,2 K. La ligne verticale en pointillés marque l'instant à partir duquel nous avons considéré que le régime stationnaire était atteint.

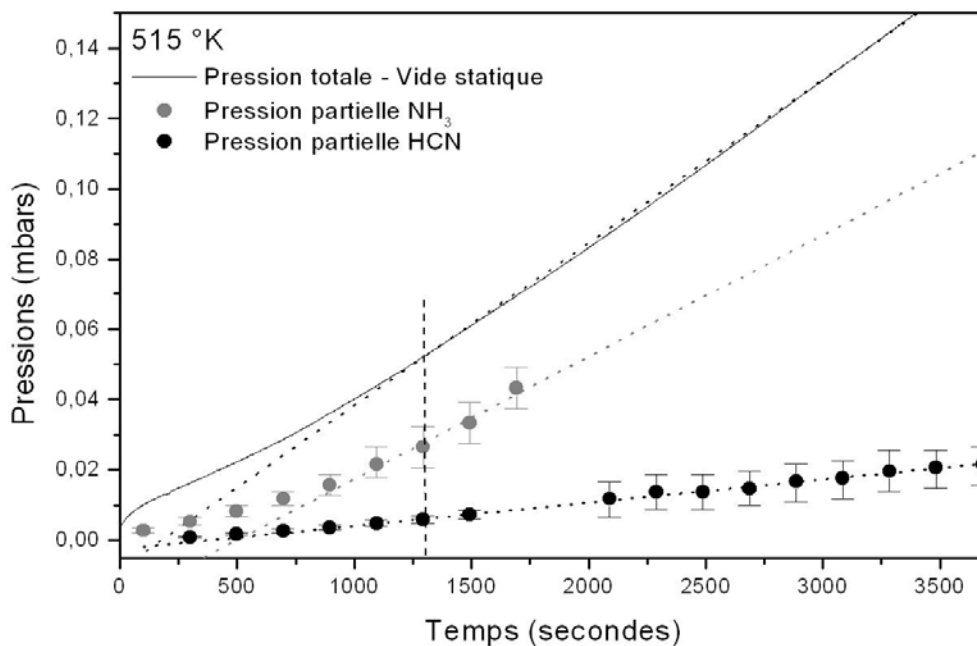


Figure 4.8.a : Evolution temporelle des pressions partielles d'ammoniac (NH_3) et de d'acide cyanhydrique (HCN) lors du chauffage des polymères de HCN à 515 K. Nous avons aussi représenté l'évolution de la pression totale dans le réacteur à laquelle nous avons retranché le vide statique du dispositif expérimental. La ligne verticale en pointillés marque l'instant à partir duquel nous avons considéré que le régime stationnaire était atteint.

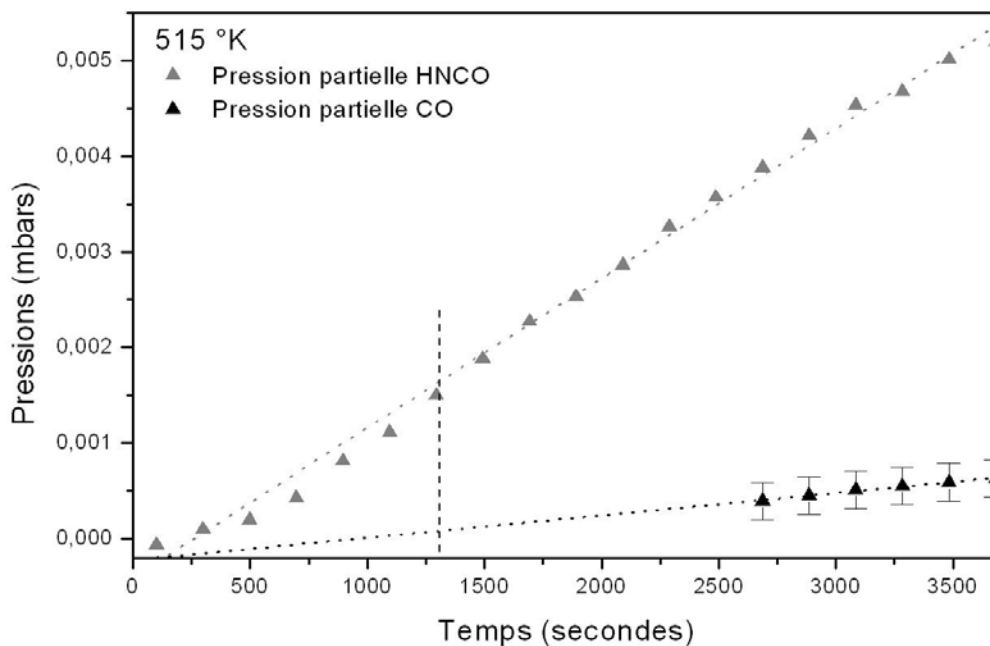


Figure 4.8.b : Evolution temporelle des pressions partielles d'acide isocyanique (HNCO) et du monoxyde de carbone (CO) lors du chauffage des polymères de HCN à 515 K. La ligne verticale en pointillés marque l'instant à partir duquel nous avons considéré que le régime stationnaire était atteint.

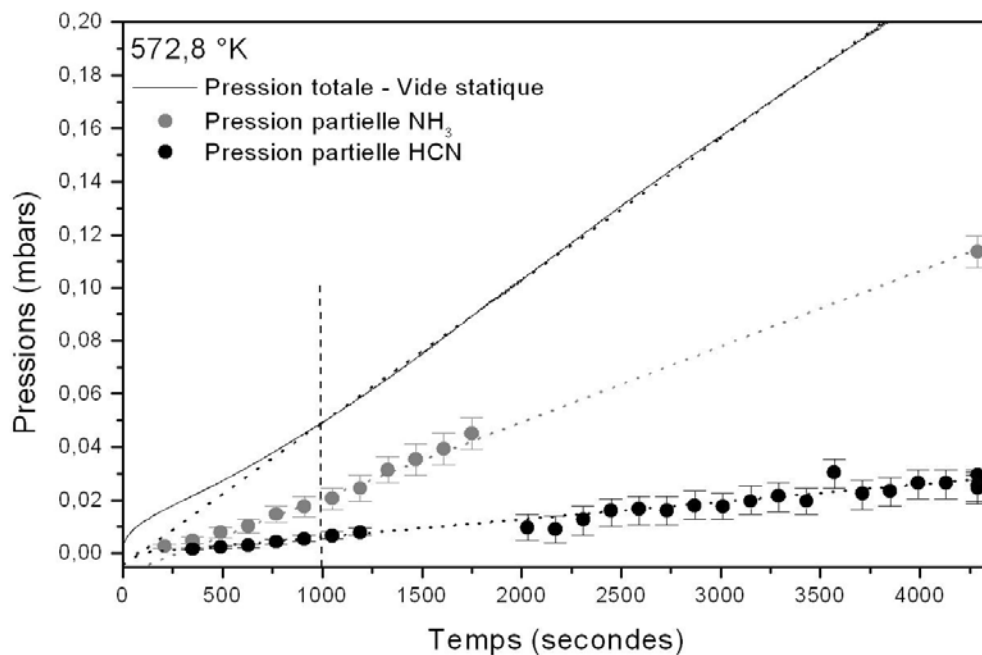


Figure 4.9.a : Evolution temporelle des pressions partielles d'ammoniac (NH_3) et de d'acide cyanhydrique (HCN) lors du chauffage des polymères de HCN à $572,8 \text{ K}$. Nous avons aussi représenté l'évolution de la pression totale dans le réacteur à laquelle nous avons retranché le vide statique du dispositif expérimental. La ligne verticale en pointillés marque l'instant à partir duquel nous avons considéré que le régime stationnaire était atteint.

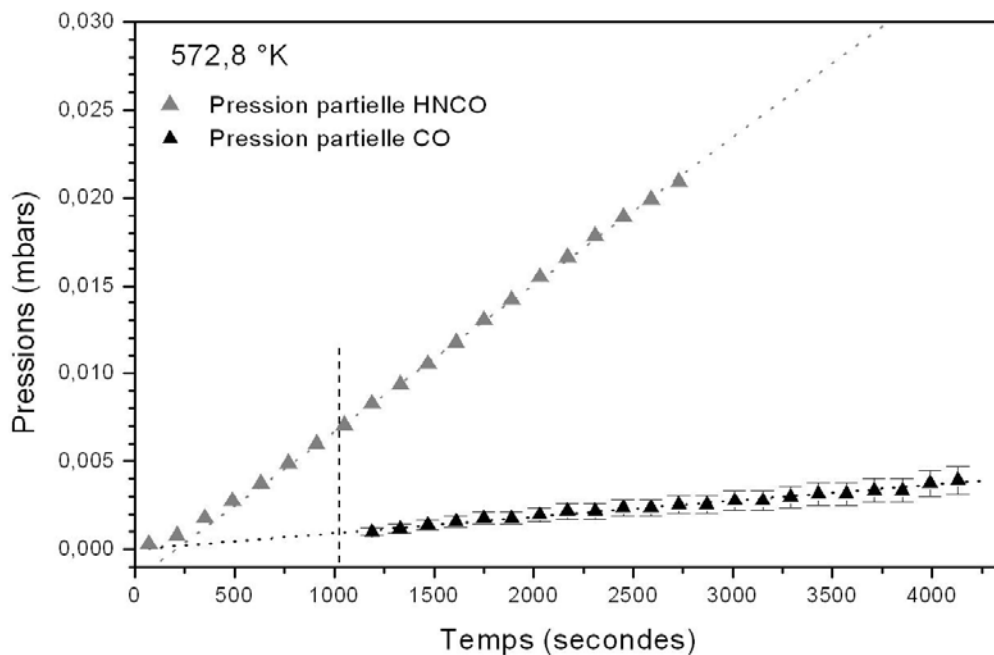


Figure 4.9.b : Evolution temporelle des pressions partielles d'acide isocyanique (HNCO) et du monoxyde de carbone (CO) lors du chauffage des polymères de HCN à $572,8 \text{ K}$. La ligne verticale en pointillés marque l'instant à partir duquel nous avons considéré que le régime stationnaire était atteint.

D'autre part, il semble que nous ne quantifions pas l'ensemble des produits formés. En effet, la somme des productions mesurées ne permet pas d'expliquer l'évolution de la pression totale dans le réacteur. Il est donc probable que des espèces ne possédant pas de transitions dans le domaine infrarouge, telles que l'hydrogène (H₂) ou l'azote moléculaire (N₂), soient aussi produites lors du chauffage des polymères de HCN. Il est aussi possible que des espèces dont l'intensité des transitions dans le domaine spectral étudié est faible et donc non détectées, soient aussi produites lors de ces expériences.

iii.) Dégradation thermique : Extrapolation à toute la gamme de température des grains cométaires

Afin de modéliser ce mécanisme dans l'environnement cométaire, nous devons extrapoler ces mesures à l'ensemble de la gamme de température des grains cométaires. Pour cela nous ajustons les points de mesures grâce à la loi d'Arrhénius ($k(T) = A.e^{-E_a/RT}$) afin d'estimer les paramètres A (facteur de fréquence en molécules.g⁻¹.s⁻¹) et E_a (énergie d'activation en Joules.moles⁻¹). Les figures 4.10.a et b représentent le logarithme de la constante cinétique de production (en molécules.s⁻¹.g⁻¹) en fonction de l'inverse de la température.

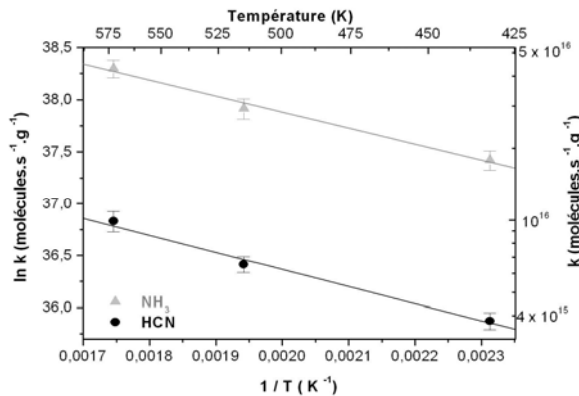


Figure 4.10.a : Logarithme de la constante cinétique de production (en molécules.s⁻¹.g⁻¹) de l'ammoniac (NH₃) et de l'acide cyanhydrique (HCN) en fonction de l'inverse de la température. Les droites représentent les ajustements réalisés grâce à la loi d'Arrhénius.

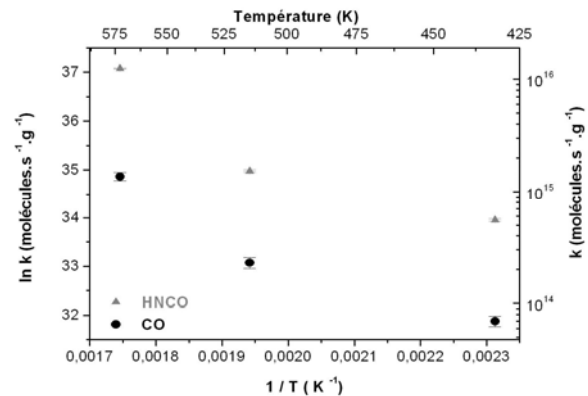


Figure 4.10.b : Logarithme de la constante cinétique de production (en molécules.s⁻¹.g⁻¹) de l'acide isocyanique (HNCO) et du monoxyde de carbone (CO) en fonction de l'inverse de la température.

Le logarithme de la constante cinétique de production d'ammoniac (NH₃) et d'acide cyanhydrique (HCN) varie linéairement en fonction de l'inverse de la température (figure 4.10.a). La production de ces espèces suit donc la loi d'Arrhénius. Par conséquent, le facteur

de fréquence (A) ainsi que l'énergie d'activation (E_a) relatifs à ces espèces peuvent être déterminés (tableau 4.4).

Ce n'est pas le cas de l'acide isocyanique (HNCO) et du monoxyde de carbone (CO) (figure 4.10.b). La vitesse de production de ces espèces ne suit donc pas la loi d'Arrhénius, ce qui montre qu'elles ne sont vraisemblablement pas produites directement par la dégradation thermique des polymères de HCN. Leurs constantes cinétiques de production ne peuvent donc pas être extrapolées à d'autres températures.

Tableau 4.4 : Paramètres de la loi d'Arrhénius pour chaque espèce détectées lors du chauffage des polymères de HCN. A (en molécules.g⁻¹.s⁻¹) est le facteur de fréquence, tandis que E_a (en kJ.mole⁻¹) est l'énergie d'activation.

	A (molécules.g ⁻¹ .s ⁻¹)	E_a (kJ.mole ⁻¹)
NH ₃	6,0.10 ¹⁷ + 35% - 26%	12,7 ± 10%
HCN	1,6.10 ¹⁷ + 44% - 30%	13,6 ± 11%

iv.) Dégradation thermique : Limites de nos résultats.

Les trois expériences que nous venons de présenter correspondent aux premiers chauffages de chacun des échantillons. Comme lors de l'étude de la dégradation thermique du polyoxyméthylène (voir annexe 3), nous comptons utiliser chaque échantillon pour l'étude de la dégradation à plusieurs températures. Malheureusement cela n'a pas été possible. En effet, la figure 4.11, qui représente la production d'acide cyanhydrique (HCN) pour toutes les expériences au cours desquelles elle

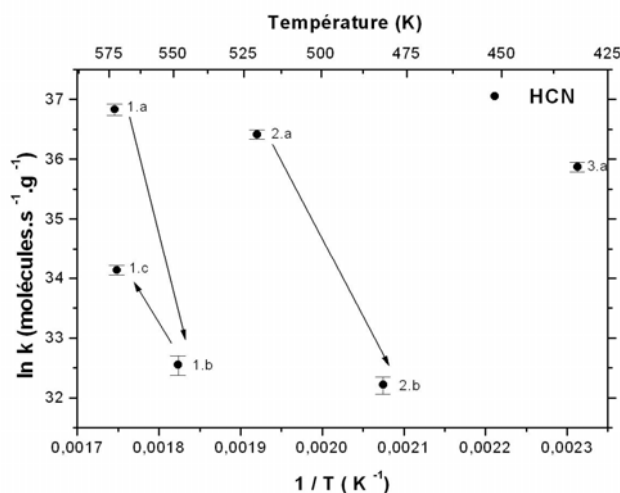


Figure 4.11 : Logarithme de la production de HCN en fonction de l'inverse de la température pour toutes les expériences où cette production était quantifiable. Les six mesures représentées correspondent aux chauffage de trois échantillons différents : le premier a été chauffé trois fois, le second deux fois et le dernier une seule fois.

était quantifiable montre que celle ci est plus faible lors du deuxième chauffage d'un échantillon. Les autres espèces gazeuses ainsi que la pression totale présentent une évolution similaire.

Chaque échantillon ne peut donc être utilisé que pour l'étude de la dégradation thermique à une seule température. Il est possible que le chauffage ou le cycle 'chauffage – retour à la température ambiante – puis de nouveau chauffage' induise un changement de structure des polymères étudiés. Celui ci pourrait alors expliquer la diminution de la production d'espèces gazeuses lors du deuxième chauffage.

La disparité des ces mesures nécessitent un approfondissement pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeux. Néanmoins, les résultats obtenus ont d'ores et déjà permis d'obtenir un élément de réponse quant à la production des radicaux CN dans l'environnement cométaire par dégradation des polymères de HCN (voir chapitre 5, § 3).

v.) Photo dégradation : Mesures de la cinétique de production des espèces gazeuses.

Les polymères de HCN ont été irradiés aux trois longueurs d'ondes accessibles par notre lampe, afin d'étudier leur dégradation par irradiation UV. N'ayant détecté aucun produit gazeux lors de l'irradiation à 193 nm, nous présenterons les résultats concernant les irradiations à 122 et 147 nm. Lors de ces expériences, nous avons irradié une surface de polymères de HCN égale à 4,2 cm².

La quantification de la production de toutes les espèces gazeuses détectées (HCN, CO, CH₄ et C₂H₂) a été réalisée d'une manière identique à celle présentée précédemment lors de l'étude de la dégradation thermique. La seule différence est que nous n'avons pas observé la présence de régime transitoire lors de ces expériences (figure 4.12). Ceci est probablement dû à l'absence d'ammoniac (NH₃) lors de ces irradiations. En effet, l'adsorption de celui ci sur les parois du dispositif expérimental est vraisemblablement à l'origine du régime transitoire observé lors de la dégradation thermique des polymères de HCN. Afin de mesurer la production de chaque espèce gazeuse, nous avons donc considéré la totalité des mesures de leurs pressions partielles. L'évolution de ces dernières est représentée sur les figures 4.13.a pour l'irradiation à 147 nm et 4.13.b pour celle à 122 nm. Les vitesses de production (en molécules.s⁻¹), calculées grâce à l'équation (4.2) et à partir de la mesure de l'évolution temporelle des pressions partielles, sont données dans le tableau 4.5.

$$k(T) = \frac{dn}{dt} = \frac{V}{k_B \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} \quad (4.2)$$

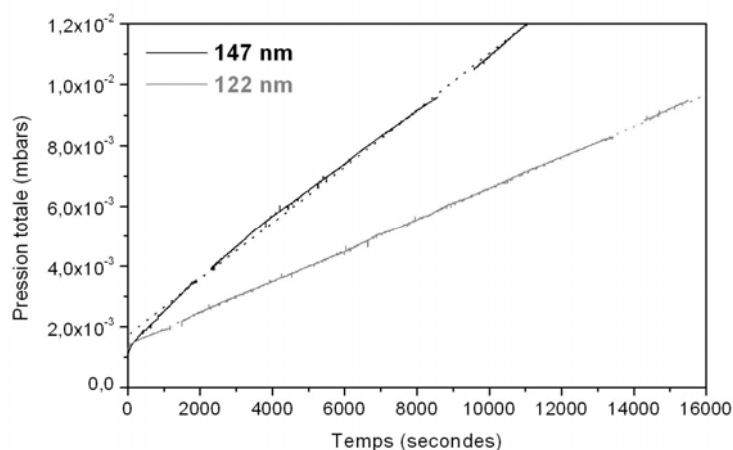


Figure 4.12 : Evolution de la pression totale dans le réacteur lors des irradiations des polymères de HCN à 122 et 147 nm. La pression représentée est la différence entre la pression mesurée et le vide statique du dispositif expérimental, elle représente donc la production totale en espèces gazeuses. Aucun régime transitoire n'a été mis en évidence lors de ces expériences d'irradiation.

Tableau 4.5 : Vitesse de production (en molécules.s⁻¹) des différentes espèces gazeuses qui ont été détectées lors des irradiations des polymères de HCN à 122 et 147 nm. Nous indiquons aussi la production relative de chacune des espèces. Celle-ci a été évaluée par rapport à la production totale de toutes les espèces gazeuses confondues, elle même calculée grâce à l'évolution de la pression totale dans le réacteur.

	122 nm		147 nm	
	Production (molécules.s ⁻¹)	Production relative (%)	Production (molécules.s ⁻¹)	Production relative (%)
HCN	3,31 10 ¹² ± 2%	(8,3%)	9,05 10 ¹² ± 1%	(12,5%)
CO	1,95 10 ¹² ± 5%	(4,9%)	6,63 10 ¹² ± 2%	(9,2%)
CH ₄	1,89 10 ¹² ± 1%	(4,7%)	4,07 10 ¹² ± 2%	(5,6%)
C ₂ H ₂	3,77 10 ¹¹ ± 9%	(0,9%)	1,29 10 ¹² ± 3%	(1,8%)
Somme	7,53 10 ¹² ± 6%	(18,8%)	2,11 10 ¹³ ± 9%	(29,1%)
Totale	4,0 10 ¹³ ± 1%	(100%)	7,22 10 ¹³ ± 1%	(100%)

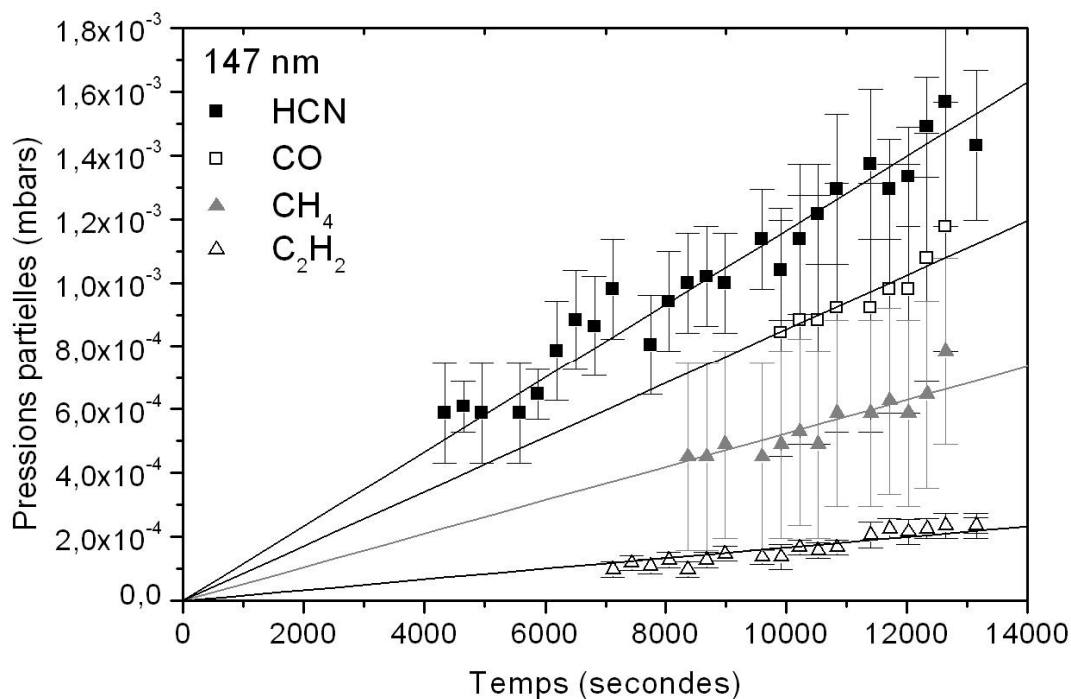


Figure 4.13.a : Evolution temporelle des pressions partielles d'acide cyanhydrique (HCN), de monoxyde de carbone (CO), de méthane (CH₄) et d'acétylène (C₂H₂) lors de l'irradiation des polymères de HCN à 147 nm. Les différentes droites représentent les ajustements nous permettant de mesurer l'évolution temporelle des pressions partielles de chacun des composés.

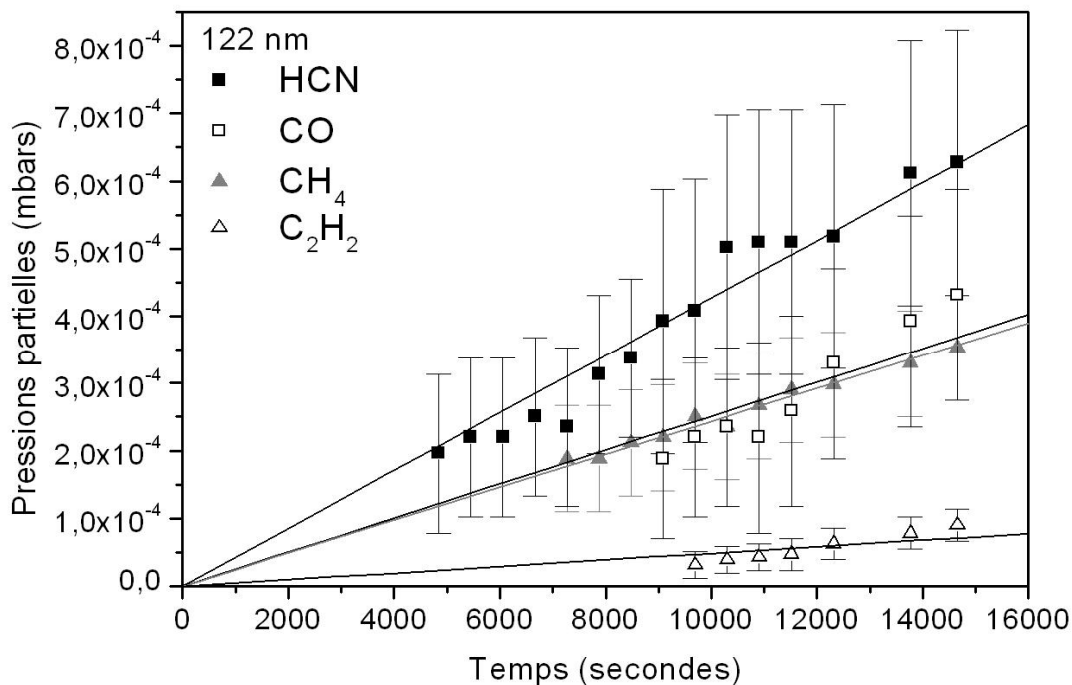


Figure 4.13.b : Evolution temporelle des pressions partielles d'acide cyanhydrique (HCN), de monoxyde de carbone (CO), de méthane (CH₄) et d'acétylène (C₂H₂) lors de l'irradiation des polymères de HCN à 122 nm. Les différentes droites représentent les ajustements nous permettant de mesurer l'évolution temporelle des pressions partielles de chacun des composés.

Nous constatons que l'espèce majoritairement produite est l'acide cyanhydrique (HCN), suivie du monoxyde de carbone (CO), du méthane (CH₄) et de l'acétylène (C₂H₂). La production de ces 4 espèces ne semble représenter qu'environ 30% au maximum de la production totale d'espèces gazeuses. Aussi, comme lors du chauffage des polymères de HCN, il est probable que d'autres espèces gazeuses, ne possédant pas de transitions (ou alors de très faible intensité) dans le domaine spectral étudié, soient aussi produites lors de l'irradiation des polymères de HCN.

vi.) Photo dégradation : Mesures du rendement quantique

La modélisation de la production d'espèces gazeuses par photolyse des polymères de HCN dans l'environnement cométaire nécessite la connaissance du rendement quantique de production de chacune des espèces.

Nous avons donc mesuré par actinométrie le flux de notre lampe après chaque expérience d'irradiation des polymères de HCN²⁹. Ces mesures ont été présentées dans le chapitre précédent. Les valeurs du flux sont de $4,028 \cdot 10^{15} (\pm 6 \cdot 10^{12})$ photons.s⁻¹ à 147 nm et de $4 \cdot 10^{14} (\pm 10^{14})$ photons.s⁻¹ à 122 nm. Il faut noter que la surface de polymère de HCN exposée aux UVs représentait 30% de la surface totale irradiée par la lampe. Les rendements quantiques de production tenant compte de ce fait sont donnés dans le tableau 4.5 et représentés sur la figure 4.14.

Tableau 4.5 : Rendements quantiques de production de l'acide cyanhydrique (HCN), du monoxyde de carbone (CO), de méthane (CH₄) et d'acétylène (C₂H₂) à 122 et 147 nm.

	122 nm (en 10 ⁻²)	147 nm (en 10 ⁻²)
HCN	2,8 ± 27%	0,75 ± 1,5%
CO	1,6 ± 30%	0,55 ± 1,7%
CH ₄	1,6 ± 26%	0,34 ± 2,4%
C ₂ H ₂	0,31 ± 34%	0,11 ± 2,9%

²⁹ Lors des irradiations des polymères de HCN, nous avons constaté la formation d'un dépôt solide sur la fenêtre de la lampe. La mesure du flux de la lampe en fin d'irradiation nous donne donc une limite inférieure de la valeur du flux. Les rendements quantiques de production calculés grâce à ces valeurs de flux correspondent donc à des limites supérieures de production.

Ces rendements quantiques sont extrêmement faibles. En effet, le rendement quantique le plus élevé (HCN à 122 nm) que nous ayons mesuré est de 0,028. Pour comparaison celui du formaldéhyde (H_2CO) par irradiation du polyoxyméthylène (POM) est d'environ 1 à 122 et 147 nm (Cottin et al., 2000). Les barres d'erreurs de ces déterminations à 122 nm sont principalement dues à l'incertitude

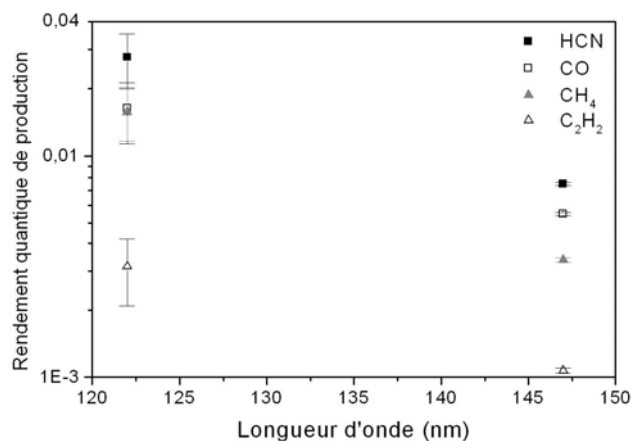


Figure 4.14 : Rendements quantiques de production de l'acide cyanhydrique (HCN), du monoxyde de carbone (CO), de méthane (CH_4) et d'acétylène (C_2H_2) en fonction de la longueur d'onde.

sur la valeur du flux de la lampe à cette longueur d'onde. D'autre part, l'absence de détection d'espèces gazeuses lors de l'irradiation des polymères de HCN à 193 nm peut être expliquée par la décroissance en fonction de la longueur d'onde d'irradiation des rendements quantiques mesurés à laquelle s'ajoute la diminution d'un facteur 10 du flux de la lampe entre 147 et 193 nm.

vii.) Conclusion

L'étude des produits gazeux par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier nous a donc permis de quantifier la production de toutes les espèces détectées. Ces mesures nous permettront par la suite de modéliser les dégradations thermique et photolytique des polymères de HCN dans l'environnement cométaire. Néanmoins, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la dégradation des polymères de HCN ne peut expliquer la distribution spatiale des radicaux CN observée dans la coma, uniquement si ces radicaux sont produits directement à partir de la phase organique réfractaire. La spectroscopie d'absorption classique ne nous permet pas de détecter les radicaux, principalement à cause du faible temps de vie de ces espèces. Nous avons donc cherché à les détecter par émission et plus précisément par spectroscopie de fluorescence induite par laser (LIF). Cette étude est présentée ci-dessous.

3.2. Etude de la production du radical CN par LIF

Avant de présenter les résultats concernant la production de radicaux CN par dégradation des polymères, nous verrons tout d'abord quelques aspects de la spectroscopie du radical CN, puis les tests du dispositif expérimental présenté dans le chapitre précédent. En effet, des tests préliminaires étaient nécessaires afin de tester sa capacité à la détection de ce radical. Pour cela, nous avons irradié à 147 nm du cyanogène (C_2N_2), composé doit alors produire uniquement le radical CN.

3.2.a. Spectroscopie du radical CN

Tout d'abord, nous rappellerons ici quelques données concernant la spectroscopie du radical cyanogène (CN), puis nous présenterons son spectre théorique d'excitation par fluorescence dans les conditions expérimentales accessibles dans notre laboratoire.

i.) Spectroscopie de radical CN

Nous avons choisi d'exciter le radical CN à travers sa transition $X^2\Sigma^+ (v''=0) \rightarrow B^2\Sigma^+ (v'=0)$ (figure 4.15), car cette transition possède un coefficient d'absorption particulièrement élevé (Knowles et al., 1988). D'autre part, elle est centrée autour d'une longueur d'onde de 3875 Å. Une fois excité dans l'état $B^2\Sigma^+ (v'=0)$, le radical CN se relaxe par fluorescence à travers les transitions $B^2\Sigma^+ (v'=0) \rightarrow X^2\Sigma^+ (v''=0,1,2,\dots)$. La transition $(v'=0) \rightarrow (v''=0)$ est la plus intense (Knowles et al., 1988). Malheureusement, cette transition étant aussi celle par laquelle le radical CN est excité, nous ne pourrions donc pas distinguer les photons provenant de la fluorescence du radical CN de ceux provenant de la diffusion du faisceau laser excitateur. Nous avons donc choisi de détecter les photons provenant de la transition $(v'=0) \rightarrow (v''=1)$. Cette transition est centrée autour d'une longueur d'onde de 4211 Å (figure 4.15).

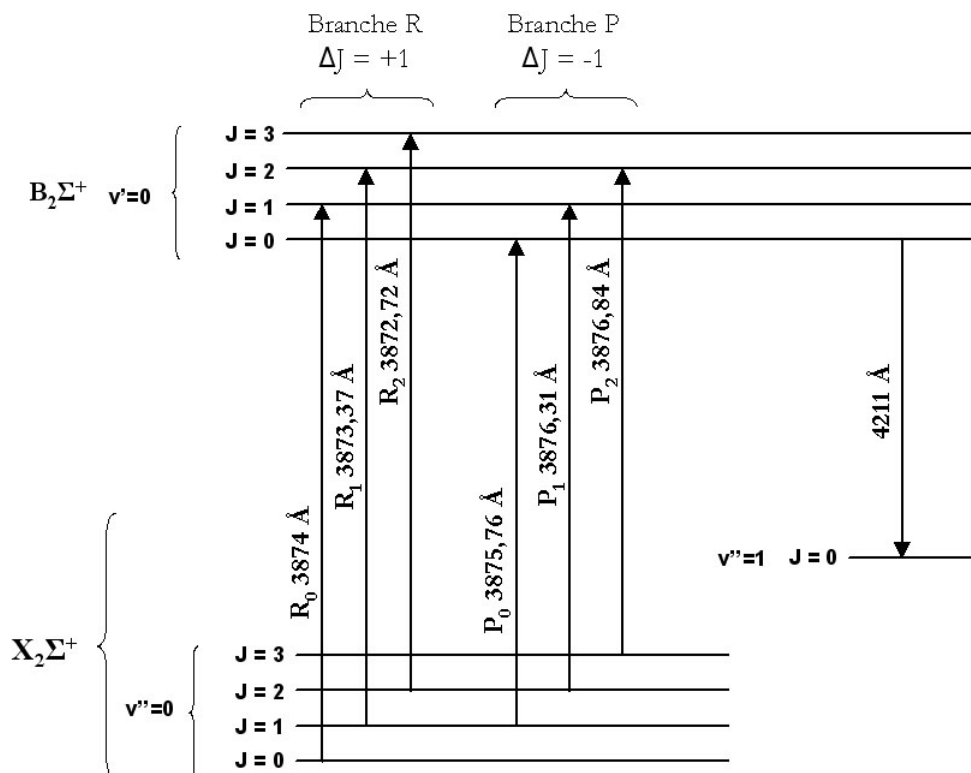


Figure 4.15: Diagramme de la transition $X^2\Sigma^+ \rightarrow B^2\Sigma^+$ du radical CN. Cette figure a été construite grâce aux données de Knowles et al. (1988) et de 'LIFBASE' (Luque and Crosley, 1999). $X^2\Sigma^+$ et $B^2\Sigma^+$ désigne respectivement l'état électronique fondamental et le deuxième état électronique excité. J et v sont respectivement les nombres quantiques de rotation et de vibration.

ii.) Spectre d'excitation par fluorescence du radical CN.

Nous avons modélisé des spectres d'excitation par fluorescence induire par laser (LIF) du radical CN pour la transition $X^2\Sigma^+ (v'=0) \rightarrow B^2\Sigma^+ (v'=0)$ grâce au logiciel 'LIBASE' (voir chapitre 3, § 3.2.b). Ces spectres ont été simulés en supposant que les radicaux CN ont atteint l'équilibre thermique à 300K. La résolution du premier spectre (figure 4.16.a) est de $0,025 \text{ \AA}$ (résolution théorique du laser à colorant) alors que celle du second (figure 4.16.b) est de $0,7 \text{ \AA}$. Ces deux spectres ont été normalisés de manière à ce que leur intégrale soit égale à 1. Les intensités de ces deux spectres peuvent donc être comparées.

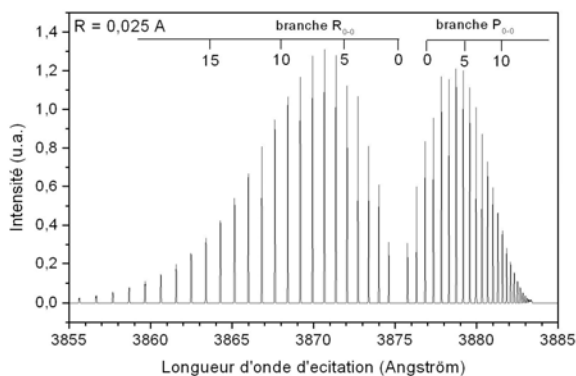


Figure 4.16.a: Modélisation du spectre de LIF de la transition B-X du radical CN. La résolution est de 0,025 Å. L'intensité de ce spectre a été normalisée de manière à ce que l'aire de ce spectre soit égale à 1.

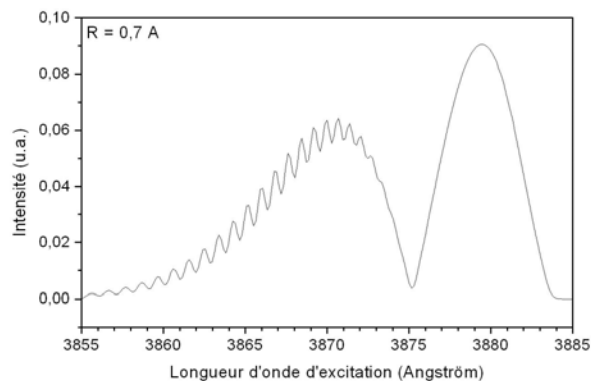


Figure 4.16.b: Modélisation du spectre de LIF de la transition B-X du radical CN. La résolution est de 0,7 Å. L'intensité de ce spectre a été normalisée de manière à ce que l'aire de ce spectre soit égale à 1.

La résolution théorique du laser à colorant ($R=0,025 \text{ \AA}$) doit nous permettre d'observer la structure rotationnelle de la transition B-X du radical CN (figure 4.16.a). Néanmoins, nous constatons (figure 4.16.b), que cette structure n'apparaît que si la résolution atteinte par le dispositif expérimental est inférieure à $0,7 \text{ \AA}$.

3.2.b. Test du dispositif expérimental : Photodissociation du cyanogène (C_2N_2) à 147 nm

Les expériences que j'ai menées grâce au dispositif expérimental présenté dans le chapitre précédent (figure 3.12), sont les premières effectuées avec ce type d'appareillage au LISA. Aussi, avant d'étudier la production du radical CN par dégradation des polymères, nous voulions 1.) nous assurer que nous étions capable de détecter ce radical grâce à cette technique et 2.) déterminer la sensibilité de la chaîne de mesure. Pour cela, nous avons recherché la meilleure source possible de radicaux CN et nous avons alors choisi d'irradier à 147 nm du cyanogène (C_2N_2)³⁰ qui a aussi un intérêt cométaire (voir chapitre 2, Fray et al., soumis).

i.) Spectre d'émission du radical cyanogène (CN)

Avant de réaliser des spectres d'excitation, nous avons cherché à détecter l'émission par fluorescence du radical CN. Pour cela, nous avons utilisé le dispositif expérimental présenté figure 3.12. La longueur d'onde d'excitation (du laser à colorant) est fixée à 3880 \AA et nous mesurons l'intensité du signal d'émission détecté par le photomultiplicateur en

³⁰ La bouteille de C_2N_2 que nous avons utilisée étant assez ancienne, j'ai tout d'abord vérifié la pureté de son contenu par spectroscopie infrarouge, ce qui m'a conduit à calibrer la surface des bandes de ce composé (voir annexe 2).

fonction de la longueur d'onde sélectionnée par le monochromateur. A partir de ces mesures, nous pouvons alors reconstruire le spectre d'émission par fluorescence du radical CN (figure 4.17)³¹. Le monochromateur ayant été équipé pour l'occasion de fentes de 0,5 mm, la résolution de ce spectre d'émission est de 40 Å³².

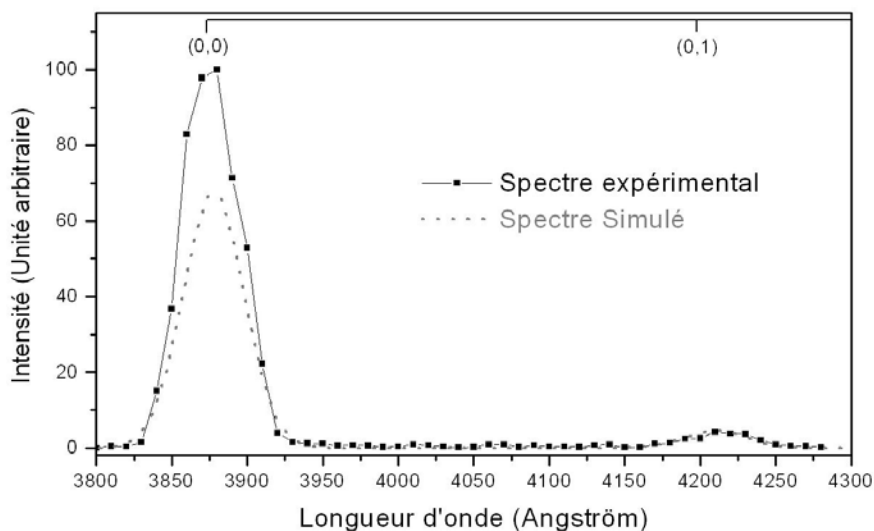


Figure 4.17 : Spectre d'émission du radical CN. La courbe noire représente le spectre expérimental, alors que la grise (pointillés) représente un spectre simulé grâce au logiciel 'LIFBASE'. La résolution de ces spectres est de 4 nm. L'intensité du spectre théorique a été ajustée sur l'intensité observée de la bande (0,1) à 4221 Å.

Nous observons donc les deux transitions vibrationnelles (0-0) et (0-1) correspondant à la transition électronique $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ (figure 4.17). L'intensité du spectre théorique, simulé grâce au logiciel 'LIFBASE', a été ajustée sur l'intensité observée de la bande (0-1) à 4221 Å. L'intensité de la bande (0-0) à 3877 Å n'est pas correctement reproduite. En effet, cette longueur d'onde correspondant à celle utilisée pour exciter le radical CN, une partie de l'intensité observée provient donc de la diffusion du faisceau laser excitateur par les espèces gazeuses présentes dans le réacteur.

L'observation de la bande (0-1) à 4221 Å due aux radicaux CN montre que le cyanogène (C_2N_2) est bien photodissocié par une irradiation à 147 nm. D'autre part, nous pouvons envisager l'enregistrement du spectre d'excitation du radical CN grâce à la mesure de l'intensité de cette bande en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

³¹ La construction de ce spectre, à partir du signal délivré par le photomultiplicateur, a été effectuée suivant la même procédure que celle qui permet la construction du spectre d'excitation. Cette procédure est détaillée ci-dessous.

³² La dispersion de ce monochromateur est de 80 Å.mm⁻¹.

ii.) Spectre d'excitation du radical cyanogène (CN)³³

Lors de l'acquisition du spectre d'excitation du radical CN, la longueur d'onde d'excitation (laser à colorant) variait continûment de 3855 Å à 3890 Å, alors que les longueurs d'onde sélectionnées par le monochromateur étaient fixées et centrées autour de 4221 Å, c'est à dire autour de l'origine de la bande (1-0) à travers laquelle le radical CN se désexcite. Nous avons utilisé des fentes de 2 mm de large sur le monochromateur, les longueurs d'ondes atteignant le photomultiplicateur étaient donc comprises entre 4140 et 4300 Å³⁴. Nous pouvons ainsi détecter l'intégralité de l'intensité émise par le radical CN dans sa bande (0-1) (voir figure 4.17) tout en s'affranchissant de la diffusion à la longueur d'onde d'excitation. Nous avons ainsi mesuré l'intensité émise par le radical CN dans cette bande en fonction de sa longueur d'onde d'excitation. Un exemple de spectre de fluorescence est présenté figure 4.20.

Toutes les figures présentées dans cette partie sont issues d'une seule expérience réalisée en irradiant 0,9 mbars de cyanogène (C₂N₂) à 147 nm. Le laser à colorant est utilisé en mode de défilement en longueur d'onde à vitesse fixe ; sa longueur d'onde d'émission variait donc linéairement avec le temps à une vitesse de 0,01 Å.s⁻¹. Afin d'obtenir un rapport signal sur bruit convenable, nous avons choisi de moyenniser le signal obtenu sur 50 impulsions du laser. Le laser étant pulsé à une fréquence de 10 Hz, le signal enregistré en fonction du temps possède un échantillonnage en longueurs d'onde de 0,05 Å. D'autre part, avant et après cette expérience, nous avons réalisé la calibration en longueur d'onde ainsi que la mesure de l'énergie de chaque impulsion en fonction de la longueur d'onde d'émission (voir figures 3.13 et 3.14). Le signal brut est représenté en fonction du temps et de la longueur d'onde sur la figure 4.18. La figure 4.19.a représente, quant à elle, ce signal moyenné dans deux gammes de longueurs particulières.

³³ Les résultats présentés dans cette partie ont été calibrés en longueur d'onde grâce à la calibration présentée dans le chapitre précédent (voir chapitre 3).

³⁴ Le pouvoir de résolution du monochromateur est de 80 Å par mm.

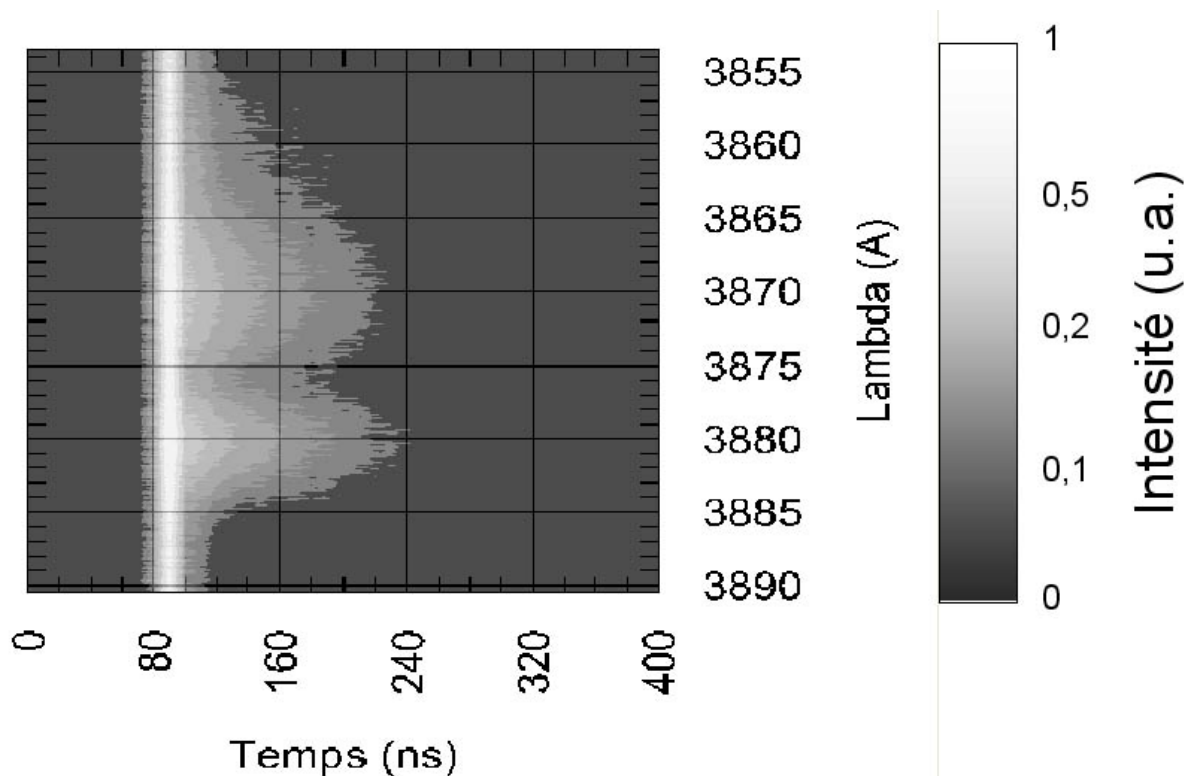


Figure 4.18 : Signal brut en fonction du temps (ns) et de la longueur d'onde d'excitation (Å).

Sur cette figure 4.18, nous pouvons distinguer plusieurs régimes en fonction du temps :

- Tout d'abord, le trigger que nous utilisons pour synchroniser l'acquisition est en avance de 80 ns sur la détection du laser, ainsi entre 0 et 80 ns, le signal est nul.
- Entre 80 et 100 ns, le signal est particulièrement élevé, il correspond à la diffusion du faisceau laser par les molécules présentes dans le réacteur (voir aussi figure 4.19.a). En effet, outre le 'pic laser', le laser à colorant émet aussi un continuum. Ainsi, même en dehors de la gamme d'émission du colorant utilisé, l'énergie émise par le laser n'est pas nulle (figure 3.13). Nous observons aussi sur le signal brut entre 80 et 100 ns, la variation de l'énergie émise par le laser en fonction de la longueur d'onde.
- Au delà de 100 ns, le signal observé provient de la fluorescence du radical CN. En effet, la soustraction du signal moyenné entre 3879 et 3881 Å (régime de fluorescence du radical CN) par celui moyenné entre 3889 et 3890 Å (en dehors du régime de fluorescence du radical CN) peut être parfaitement ajustée par une exponentielle dont le temps de décroissance caractéristique est de $60,4 \pm 0,7$ ns. Or ce temps est très proche du temps de vie par fluorescence du radical CN dans l'état $B^2\Sigma^+$ ($65,6 \pm 1,0$ ns) mesuré par (Jackson, 1974).

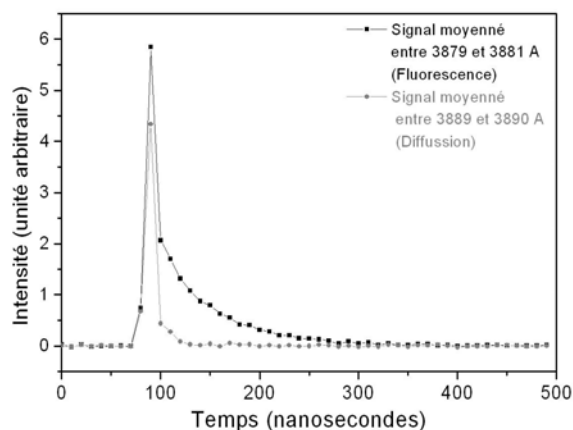


Figure 4.19.a: Signaux en fonction du temps. Ces signaux sont la moyenne de ceux obtenus entre 3879 et 3881 Å (fluorescence du radical CN ; en noir) et entre 3889 et 3890 Å (en dehors de l'absorption du radical CN, diffusion du laser, en gris).

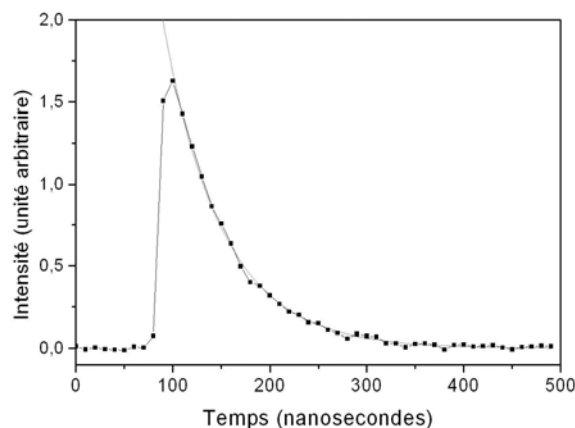


Figure 4.19.b: Soustraction des deux signaux présentés sur la figure 4.19.a. On n'observe donc ici uniquement la fluorescence du radical CN. On peut alors mesurer le temps de vie de fluorescence du radical CN en ajustant une exponentielle décroissante (en gris). Cet ajustement nous donne $\tau_{CN} = 60,4 \pm 0,7$ ns.

Afin d'obtenir le spectre de fluorescence présenté figure 4.20, nous avons corrigé le signal brut de la fonction du laser (variation de l'énergie émise en fonction de la longueur d'onde d'émission) auquel nous avons soustrait le signal moyenné entre 3889 et 3890 Å (en dehors du régime de fluorescence du radical CN). Le signal résultant a été intégré entre 110 et 310 ns.

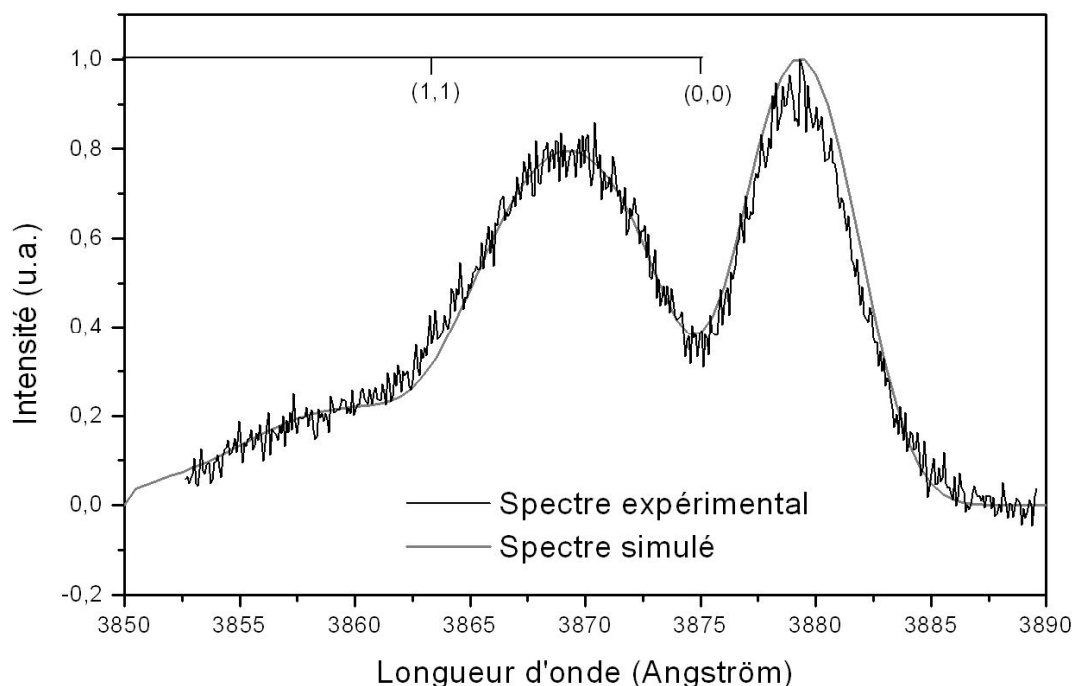


Figure 4.20 : Spectres d'excitation expérimental et théorique de fluorescence du radical CN en fonction de la longueur d'onde d'excitation (Å). L'intensité de ce spectre a été normalisée à 1 à 3880 Å.

Nous sommes parvenu à reproduire ce spectre de fluorescence grâce au logiciel 'LIFBASE', nous pouvons ainsi mesurer les paramètres physiques des radicaux CN produits lors de l'irradiation du cyanogène (C_2N_2) à 147 nm. Les paramètres nécessaires à la reproduction de ce spectre de fluorescence expérimental sont :

- Une température vibrationnelle d'environ 1400 K.
- Une température rotationnelle d'environ 300 K
- Une résolution de 2,7 Å
- D'autre part ce spectre d'excitation ne peut être reproduit que si on suppose qu'il est saturé.

Nous discuterons tout d'abord des mesures des températures vibrationnelle et rotationnelle, puis de la résolution.

La température vibrationnelle qui a été mesurée implique que les radicaux CN sont majoritairement dans l'état $X^2\Sigma^+$, $v=0$ (89%), mais que leur population dans l'état $X^2\Sigma^+$, $v=1$ n'est pas négligeable (11%). En effet, nous avons pu observer (figure 4.20) les transitions $X^2\Sigma^+$ ($v'=0$) \rightarrow $B^2\Sigma^+$ ($v''=0$) ainsi que $X^2\Sigma^+$ ($v'=1$) \rightarrow $B^2\Sigma^+$ ($v''=1$) dont l'origine est située à 3865 Å (Knowles et al., 1988). D'autre part, ces résultats peuvent être comparés à ceux acquis par Cody et al. (1977) lors de la photodissociation du cyanogène (C_2N_2) à 160 nm. Pour ce faire, ces auteurs ont utilisé une source pulsée, ils sont donc en mesure de détecter le radical CN seulement 2 μ s après sa formation. Dans ces conditions, la température vibrationnelle est de 2750 K et la température rotationnelle de 1400 K. De notre côté, nous avons photodissocié le cyanogène (C_2N_2) grâce à une source continue à 147 nm. Aussi les radicaux CN que nous observons peuvent avoir été créés bien avant leur détection. Ce délai leur permet de se relaxer par collisions. C'est pourquoi nous observons des températures plus faibles. Cody et al. (1977) ont aussi acquis un spectre de fluorescence des radicaux CN, 100 μ s après leur formation, dont le rapport des intensités des bandes (0-0) et (1-1) dans ce spectre est très proche de celui que nous observons et à partir duquel ils mesurent une température rotationnelle de 300 K. Nos résultats sont donc cohérents avec des résultats expérimentaux comparables publiés antérieurement.

Il faut enfin noter que la reproduction du spectre expérimental (figure 4.20) nécessite de considérer que ce spectre est saturé et que sa résolution est de 2,7 Å. A cette résolution, aucune structure rotationnelle n'est observable. Pour comprendre cette observation nous avons réalisé de nombreux spectres d'excitation de CN en diminuant la pression de cyanogène ainsi que l'intensité du laser à colorant. Néanmoins aucune de ces expériences ne

nous a permis d'observer la structure rotationnelle du radical CN. Nous en concluons donc que la résolution des spectres était donc au minimum de $0,7 \text{ \AA}$ (voir figure 4.16.b), alors que la résolution théorique du laser est de $0,025 \text{ \AA}$.

Afin d'estimer la résolution réelle du laser à colorant, nous avons étudié la largeur à mi hauteur des raies de l'argon grâce à la cathode creuse (voir chapitre 3, § 3.2.c). La largeur minimale que nous ayons observée est de $0,7 \text{ \AA}$, alors que ces raies d'émission atomique sont plus étroites³⁵. Il semble donc que, actuellement, l'émission du laser ne possède pas la résolution théorique annoncée par le constructeur, mais plutôt une résolution de l'ordre de $0,7 \text{ \AA}$. Au jour où j'écris ces lignes, l'origine de cette diminution de la résolution n'a pas été formellement identifiée³⁶.

Comme nous pouvons le constater en comparant les spectres simulés à une résolution de $0,025 \text{ \AA}$ et $0,7 \text{ \AA}$ (figures 4.16.a et b), une diminution de la résolution accessible entraîne une diminution du signal d'émission que nous enregistrons. Ceci a deux conséquences :

1) Afin de détecter un signal sur le photomultiplicateur, nous avons conduit à utiliser des énergies d'excitation relativement élevées (de l'ordre de 1 mJ par impulsions). Or, à ces énergies, nous inversons la population électronique des radicaux CN. Aussi l'émission stimulée n'est plus négligeable devant l'émission spontanée, c'est pourquoi le spectre d'excitation présenté (figure 4.20) est saturé. Pour comparaison, Oh et al. (2002) n'ont utilisé que des énergies inférieures à $20 \mu\text{J}$ afin d'éviter toute saturation.

2) La limite de détection actuelle de notre système expérimental est donc plus faible que celle que nous pouvions attendre si la résolution théorique avait été atteinte.

Sachant que la pression de cyanogène (C_2N_2) la plus faible pour laquelle nous ayons détecté le radical CN est de $0,4 \text{ mbar}$, nous pouvons calculer la limite de détection actuelle de notre système expérimental. Pour cela, nous considérons que lors de l'irradiation de cyanogène, nous atteignons un régime stationnaire concernant la densité volumique de radicaux CN, nous considérons donc :

³⁵ Nous avons aussi réalisé des spectres d'émissions du plasma présent à l'intérieur de la cathode grâce au spectromètre UV-Visible disponible au LISA (SIPAT : Spectroscopie UV d'Intérêt Prébiologique Appliquée à Titan). Dans ce cas, nous observons des raies d'émission ayant une largeur égale à la résolution de ce spectromètre, c'est à dire $0,1 \text{ \AA}$.

³⁶ Il faut néanmoins noter que ce laser nous a été livré avec un colorant émettant 'dans le rouge', alors que nous travaillons aux plus courtes longueurs d'onde qu'il lui est possible d'émettre. Il semble donc que les réglages de certains éléments optiques de ce laser, qui a priori sont fixés par le constructeur et ne doivent pas être modifiés, doivent être refait afin faire fonctionner correctement ce laser 'dans le bleu' et non 'dans le rouge'.

$$\left. \frac{dn_{CN}}{dt} \right)_{Formation} = \left. \frac{dn_{CN}}{dt} \right)_{Recombinaison} \quad (4.3)$$

où $\left. \frac{dn_{CN}}{dt} \right)_{Formation}$ est le nombre de radicaux créés par photodissociation du cyanogène par unité de volume et de temps, alors que $\left. \frac{dn_{CN}}{dt} \right)_{Recombinaison}$ est le nombre de radicaux qui se recombinent en cyanogène par unité de volume et de temps.

L'équation (4.3) peut alors s'écrire :

$$F \times \sigma_{C_2N_2}^{147.nm} \times \Phi \times n_{C_2N_2} = k_0 \cdot (n_{CN})^2 \quad (4.4)$$

où :

- F est le flux de notre lampe à 147 nm estimé à $3,4 \cdot 10^{18}$ photons.m⁻².s⁻¹ (le flux optimal à cette longueur d'onde est de $3,4 \cdot 10^{19}$ photons.m⁻².s⁻¹)
- $\sigma_{C_2N_2}^{147.nm}$ est la section efficace d'absorption du cyanogène à 147 nm ($\sigma_{C_2N_2}^{147.nm} = 2,32 \cdot 10^{-22}$ m², Connors et al., 1974).
- Φ est le rendement quantique de production de CN lors de la photodissociation du cyanogène (C₂N₂), nous l'avons estimé à 2.
- $n_{C_2N_2}$ est la densité (molécules.m⁻³) de cyanogène (C₂N₂) dans le réacteur (nous considérerons P=0,4 mbars ce qui équivaut à une densité de 10^{22} molécules.m⁻³).
- k_0 est la constante de vitesse de la réaction de recombinaison CN + CN → C₂N₂, à 300 K ce coefficient est égal à $3,2 \cdot 10^{-23}$ m³.molécules⁻¹.s⁻¹ (Tsang W., 1992).

Notre limite de détection actuelle du radical CN est donc de $7 \cdot 10^{20}$ molécules.m⁻³ ³⁷.

3.2.c. Résultats expérimentaux concernant les polyHCNs

Malgré cette limite de détection relativement élevée due aux problèmes de résolution sur le laser à colorant, nous avons tenté de détecter la présence de radicaux CN éventuellement produits par dégradation thermique des polymères. Pour cela, nous avons chauffé un échantillon de 420 mg à 575 K (environ 300°C). Si nous supposons que la production en radicaux CN est égale à la production d'acide cyanhydrique, que nous avons mesurée par spectroscopie infrarouge, nous pouvons alors attendre une production de radicaux CN égale à 10^{16} molécules.g⁻¹.s⁻¹. De plus, le volume du réacteur étant de 225 cm³,

³⁷ Pour comparaison, il a été montré que la limite de détection du radical OH troposphérique par cette technique est de $1,8 \cdot 10^{12}$ molécules.m⁻³ (Wheeler et al., 1998). Je n'ai pas trouvé de limite de détection du radical CN par cette technique dans la littérature.

nous pouvons alors atteindre une densité de radicaux CN d'environ $2 \cdot 10^{19}$ molécules.m⁻³. Cette densité est 35 fois inférieure à la limite de détection que nous venons de calculer.

Effectivement, durant cette expérience nous n'avons détecté aucun signal pouvant s'apparenter à de la fluorescence provenant du radical CN. Pour l'instant, nous ne sommes donc pas en mesure de vérifier expérimentalement si les radicaux CN sont des produits primaires de la dégradation des polymères de HCN.

IV.4. Conclusion

Nous avons tout d'abord montré que, dans les conditions expérimentales représentatives de l'environnement cométaire, l'hexaméthylènetétramine (HMT) n'était vraisemblablement pas dégradé par chauffage en des espèces gazeuses plus légères mais plutôt sublimé. D'autre part, ce composé ne produit que très peu d'espèces gazeuses par irradiation UV. Cette molécule semble donc particulièrement stable. Cette stabilité est vraisemblablement due à sa structure en cage, en effet la production d'espèces gazeuses plus légères nécessite la coupure de trois liaisons chimiques. Ainsi, l'hexaméthylènetétramine (HMT) ne peut vraisemblablement pas expliquer la production de radicaux CN dans l'environnement cométaire. Nous nous sommes donc concentrés sur l'étude de la dégradation des polymères de HCN.

L'étude menée par spectroscopie infrarouge nous a permis d'identifier puis de quantifier la production des espèces stables lors du chauffage et de l'irradiation UV des polymères de HCN. Néanmoins comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les polymères de HCN ne peuvent expliquer la distribution spatiale des radicaux CN dans la coma, uniquement si ceux ci sont directement issus de la dégradation du matériel organique étudié. Nous avons donc cherché à mettre en évidence la production de radicaux CN par dégradation des polymères de HCN. Malheureusement, nous n'y sommes pas parvenu avec le dispositif expérimental actuel. Les données quantitatives acquises par spectroscopie infrarouge nous permettront néanmoins de modéliser la dégradation de ces composés dans l'environnement cométaire en supposant que la production en radicaux CN est égale est à celle qui a été mesurée pour l'acide cyanhydrique (HCN). Aussi quels que soient les résultats théoriques, que nous présenterons dans le chapitre suivant, nous ne pourrons pas conclure définitivement sur la possibilité que les polymères de HCN soient à l'origine d'une partie de la production des radicaux CN observés dans l'environnement cométaire.

IV.5. Bibliographie relative au chapitre IV

- Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., and Chang, S., **1994**, Infrared spectrum of matrix isolated Hexamethylenetetramine in Ar and H₂O at cryogenic temperatures., *Journal of Physical Chemistry* **98**:12206-12210.
- Cody, R. J., Sabety-Dzvonik, J., and Jackson, W. M., **1977**, Laser-induced fluorescence on CN($X^2\Sigma^+$) produced by photolysis of C₂N₂ at 160 nm, *The Journal of Chemical Physics* **66**(5):2145-2152.
- Connors, R. E., Roebber, J. L., and Weiss, K., **1974**, Vacuum ultraviolet spectroscopy of cyanogen and cyanoacetylenes, *The Journal of Chemical Physics* **60**(12):5011-5017.
- Cottin, H., Bachir, S., Raulin, F., and Gazeau, M. C., **2002**, Photodegradation of HMT by VUV and its relevance for CN and HCN extended sources in comets., *Advances in Space Research*. **30**(6):1481-1488.
- Cottin, H., Gazeau, M. C., Doussin, J. F., and Raulin, F., **2000**, An experimental study of the photodegradation of polyoxymethylene at 122, 147 and 193 nm, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* **135**:53-64.
- Fray, N., Bénilan, Y., Cottin, H., and Gazeau, M.-C., **2004a**, New experimental results on the degradation of polyoxymethylene. Application to the origin of the formaldehyde extended source in comets, *Journal of Geophysical Research Planets* **109**:E07S12.
- Fray, N., Bénilan, Y., Cottin, H., Gazeau, M.-C., and Crovisier, J., **submitted**, CN extended source: a review of observations and modelisations, *Planetary and Space Science*.
- Fray, N., Cottin, H., Gazeau, M. C., Minard, R. D., Raulin, F., and Bénilan, Y., **2004b**, Experimental study of the degradation of polymers. Application to the origin of extended sources in cometary atmospheres., *Meteoritics & Planetary Science* **39**(4):581-587.
- Iwakami, Y., Takazono, M., and Tsuchiya, T., **1968**, Thermal decomposition of Hexamethylene Tetramine, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **41**:813-817.
- Jackson, W. M., **1974**, Laser measurements of the radiative lifetime of the B² Σ^+ state of CN, *The Journal of Chemical Physics* **61**(10):4177-4182.
- Knowles, P. J., Werner, H. J., Hay, P. J., and Cartwright, D. C., **1988**, The A² Π -X² Σ^+ red and B² Σ^+ -X² Σ^+ violet systems of the CN radical: Accurate multireference configuration interaction calculations of the radiative transition probabilities, *Journal of Chemical Physics* **89**:7334.
- Lowenthal, M. S., Khanna, R. K., and Moore, M. H., **2004**, Infrared spectrum of solid isocyanic acid (HNCO): vibrational assignments and integrated band intensities, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **58**(1):73-78.
- Luque, J., and Crosley, D. R., **1999**, LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5), *SRI International Report MP 99-009*.
- Oh, C. Y., Shin, S. K., Kim, H. L., and Park, C. R., **2002**, Photodissociation of cyclopropyl cyanide at 193 nm, *Chemical Physics Letters* **363**:404-408.
- Schulz, R., and A'Hearn, M. F., **1995**, Shells in the C₂ coma of Comet P/Halley, *Icarus* **115**(1):191-198.
- Tsang W., **1992**, Chemical kinetic database for combustion chemistry, Part VI, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21**(4):753.
- Wheeler, M. D., Newman, S. M., Orr-Ewing, A. J., and Ashfold, M. N. R., **1998**, Cavity Ring-Down Spectroscopy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**(3):337-351.

Chapitre V

Modélisation de la production d'espèces gazeuses par dégradation de composés organiques solides présents dans les grains

Nous disposons maintenant de données quantitatives régissant la dégradation des polymères de HCN par irradiation UV et chauffage ainsi que celles concernant la dégradation du polyoxyméthylène (ou POM, polymère de H_2CO , $-(\text{CH}_2\text{-O})_n-$) (Cottin, 1999 et Fray et al., 2004, voir annexe 3). Ces mesures expérimentales vont être incorporées à un modèle d'atmosphère cométaire afin de tenter d'expliquer les productions de radicaux cyanogène (CN) et de formaldéhyde (H_2CO) qui ne peuvent pas être expliquées par la photolyse de HCN ou par la sublimation directe du noyau.

Le travail présenté dans ce chapitre est basé sur le modèle développé par Cottin et al. (2004) afin d'expliquer la source étendue de formaldéhyde observée par la sonde Giotto dans 1P/Halley.

Dans ce chapitre, je décrirai le modèle de Cottin et al. (2004) ainsi que les modifications que j'y ai apportées, puis les études concernant la production de formaldéhyde puis des radicaux CN.

V.1. Présentation du modèle.

Je présente ici les équations nous permettant de modéliser la production d'espèces gazeuses à partir des dégradations thermiques et photolytiques des composés organiques réfractaires dans l'environnement cométaire. Ce modèle a déjà permis d'expliquer la production de H_2CO dans 1P/Halley à 0,9 UA (Cottin et al., 2004). Néanmoins, afin d'étudier la production de H_2CO dans C/1995 O1 (Hale-Bopp) et de CN dans 1P/Halley, ce premier modèle a dû être adapté³⁸. Les deux adaptations principales sont décrites ci-dessous :

- Ce modèle requiert le calcul de l'évolution de la masse de composé organique présente dans chaque grain en fonction de la distance au noyau ($m_\alpha(r)$). La dégradation thermique du POM ne produit qu'une seule espèce gazeuse : le formaldéhyde (Cottin et al., 2001b et Fray et al., 2004 voir annexe 3). Or, comme nous l'avons vu, le chauffage des polymères de HCN conduit à la production de plusieurs espèces gazeuses. Aussi, afin de calculer $m_\alpha(r)$, nous prenons désormais en compte la production d'un nombre quelconque d'espèces gazeuses par dégradation thermique.

- Cottin et al. (2004) ont montré, par comparaison des différentes longueurs d'échelle caractéristiques introduites dans ce modèle, que la production thermique de H_2CO à partir du

³⁸ Outre les modifications effectuées sur les expressions mathématiques permettant le calcul de la production d'espèces gazeuses par dégradation de la composante organique réfractaire, nous avons aussi développé un modèle basé sur la diffusion de Mie nous permettant de calculer la température des grains. J'ai aussi actualisé ce modèle afin de le rendre utilisable à une distance héliocentrique quelconque.

POM était prédominante devant la production photolytique dans 1P/Halley à 0,9 UA. J'ai développé de nouvelles expressions qui prennent en compte uniquement l'un des deux mécanismes (voir annexe 4). Nous pouvons désormais calculer la fraction relative de chacun des mécanismes de production, ce qui n'était pas possible auparavant.

Je présenterai tout d'abord le calcul de l'évolution de la masse de composé organique présente dans chaque grain en fonction de la distance au noyau ($m_\alpha(r)$), puis les équations différentielles permettant le calcul de la densité volumique d'une espèce gazeuse produite par dégradation de la composante organique réfractaire. Les expressions analytiques complètes sont présentées dans l'annexe 4.

1.1. Evolution de la masse des grains

L'objectif ici est d'explicitier l'évolution de la masse ($m_\alpha(r)$) et de la section efficace ($\sigma_\alpha(r)$) de composés organiques pouvant se dégrader en fonction de la distance au noyau. Pour cela, on cherchera à expliciter le rayon ($R_\alpha(r)$) d'un grain sphérique ne contenant que du matériel organique pouvant se dégrader.

Tout d'abord, on considère des grains sphériques compacts de rayon R , de densité μ (en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) et de masse m . Ces grains contiennent à la fois des minéraux et des composés organiques réfractaires. La fraction massique du composé organique solide pouvant se décomposer en molécules gazeuses est α , sa densité est notée μ' (en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Soit m_α la masse de matériau organique présente sur un grain de rayon R . On a donc :

$$m_\alpha = \alpha \cdot m = \alpha \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \mu \right) = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_\alpha^3 \cdot \mu' \quad (5.1)$$

On peut alors exprimer ce rayon équivalent R_α en fonction du rayon réel R des grains :

$$R_\alpha = \left(\alpha \frac{\mu}{\mu'} \right)^{\frac{1}{3}} R \quad (5.2)$$

La masse de composé organique dans un grain en fonction de la distance au noyau r est régie par :

$$\frac{dm_\alpha(r)}{dt} = -(\sigma_\alpha(r) \cdot C_{\text{Grain}} + m_\alpha(r) \cdot k_{\text{Grain}}) \quad (5.3)$$

en supposant une vitesse des grains constante³⁹ avec la distance au noyau, l'équation (5.3) est équivalente à :

³⁹ Cette hypothèse est justifiée dans la partie 2.2.c de ce chapitre.

$$\frac{dm_{\alpha}(r)}{dr} = - \frac{(\sigma_{\alpha}(r).C_{Grain} + m_{\alpha}(r).k_{Grain})}{V_{Grain}} \quad (5.4)$$

Dans ces deux dernières équations, les différents termes sont :

- $-\sigma_{\alpha}(r).C_{Grain}$ est la perte totale de masse du grain en composé organique solide par dégradation photolytique. Afin de calculer C_{Grain} , qui s'exprime en $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, nous devons tenir compte l'ensemble des espèces gazeuses i produites par irradiation UV du composé organique. Nous avons donc $C_{Grain} = \sum_i m_i \cdot \int_{\lambda} f_{\lambda} \cdot \Phi_{\lambda}^i d\lambda$ où f_{λ} est l'irradiance solaire (en $\text{photons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{nm}^{-1}$) et Φ_{λ}^i et m_i sont respectivement le rendement quantique de production et la masse de la molécule i (en kg). D'autre part, nous considérons que $\sigma_{\alpha}(r) = \pi.R_{\alpha}(r)^2$. Rigoureusement, cette section efficace d'absorption devrait être calculée en utilisant la théorie de la diffusion de Mie. Néanmoins, Cottin et al. (2004) ont montré que la majeure partie du H_2CO était produite à partir des plus gros grains. Or pour ces grains, la section efficace d'absorption est égale à la section géométrique.
- $-k_{Grain}.m_{\alpha}(r)$ est la perte totale de masse du grain en composé organique solide par dégradation thermique. Comme précédemment nous devons considérer toutes les espèces gazeuses i produites par dégradation thermique du composé organique étudié. Nous avons donc $k_{Grain} = \sum_i m_i \cdot (A_i \cdot e^{-E_{ai}/RT})$ où m_i (kg) est la masse, A_i (en $\text{molécules.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$) le facteur de fréquence et E_{ai} (J.mole^{-1}) l'énergie d'activation correspondant à l'espèce gazeuse i . k_{Grain} s'exprime donc en molécules.s^{-1} . D'autre part, on considère que $m_{\alpha}(r) = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \mu' \cdot R_{\alpha}(r)^3$.

En remplaçant $m_{\alpha}(r)$ et $\sigma_{\alpha}(r)$ par leur expression en fonction de $R_{\alpha}(r)$, l'équation (5.4) se simplifie alors en :

$$\frac{dR_{\alpha}(r)}{dr} + \frac{1}{3} \cdot \frac{k_{Grain}}{V_{Grain}} \cdot R_{\alpha}(r) = \frac{-1}{4 \cdot \mu'} \cdot \frac{C_{Grain}}{V_{Grain}} \quad (5.5)$$

L'intégration analytique de cette équation est présentée dans l'annexe 4.

1.2. Calcul de la densité volumique de l'espèce considérée

1.2.a. Production par dégradation de composante organique réfractaire

Soit M^{40} une espèce gazeuse produite par dégradation photolytique et thermique d'un composé organique solide présent dans les grains et $n_M(r)$ sa densité volumique en fonction de la distance au noyau. La densité $n_M(r)$ est alors solution de l'équation de conservation de la matière :

$$\frac{\partial n_M(r)}{\partial t} + \text{div}(n_M(r) \cdot v_{\text{gaz}}) = \left(\frac{dM}{dt} \right)_P - \left(\frac{dM}{dt} \right)_D \quad (5.6)$$

$\left(\frac{dM}{dt} \right)_P$ et $\left(\frac{dM}{dt} \right)_D$ étant respectivement les vitesses associées aux processus de production et de destruction de l'espèce gazeuse M dans l'environnement cométaire.

En appliquant, les hypothèses du modèle de Haser (état stationnaire, vitesse constante du gaz et des grains dans la coma et symétrie sphérique autour du noyau, voir annexe 1), l'équation (5.6) se simplifie en :

$$\frac{d(n_M(r) \cdot r^2)}{dr} = \frac{r^2}{v_{\text{gaz}}} \cdot \left[\left(\frac{dM}{dt} \right)_P - \left(\frac{dM}{dt} \right)_D \right] \quad (5.7)$$

Dans les deux équations précédentes (5.6 et 5.7) :

- $\left(\frac{dM}{dt} \right)_D$ représente la vitesse de destruction par photolyse de la molécule gazeuse M . Nous avons donc $\left(\frac{dM}{dt} \right)_D = \beta_M \cdot n_M(r)$ (5.8) où β_M est le taux de photodissociation (s^{-1}) de l'espèce gazeuse M .

- $\left(\frac{dM}{dt} \right)_P$ représente la vitesse de production de la molécule gazeuse M par dégradation de composé organique réfractaire présent dans les grains. Ce terme s'écrit :

$$\left(\frac{dM}{dt} \right)_P = n_{\text{Grain}}(r) [\sigma_\alpha(r) \cdot C_M + m_\alpha(r) k_M(T)] \quad (5.9)$$

Dans cette dernière équation (5.9), les différents termes sont :

- $n_{\text{Grain}}(r)$ est la densité volumique de grains (m^{-3}) dans la coma en fonction de la distance au noyau ; elle correspond à celle d'une particule non détruite dans la coma.

⁴⁰ Dans ce manuscrit, l'espèce M désigne soit le formaldéhyde (H_2CO), soit le radical cyanogène (CN). Néanmoins ce modèle étant général M peut désigner toutes espèces produites par dégradation de composé organique réfractaire.

Nous avons donc $n_{Grain}(r) = \frac{Q_{Grain}}{4\pi \cdot v_{Grain} \cdot r^2}$ où Q_{Grain} est le taux de production de grains (s^{-1}) et v_{Grains} est la vitesse de ces grains ($m \cdot s^{-1}$).

- $\sigma_\alpha(r) \cdot C_M$ est la production d'espèces gazeuses par irradiation UV du composé organique solide étudié. $\sigma_\alpha(r)$ est la section efficace d'absorption de la matrice organique solide exposé au flux solaire incident dans un grain. C_M représente la production de l'espèce gazeuse M ($m^{-2} \cdot s^{-1}$). On a $C_M = \int_\lambda f_\lambda \cdot \Phi_\lambda^M \cdot d\lambda$ où f_λ est l'irradiance solaire (en $photons \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot nm^{-1}$) et Φ_λ^M le rendement quantique de production de l'espèce M en fonction de la longueur d'onde.
- $m_\alpha(r) k_M(T)$ est la production de l'espèce gazeuse M , par dégradation thermique du composé organique solide étudié. La constante cinétique de production $k_M(T)$ s'exprime en fonction de la température T grâce à la loi d'Arrhénius ($k_M(T) = A_M \cdot e^{-E_{am}/R \cdot T}$), où A_M et E_{am} sont respectivement le facteur de fréquence (en $molécules \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$) et l'énergie d'activation (en $J \cdot moles^{-1}$) et R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 J \cdot K^{-1}$).

Finalement, en remplaçant les expressions (5.8) et (5.9) dans l'équation (5.7), nous trouvons :

$$\frac{d(n_M(r) \cdot r^2)}{dr} + \frac{(n_M(r) \cdot r^2)}{l_M} = \frac{Q_{Grain}}{4\pi \cdot v_{Grain} \cdot v_{Gaz}} [\sigma_\alpha(r) \cdot C_M + k_M(T) \cdot m_\alpha(r)] \quad (5.10)$$

où l_M est la longueur d'échelle de photodissociation de l'espèce gazeuse M ($l_M = v_{gaz} / \beta_M$).

Connaissant l'évolution de la section efficace, $\sigma_\alpha(r)$, avec la distance au noyau et celle de la masse, $m_\alpha(r)$, de composé organique pouvant se dégrader (voir annexe 4), l'équation (5.10) est intégrable analytiquement. Cette intégration analytique, ainsi que l'expression de $n_M(r)$, sont présentées dans l'annexe 4. Dans l'annexe 4, sont aussi données les expressions de $n_M^T(r)$ et $n_M^P(r)$ (respectivement les densités volumiques de M ne prenant en compte uniquement la production par les mécanismes thermiques ou photolytique). Ces expressions nous permettent alors de calculer la contribution de chacun des mécanismes de production.

La densité volumique $n_M(r)$ prend en compte uniquement la production d'espèces gazeuses par dégradation du matériel organique réfractaire présent dans les grains. Or, une partie du formaldéhyde peut provenir de la sublimation directe du noyau et une fraction importante des radicaux CN provient de la photolyse de l'acide cyanhydrique (HCN) en phase

gazeuse. Aussi, afin de calculer la densité totale de ces espèces dans la coma, nous devons ajouter à $n_M(r)$, la densité correspondante à ces mécanismes de production. Les paragraphes suivants donnent les équations utilisées pour calculer ces densités volumiques.

1.2.b. Production par sublimation du noyau

La densité volumique de H_2CO provenant de la sublimation directe du noyau est supposée être égale à celle d'une 'molécule mère' (voir annexe 1). Cette densité s'exprime alors :

$$n_{H_2CO,sublimation}(r) = \frac{Q_{H_2CO,sublimation}}{4\pi \cdot v_{gaz} \cdot r^2} \cdot e^{-r/l_{H_2CO}} \quad (5.11)$$

où :

- r est la distance au noyau (en m).
- $Q_{H_2CO,sublimation}$ est le taux de production de formaldéhyde (en molécules.s⁻¹) par sublimation du noyau.
- v_{gaz} est la vitesse d'expansion des gaz dans la coma (en m.s⁻¹)
- l_{H_2CO} est la longueur d'échelle de photolyse du formaldéhyde (en m) ; elle est égale à v_{gaz} / β_{H_2CO} , où β_{H_2CO} est le taux de photodissociation du formaldéhyde ($\beta_{H_2CO} = 2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 1 UA, Crovisier, 1994).

1.2.c. Production par photodissociation d'une molécule 'mère' gazeuse

La densité volumique des radicaux CN provenant de la photolyse de HCN est décrite par le modèle de Haser pour une molécule 'fille' (voir annexe 1). D'autre part, comme l'acide cyanhydrique provient entièrement de la sublimation directe du noyau (Magee-Sauer et al., 1999), cette densité s'exprime alors :

$$n_{CN,Photolyse.HCN}(r) = \frac{Q_{HCN}}{4\pi \cdot v_{gaz} \cdot r^2} \cdot \frac{l_{CN}}{l_{HCN} - l_{CN}} (e^{-r/l_{HCN}} - e^{-r/l_{CN}}) \quad (5.12)$$

où :

- r est la distance au noyau (en m).
- Q_{HCN} est le taux de production de HCN (molécules.s⁻¹) par sublimation du noyau.
- v_{gaz} est la vitesse du gaz dans la coma (m.s⁻¹).
- l_{HCN} est la longueur d'échelle de photolyse de HCN ; elle est égale à

$$l_{HCN} = \frac{1}{\beta_{HCN}} \cdot \frac{v_{gaz}^2}{\sqrt{v_{gaz}^2 + v_{eject}^2}} \quad \text{où } \beta_{HCN} \text{ est le taux de photodissociation de HCN et } v_{eject} \text{ la}$$

vitesse d'éjection acquise par le radical CN lors de la photodissociation de HCN ($\beta_{HCN} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à 1 UA et $v_{eject} = 864 \text{ m.s}^{-1}$, voir chapitre 2 et Fray et al., soumis).

- l_{CN} la longueur d'échelle de photolyse du radical cyanogène (voir chapitre 2 et Fray et al., soumis).

1.3. Discussion du modèle

Nous sommes désormais en mesure de calculer la densité volumique totale d'une espèce gazeuse M produite par dégradation thermique et photolytique de composés organiques réfractaires présents dans les grains ainsi que par sublimation directe du noyau ou par photodissociation d'une molécule 'mère' en phase gazeuse. Le calcul de cette densité volumique requiert la connaissance de nombreux paramètres d'entrée, qui peuvent être regroupés en 4 groupes :

- Les paramètres expérimentaux régissant la production d'espèces gazeuses par dégradation de composés organiques réfractaires. Concernant le polyoxyméthylène, afin de modéliser la dégradation photolytique, nous utiliserons les valeurs de C_{Grains} et C_{H_2CO} calculées par Cottin et al. (2001a) ($C_{Grains} = 6,76 \cdot 10^{-9} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $C_{H_2CO} = 5,07 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Il faut noter que la dégradation thermique du POM a été étudiée en utilisant deux types différents de polymères (Fray et al., 2004, voir annexe 3). Nous utiliserons ici les données relatives au 'POM Aldrich', c'est à dire $A = 7,2 \cdot 10^{32} \text{ molécules.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$ et $E_a = 99 \cdot 10^3 \text{ kJ.moles}^{-1}$ (voir annexe 3 pour les résultats expérimentaux et annexe 5 pour une étude de sensibilité en fonction du type de POM considéré). Concernant les polymères de HCN, le calcul de C_{Grains} et C_{CN} est présenté dans la 3^{ème} partie de ce chapitre. Le calcul de la dégradation thermique de ces composés ne prend en compte, dans un premier temps, que la production d'ammoniac (NH_3) et d'acide cyanhydrique (HCN) (voir chapitre 4, tableau 4.4).

- Les paramètres relatifs au grains, on en distingue quatre : la distribution en taille des grains, leur nombre, dans chaque classe de la distribution considérée, éjectés depuis le noyau par seconde (Q_{Grain} en s^{-1}), leur vitesse dans la coma (v_{Grain} en m.s^{-1}) et leur température (T_{Grain} en K). Le calcul de ces trois paramètres est détaillé dans le cadre des deux études que nous avons menées. Dans le cas de l'étude de la production de H_2CO dans C/1995 O1 (Hale-Bopp), bien que nous ayons comparé le résultat de nos calculs avec des données de la littérature, nous avons aussi modélisé le flux thermique des grains afin de vérifier la pertinence de ces paramètres (voir annexe 6). En effet, le flux thermique dans l'infrarouge, avec le flux diffusé dans le visible, sont les seules données observationnelles directes

concernant les grains alors que les valeurs de Q_{Grain} et v_{Grain} , disponibles dans la littérature, dépendent des modèles considérés pour les calculer. D'autre part, nous avons effectué une étude de sensibilité en faisant varier les valeurs des paramètres relatifs aux grains (Q_{Grain} , v_{Grain} et T_{Grain}) (voir annexe 5).

- Les paramètres relatifs aux gaz. Le calcul de Q_{Grain} et v_{Grain} nécessite la connaissance des taux de production de gaz (Q_{gaz} en molécules.s⁻¹) ainsi de leur vitesse d'expansion dans la coma (v_{gaz} en m.s⁻¹). Les valeurs des taux de production et de la vitesse d'expansion des gaz utilisées dans ce modèle proviennent directement des données observationnelles (Biver et al., 2002 et Schleicher et al., 1998).

- Les paramètres libres. Afin de reproduire les données observationnelles, notre modèle comporte deux paramètres libres que nous devons ajuster : α la fraction massique de composé organique réfractaire que nous supposons être présente dans les grains ainsi que $Q_{H_2CO, Sublimation}$ ou Q_{HCN} , les taux de production de H₂CO ou de HCN directement par sublimation du noyau. Ces deux paramètres sont ajustés par minimisation de l'écart aux moindres carrés.

Nous présentons dans la suite de ce manuscrit l'étude de l'évolution héliocentrique des taux de production de H₂CO par dégradation du polyoxyméthylène dans la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp) ainsi que de la production de radicaux cyanogène (CN) par dégradation des polymères de HCN dans la comète 1P/Halley.

V.2. Modélisation de la source étendue de H₂CO dans la comète Hale-Bopp (C/1995 O1)

2.1. Position du problème

2.1.a. Etudes précédentes

De nombreuses observations ont montré que le formaldéhyde (H₂CO) est produit en partie par une source étendue dans de nombreuses comètes (Meier et al., 1993, Colom et al., 1992, Biver et al., 1999 et 2002). Dès les premières observations, il a été proposé que la dégradation du polyoxyméthylène était à l'origine de cette source étendue (Meier et al., 1993).

Durant sa thèse, Hervé Cottin a étudié quantitativement les dégradations par irradiation UV et chauffage de ce composé organique solide (Cottin, 1999, Cottin et al., 2000

et 2001b). J'ai poursuivi ce travail en étudiant la production de formaldéhyde gazeux par dégradation thermique à partir de deux types de polyoxyméthylène différents et sur une gamme étendue de température (voir annexe 3 et Fray et al., 2004). Les données expérimentales ont ensuite été introduites dans le modèle présenté dans la section 1 de ce chapitre (Cottin et al., 2004 et Fray et al., 2004).

Nous avons ainsi pu reproduire les mesures de la densité volumique de H_2CO réalisées par la sonde Giotto dans la coma de la comète 1P/Halley à 0,9 UA (Meier et al., 1993), en supposant que les grains contiennent entre 1 et 10% en masse de polyoxyméthylène (Cottin et al., 2004 et Fray et al., 2004). La dégradation du polyoxyméthylène (POM) permet donc d'expliquer la source étendue de formaldéhyde (H_2CO).

Néanmoins, afin de confirmer ce mécanisme, il est nécessaire de reproduire des données d'observations obtenues pour des distances héliocentriques différentes. C'est donc ce à quoi je me suis attaché comme je le décris ci-dessous.

2.1.b. L'évolution héliocentrique des taux de production de formaldéhyde (H_2CO)

Grâce à l'activité exceptionnelle de la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp), le taux de production de formaldéhyde (H_2CO) a pu être mesuré à partir de 4,1 UA (avant son passage au périhélie) et jusqu'à 3,2 UA (après son passage au périhélie) (voir figure 5.1 tirée de Biver et al., 2002). Les taux de production de formaldéhyde présentent une évolution héliocentrique plus rapide que d'autres espèces possédant une température de sublimation similaire, telle que l'acide cyanhydrique (HCN) ou l'hydrogène sulfuré (H_2S)⁴¹ (figure 5.1). Ce comportement est aussi observé pour CS et HNC, composés qui sont vraisemblablement aussi produits par un

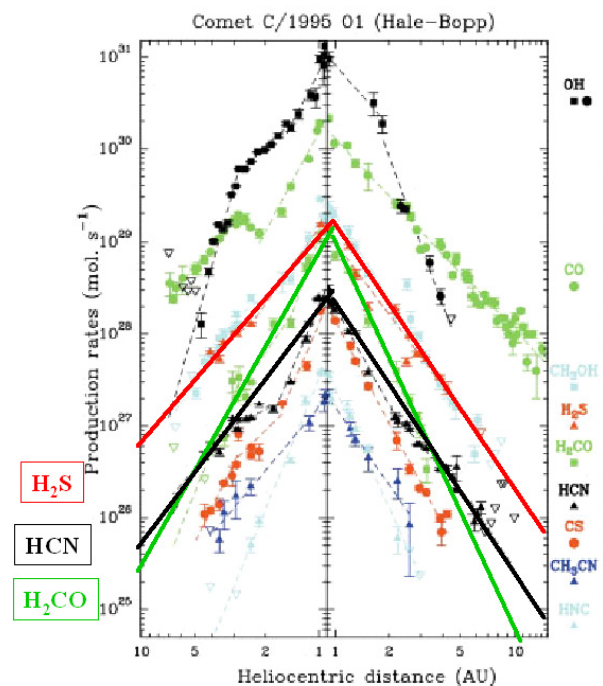


Figure 5.1: Taux de production de différentes espèces (OH, CO, CH_3OH , H_2S , H_2CO , HCN, CS, CH_3CN et HNC) dans la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp) en fonction de la distance héliocentrique (Biver et al., 2002).

⁴¹ La température de sublimation de H_2S , H_2CO et HCN est respectivement de 57, 64 et 95 K (Crovisier, J., 1997).

phénomène de source étendue (Biver et al., 2002 et Bockelée-Morvan & Crovisier, 2002). D'autre part, la présence d'une source étendue de H_2CO a été établie de manière directe dans Hale-Bopp (C/1995 O1) grâce à des observations interférométriques (Wink et al., 1999 et Bockelée-Morvan & Crovisier, 2002).

Notre objectif est donc de tenter de reproduire l'évolution héliocentrique des taux de production de formaldéhyde (H_2CO), en tenant compte de la production de formaldéhyde gazeux par dégradation de polyoxyméthylène.

2.1.c. Calcul numérique des taux de production de formaldéhyde (H_2CO)

Afin de reproduire les données observationnelles, nous devons calculer les taux de production de H_2CO d'une manière identique à celle qui a été utilisée lors du traitement des observations. Pour cela, nous intégrons la densité volumique de H_2CO sur la ligne de visée puis sur le lobe d'antenne afin de trouver le nombre de molécules de H_2CO présentes dans le lobe d'antenne lors de l'observation (figure 5.2). Le taux de production de H_2CO est ensuite calculé grâce au modèle de Haser (annexe 1) en utilisant les mêmes paramètres (longueurs d'échelle parent et fille et rayon du lobe d'antenne) que ceux utilisés lors de l'exploitation des observations⁴².

Puisqu'elle doit être intégrée sur tout le lobe d'antenne, la densité de colonne de H_2CO est calculée jusqu'à une distance du noyau correspondant au rayon du lobe d'antenne projetée sur le plan du ciel. Cette distance est calculée à partir de la distance

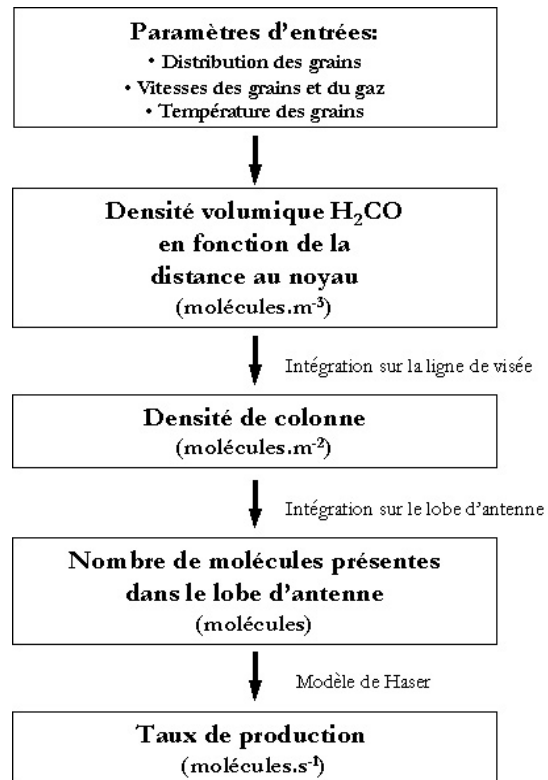


Figure 5.2 : Organigramme du modèle permettant le calcul des taux de production de H_2CO dans la comète Hale-Bopp.

⁴² Nous avons testé notre 'code' d'intégration numérique grâce au modèle de Haser. En effet celui ci permet de calculer les taux de production de 'molécules filles' de manière analytique (voir annexe 1). A partir d'une densité volumique d'une espèce fille, nous avons calculé le taux de production de celle ci par intégration numérique et analytique. Les résultats de ces deux calculs étant identiques, nous en avons conclu que notre 'code' d'intégration numérique ne contient aucune erreur.

géocentrique à laquelle se situait Hale-Bopp lors de chaque observation (figure 5.3). Nous avons considéré un lobe d'antenne de $12''$ pour toutes les observations⁴³. D'autre part, nous avons supposé une lobe dont la sensibilité est uniforme, contrairement à Biver et al. (2002) qui la prenne gaussienne.

Afin de convertir le nombre de molécules de H_2CO présentes dans le lobe d'antenne en un taux de production (molécules. s^{-1}), nous utilisons l'équation (A1.13) présentée dans l'annexe 1, en considérant :

- Une longueur d'échelle parent égale à $6800 R_H^{1.38}$ km (Biver, 1997, page 217)
- Une longueur d'échelle fille égale au rapport entre la vitesse d'expansion des gaz ($V_{Gaz} = 1125 R_H^{-0.42}$ m. s^{-1} , Biver et al., 2002) et le taux de photodissociation de H_2CO ($\beta = 2.10^{-4} s^{-1}$ à 1 UA, Crovisier, 1994).
- Un rayon de lobe d'antenne égal au produit de la distance géocentrique par le rayon angulaire de ce lobe.

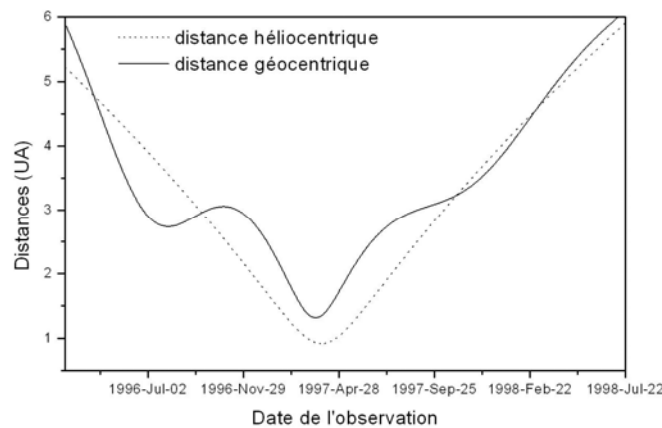


Figure 5.3: Distances héliocentrique et géocentrique de la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp) en fonction de la date d'observation. Ces données sont issues des éphémérides du JPL (<http://ssd.jpl.nasa.gov/cgi-bin/eph>)

2.2. Description et sensibilité des paramètres d'entrées

Nous présenterons dans cette partie, l'ensemble des paramètres nécessaires au calcul de la densité volumique de formaldéhyde (H_2CO) produite par dégradation du polyoxyméthylène (POM). Nous présenterons successivement :

- les paramètres relatifs au gaz : taux de production (Q_{gaz} en molécules. s^{-1}) et la vitesse d'expansion des gaz dans la coma (V_{Gaz} en m. s^{-1}).

⁴³ Nous ne possédons les valeurs du lobe d'antenne que pour les premières observations de H_2CO (R_H compris entre 4.1 et 2.9 UA) qui ont été publiées dans la thèse de N. Biver (1997, p 180). Ces valeurs sont égales à $10.6''$ ou $13.6''$ suivant la transition observée.

- les paramètres relatifs aux grains : le nombre de grains éjectés depuis le noyau en fonction de leur taille (Q_{grain} en s^{-1}), leur vitesse (V_{grain} en $m.s^{-1}$) et leur température (T_{grain} en K). Nous discuterons ici de la sensibilité de ces paramètres uniquement de manière qualitative, une étude rigoureuse de la sensibilité est présentée à l'annexe 5.

2.2.a. Taux de production et vitesse du gaz

Les taux de production de gaz que nous avons utilisés dans ce modèle (figure 5.4) sont les mesures effectuées par Biver et al. (2002).

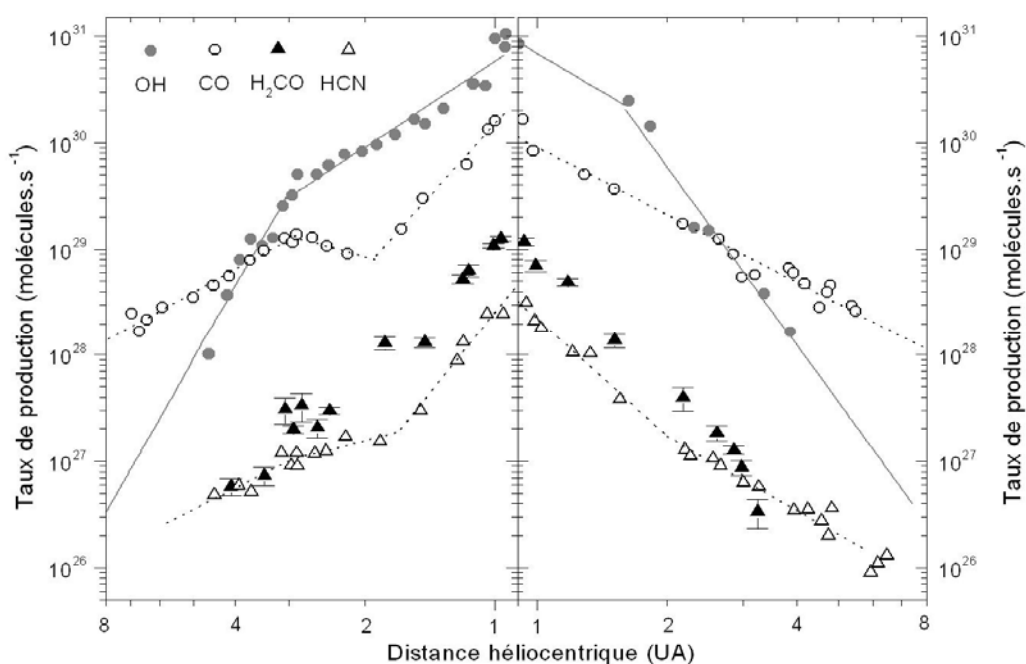


Figure 5.4: Taux de production de gaz (en molécules.s⁻¹) en fonction de la distance héliocentrique dans la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp). Cette figure présente les taux de production de OH (cercles gris), de CO (cercles blancs), de H₂CO (triangles noirs) et de HCN (triangles blancs). Ces données proviennent de Biver et al. (2002).

Selon la distance héliocentrique considérée, la molécule gazeuse prédominante est soit le monoxyde carbone (CO) soit l'eau (H₂O). Puisque le radical hydroxyle (OH) est majoritairement produit par la photolyse de l'eau, son taux de production est un bon traceur de celui de l'eau. La somme des taux de production de OH et de CO permet donc d'estimer la production totale de gaz pour toutes les distances héliocentriques.

Afin de calculer la densité volumique de formaldéhyde (H₂CO) issue de la sublimation directe du noyau, nous devons estimer son taux de production par ce mécanisme pour toutes les distances héliocentriques. Pour cela, nous avons supposé que le taux de production de

formaldéhyde (H_2CO) par sublimation du noyau est proportionnel à celui de l'acide cyanhydrique (HCN) car ces composés possèdent des températures de sublimation relativement proches ($T_{\text{SUBLIM}}(\text{H}_2\text{CO}) = 64 \text{ K}$ et $T_{\text{SUBLIM}}(\text{HCN}) = 95 \text{ K}$, Crovisier, 1997). D'autre part HCN semble être produit uniquement par sublimation directe du noyau (Magee-Sauer et al., 1999).

Concernant la vitesse d'expansion des gaz, nous avons considéré une valeur de $1125 R_{\text{H}}^{-0.42} \text{ m.s}^{-1}$ (figure 5.10). Celle-ci a été déterminée grâce à l'étude de la largeur à mi-hauteur des raies d'émission observées dans le domaine radio (Biver et al., 2002).

2.2.b. Distribution des grains

Nous avons supposé que la forme de la distribution en taille des grains présents dans la coma de la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp) est identique à celle mesurée in-situ dans la coma de la comète Halley. Nous avons donc utilisé la distribution calculée par Crifo & Rodionov (1997) à partir des données acquises par la sonde Giotto dans la coma de 1P/Halley (McDonnell et al., 1991) en supposant une densité de 10^3 kg.m^{-3} . Cette distribution est représentée sur la figure 5.5. Les données concernant les grains de masse comprise entre 10^{-18} et 10^{-6} kg (c'est à dire d'un rayon compris entre $6,2 \cdot 10^{-8}$ et $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$) sont directement issues des mesures in-situ, alors que celles concernant les grains plus petits ou plus gros résultent d'une extrapolation linéaire.

Il est remarquable de constater que la distribution en taille mesurée récemment dans la coma de 81P/Wild 2 présente, elle aussi, des changements de pente à 10^{-9} et 10^{-7} kg (Tuzzolino et al., 2004). La forme de cette distribution ne semble donc pas être uniquement caractéristique à 1P/Halley.

Il faut ici noter que l'étude des flux thermique et diffusé est généralement effectuée en supposant que la distribution des grains est de la forme définie par Hanner (1983). Cette distribution en nombre est définie par $f(R_{\text{Grain}}) \propto (1 - R_{\text{Grain}}^{\text{MIN}} / R_{\text{Grain}})^M \cdot (R_{\text{Grain}}^{\text{MIN}} / R_{\text{Grain}})^N$ où $R_{\text{Grain}}^{\text{MIN}}$ est le rayon des plus petits grains présents dans la coma. On peut montrer que les grains les plus nombreux ont un rayon égal à $R'_{\text{Grain}} = R_{\text{Grain}}^{\text{MIN}} \times (M + N) / N$. La figure 5.5 représente également ce type de distributions. Afin de calculer la distribution de 'Hanner', nous avons utilisé les paramètres qui ont permis à Grün et al. (2001) de reproduire leurs mesures du flux thermique des grains dans C/1995 O1 (Hale-Bopp) ($N=3,7$, $R'_{\text{Grain}} = 0,42 \mu\text{m}$ et $R_{\text{Grain}}^{\text{MIN}} = 0,1 \mu\text{m}$).

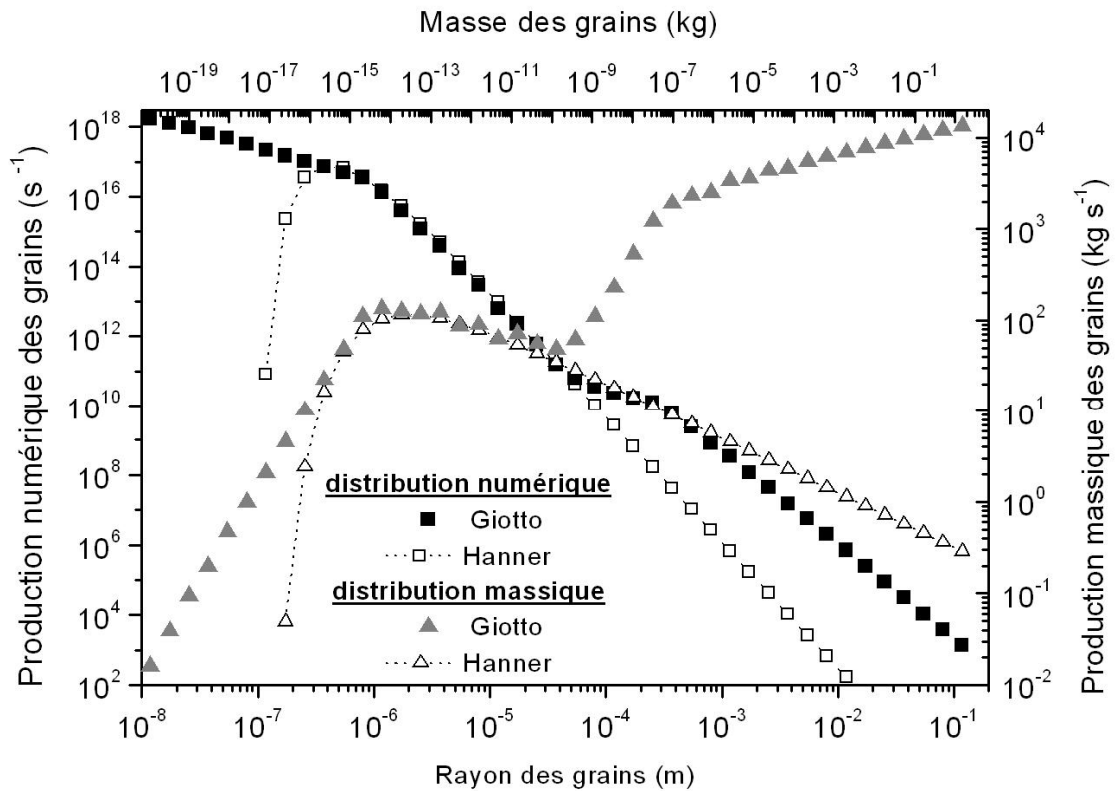


Figure 5.5 : Production en nombre et en masse de grains en fonction de leur rayon et de leur masse. La distribution ‘Giotto’ mesurée in-situ dans la coma de 1P/Halley à 0,9 UA (Crifo and Rodionov, 1997) est représentée par des symboles pleins alors que la distribution ‘Hanner’ est représentée par des symboles vides.

Nous constatons que la pente de ces deux distributions, pour des grains possédant des rayons compris entre 10^{-6} et 10^{-4} m est très similaire. Les deux types de distributions permettent alors de reproduire correctement le flux thermique des grains (voir Grün et al., 2001 et annexe 6). Néanmoins, si on considère une distribution de ‘Hanner’, la majeure partie de la masse est contenue dans les grains microniques, alors que les observations in-situ montrent que celle-ci est comprise dans les plus gros grains (McDonnell et al., 1991 et Tuzzolino et al., 2004). C’est pourquoi nous considérons la distribution issue des observations in-situ.

Afin d’être applicable à l’étude de l’évolution héliocentrique des taux de production de H_2CO dans C/1995 O1 (Hale-Bopp), cette distribution doit être adaptée : 1.) la taille du plus gros grain présent dans la distribution varie avec la distance héliocentrique et 2.) la masse totale de grains éjectés depuis le noyau doit reproduire les mesures du taux de production de poussières ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$) qui ont été effectuées sur C/1995 O1 (Hale-Bopp).

i. Taille du plus gros grain éjectable

Nous supposons que le plus gros grain éjecté par le noyau est celui pour lequel la force de gravitation due au noyau de la comète est égale à la poussée des gaz sur ce grain. L'expression de la force de poussée exercée par les gaz sur les grains est complexe, mais Crifo & Rodionov (1997) ont montré que le rayon du plus gros grains éjecté (a_{Max}) par un noyau cométaire pouvait être calculé grâce à l'équation suivante :

$$a_{Max} = \frac{3}{\pi} \frac{m_{gaz} \cdot (1-A) \cdot c_{\odot}}{G \cdot \rho_{grain} \cdot \rho_n \cdot R_n \cdot L_s} \sqrt{\frac{k_B \cdot T_{gaz}^0}{2\pi \cdot m_{gaz}}} \cdot \frac{f \cdot \cos(z)}{r_h^2} \quad (5.13)$$

Dans cette équation :

- m_{gaz} est la masse moyenne des molécules de gaz (kg), que j'ai supposée être égale à la moyenne des masses des molécules de monoxyde de carbone (CO) et d'eau (H₂O) pondérées

par leurs taux de productions respectifs $\left(m_{gaz} = \frac{m_{CO} \cdot Q_{CO} + m_{H_2O} \cdot Q_{H_2O}}{Q_{CO} + Q_{H_2O}} \right)$.

- A est l'albédo des poussières, supposé égal à 0,04. Cette valeur est celle qui a été mesurée pour le noyau de la comète de Halley (Keller et al., 1987).

- c_{\odot} est la constante solaire ($c_{\odot} = 1367,6 \text{ J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Elle correspond à l'énergie solaire reçue en 1 seconde par une surface de 1 m² située à 1 UA.

- G est la constante de gravitation ($G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3.\text{s}^{-2}.\text{kg}^{-1}$).

- ρ_{grain} est la densité des grains supposée égale à 1000 kg.m⁻³ (Crifo & Rodionov, 1997). Cette valeur est celle qui a été utilisée afin de calculer la distribution présentée figure 5.5 à partir des données acquises in-situ.

- ρ_n est la densité du noyau supposée égale à 500 kg.m⁻³. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la densité des noyaux cométaires n'est pas connue avec précision, elle peut être comprise entre 100 et 900 kg.m⁻³. Nous avons donc considéré arbitrairement une masse volumique de 500 kg.m⁻³.

- R_n est le rayon du noyau de la comète. Le rayon du noyau de C/1995 O1 (Hale-Bopp) n'est pas déterminé avec précision. Les valeurs reportées dans la littérature varient de 22 km (Altenhoff et al., 1999) à 35 km (Sekanina, 1999). Nous avons donc considéré arbitrairement un rayon égal à 30 km.

- L_s est la chaleur latente de sublimation de la glace d'eau ($L_s = 2660 \text{ kJ.kg}^{-1} = 7,95 \cdot 10^{-20} \text{ J.molécules}^{-1}$; Kührt, 1999).

- k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

- T_{gaz}^0 est la température du gaz à la surface du noyau⁴⁴.
- f est le rapport entre la surface de glaces exposées et la surface totale du noyau. J'ai supposé ce rapport égal à 0.2 (Weiler et al., 2003).
- z est l'angle zénithal du soleil. En effet l'équation (5.13) n'est valable qu'en un point particulier du noyau. Afin de trouver le rayon maximal des grains éjectés, j'ai supposé $z = 0^\circ$, c'est à dire $\cos z = 1$.
- r_h est la distance héliocentrique en UA.

Les résultats de ce calcul, présentés sur la figure 5.6, doivent être comparés à des données observationnelles. Malheureusement, étant très peu nombreux dans la coma (figure 5.5), les gros grains sont difficiles à observer. Il existe donc très peu de données les concernant. Néanmoins, des études par écho radar ont montré que des grains d'une taille de l'ordre du centimètre étaient présents dans la coma lorsque la comète se situe à environ 1 UA (Harmon et al., 1999). Notre calcul est en accord avec ce type d'observation puisque nous trouvons que le rayon du plus gros grain éjecté depuis le noyau de la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp) est de 1,24 cm à 1 UA.

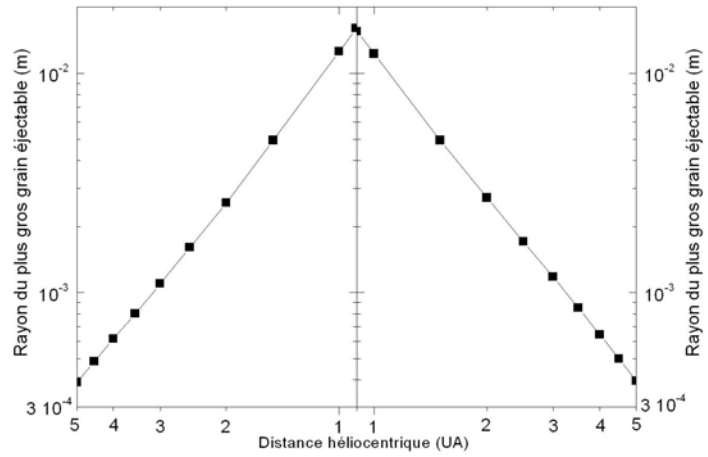


Figure 5.6: Rayon du plus gros grain éjecté en fonction de la distance héliocentrique. Chaque point correspond à une observation de H₂CO.

⁴⁴ La température des gaz à la surface du noyau est directement reliée à la température du noyau (Crifo & Rodionov, 1997) :

$$\sqrt{\frac{T_{gaz}^0}{T_{noyau}}} = \sqrt{1 + \left(\frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \right)^2} - \left(\frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \right) \text{ avec } S = M \cdot \sqrt{\frac{\gamma}{2}}.$$

Dans les équations précédentes γ est le rapport des chaleurs spécifiques à pression et volume constant (nous avons adopté une valeur de 4/3 correspondante à un gaz polyatomique) et M est le nombre de Mach que nous avons supposé égal à 1 (voir figure 3 de Crifo, J. F., 1995). D'autre part la température de surface du noyau est calculée à l'équilibre thermique :

$$\sigma \cdot T_{noyau}^4 \cdot (4 \cdot \pi \cdot R_n^2) + L_s \cdot Q_{OH} = \frac{(1 - A) \cdot c_{\odot}}{r_h^2} \cdot (\pi \cdot R_n^2) \text{ où } \sigma \text{ est la constante de Stephan } (5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}).$$

Les trois termes de cette équation sont : le flux thermique réémis par toute la surface du noyau, l'énergie nécessaire à la sublimation de la glace d'eau et le flux incident absorbé par la surface du noyau exposée au flux solaire.

D'autre part, nos résultats peuvent aussi être comparés avec ceux de Weiler et al. (2003), qui ont été obtenus grâce à un modèle hydrodynamique de la coma interne. Weiler et al. (2003) ont trouvé que le rayon du plus gros grain éjecté par le noyau de la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp) était de 10^{-3} m à 3 UA et de $0,25 \cdot 10^{-3}$ m à 4 UA. Ces résultats sont très proches des nôtres qui sont représentés sur la figure 5.6.

ii. Taux de production de poussières

Afin de calculer le nombre de grains émis par le noyau, nous avons tout d'abord ajusté notre distribution aux taux de production de poussières ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$) mesurés dans la comète Hale-Bopp (C/1995 O1). Pour cela, nous avons compilé les valeurs de ce paramètre publiées dans la littérature. Ces données, ainsi que la production massique de gaz, sont représentées sur la figure 5.7. D'autre part, nous avons calculé le rapport entre les productions massiques de poussières et de gaz⁴⁵ (figure 5.8) en supposant que le taux de production massique de gaz est égal à $Q_{\text{gaz}} (\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}) = Q_{\text{OH}} \times m_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{CO}} \times m_{\text{CO}}$. Suivant les observations, ce rapport varie de 1 à 50 (figure 5.8).

Référence	Domaine de longueurs d'onde dans lequel les observations ont été effectuées
Jewitt and Matthews, 1999	350 - 2000 μm
Grün et al., 2001	3,6 - 170 μm
Lisse et al., 1999	5 - 13 μm
Weiler et al., 2003	410 – 610 nm
Weaver et al., 1999	200 – 319 nm

Tableau 5.1 : Domaines de longueurs d'onde des observations ayant permis des déterminations du taux de production de poussières (en $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$).

Les observations ayant permis la détermination du taux de production de poussières ont été effectuées dans des domaines de longueurs d'ondes différents (voir tableau 5.1). Elles sont donc sensibles à des grains de tailles différentes. D'autre part, afin de convertir le flux observé en taux de production de poussières, les auteurs ont utilisé des hypothèses, et en particulier des distributions en taille différentes. Ceci explique la dispersion observée sur les rapports poussières sur gaz.

⁴⁵ Afin d'alléger le texte, dans la suite de ce chapitre nous ne parlerons plus de 'rapport des productions massiques de poussières et de gaz' mais plutôt du 'rapport poussières sur gaz'. Cette dernière expression est la traduction littérale de l'expression anglaise 'dust to gas ratio'.

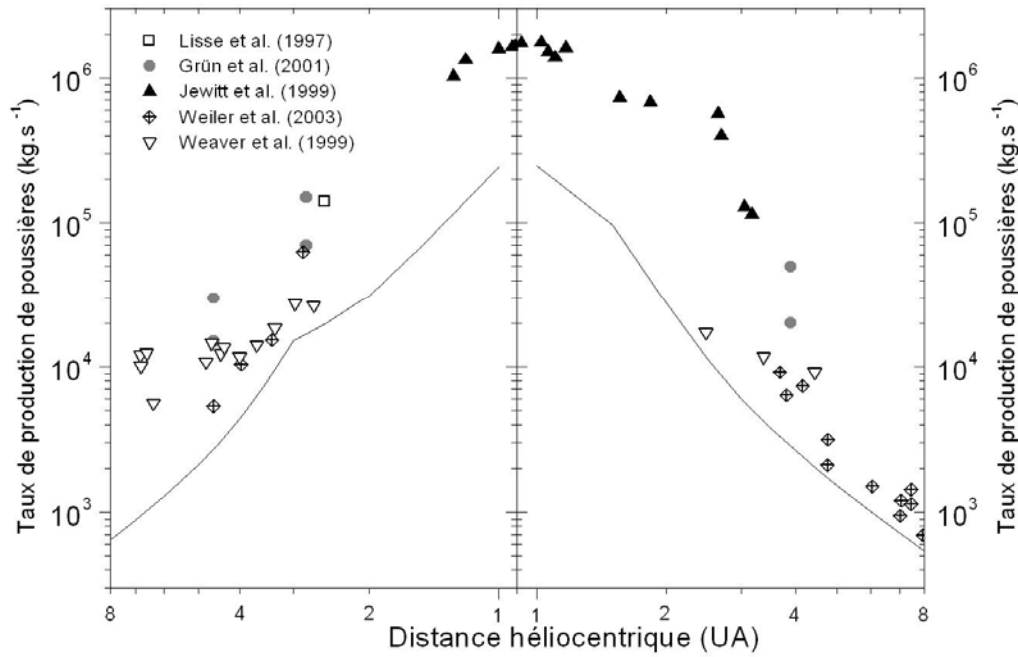


Figure 5.7 : Taux de production de poussières (en kg.s^{-1}) en fonction de la distance héliocentrique. Les différents symboles correspondent aux mesures effectuées par différents auteurs. Les courbes noires représentent le taux de production massique de gaz (somme des taux de production de H_2O et de CO).

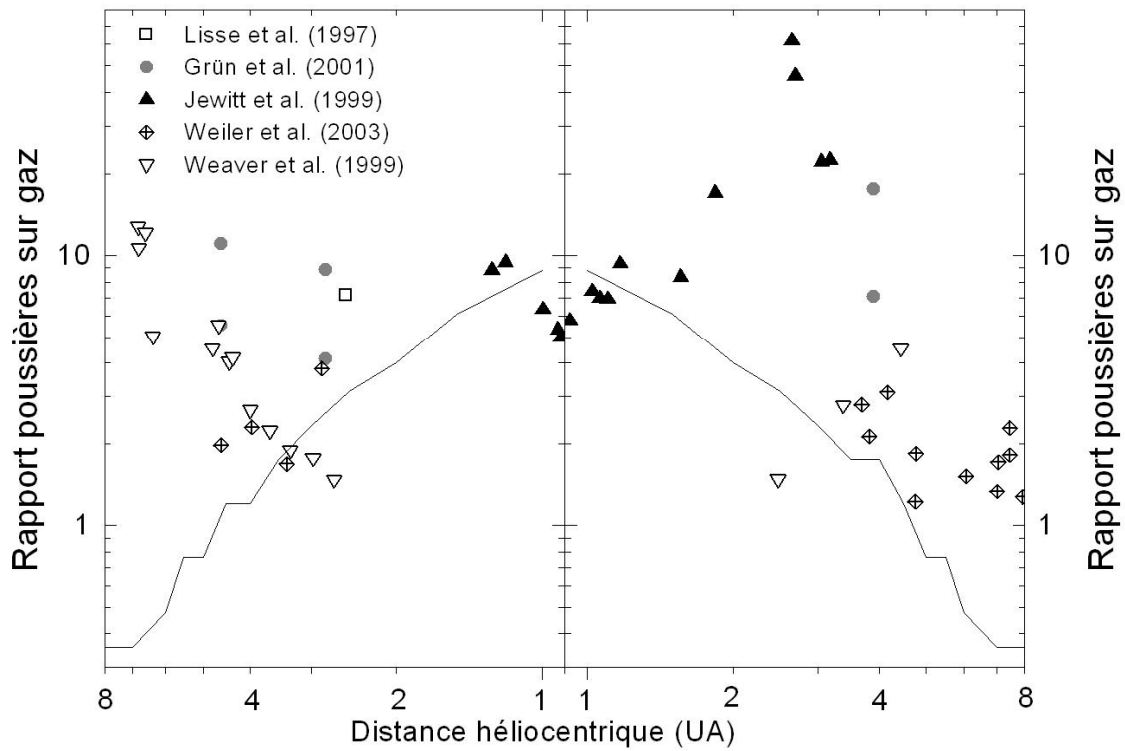


Figure 5.8 : Rapport des productions massiques des poussières et des gaz en fonction de la distance héliocentrique. Ces données ont été calculées à partir de celles présentées sur la figure 5.7. La courbe noire représente ce même rapport pour la distribution de poussières que nous avons utilisée dans notre modèle.

iii. Distribution finale

La distribution en taille des grains a été calculée en deux temps. Tout d'abord, nous avons calculé une première distribution sans tenir compte de la variation de la taille du plus gros grains en fonction de la distance héliocentrique. Nous avons alors considéré la distribution présentée sur la figure 5.5 dans sa totalité (le rayon des grains varie de 10^{-8} à $2 \cdot 10^{-1}$ m) ainsi qu'un rapport poussières sur gaz constant avec la distance héliocentrique. Ensuite, nous avons alors sélectionné dans cette première distribution uniquement les grains possédant un rayon inférieur à celui du plus gros grain. La distribution résultante est représentée sur la figure 5.9. La taille du plus gros grain éjecté depuis le noyau augmentant lorsque la comète se rapproche du Soleil, le rapport 'poussières sur gaz' correspondant à cette distribution varie avec la distance héliocentrique, il est maximum au périhélie (figure 5.8). Ce rapport est égal à 0,5 à 6 UA et à 8,8 à 1 UA.

Cette distribution nous permet de reproduire assez bien le flux thermique des grains observé par Grün et al. (2001) (voir annexe 6), elle est donc vraisemblablement proche de la distribution réellement émise par C/1995 O1 (Hale-Bopp). D'autre part, à variation héliocentrique fixée, le taux de production de poussières n'a que peu d'influence sur les résultats finaux de ce modèle. En effet, la masse de POM requise dans les grains pour reproduire les observations est constante, quel que soit le taux de production de poussières considéré (voir annexe 5). Néanmoins, comme on peut s'y attendre, la variation héliocentrique des taux de production de poussières influence notablement l'évolution héliocentrique des taux de production de H_2CO .

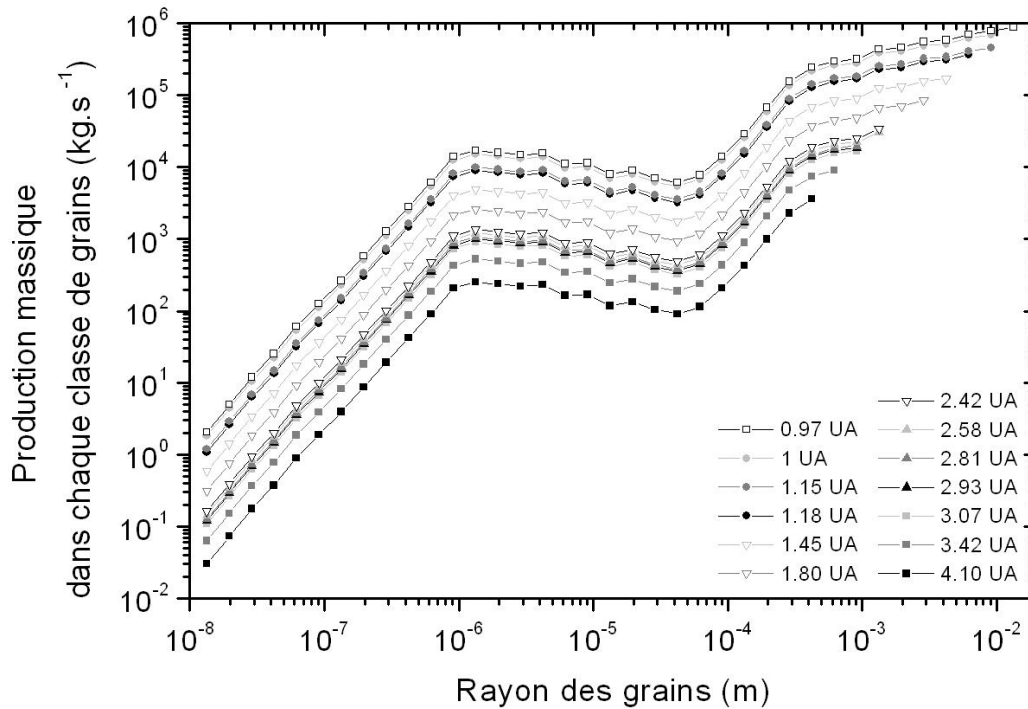


Figure 5.9: Distribution massique des grains en fonction de leur rayon. Chaque courbe correspond à une distance héliocentrique différente pour laquelle une détermination du taux de production de formaldéhyde a été effectuée.

2.2.c. Vitesse des grains

Dans l'environnement cométaire, les grains sont accélérés par la poussée des gaz dans les zones les plus internes de la coma (jusqu'à une distance du noyau correspondant à environ 10 fois le rayon de celui-ci ; Combi et al., 1997 et Crifo, 1995). Au delà, la densité des gaz devient insuffisante pour accélérer les grains, leur vitesse est donc constante. Cette distance est beaucoup plus faible que le rayon minimal du lobe d'antenne que nous considérons dans ce modèle⁴⁶, nous considérons donc une vitesse des grains constante avec la distance au noyau. Le calcul de cette vitesse terminale des grains a été effectué grâce à la formule analytique (équation 5.14) présentée par Crifo (1995) :

$$v_{\text{grain}}(R_{\text{grain}}, Q_{\text{gaz}}, \dots) = \frac{W}{(0.9 + 0.45X^{0.615/2} + 0.275X^{0.615})} \quad (5.14)$$

où :

⁴⁶ La comète Hale-Bopp ne s'est approchée de la Terre qu'à une distance de 1,31 UA (figure 5.2), considérant un lobe d'antenne de 12'', le rayon minimal du lobe d'antenne est de 12000 km.

$$W = \sqrt{\left(\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}\right) \left(\frac{\gamma \cdot k_B \cdot T_{gaz}^0}{m_{gaz}}\right)} \quad (5.15)$$

et

$$X = \frac{2\pi \cdot R_{grain} \cdot \rho_{grain} \cdot W \cdot r_n}{m_{gaz} \cdot Q_{gaz}} \quad (5.16)$$

Dans les équations précédentes,

- γ est le rapport des chaleurs spécifiques à pression et volume constant des gaz. Nous avons adopté une valeur de 4/3 correspondant à un gaz polyatomique.

- k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

- T_{gaz}^0 est température du gaz à la surface du noyau. (voir note de bas de page 42)

- m_{gaz} est la masse moyenne des molécules de gaz supposée égale à $m_{gaz} = (m_{CO} \cdot Q_{CO} + m_{H_2O} \cdot Q_{H_2O}) / (Q_{CO} + Q_{H_2O})$.

- R_{grain} est le rayon du grain considéré.

- ρ_{grain} est la densité des grains supposée égale à 1000 kg.m^{-3} (Crifo & Rodionov, 1997).

- r_n est le rayon du noyau de la comète Hale-Bopp supposé égal à 30 km.

- $m_{gaz} \cdot Q_{gaz}$ est le taux de production en masse de gaz (en kg.s^{-1}), supposé égal à $m_{gaz} \cdot Q_{gaz} = m_{H_2O} \cdot Q_{H_2O} + m_{CO} \cdot Q_{CO}$.

Les résultats de ce calcul de la vitesse des grains, présentés sur la figure 5.10, doivent être comparés à des mesures. Nous avons alors compilé des mesures de la vitesse d'expansion projetée sur le plan du ciel de certaines structures (jets et arcs) constituées de grains, effectuées grâce à l'étude de l'évolution temporelle d'images de la coma. Les mesures de Braunstein et al. (1999), Warell et al. (1999) et Kidger et al. (1996) ont été effectuées à partir d'observations dans le visible alors que celles de Tozzi et al. (1999) et McCarthy et al. (1999) l'ont été en infrarouge. Ces observations sont donc sensibles aux grains microniques et permettent de mesurer la vitesse d'expansion de ces grains projetée sur le plan du ciel. Nous pouvons donc estimer, que ces mesures constituent une limite inférieure à la vitesse des grains microniques. De plus la vitesse des grains est toujours inférieure à celle des gaz. La figure 5.10 montrent que ces deux contraintes sont respectées. D'autre part, nous avons montré que la vitesse des grains n'influence que très peu le calcul des taux de production de H_2CO (annexe 5).

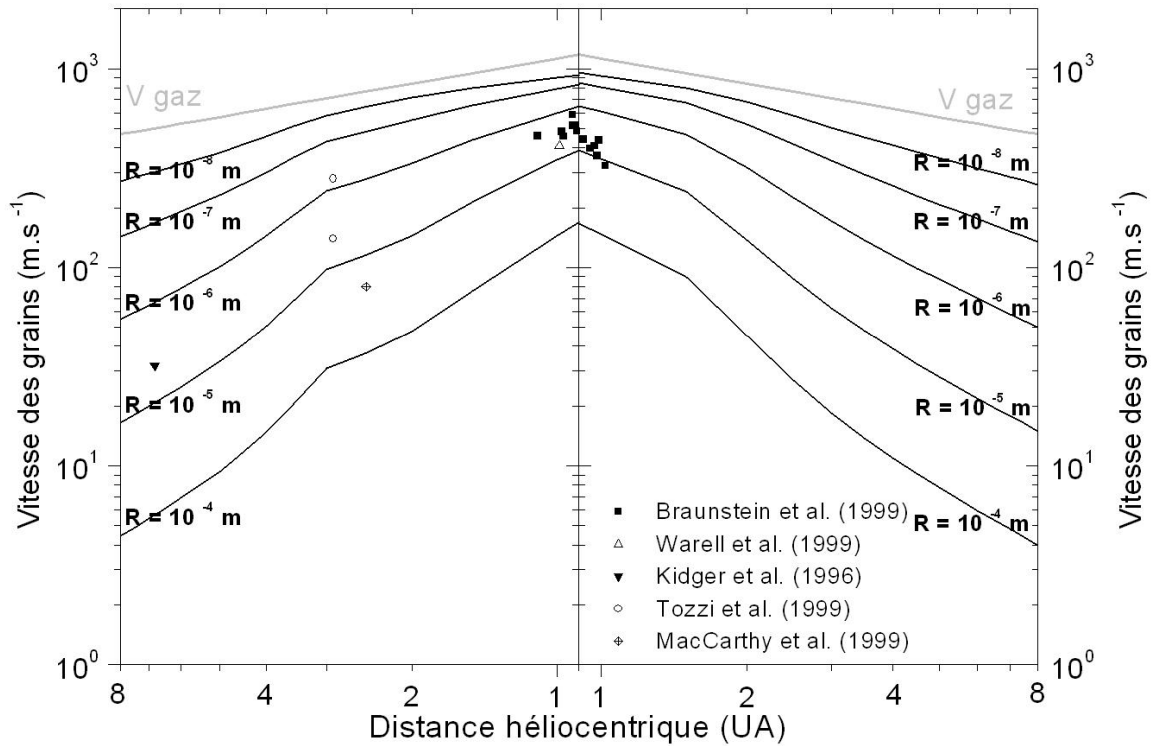


Figure 5.10: Evolution de la vitesse des grains (en m.s^{-1}) en fonction de la distance héliocentrique pour des grains ayant des rayons de 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} et 10^{-4} m. Pour comparaison, nous avons aussi représenté la vitesse des gaz mesurée par Biver et al. (2002) (limite supérieure à la vitesse de tous les grains), ainsi que des mesures de la vitesse projetée sur le plan du ciel de certaines structures (jets et arcs) observées dans les domaines visible et proche infrarouge (limite inférieure pour des grains microniques). Les mesures proviennent des articles suivants : 1.) Carrés noirs, (Braunstein et al., 1999) 2.) Triangle blanc, (Warell et al., 1999) 3.) Triangle noir, (Kidger et al., 1996) 4.) Disques Blancs, (Tozzi et al., 1999) et 5.) Disques noirs, (McCarthy et al., 1999).

2.2.d. Température des grains

La température des grains cométaires est régie par l'équilibre radiatif : l'énergie du flux solaire incident absorbée ($E_{\text{absorbée}}$) est égale à l'énergie irradiée ($E_{\text{irradiée}}$). Cette égalité peut s'écrire :

$$\int_0^{\infty} \pi a^2 \cdot Q_a(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot d\lambda = \int_0^{\infty} \pi a^2 \cdot Q_a(\lambda) \cdot 4\pi \cdot B(T, \lambda) \cdot d\lambda \quad (5.17)$$

La résolution de cette équation permet le calcul de la température des grains. Les différents termes de cette équation sont :

- a est le rayon du grain considéré (m)
- $S(\lambda)$ est le flux solaire incident à la distance héliocentrique considérée (en $\text{W.m}^{-2}.\text{m}^{-1}$; puissance par unité de surface et de longueur d'onde)

- $4\pi.B(T, \lambda)$ est la fonction de Planck (en $W.m^{-2}.m^{-1}$).
- $Q_a(\lambda)$ est le coefficient d'absorption d'un grain, qui dépend à la fois de la longueur d'onde et du rayon du grain considéré.

Ce coefficient d'absorption $Q_a(\lambda)$ a été calculé en utilisant la théorie de la diffusion de Mie, qui repose directement sur les équations de l'électromagnétisme de Maxwell. Pour cela, j'ai utilisé un 'code de Mie', développé par Yves Bénilan, qui considère des grains sphériques purs et compacts. Il permet de calculer, entre autres, le coefficient d'absorption $Q_a(\lambda)$ de ces grains connaissant leur rayon et l'indice optique de leur constituant. Néanmoins, nous avons pu calculer la température de grains poreux constitués à la fois de matériaux organiques et de minéraux, grâce aux modèles développés par M. Greenberg et permettant le calcul de l'indice optique équivalent de tels grains.

Tout d'abord, nous avons utilisé un modèle (Greenberg & Hage, 1990) permettant le calcul de l'indice optique équivalent d'un 'grain bicouche', c'est à dire constitué d'un noyau de silicates et d'un manteau de composés organiques réfractaires (voir figure 5.11). L'indice optique équivalent s'exprime en fonction des indices optiques des silicates et des matériaux organiques :

$$(m_{bicouche})^2 = m_{manteau}^2 \left\{ 1 + 3.q^2 \left(\frac{m_{coeur}^2 - m_{manteau}^2}{m_{coeur}^2 + 2.m_{manteau}^2} \right) \left[1 - q^3 \left(\frac{m_{coeur}^2 - m_{manteau}^2}{m_{coeur}^2 + 2.m_{manteau}^2} \right) \right]^{-1} \right\} \quad (5.18)$$

où :

- $m_{bicouche}$ est l'indice optique équivalent du grain bicouche
- $m_{manteau}$ est l'indice optique du composant du manteau (matériau organique)
- m_{coeur} est l'indice optique du composant du cœur (minéraux, silicates,...)
- q est le rayon fractionnaire du noyau ($q = r_{coeur} / r_{grain}$)⁴⁷.

Ensuite, nous avons utilisé le modèle de Hage & Greenberg (1990) qui permet, quant à lui, de calculer l'indice optique équivalent d'un grain poreux, connaissant sa porosité et l'indice optique des particules qui le constituent :

$$m_{poreux}^2 = 1 + \frac{3(1-P)(m^2-1)/(m^2+2)}{1-(1-P)(m^2-1)/(m^2+2)} \quad (5.19)$$

où :

⁴⁷On peut montrer alors que $q = (1 - \alpha)^{1/3}$ (α : la fraction massique de composés organiques), si les minéraux et les composants organiques ont la même densité.

- m_{poreux} est l'indice optique effectif du grain poreux
- m est l'indice optique des particules individuelles
- P est la porosité du grain définie par $P = 1 - V_{\text{solide}} / V_{\text{total}}$.

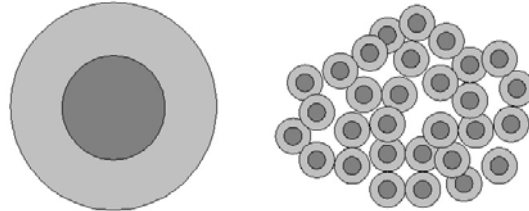


Figure 5.11: Structure des grains "bicouches" à gauche et des grains poreux à droite. Les grains « bicouches » sont constitués d'un cœur de silicates et d'un manteau de matériau organique réfractaire. Les grains poreux sont des agrégats de grains plus petits.

En appliquant successivement ces deux modèles, nous pouvons donc calculer l'indice optique équivalent, puis la température de grains poreux constitués de 'grains bicouches' (figure 5.11). On peut noter que Gunnarsson (2003) a utilisé exactement la même procédure pour calculer la température des grains dans la coma de la comète 29P/Schwassmann-Wachmann 1.

Pour ces calculs nous avons utilisé :

- Les indices optiques du pyroxène ($\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{SiO}_3$) (Dorschner et al., 1995) et les indices optiques de graphite, obtenus en chauffant de la cellulose à 600°C (Jager et al., 1998), représentatifs des composante minérale et organique des grains cométaires..

- Une porosité de 0.95 (Greenberg and Hage, 1990).
- Une fraction massique de composés organiques de 60% ($\alpha=0,6$ et $q = r_{\text{cœur}} / r_{\text{grain}} = 0,84$).

La variation de la température des grains en fonction de leur rayon, que nous avons utilisée dans notre modèle, est représentée sur la figure 5.12.

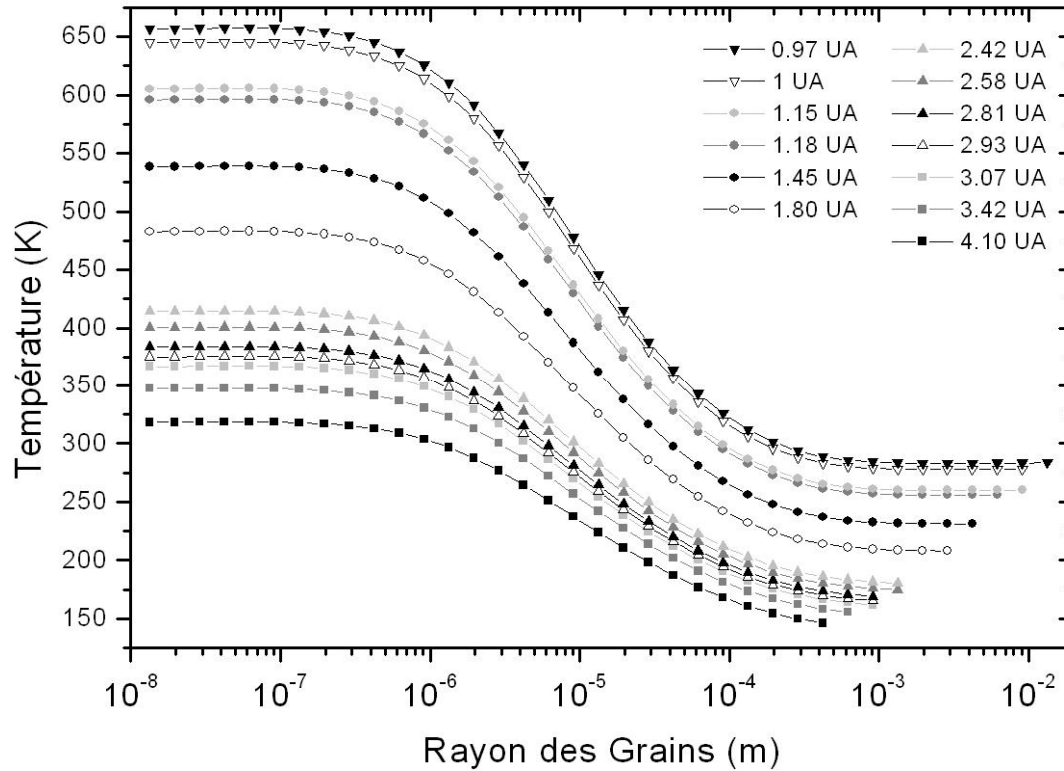


Figure 5.12: Température des grains en fonction de leur rayon. Nous avons considéré des grains poreux ($P=0,95$) et contenant 60% d'organiques. Chaque courbe correspond à une distance héliocentrique différente pour laquelle un taux de production de formaldéhyde (H_2CO) a été déterminé dans la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp) avant son passage au périhélie.

Cette température nous permet de reproduire assez bien le flux thermique des grains mesuré par Grün et al. (2001) (voir annexe 6), elle est donc vraisemblablement proche de la réalité (voir annexe 6).

Cottin et al. (2004) avait montré que dans 1P/Halley à 0,9 UA, la production de H_2CO gazeux est dominée par la dégradation thermique du POM. Aussi, comme nous pouvions nous y attendre, nous avons montré (voir annexe 5) que la température des grains influence notablement l'évolution héliocentrique des taux de production de H_2CO .

2.3. Résultats

2.3.a. Recherche du meilleur ajustement aux données observationnelles

Connaissant tous les paramètres des grains et du gaz nécessaires au calcul des taux de production de formaldéhyde (H_2CO), il nous faut ajuster α , la fraction massique de POM que l'on suppose présente dans les grains et $Q_{H_2CO, Sublimation}$, le taux de production de H_2CO par sublimation directe du noyau (ce dernier est supposé proportionnel à celui de HCN, voir §

2.2.a.). Les taux de production de H₂CO mesurés par Biver et al. (2002) possèdent des barres d'erreurs différentes suivant les observations. Nous avons donc choisi de donner plus de poids aux déterminations possédant de faibles erreurs relatives. Pour cela, nous avons considéré un écart aux moindres carrés dans lequel chaque mesure est pondérée par son erreur relative (e). Notre écart aux moindres carrés (σ) a donc été calculé grâce à la formule suivante :

$$\sigma = \left(\frac{\sum_i \left[\left(\frac{Q_{H_2CO}(\text{Mesurés}) - Q_{H_2CO}(\text{Calculés})}{Q_{H_2CO}(\text{Mesurés})} \right) \times \frac{1}{e} \right]^2}{\left(\sum_i \left(\frac{1}{e} \right)^2 \right) \times n} \right)^{1/2} \times 100 \quad (5.20)$$

Afin de trouver le meilleur ajustement aux données d'observations, nous avons donc recherché le minimum de cet écart aux moindres carrés (σ).

2.3.b. Résultats

Considérant l'ensemble des paramètres présentés dans la partie précédente, le meilleur ajustement aux données observationnelles a été trouvé pour $\frac{Q_{H_2CO, Sublimation}}{Q_{HCN}} = 3\%$ et $\alpha = 3,15\%$. L'écart aux moindres carrés est de 6,4%. Les taux de production de H₂CO observés par Biver et al. (2002) ainsi que ceux qui ont été calculés grâce à ce modèle sont représentés sur la figure 5.13. D'autre part, les taux de production et les contributions relatives de chacun des mécanismes de production considérés sont représentés sur les figures 5.14 et 5.15.

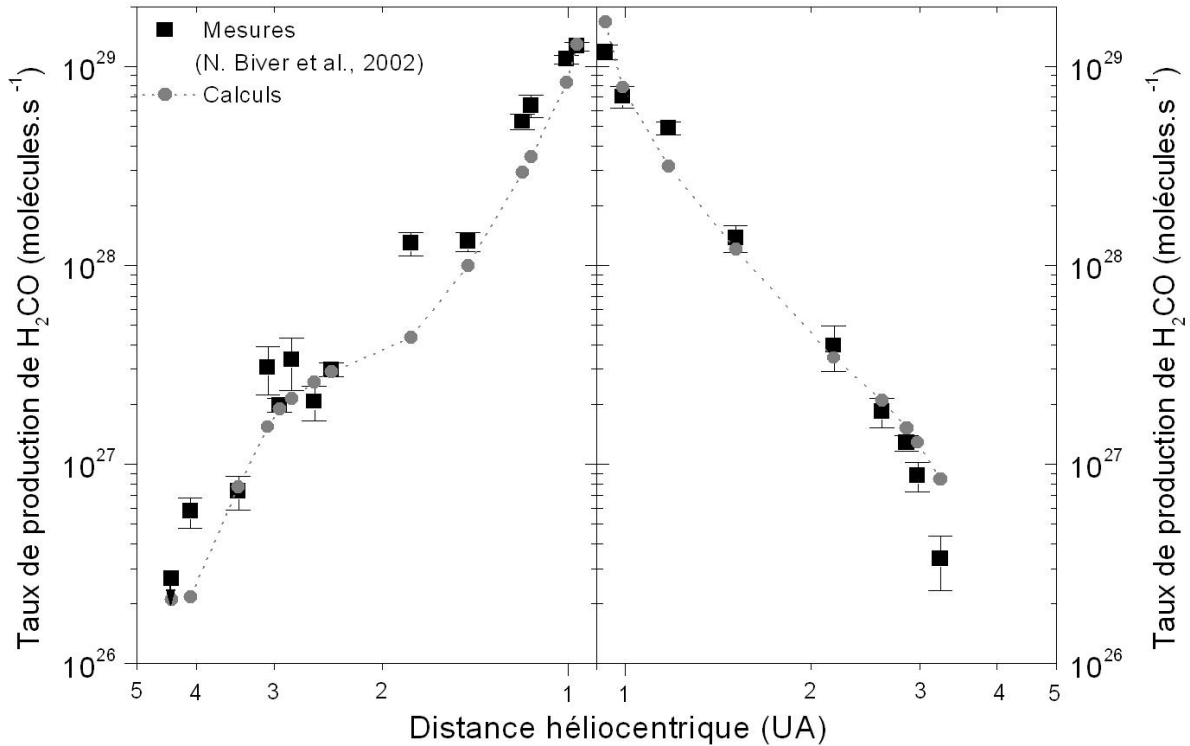


Figure 5.13 : Taux de production de H_2CO observés (carrés noirs) et calculés (cercles gris) en fonction de la distance héliocentrique. Nous avons inclus sur cette figure une limite supérieure du taux de production de H_2CO mesurée à 4,39 UA par Biver et al. (2002).

Nous constatons que l'évolution héliocentrique des taux de production est correctement reproduite. La fraction massique de POM requise afin de reproduire ces observations (3,15%) est plus faible, ou du même ordre de grandeur, que les limites supérieures qui ont pu être déterminées. En effet, Greenberg (1998) a estimé que les molécules organiques complexes représentaient 47% en masse des composants réfractaires des comètes et Bernstein et al. (1995) ont montré que le POM pouvait représenter 20% en masse du résidu organique synthétisé après l'irradiation UV puis le chauffage à la température ambiante d'un mélange de glaces représentatif des composants du milieu interstellaire et des comètes. D'après ces résultats, nous pouvons estimer que la limite supérieure en masse du POM pouvant être présent dans les grains lorsqu'ils sont éjectés du noyau devrait être de l'ordre de 9%. D'autre part, l'analyse des grains in-situ dans la coma de 81P/Wild2 par spectrométrie de masse a montré que les grains analysés dans la coma contenaient au maximum 3% en masse de POM (Kissel et al., 2004)⁴⁸. La quantité de POM requise afin de reproduire les données observationnelles est donc vraisemblable.

⁴⁸ Les mesures ayant eu lieu à une distance du noyau supérieure à 236 km du noyau, cette limite supérieure d'abondance a été déterminée pour des grains, dans lesquels une partie du POM pouvait s'être déjà dégradée.

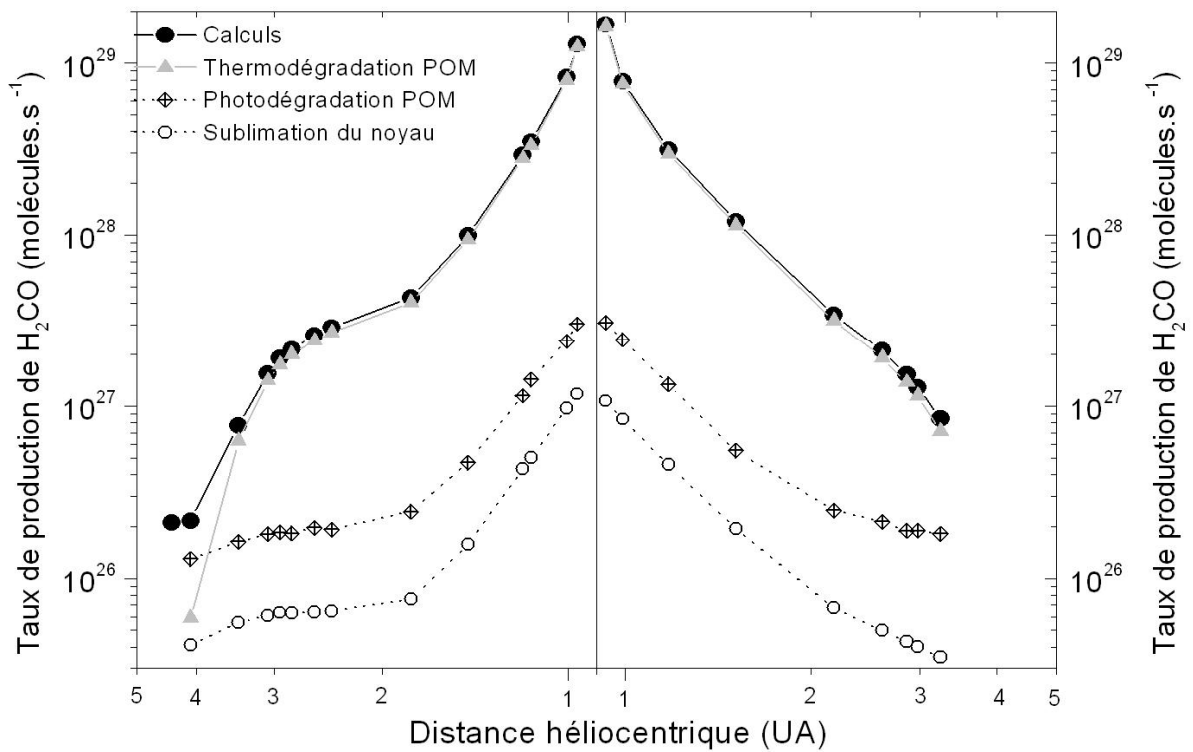


Figure 5.14 : Taux de production de H_2CO en fonction de la distance héliocentrique. Les différents symboles correspondent aux différents mécanismes de production : sublimation directe du noyau (cercles blancs), photo dégradation du POM (losange), thermo dégradation du POM (triangles gris) et production totale (cercles noirs).

Nous constatons, figure 5.14, que la production de H_2CO par dégradation thermique du POM est prédominante jusqu'à 3,5 UA. Cette dernière est donc responsable de l'évolution héliocentrique rapide des taux de production de H_2CO .

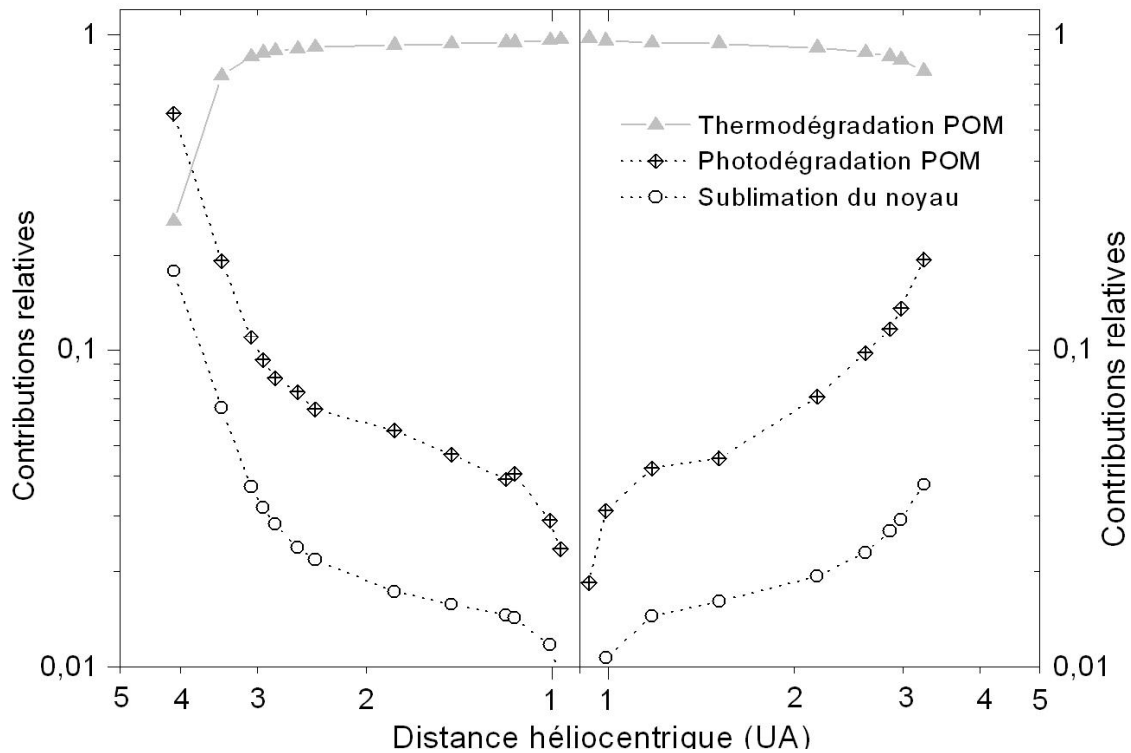


Figure 5.15 : Contributions relatives des différents mécanismes de production en fonction de la distance héliocentrique : sublimation directe du noyau (cercles blancs), photo dégradation du POM (losanges) et thermo dégradation (triangles gris).

D'autre part, nous pouvons étudier plus précisément les fractions relatives de chacun des mécanismes de production de H_2CO en fonction de la distance héliocentrique.

- A 0,96 UA du Soleil avant le passage au périhélie (16 Mars 1997), la fraction de H_2CO provenant de la sublimation du noyau est inférieure à 1% (figure 5.15). Or les observations interférométriques ayant eu lieu à cette date permettent de déterminer que ce mécanisme de production n'excède pas 6% de la production totale (Wink et al., 1999).
- A 4 UA du Soleil, avant le passage du périhélie, la sublimation du noyau représente 18% de la production totale de H_2CO (figure 5.15). Or à cette distance héliocentrique, l'étude du profil de raie de H_2CO montre que le formaldéhyde n'est pas produit uniquement par le noyau (Womack et al., 1997).
- Le taux de production de H_2CO calculé à 4,39 UA est inférieur à la limite supérieure déterminé par Biver et al. (2002).

L'ajustement obtenu (figure 5.13) nous permet donc de reproduire non seulement l'évolution héliocentrique des taux de production de H_2CO mais aussi les différentes

contraintes observationnelles relatives à ses mécanismes de production. De plus, bien que les résultats de ce modèle dépendent des paramètres d'entrées choisis, et en particulier de la température des grains et des taux de production de poussières, il semble que nous soyons en mesure de reproduire l'évolution héliocentrique des taux de production de H_2CO quel que soient les valeurs de ces paramètres (voir annexe 5 pour une étude de sensibilité).

Cette étude permet donc de confirmer les résultats déjà obtenus sur 1P/Halley à 0,9 UA. La production de formaldéhyde gazeux par dégradation du polyoxyméthylène pouvant se trouver dans les grains est donc une explication très satisfaisante de la source étendue de formaldéhyde.

2.4. Conclusion et perspectives

Nous avons déjà montré que la production de H_2CO par la dégradation du POM permettait de reproduire les mesures de la densité volumique de H_2CO dans la coma de 1P/Halley (Cottin et al., 2004 et Fray et al., 2004). Désormais, la prise en compte de ce mécanisme nous permet aussi de reproduire l'évolution héliocentrique des taux de production de H_2CO . Celle-ci semble être due à la prédominance de la dégradation thermique du POM (voir figures 5.14 et 5.15). D'autre part, bien que ce point reste à confirmer par une étude de la distribution spatiale du H_2CO dans C/1995 O1 (Hale-Bopp), nos résultats semblent en accord avec les observations interférométriques réalisées au voisinage du périhélie. La quantité de POM requise afin de reproduire ces observations est en accord avec les limites d'abondances de POM qui ont été déterminées. La dégradation du POM permet donc d'expliquer diverses observations liées à la source étendue de H_2CO . Par conséquent, la présence de POM, ou de polymères du même type, dans les grains est les noyaux cométaires est très fortement probable.

Aujourd'hui, nous pouvons encore envisager d'étudier les données interférométriques concernant H_2CO , afin de reproduire simultanément l'évolution héliocentrique des taux de production ainsi que la distribution spatiale dans la coma. Il est aussi envisageable d'étudier le profil des raies de H_2CO observés en radio, comme cela a déjà été fait, afin de confirmer l'origine de CO par une source étendue pour des distances héliocentrique supérieures à 3 UA (Gunnarsson et al., 2003). D'autre part, on peut remarquer sur les figures 5.13 et 5.14, que l'évolution héliocentrique des taux de productions de H_2CO par dégradation thermique du POM est d'autant plus élevée que la distance héliocentrique est faible. Il serait donc intéressant d'étudier l'origine du H_2CO dans des comètes se rapprochant du Soleil à moins de

0,9 UA. Une extrapolation des derniers points montre que le taux de production de H_2CO à 0,7 UA pourrait être au moins 10 fois supérieur à celui à 1 UA.

Mais aujourd'hui, la perspective la plus attendue est la détection directe du POM sur les grains et/ou le noyau d'une comète. Cette détection n'est vraisemblablement possible que par des mesures in-situ et donc par la sonde Rosetta. Néanmoins il semble que l'expérience COSAC⁴⁹, qui a été développée pour étudier la composition chimique du noyau, ne puisse pas identifier formellement le POM (Szopa et al., 2004). En effet, des expériences préliminaires ont montré que le POM se dégradait en H_2CO gazeux dans les colonnes chromatographiques de cet instrument, et donc que le signal enregistré n'était pas spécifique au POM. Le POM pourrait aussi être détecté par spectroscopie infrarouge. Ses bandes les plus intenses sont situées aux alentours de 10 μm et d'autres bandes plus faibles sont présentes aux alentours de 3 μm (voir annexe 3, Fray et al., 2004). Le spectromètre VIRTIS présent sur l'orbiteur de Rosetta possède une gamme allant de 1 à 5 μm . Cet instrument ne peut donc détecter que les bandes les moins intenses du POM.

V.3. Modélisation de la production de radicaux CN dans l'environnement cométaire : application à 1P/Halley

Dans cette partie, nous ferons l'hypothèse que des radicaux CN sont effectivement produits par chauffage et irradiation des polymères de HCN et que leur production est égale à celle que nous avons mesuré pour l'acide cyanhydrique (HCN) par spectroscopie infrarouge. Cette hypothèse nous permet alors de modéliser la production des radicaux CN dans l'environnement cométaire par ces mécanismes. L'objectif de la modélisation présentée ci-dessous est de vérifier si l'hypothèse d'une production de radicaux CN par les polymères de HCN est une hypothèse valable ou non.

Nous présenterons dans cette partie, successivement les données observationnelles que nous tentons de reproduire, les paramètres d'entrée du modèle que nous utilisons, puis les résultats de cette modélisation.

⁴⁹ L'expérience COSAC, qui se trouve à bord du lander qui se posera à la surface du noyau, est principalement constituée d'un chromatographe en phase gazeuse.

3.1. Choix des profils

La distribution spatiale des radicaux CN dans l'environnement cométaire est généralement mesurée par spectro-photométrie. Les données d'observations sont des profils de densité de colonne (molécules.m⁻²) en fonction de la distance au noyau (m). Certains de ces profils ont déjà été étudiés dans le chapitre 2 (voir Fray et al., soumis). Nous avons alors mis en évidence que seuls les profils ayant une extension supérieure à la longueur d'échelle « fille » du radical permettaient de mesurer correctement les longueurs d'échelle du radical CN. Nous avons donc privilégié des profils s'étendant au delà de 10⁵ km du noyau. D'autre part, la rotation du noyau introduit une variation sinusoïdale des taux de production de CN mesuré dans 1P/Halley (Schleicher et al., 1990). Cette variation provoque la présence d'ondulations sur les profils de densité de colonne de ce radical à partir de 5.10⁴ km du noyau (Combi et al., 1994). La moyenne de plusieurs observations consécutives permet d'éliminer ces ondulations. En tenant compte de ces considérations, deux profils⁵⁰ ont été sélectionnés, afin de mener notre étude (figure 5.16) :

- Le profil 'Pré'(pour pré-périhélie) mesuré par Womack et al. (1994) alors que 1P/Halley se situait à 1,28 UA du soleil (14 Décembre 1985, avant le passage au périhélie de 1P/Halley) et s'étend jusqu'à 5.10⁵ km du noyau.
- Le profil 'Post'(pour post-périhélie) présenté par Schulz (1993). Il s'agit d'une moyenne de 14 profils acquis alors que 1P/Halley se trouvait entre 1,18 et 1,32 UA du soleil (entre 1^{er} et le 10 Avril 1986, après le passage de 1P/Halley au périhélie) et s'étendant jusqu'à 6.10⁵ km du noyau. Chacun de ces profils présente des ondulations dues à la variation des taux de production, mais leur moyenne en est exempte (figure 5.26). Pour ce profil, nous considérerons $R_H = 1,25$ UA.

Nous constatons (figure 5.16) que ces deux profils présentent des pentes singulièrement différentes pour des distances au noyau supérieures à 10⁵ km du noyau. Ainsi, l'ajustement de ces profils grâce au modèle de Haser conduit à des longueurs d'échelles « fille » différentes.

⁵⁰ En outre, nous avons choisi des profils calibrés. En effet la plupart des distributions spatiales des radicaux CN permettant la détermination des longueurs d'échelle de production et de destruction (voir chapitre 2) n'ont pas été calibrées.

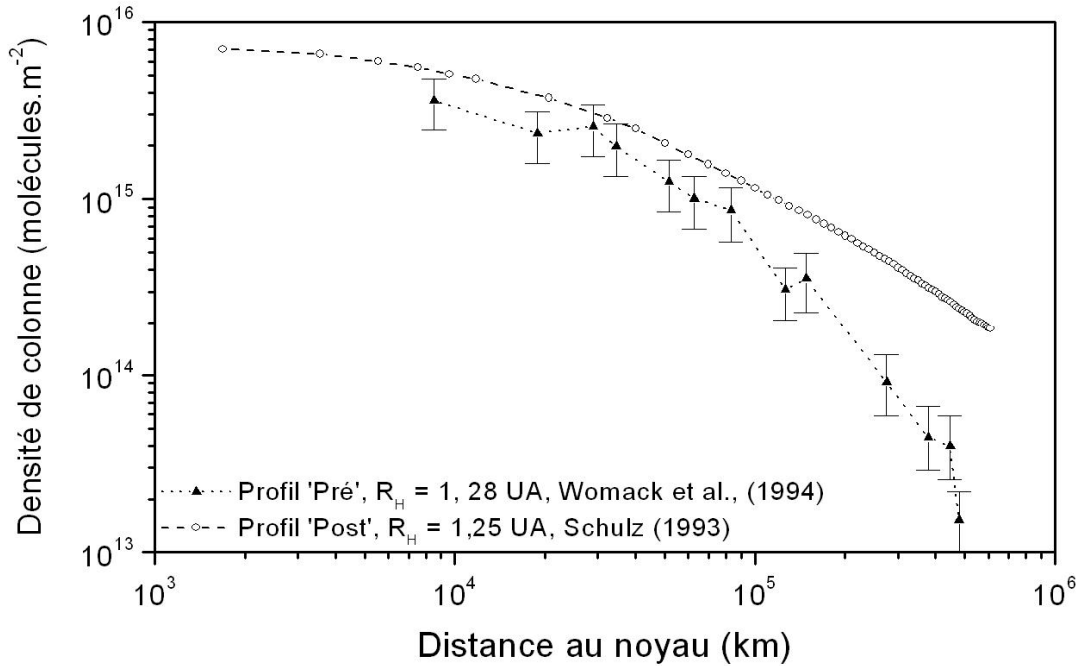


Figure 5.16: Profils de densité de colonne (molécules.m⁻²) en fonction de la distance au noyau (m).

3.2. Description des paramètres d'entrées

Dans cette partie seront présentés les différents paramètres nécessaires au calcul de la densité de colonne de CN en fonction de la distance au noyau. Nous présenterons tout d'abord les valeurs nous permettant de modéliser la production de CN par photolyse de HCN puis par dégradation des polymères de HCN.

3.2.a. Paramètres de la source gazeuse de CN

Pour les deux profils étudiés, nous considérons que le taux de production de gaz (molécules.s⁻¹) est égal à celui mesuré pour OH par Schleicher et al. (1998) (voir tableau 5.2).

D'autre part, afin de modéliser la production des radicaux CN provenant de la photodissociation de HCN, nous supposons que leur distribution spatiale suit le modèle de Haser (équation 5.12). La longueur d'échelle parent $L_{Parent, HCN}$ a été calculée grâce à l'expression du modèle de Combi & Delsemme (1980), prenant en compte de l'énergie cinétique acquise par les radicaux CN lors de la photodissociation de HCN. Nous avons donc

en première approximation
$$L_{Parent, HCN} = \frac{1}{\beta_{HCN}} \frac{V_{gaz}^2}{[V_{gaz}^2 + V_e^2]^{1/2}}$$
 où β_{HCN} est le taux de

photodissociation de HCN ($1,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, voir chapitre 2 et Fray et al. soumis), V_{gaz} est la vitesse d'expansion des gaz dans la coma ($850 R_H^{-0,5} \text{ m.s}^{-1}$, Cochran & Schleicher, 1993) et V_e la

vitesse d'éjection du radical CN acquise lors de la photolyse de HCN (864 m.s^{-1} , voir chapitre 2, Fray et al., soumis). L'apparition de la comète 1P/Halley étant survenue lors d'un minimum de l'activité solaire, nous avons supposé une longueur d'échelle fille de CN de $533 \cdot 10^6 R_H^{1,58}$ m (voir chapitre 2, Fray et al., soumis).

Tableau 5.2 : Paramètres du gaz et des grains utilisés lors de la modélisation de la production de radicaux CN par la dégradation des polymères de HCN.

	Q_{H_2O} (molécules.s ⁻¹)	Rapport poussières sur gaz	V_{GAZ} (m.s ⁻¹)	$L_{Parent, HCN}$ (10 ⁶ m)	$L_{Fille, CN}$ (10 ⁶ m)
<u>Profil 'Pré' :</u>					
Womack et al., 1994 $R_H = 1,28 \text{ UA}$	$1,02 \cdot 10^{29}$	4,52	751,3	62,1	787
<u>Profil 'Post' :</u>					
Schulz, 1993 $R_H = 1,25 \text{ UA}$	$1,66 \cdot 10^{29}$	4,57	760,3	60,4	758

3.2.b. Dégradations des polymères de HCN

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, la modélisation de la production de radicaux CN par dégradation des polymères de HCN requiert 4 paramètres :

- $k_{CN}(T)$ (voir équation 5.9) qui représente la vitesse de production des radicaux CN par dégradation thermique des polymères de HCN et que nous supposons égale à celle mesurée pour l'acide cyanhydrique (HCN). Les valeurs du facteur de fréquence A_{HCN} et de l'énergie d'activation E_{HCN} qui ont été utilisées sont $A_{HCN} = 1,6 \cdot 10^{17} \text{ molécules.s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ et $E_{HCN} = 13,6 \text{ kJ.mole}^{-1}$ (voir tableau 4.3).

- $k_{Grain}(T)$ (voir équation 5.4) qui représente la vitesse de destruction des polymères de HCN par dégradation thermique est égal à : $k_{Grain}(T) = \sum_i m_i \cdot (A_i \cdot e^{-E_{ai}/RT})$. Nous ne prenons en compte que les productions de HCN et de NH_3 puisque les données concernant HNCO et CO ne sont pas extrapolables sur une large gamme de température (voir chapitre 4, § 3.1.c.iii et tableau 4.3, pour les différentes valeurs du facteur de fréquence et de l'énergie d'activation). De plus, il est probable que toutes les espèces produites par chauffage des polymères de HCN n'aient pas pu être détectées, aussi le paramètre $k_{Grain}(T)$ est vraisemblablement sous-estimé.

- C_{CN} (voir équation 5.9) qui représente la production de radicaux CN par irradiation des polymères de HCN est donné par la relation $C_{CN} = \int_{\lambda} f_{\lambda} \cdot \Phi_{\lambda}^{CN} \cdot d\lambda$, où f_{λ} est le flux solaire

et Φ_{λ}^{CN} le rendement quantique de production de CN. Comme précédemment, le rendement quantique de production des radicaux CN est supposé égal à celui que nous avons mesuré pour l'acide cyanhydrique (HCN).

- C_{Grain} (voir équation 5.4) qui représente la perte de masse des polymères de HCN par irradiation UV ($C_{Grain} = \sum_i m_i \int_{\lambda} f_{\lambda} \cdot \Phi_{\lambda}^i d\lambda$). Nous sommes donc la contribution de chacune des espèces détectées lors des irradiations des polymères de HCN (HCN, CO, CH₄ et C₂H₂, voir tableau 4.5).

Afin de calculer C_{CN} et C_{Grain} , nous avons interpolé linéairement à toutes les longueurs d'onde du domaine 120-160 nm les rendements quantiques que nous avons déterminés (voir tableau 4.5). De plus, nous utilisons le flux solaire mesuré par Mount & Rottman (1981) durant le maximum d'activité solaire (figure 5.17) afin de modéliser les mécanismes photolytiques à leur maximum d'efficacité. Finalement, on trouve $C_{CN} = 1,93 \cdot 10^6 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et $C_{Grains} = 1,76 \cdot 10^{-19} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

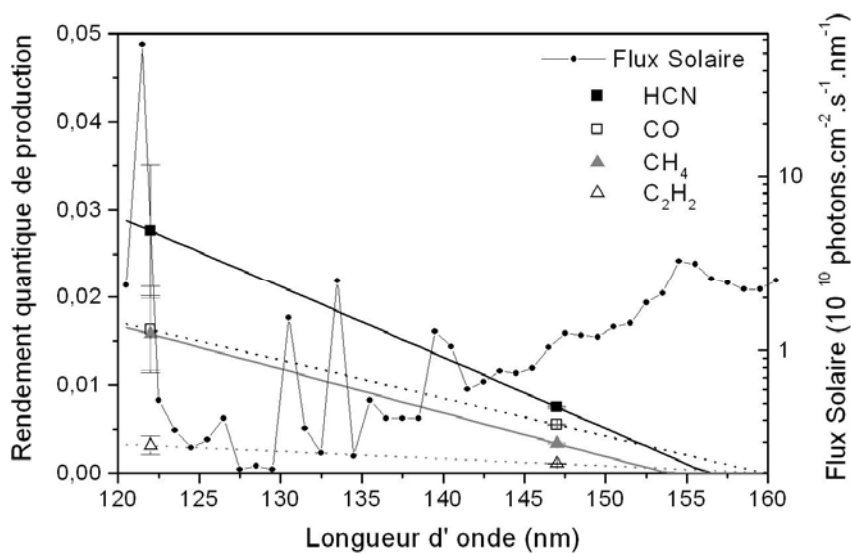


Figure 5.17 : Rendements quantiques de production de HCN (carrés noirs), de CO (triangles blancs), de CH₄ (triangles gris) et de C₂H₂ (carrés blancs) lors de l'irradiation des polymères de HCN ainsi que le flux solaire (en $10^{10} \text{ photons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$) en fonction de la longueur d'onde. Les extrapolations à toutes les longueurs d'ondes des rendements quantiques mesurés sont représentées.

3.2.c. Paramètres des grains

Afin de modéliser la contribution de phase organique réfractaire contenue dans les grains à la phase gazeuse des comètes, nous devons connaître la distribution en taille de ces grains ainsi que leur vitesse et leur température.

i.) Distribution en taille des grains

Nous avons utilisé la distribution en taille présentée par Crifo & Rodionov (1997) (figure 5.5) et qui a été calculée à partir des mesures effectuées in situ dans la coma de 1P/Halley (McDonnell et al., 1991) en supposant une densité de 1000 kg.m^{-3} .

Le rayon du plus gros grain présent dans cette distribution a été calculé en suivant exactement la même procédure que celle présentée dans la partie 2.2.b.i. de ce chapitre (voir équation 5.13). Le rayon du noyau de 1P/Halley est supposé égal à 5,3 km (le noyau de la comète 1P/Halley est un ellipsoïde dont les trois demi-axes mesurent 4,1 x 4,2 x 8 km, Keller et al., 1987) et le taux de production de gaz est égal à celui présenté dans le tableau 5.2. Le rayon du plus gros grains calculé est d'environ 2.10^{-2} m pour les distances héliocentriques considérées. Cette dimension est à peu près égale à celle que nous avons trouvée pour C/1995 O1 (Hale-Bopp) pour les mêmes distances héliocentriques. En effet, bien que la force de poussée exercée par les gaz sur les grains (i.e. le taux de production de gaz) dans 1P/Halley soit plus faible que celle dans C/1995 O1 (Hale-Bopp), la gravité du noyau est plus intense dans le cas de Hale-Bopp, aussi ces effets se compensent.

La distribution de grains présentée par Crifo & Rodionov (1997) est une mesure du nombre de grains émis par le noyau à 0,9 UA (distance héliocentrique de la rencontre entre la sonde Giotto et la comète 1P/Halley). Afin de calculer le taux de production des grains quelle que soit la distance héliocentrique ($Q_{Grains}(R_H)$), nous avons supposé que l'évolution héliocentrique du nombre de grains d'une taille donnée émis par le noyau était égale à celle de l'eau ($Q_{H_2O} \propto R_H^{-2,54}$, voir Fink & Disanti, 1990). On a donc

$$Q_{Grains}(R_H) = Q_{Grains}(0,9.UA) \times \left(\frac{R_H}{0,9} \right)^{-2,54}.$$

La distribution ainsi calculée est représentée sur la figure 5.18 alors que les rapports 'poussières sur gaz' correspondants sont donnés dans le tableau 5.2. Les deux distances héliocentriques considérées étant très proches, les distributions de grains correspondantes sont presque identiques. Nous n'avons donc représenté que la distribution correspondante au profil 'Pré' ($R_H = 1,28 \text{ UA}$).

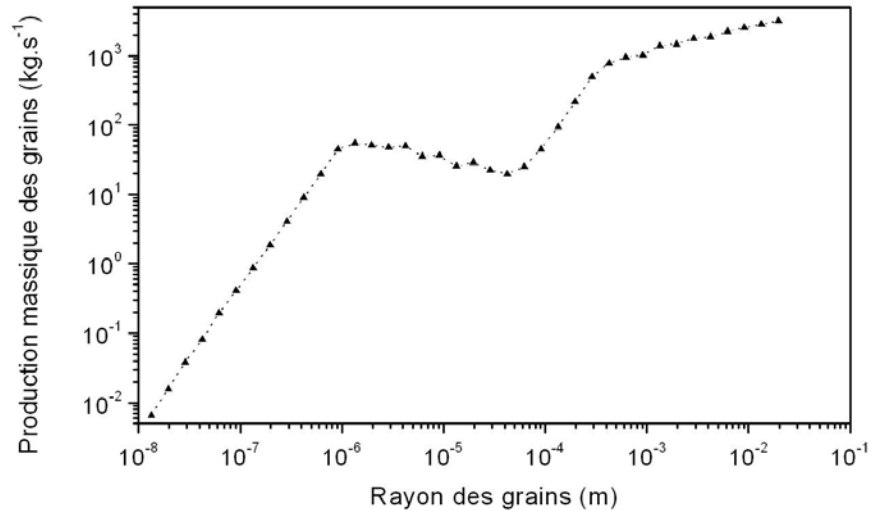


Figure 5.18 : Distribution massique des grains en fonction de leur rayon pour une distance héliocentrique de 1,28 UA (Profil ‘Pré’).

ii.) Vitesse des grains

La vitesse des grains a été calculée grâce à la formule analytique présentée par Crifo (1995) (voir équation 5.14, partie 2.2.c de ce chapitre). Le résultat de ce calcul, correspondant au profil ‘Pré’ ($R_H = 1,28$ UA) est présenté sur la figure 5.19.

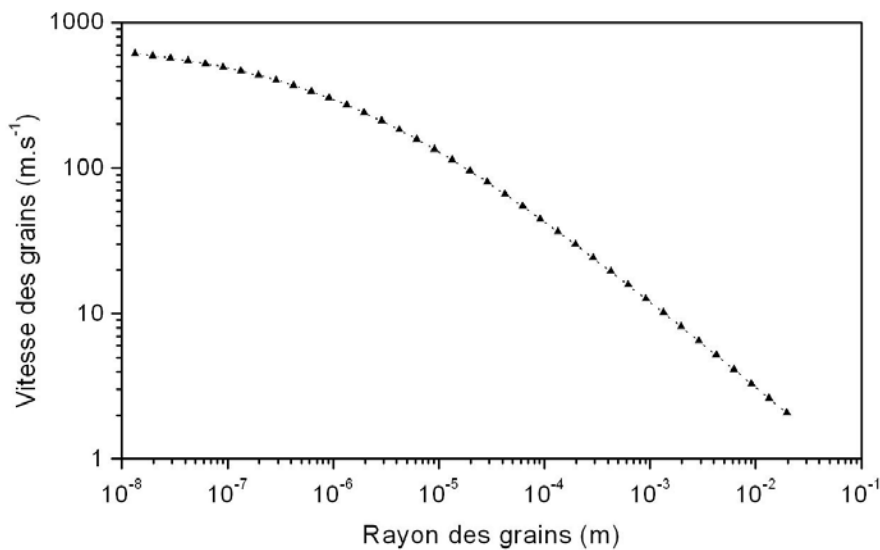


Figure 5.19 : Vitesse des grains en fonction de leur rayon dans la coma de 1P/Halley pour une distance héliocentrique de $R_H = 1,28$ UA avant le passage au périhélie (Profil ‘Pré’).

Nous constatons que la vitesse des plus gros grains (R_{Grain} entre 10^{-5} et 10^{-2} m) varie approximativement en $R_{Grains}^{-0,5}$ (où R_{Grains} est le rayon des grains). Nous retrouvons donc une loi couramment utilisée pour calculer la vitesse des grains (voir Grün et al. (2001) par exemple). De plus, celle des plus petits grains ($R_{grains} \sim 10^{-8}$ ou 10^{-7} m) tend vers la vitesse d’expansion des gaz.

iii.) Température des grains

La température des grains dans la comète 1P/Halley est calculée d'une manière identique à celle présentée dans la partie 2.2.d de ce chapitre (équations 5.17, 5.18 et 5.19). Nous avons considéré des grains poreux ($P=0,95$) et contenant 40% en masse de composé organiques. Le résultat de ce calcul est présenté sur la figure 5.20.

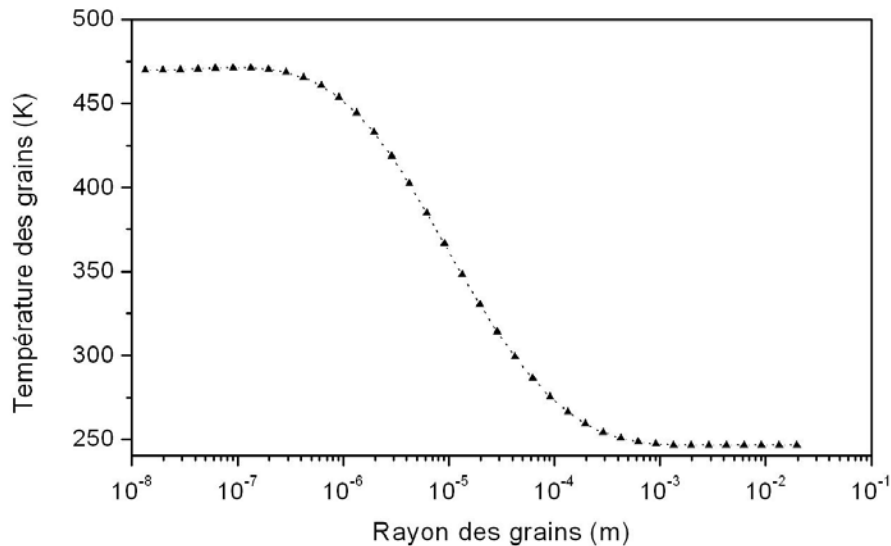


Figure 5.20 : Température des grains en fonction de leur rayon pour une distance héliocentrique de 1,28 UA.

3.3. Résultats

En supposant connus les paramètres des grains (Q_{grain} , V_{grain} et T_{grain}) et des gaz (Q_{gaz} et V_{gaz}), nous sommes en mesure de calculer des densités de colonne des radicaux CN produits par dégradation des polymères de HCN et par photodissociation de l'acide cyanhydrique en phase gazeuse (HCN). Afin de reproduire les données d'observations, il nous faut ajuster $\alpha_{(HCN)_x}$, la fraction massique de polymères de HCN que l'on suppose présente dans les grains et Q_{HCN} / Q_{H_2O} , le rapport des productions d'acide cyanhydrique et d'eau. Le meilleur ajustement a été recherché par minimisation de l'écart aux moindres carrés (σ).

Les figures 5.21.a et 5.22.a représentent les écarts aux moindres carrés en fonction des valeurs des deux paramètres libres de notre modèle ($\alpha_{(HCN)_x}$ et Q_{HCN} / Q_{H_2O}). Les résultats sont résumés dans le tableau 5.3.

Les deux meilleurs ajustements (correspondant aux deux profils étudiés) correspondent à des cas extrêmes : soit tous les radicaux CN proviendraient exclusivement de la photolyse de HCN ($\alpha_{(HCN)_x} = 0\%$, profil 'Pré'), soit ils seraient tous produits par la dégradation des polymères de HCN ($Q_{HCN} / Q_{H_2O} = 0\%$, profil 'Post'). Néanmoins dans aucun des cas, la densité de colonne de CN n'est correctement reproduite (figures 5.21.b et 5.22.b).

Tableau 5.3 : Valeurs de $\alpha_{(\text{HCN})_x}$ (fraction massique de polymères de HCN présentes dans les grains) et $Q_{\text{HCN}} / Q_{\text{H}_2\text{O}}$ (rapport des production d'acide cyanhydrique et d'eau) afin de reproduire au mieux les deux profils considérés.

	<u>Profil 'Pré' :</u> Womack et al., 1994 $R_H = 1, 28 \text{ UA}$	<u>Profil 'Post' :</u> Schulz, 1993 $R_H = 1, 25 \text{ UA}$
$Q_{\text{HCN}} / Q_{\text{H}_2\text{O}}$ (%)	0,075	0
$\alpha_{(\text{HCN})_x}$ (%)	0	0,96
σ (%)	58,73	22,83

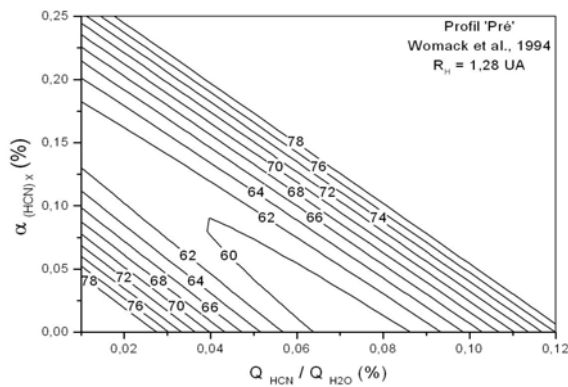


Figure 5.21.a : écart aux moindres carrés (σ en %) en fonction de $Q_{\text{HCN}} / Q_{\text{H}_2\text{O}}$ (en %) et $\alpha_{(\text{HCN})_x}$ (en %) afin de reproduire le profil 'Pré'. Le minimum de l'écart aux moindres carrés se situe au point ($Q_{\text{HCN}} / Q_{\text{H}_2\text{O}} = 0,075 \%$, $\alpha_{(\text{HCN})_x} = 0 \%$).

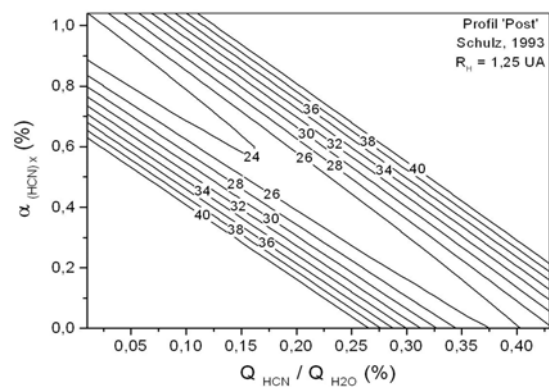


Figure 5.22.a : écart aux moindres carrés (σ en %) en fonction de $Q_{\text{HCN}} / Q_{\text{H}_2\text{O}}$ (en %) et $\alpha_{(\text{HCN})_x}$ (en %) afin de reproduire le profil 'Post'. Le minimum de l'écart aux moindres carrés se situe au point ($Q_{\text{HCN}} / Q_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \%$, $\alpha_{(\text{HCN})_x} = 0,46 \%$).

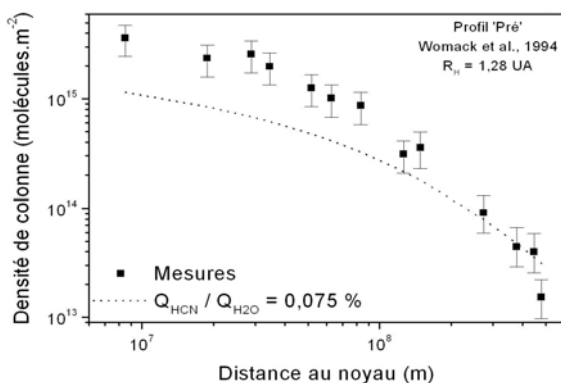


Figure 5.21.b : Meilleur ajustement de la densité de colonne de CN (en molécules.s⁻¹) en fonction de la distance du noyau (en m). Les carrés noirs représentent le profil 'Post'. La courbe en pointillés est le meilleur ajustement trouvé ($Q_{\text{HCN}} / Q_{\text{H}_2\text{O}} = 0,075 \%$ et $\alpha_{(\text{HCN})_x} = 0 \%$).

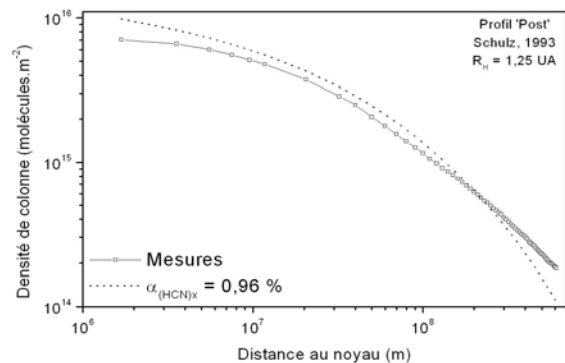


Figure 5.22.b : Meilleur ajustement de la densité de colonne de CN (en molécules.s⁻¹) en fonction de la distance du noyau (en m). Les carrés noirs représentent le profil 'Post'. La courbe en pointillés est le meilleur ajustement trouvé ($Q_{\text{HCN}} / Q_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \%$ et $\alpha_{(\text{HCN})_x} = 0,96 \%$).

Lors de ces calculs, nous avons modélisé la perte de masse des polymères de HCN, en ne tenant compte que d'une partie des espèces effectivement produites par dégradation de ces polymères. En effet, nous n'avons quantifié qu'environ 75% (resp. 25%) des espèces produites par dégradation thermique (resp. photolytique) (voir chapitre 4, tableaux 4.2 et 4.4). Aussi, nous avons donc arbitrairement multiplié k_{Grain} par 1,3 et C_{Grain} par 4, afin d'étudier l'influence sur les distributions spatiales de CN de la vitesse de dégradation des polymères de HCN (k_{Grain} et C_{Grain} sont respectivement les vitesses de destruction des polymères de HCN par les mécanismes thermique et photolytique).

La figure 5.23 représente les densités de colonne de CN provenant uniquement de la dégradation des polymères de HCN ($\alpha_{(HCN)_x} = 0,6\%$) pour différentes vitesses de destruction de ces polymères. Les profils étudiés sont superposés à ces densités de colonne pour comparaison.

Nous

constatons (figure

5.23) que la pente des densités de colonne des radicaux CN produits par les polymères de HCN est d'autant plus forte que ces polymères sont détruits rapidement. En effet, plus la masse de polymères présents sur les grains est petite, plus la production d'espèces gazeuses est faible. Néanmoins, la correction, que nous apportons ainsi aux profils de densité de CN calculés, est inférieure à la dispersion des données d'observations.

Afin de poursuivre cette étude, nous avons recherché les meilleurs ajustements aux profils étudiés, en multipliant arbitrairement k_{Grain} par 1,3 et C_{Grain} par 4, afin de tenter de tenir compte de l'ensemble des espèces produites par dégradation des polymères de HCN. Les résultats correspondants sont présentés dans le tableau 5.4 et sur les figures 5.24 et 5.25.

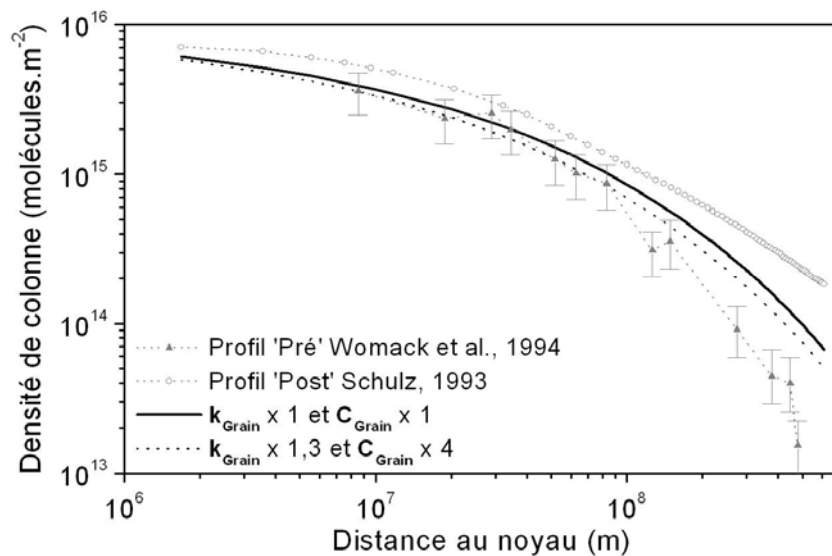


Figure 5.23 : Densités de colonne de CN en fonction de la distance au noyau provenant uniquement de la dégradation des polymères de HCN ($\alpha_{(HCN)_x} = 0,6\%$). La courbe pleine a été calculée pour une vitesse de destruction des polymères prenant en compte uniquement les espèces détectées en infrarouge. La courbe pointillée a été calculée en multipliant k_{Grain} par 1,3 et C_{Grain} par 4 (voir texte). Nous avons superposé les deux profils d'observations étudiés pour comparaison.

Tableau 5.4 : Valeurs de $\alpha_{(\text{HCN})_x}$ (fraction massique de polymères de HCN présentes dans les grains) et $Q_{\text{HCN}} / Q_{\text{H}_2\text{O}}$ (rapport des production d'acide cyanhydrique et d'eau) afin de reproduire au mieux les deux profils considérés. Lors de ces nouveaux ajustements nous avons arbitrairement multiplié k_{Grain} par 1,3 et C_{Grain} par 4.

	Profil 'Pré' : Womack et al., 1994 $R_H = 1,28 \text{ UA}$	Profil 'Post' : Schulz, 1993 $R_H = 1,25 \text{ UA}$
$Q_{\text{HCN}} / Q_{\text{H}_2\text{O}}$ (%)	0	0,39
$\alpha_{(\text{HCN})_x}$ (%)	0,24	0
σ (%)	58,4	22,83

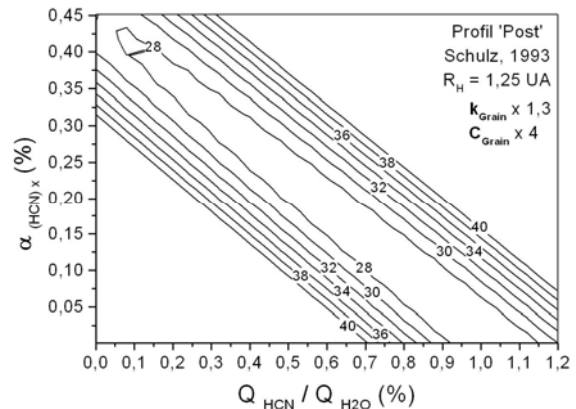
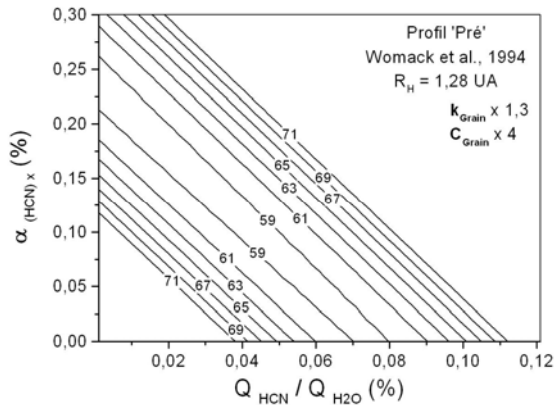


Figure 5.24.a : Ecart aux moindres carrés (σ en %) en fonction de $Q_{\text{HCN}} / Q_{\text{H}_2\text{O}}$ (en %) et $\alpha_{(\text{HCN})_x}$ (en %) afin de reproduire le profil 'Pré' lorsque k_{Grain} et C_{Grain} sont arbitrairement multiplié par 1,3 et 4. Le minimum de l'écart aux moindres carrés se situe au point ($Q_{\text{HCN}} / Q_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \%$, $\alpha_{(\text{HCN})_x} = 0,24 \%$).

Figure 5.25.a : Ecart aux moindres carrés (σ en %) en fonction de $Q_{\text{HCN}} / Q_{\text{H}_2\text{O}}$ (en %) et $\alpha_{(\text{HCN})_x}$ (en %) afin de reproduire le profil 'Post' lorsque k_{Grain} et C_{Grain} sont arbitrairement multiplié par 1,3 et 4. Le minimum de l'écart aux moindres carrés se situe au point ($Q_{\text{HCN}} / Q_{\text{H}_2\text{O}} = 0,39 \%$, $\alpha_{(\text{HCN})_x} = 0 \%$).

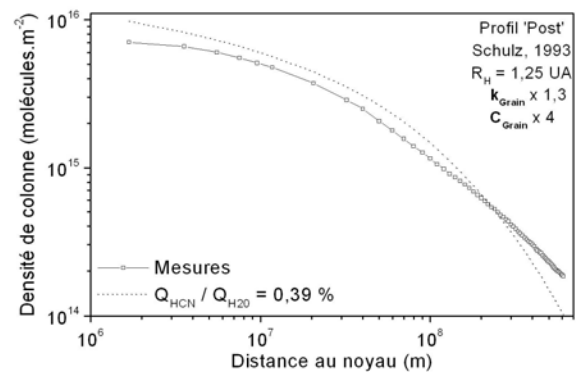
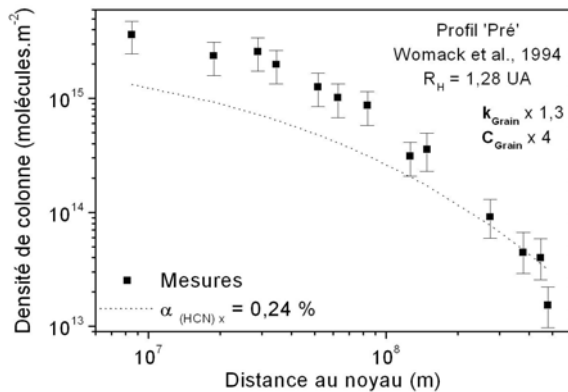


Figure 5.25.b : Meilleur ajustement de la densité de colonne de CN (en molécules.s⁻¹) en fonction de la distance du noyau (en m). Les carrés noirs représentent le profil 'Pré'. La courbe en pointillés est le meilleur ajustement trouvé ($Q_{\text{HCN}} / Q_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \%$ et $\alpha_{(\text{HCN})_x} = 0,24 \%$) lorsque k_{Grain} et C_{Grain} sont arbitrairement multiplié par 1,3 et 4.

Figure 5.25.b : Meilleur ajustement de la densité de colonne de CN (en molécules.s⁻¹) en fonction de la distance du noyau (en m). Les carrés représentent le profil 'Post'. La courbe en pointillés est le meilleur ajustement trouvé ($Q_{\text{HCN}} / Q_{\text{H}_2\text{O}} = 0,39 \%$ et $\alpha_{(\text{HCN})_x} = 0 \%$) lorsque k_{Grain} et C_{Grain} sont arbitrairement multiplié par 1,3 et 4.

Les ajustements, qui sont désormais trouvés, correspondent toujours à des cas extrêmes ($\alpha_{(HCN)_x} = 0\%$ pour le profil 'Post' et $Q_{HCN} / Q_{H_2O} = 0\%$ pour le profil 'Pré') (voir figures 5.24.a et 5.25.a). Néanmoins, l'écart aux moindres carrés ne présente pas de minimum bien défini (voir figures 5.24.a et 5.25.b). Comme précédemment, aucun de ces ajustements ne permet de reproduire correctement les densités de colonne observées (figures 5.24.b et 5.25.b).

Il faut noter cependant que, ces nouveaux résultats sont différents des précédents. En effet, concernant le profil 'Pré' :

- le premier ajustement avait été trouvé pour $\alpha_{(HCN)_x} = 0\%$ et $Q_{HCN} / Q_{H_2O} = 0,075\%$, dans ce cas l'ensemble des radicaux semblerait provenir de la photolyse de HCN en phase gazeuse
- dans le second cas nous trouvons $\alpha_{(HCN)_x} = 0,24\%$ et $Q_{HCN} / Q_{H_2O} = 0\%$, l'ensemble des radicaux proviendrait alors de la dégradation des polymères de HCN.

Ces résultats surprenants proviennent du fait que les densités de colonne de CN produites par dégradation des polymères de HCN ou par photolyse de HCN en phase gazeuse sont quasiment identiques, comme le montre la figure 5.26.

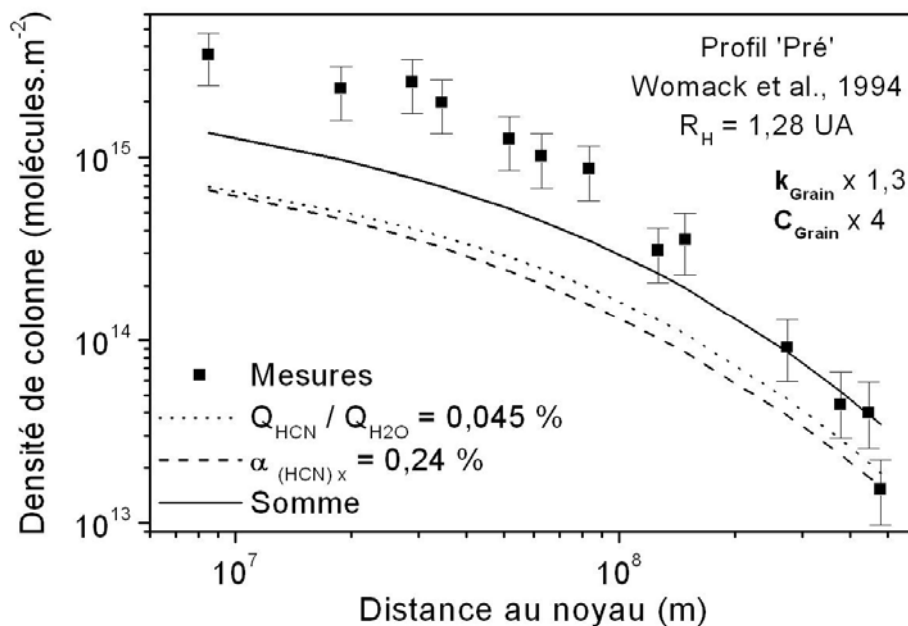


Figure 5.26 : Densité de colonne de radicaux CN. La courbe noire (pointillés longs) représente la densité de colonne produite par la dégradation des polymères de HCN ($\alpha_{(HCN)_x} = 0,24\%$), alors que celle en pointillés courts provient de la photolyse de HCN ($Q_{HCN} / Q_{H_2O} = 0,045\%$).

3.4. Discussion

Nous ne sommes pas parvenus à reproduire correctement les données d'observations. Néanmoins la densité de colonne de CN provenant de la dégradation des polymères de HCN est proche des données d'observations (figure 5.23). D'autre part, la fraction massique nécessaire de polymères de HCN dans les grains pour reproduire les données observationnelles est très faible (moins de 1%). Cette étude ne permet donc pas d'infirmer l'hypothèse d'une production des radicaux CN par dégradation des polymères de HCN.

Il n'en reste pas moins que cette étude ne permet pas de conclure que la dégradation des polymères de HCN est la source d'une partie des radicaux CN puisque nous n'avons pas pu mettre expérimentalement en évidence leur production directe à partir des polymères de HCN faute de moyen de détection assez sensible pour cela. Les études expérimentales que nous avons commencées devront être poursuivies afin de valider cette hypothèse. Bien que la détection de radicaux CN directement produits par la dégradation des polymères de HCN s'impose, il nous faudra aussi détecter l'ensemble des espèces produites par chauffage et irradiation de ces polymères. Ceci pourra être effectué par des expériences similaires à celle déjà menées, mais ces nouvelles expériences devront être plus longues que les précédentes afin de permettre à toutes les espèces d'atteindre une abondance supérieure à leur limite de détection par spectroscopie infrarouge. D'autre part, la spectrométrie de masse peut nous permettre de détecter des composés ne possédant pas de bande de vibration dans l'infrarouge. La détection et la quantification de l'ensemble des espèces produites par dégradation des polymères de HCN, nous permettront alors de modéliser correctement l'évolution de la masse de ces polymères présent dans les grains et donc la pente de la distribution spatiale des radicaux CN.

Nous avons montré que la dégradation thermique des polymères de HCN est beaucoup plus efficace que la dégradation photolytique dans l'environnement cométaire. En effet, la production de CN par irradiation UV de ces polymères représentent moins de 1% de la production par les mécanismes thermiques.

Nos résultats soulèvent encore une question : si une partie des radicaux CN est effectivement produite par la dégradation des polymères de HCN, l'ammoniac (NH_3) étant l'espèce majoritairement produite par chauffage des polymères de HCN, nous pourrions nous attendre à l'existence d'une source étendue pour ce composé. Or les observations de ce composé dans l'environnement cométaire, ainsi que de ses produits de photodissociation (NH_2 et NH), n'ont pas permis de mettre en évidence un tel mécanisme (Kawakita and

Watanabe, 1998). Néanmoins, afin de confirmer ce point, il serait souhaitable de modéliser la distribution spatiale des radicaux NH_2 pouvant provenir de la dégradation des polymères de HCN. Mais, comme dans le cas des radicaux CN, nous ne savons pas pour l'instant si le produit primaire issu de la dégradation de ces polymères est NH_3 ou NH_2 . Aussi, des expériences supplémentaires sont nécessaires afin de modéliser correctement les productions de NH_3 et/ou de NH_2 à partir de la phase organiques réfractaires.

Enfin, nous constatons que la production de radicaux CN à partir de la dégradation des polymères de HCN ne peut pas être infirmée. D'autre part, des études expérimentales supplémentaires sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

V.4. Bibliographie relative au chapitre 5

- Altenhoff, W. J., Biegling, J. H., Butler, B., Butner, H. M., Chini, R., Haslam, C. G. T., Kreysa, E., Martin, R. N., Mauersberger, R., McMullin, J., Muders, D., Peters, W. L., Schmidt, J., Schraml, J. B., Sievers, A., Stumpff, P., Thum, C., von Kap-Herr, A., Wiesemeyer, H., Wink, J. E., and Zylka, R., **1999**, Coordinated radio continuum observations of comets Hyakutake and Hale-Bopp from 22 to 860 GHz, *Astronomy and Astrophysics* **348**:1020-1034.
- Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., Chang, S., and Scharberg, M. A., **1995**, Organic Compounds Produced By Photolysis of Realistic Interstellar and Cometary Ice Analogs Containing Methanol, *The Astrophysical Journal* **454**:327-344.
- Biver, N., **1997**, Molécules Mères Cométaires : Observations et Modélisations, Doctorat, Université Paris VII.
- Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Colom, P., Crovisier, J., Henry, F., Lellouch, E., Winnberg, A., Johansson, L. E. B., Gunnarsson, M., Rickman, H., Rantakyro, F., Davies, J. K., Dent, W. R. F., Paubert, G., Moreno, R., Wink, J., Despois, D., Benford, D. J., Gardner, M., Lis, D. C., Mehringer, D., Phillips, T. G., and Rauer, H., **2002**, The 1995-2002 Long-Term Monitoring of Comet C/1995 O1 (HALE-BOPP) at Radio Wavelength, *Earth, Moon, and Planets* **90**(1):5-14.
- Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Davies, J. K., Matthews, H. E., Wink, J. E., Rauer, H., Colom, P., Dent, W. R. F., Despois, D., Moreno, R., Paubert, G., Jewitt, D., and Senay, M., **1999**, Spectroscopic Monitoring of Comet C/1996 B2 (Hyakutake) with the JCMT and IRAM Radio Telescopes, *The Astronomical Journal* **118**(4):1850-1872.
- Bockelée-Morvan, D., and Crovisier, J., **2002**, Lessons of Comet Hale-Bopp for Chemistry: Observations and theory, *Earth, Moon, and Planets* **89**(1):53-71.
- Braunstein, M., Womack, M., Deglman, F., Pinnick, G., Comstock, R., Hoffman, P., Aaker, G., Faith, D., Moore, S., Ricotta, J., Goldschen, M., Wiest, A., Modi, C., Jacobson, A., and Zilka, J., **1999**, A Ccd Image Archive Of Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp): Dust Expansion Velocities, *Earth, Moon, and Planets* **78**(1):219-227.
- Cochran, A. L., and Schleicher, D. G., **1993**, Observational Constraints on the Lifetime of Cometary H₂O, *Icarus* **105**:235-253.
- Colom, P., Crovisier, J. and Bockelée-Morvan, D., **1992**, Formaldehyde in comets. I: Microwave observations of P/Brorsen-Metcalf (1989 X), Austin (1990 V) and Levy (1990 XX), *Astronomy and Astrophysics*, **264**, 270-281.
- Combi, M., Huang, B., Cochran, A., Fink, U., and Schulz, R., **1994**, Time-Dependent Analysis of 8 Days of CN Spatial Profiles in comet P/Halley, *The Astrophysical Journal* **435**:870-873.
- Combi, M. R., and Delsemme, A. H., **1980**, Neutral cometary atmospheres. I - an average random walk model for photodissociation in comets, *Astrophysical Journal* **237**(1):633-640.

- Combi, M. R., Kabin, K., DeZeeuw, D. L., Gombosi, T. I., and Powell, K. G., **1997**, Dust-Gas Interrelations in Comets: Observations and Theory, *Earth, Moon, and Planets* **79**(1):275-306.
- Cottin, H., **1999**, Chimie organique de l'environnement cométaire: étude expérimentale de la contribution de la composante organique réfractaire à la phase gazeuse. Doctorat, Université Paris XII.
- Cottin, H., Benilan, Y., Gazeau, M.-C., and Raulin, F., **2004**, Origin of cometary extended sources from degradation of refractory organics on grain: polyoxymethylene as formaldehyde parent molecule, *Icarus* **167**:397-416.
- Cottin, H., Gazeau, M. C., Bénilan, Y., and Raulin, F., **2001a**, Polyoxymethylene as parent molecule for the formaldehyde extended source in comet Halley, *The Astrophysical Journal Letters* **556**:417-420.
- Cottin, H., Gazeau, M.-C., Chaquin, P., Raulin, F., and Bénilan, Y., **2001b**, Experimental and theoretical studies on the gas/solid/gas transformation cycle in extraterrestrial environments, *Journal of Geophysical Research* **106**(E12):33,325-33,332.
- Cottin, H., Gazeau, M. C., Doussin, J. F., and Raulin, F., **2000**, An experimental study of the photodegradation of polyoxymethylene at 122, 147 and 193 nm, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* **135**:53-64.
- Crifo, J. F., **1995**, A general physicochemical model of the inner coma of active comets. 1: Implications of spatially distributed gas and dust production, *The Astrophysical Journal* **445**:470-488.
- Crifo, J. F., and Rodionov, A. V., **1997**, The Dependence of the Circumnuclear Coma Structure on the Properties of the Nucleus. I. Comparison between a homogeneous and an Inhomogeneous Spherical Nucleus, with Application to P/Wirtanen, *Icarus* **127**(2):319.
- Crovisier, J., **1994**, Photodestruction rates for cometary parent molecules, *Journal of Geophysical Research* **99**(E2):3777-3781.
- Crovisier, J., **1997**, Solids and volatiles in comets, in: *Formation and evolution of solids in space* (J. M. Greenberg, ed.), Kluwer, Erice.
- Dorschner, J., Begemann, B., Henning, T., Jaeger, C., and Mutschke, H., **1995**, Steps toward interstellar silicate mineralogy. II. Study of Mg-Fe-silicate glasses of variable composition., *Astronomy and Astrophysics* **300**:503.
- Fink, U., and Disanti, M. A., **1990**, The production rate and spatial distribution of H₂O for Comet P/Halley, *Astrophysical Journal* **364**(1):687-698.
- Fray, N., Bénilan, Y., Cottin, H., and Gazeau, M.-C., **2004**, New experimental results on the degradation of polyoxymethylene. Application to the origin of the formaldehyde extended source in comets, *Journal of Geophysical Research Planets* **109**:E07S12.
- Fray, N., Bénilan, Y., Cottin, H., Gazeau, M.-C., and Crovisier, J., **2001**, CN extended source: a review of observations and modelisations, *Planetary and Space Science*.
- Greenberg, J. M., **1998**, Making a Comet Nucleus, *Astronomy and Astrophysics* **330**:375-380.
- Greenberg, J. M., and Hage, J. I., **1990**, From interstellar dust to comets - A unification of observational constraints, *Astrophysical Journal* **361**(1):260-274.
- Grün, E., Hanner, M. S., Peschke, S. B., Müller, T., Boehnhardt, H., Brooke, T. Y., Campins, H., Crovisier, J., Delahodde, C., Heinrichsen, I., Keller, H. U., Knacke, R. F., Krüger, H., Lamy, P., Leinert, C., Lemke, D., Lisse, C. M., Müller, M., Osip, D. J., Solc, M., Stickel, M., Sykes, M., Vanysek, V., and Zarnecki, J., **2001**, Broadband infrared photometry of comet Hale-Bopp with ISOPHOT, *Astronomy and Astrophysics* **377**:1098-1118.
- Gunnarsson, M., **2003**, Icy grains as a source of CO in comet 29P/Schwassmann-Wachmann 1, *Astronomy and Astrophysics* **398**:353-361.

- Gunnarsson, M., Bockelée-Morvan, D., Winnberg, A., Rickman, H., Crovisier, J., Biver, N., Colom, P., Davies, J. K., Despois, D., Henry, F., Johansson, L. E. B., Moreno, R., Paubert, G., and Rantakyö, F. T., **2003**, Production and kinematics of CO in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) at large post-perihelion distances, *Astronomy and Astrophysics* **402**:383-393.
- Hage, J. I., and Greenberg, J. M., **1990**, A model for the optical properties of porous grains, *Astrophysical Journal*. **361**(1):251-259.
- Hanner, M., **1983**, Cometary Dust Studied with Infrared Photometry, *Naturwissenschaften* **70**:581-585.
- Harmon, J. K., Campbell, D. B., Ostro, S. J., and Nolan, M. C., **1999**, Radar observations of comets, *Planetary and Space Sciences* **47**:1409-1422.
- Jäger, C., Mutschke, H., and Henning, T., **1998**, Optical properties of carbonaceous dust analogues, *Astronomy and Astrophysics* **332**:291-299.
- Jewitt, D., and Matthews, H. E., **1999**, Particulate Mass Loss from Comet Hale-Bopp, *The Astronomical Journal* **117**:1056-1062.
- Kawakita, H., and Watanabe, J., **1998**, NH₂ and Its Parent Molecule in the Inner Coma of Comet Hyakutake (C/1996 B2), *The Astrophysical Journal* **495**(2):946-950.
- Keller, H. U., Delamere, W. A., Reitsema, H. J., Huebner, W. F., and Schmidt, H. U., **1987**, Comet P/Halley's nucleus and its activity, *Astronomy and Astrophysics* **187**:807-823.
- Kidger, M. R., Serra-Ricart, M., Bellot Rubio, L. R., and Casas, R., **1996**, Evolution of a Spiral Jet in the Inner Coma of Comet Hale-Bopp (1995 O1), *Astrophysical Journal Letters* **461**:L119.
- Kissel, J., Krueger, F. R., Silen, J., and Clark, B. C., **2004**, The Cometary and Interstellar Dust Analyzer at Comet 81P/Wild 2, *Science* **304**:1774-1776.
- Kührt, E., **1999**, H₂O-Activity of Comet Hale-Bopp, *Space Science Reviews* **90**(1/2):75-82.
- Lisse, C. M., Fernández, Y. R., A'hearn, M. F., Kostiuik, T., Livengood, T. A., Käufel, H. U., Hoffmann, W. F., Dayal, A., Ressler, M. E., Hanner, M. S., Fazio, G. G., Hora, J. L., Peschke, S. B., Grün, E., and Deutsch, L. K., **1999**, Infrared Observations Of Dust Emission From Comet Hale-Bopp, *Earth, Moon, and Planets* **78**(1/3):251-257.
- Magee-Sauer, K., Mumma, M. J., DiSanti, M. A., Russo, N. D., and Rettig, T. W., **1999**, Infrared Spectroscopy of the nu₃ Band of Hydrogen Cyanide in Comet C/1995 O1 Hale-Bopp, *Icarus* **142**(2):498-508.
- McCarthy, D., Stolovy, S., Kern, S., Schneider, G., Ferro, A., Spinrad, H., Black, J., and Smith, B., **1999**, NICMOS/HST Post-Perihelion Images of Comet Hale-Bopp in Outburst, *Earth, Moon, and Planets* **78**(1/3):243-249.
- McDonnell, J. A. M., Lamy, P. L., and Pankiewicz, G. S., **1991**, Physical properties of cometary dust, in: *Comets in the post-Halley era*, Kluwer, 1043-1073.
- Meier, R., Eberhardt, P., Krankowsky, D., and Hodges, R. R., **1993**, The extended formaldehyde source in comet P/Halley, *Astronomy and Astrophysics* **277**:677-691.
- Mount, G. H., and Rottman, G. J., **1981**, The Solar Spectral Irradiance 1200-3184 A Near Solar Maximum, *Journal of Geophysical Research* **86**(A11):9193-9188.
- Schleicher, D. G., Millis, R. L., and Birch, P. V., **1998**, Narrowband Photometry of Comet P/Halley: Variation with Heliocentric Distance, Season, and Solar Phase Angle, *Icarus* **132**:397-417.
- Schleicher, D. G., Millis, R. L., Thompson, D. T., Birch, P. V., Martin, R., Tholen, D. J., Piscitelli, J. R., Lark, N. L., and Hammel, H. B., **1990**, Periodic variations in the activity of Comet P/Halley during the 1985/1986 apparition, *Astronomical Journal* **100**:896-912.
- Schulz, R., **1993**, CN column density distribution in Comet P/Halley, *Astronomy and Astrophysics* **268**:319-325.

- Sekanina, Z., **1999**, A Determination of The Nuclear Size of Comet Hale-Bopp (C/1995 O1), *Earth, Moon, and Planets* **77**(3):147-153.
- Szopa, C., Sternberg, R., Raulin, F., and Rosenbauer, H., **2004**, What can we expect from the in situ chemical investigation of a cometary nucleus by gas chromatography: First results from laboratory studies, *Planetary and Space Science* **51**(13):863-877.
- Tozzi, G. P., Mannucci, F., and Stanga, R., **1999**, Ir Observations Of An Outburst In Comet Hale-Bopp (C/1995 O1), *Earth, Moon, and Planets* **78**(1/3):279-284.
- Tuzzolino, A. J., Economou, T. E., Clark, B. C., Tsou, P., Browlee, D. E., Green, S. F., McDonnell, J. A. M., McBride, N., and Cowell, M. T. S. H., **2004**, Dust Measurements in the coma of Comet 81P/Wild2 by the Dust Flux Monitor Instrument, *Science* **304**:1776.
- Warell, J., Lagerkvist, C.-I., and Lagerros, J. S. V., **1999**, Dust continuum imaging of C/1995 O1 (Hale-Bopp):. Rotation period and dust outflow velocity, *Astronomy and Astrophysics Supplement* **136**(245-256).
- Weaver, H. A., Feldman, P. D., A'Hearn, M. F., Arpigny, C., Brandt, J. C., and Stern, S. A., **1999**, Post-Perihelion HST Observations of Comet Hale-Bopp (C/1995 O1), *Icarus* **141**(1):1-12.
- Weiler, M., Rauer, H., Knollenberg, J., Jorda, L., and Helbert, J., **2003**, The dust activity of comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) between 3 AU and 13 AU from the Sun, *Astronomy and Astrophysics* **403**:313-322.
- Wink, J., Bockelée-Morvan, D., Despois, D., Colom, P., Biver, N., Crovisier, J., Gérard, E., Lellouch, E., Davies, J. K., Dent, W. R. F., and Jorda, L., **1999**, Evidence for extended sources and temporal modulations in molecular observations of C/1995 O1 (Hale-Bopp) at the IRAM interferometer, *Earth Moon and Planets* **78**(1):63-63.
- Womack, M., Festou, M. C., and Stern, S. A., **1997**, The Heliocentric Evolution of Key Species in the Distantly-Active Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp), *The Astronomical Journal* **114**:2789.
- Womack, M., Lutz, B. L., and Wagner, R. M., **1994**, Pre- and postperihelion abundances of gas and dust in comet Halley, *Astrophysical Journal* **vol. 433**(no. 2):p. 886-894.

Conclusion générale et perspectives

Bien que la plupart des molécules et des radicaux présents dans la coma soient issus de la sublimation des glaces contenues dans le noyau ou de la photodissociation des molécules ‘mères’ en phase gazeuse, certaines espèces semblent être aussi produites par d’autres mécanismes. C’est en particulier le cas du formaldéhyde (H_2CO) et des radicaux cyanogène (CN). Ces espèces pourraient être produites par la dégradation de composés organiques réfractaires présents dans les grains.

L’objectif de cette thèse est d’examiner si ce mécanisme permet d’interpréter les observations. Dans un premier temps, des hypothèses ont été formulées quant à la nature des composés organiques réfractaires pouvant être présents dans les grains cométaires et produire des espèces gazeuses par dégradation. Dans un deuxième temps, la dégradation de ces composés organiques solides a été étudiée expérimentalement et quantitativement. Les rendements quantiques et les paramètres cinétiques de production des espèces gazeuses par irradiation dans l’UV lointain et par chauffage de ces composés organiques solides ont été déterminés. Enfin, un modèle de l’environnement cométaire prenant en compte ces processus de dégradation et utilisant les données expérimentales a été développé. La reproduction de données observationnelles permet alors de vérifier que certaines espèces gazeuses sont produites par la dégradation de composés organiques présents dans les grains cométaires.

Afin d’expliquer la production de radicaux CN dans la coma, j’ai étudié l’hexaméthylènetétramine (ou HMT, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) et les polymères de HCN. Ces composés ont été chauffés et irradiés dans des conditions représentatives de l’environnement cométaire. J’ai montré que le HMT est particulièrement stable par irradiation dans l’UV lointain et qu’il ne se dégrade pas mais se sublime lorsqu’il est chauffé. La stabilité de cette molécule est vraisemblablement due à sa structure en forme de cage, puisque la production de radicaux CN nécessite la coupure de trois liaisons chimiques. Le HMT ne semblant donc pas être une source de radicaux CN, je me suis concentré sur l’étude des polymères de HCN. Par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), j’ai pu mettre en évidence la production, à partir de ces polymères, d’acide cyanhydrique (HCN), de monoxyde de carbone

(CO), de méthane (CH₄) et d'acétylène (C₂H₂) par irradiation à 122 et 147 nm et celles de l'ammoniac (NH₃), de l'acide cyanhydrique (HCN), de l'acide isocyanique (HNCO) et du monoxyde de carbone (CO) par chauffage entre 430 et 580 K. Néanmoins, il est vraisemblable que d'autres espèces non identifiées soient aussi produites, puisque la pression totale observée est supérieure à la somme des pressions partielles de tous les composés observés. La production de l'ensemble des espèces gazeuses citées a pu être quantifiée grâce à l'analyse de l'évolution temporelle des spectres infrarouges. Lors du chauffage des polymères de HCN, j'ai tenté de mettre en évidence, par spectroscopie de fluorescence induite par laser (LIF), la production directe de radicaux CN. Malheureusement, le dispositif utilisé pour mettre en œuvre cette technique n'a pas permis d'atteindre la limite de détection nécessaire pour détecter le radical CN à partir de la dégradation des polymères de HCN.

J'ai ensuite adapté le modèle développé par Cottin et al. (2004) afin d'étudier la production de radicaux CN par dégradation des polymères de HCN dans l'environnement cométaire. En effet, ce premier modèle était spécifique à l'étude de production du formaldéhyde par dégradation du polyoxyméthylène. J'ai donc modélisé la production de radicaux CN par dégradation des polymères de HCN en supposant leur production égale à celle que nous avons mesuré pour l'acide cyanhydrique (HCN). Bien que la densité de colonne des radicaux CN ne puisse pas être fidèlement reproduite par dégradation des polymères de HCN, cette hypothèse ne peut pas être infirmée. L'existence de ce dernier mécanisme dans l'environnement cométaire est donc plausible. Néanmoins, cette hypothèse ne sera vérifiée que lorsque la production directe de radicaux CN par dégradation des polymères de HCN aura été mise en évidence expérimentalement. D'autre part, si une partie des radicaux CN est effectivement produite par la dégradation des polymères de HCN, j'ai montré que les mécanismes thermiques sont prédominants.

En parallèle de ce travail sur l'étude de la production des radicaux CN, j'ai poursuivi les recherches précédemment menées au laboratoire afin d'expliquer la production de H₂CO. J'ai ainsi travaillé sur le polyoxyméthylène (ou POM, polymère du formaldéhyde) et obtenu des données expérimentales concernant la dégradation thermique de ce composé dans une large gamme de températures et sur deux types de polymères.

Dans la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp), les taux de production de H₂CO présentent une évolution héliocentrique plus rapide que celle d'autres composés gazeux similaires. Ayant adapté le modèle de Cottin et al. (2004) à l'étude de la production de H₂CO pour une distance héliocentrique quelconque, j'ai alors reproduit les mesures des taux de production de H₂CO dans cette comète. J'ai ainsi déterminé que leur évolution héliocentrique particulière est due à

la prédominance de la production de H_2CO par dégradation thermique du POM jusqu'à des distances héliocentriques de 3,5 UA.

Ce travail, mené à la fois sur l'étude du polyoxyméthylène et des polymères de HCN, montre que la dégradation des composés organiques réfractaires contenus dans les grains est vraisemblablement la source de certaines espèces gazeuses. La contribution de la phase organique réfractaire à la phase gazeuse des comètes, une hypothèse de longue date, se trouve enfin étayée par ce travail couplant mesures expérimentales et modélisation. D'autre part, il semble que dans la plupart des cas les mécanismes thermiques soient prédominants. Par conséquent, outre la production d'espèces gazeuses dans l'environnement cométaire, ces mécanismes thermiques ne doivent pas être négligés lors de l'étude de la stabilité de composés organiques dans d'autres environnements astrophysiques tels que le milieu interstellaire.

De plus, l'évolution héliocentrique des taux de production des espèces gazeuses produites par ces mécanismes thermiques doit devenir extrêmement rapide lorsque la distance héliocentrique devient inférieure à 1 UA. Aussi la détermination des taux de production des espèces gazeuses dans cette gamme de distance héliocentriques pourrait permettre de mettre en évidence d'autres espèces produites par ces mécanismes.

Il serait aussi intéressant d'étudier l'évolution héliocentrique de la dégradation des polymères de HCN, afin de tenter de reproduire les valeurs ainsi que l'évolution héliocentrique des longueurs d'échelles caractéristiques de production des radicaux CN.

D'autre part, ce travail, permettant d'expliquer la production du formaldéhyde (H_2CO) ainsi que, vraisemblablement, celle des radicaux cyanogènes (CN), doit être poursuivi par l'étude d'autres composés. En effet la source étendue possédant le taux de production le plus important est celle du monoxyde de carbone (CO). Il serait donc intéressant d'étudier la dégradation de composés organiques oxygénés et réfractaires différents du polyoxyméthylène et en particulier celle des polymères de suboxyde de carbone (C_3O_2). Il est aussi envisageable d'étudier la dégradation du résidu organique réfractaire produit lorsque les analogues de glaces cométaires sont réchauffés jusqu'à la température ambiante.

Annexe I

Le modèle de Haser.

Le modèle de Haser (Haser, 1957), basé sur des hypothèses simples, permet de calculer la densité volumique des espèces « mères » et « filles » dans la coma en fonction de la distance au noyau. Etant simple, ce modèle est très couramment employé pour l'étude de la distribution spatiale des espèces dans la coma. Il permet entre autre de déterminer les longueurs d'échelle caractéristiques de production et de destruction des espèces « filles » à partir de l'observation des profils de densité de colonne. Si la distribution spatiale est connue, ce modèle permet en outre la détermination des taux de production des différentes espèces à partir du nombre de molécules ou de radicaux présents à l'intérieur du champ de vue d'un télescope.

A1.1. Densité volumique des espèces dans la coma.

Les molécules « mères », issues directement de la sublimation du noyau et les espèces « filles », issues de la photodissociation des molécules mères dans coma, n'ayant pas les mêmes mécanismes de production, présentent des distributions spatiales différentes dans la coma. Le modèle de Haser permet de calculer les distributions spatiales de ces deux types d'espèces. Nous verrons donc successivement l'application du modèle de Haser aux molécules « mères » puis aux molécules « filles ».

1.1. Molécules mères.

La densité des molécules mères dans la coma n'est régit que par l'expansion générale des gaz dans le coma et par leur photolyse sous l'effet du rayonnement UV solaire. La densité volumique $n_M(r)$ (en molécules.m⁻³) en fonction de la distance r au noyau, vérifie donc l'équation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial n_M}{\partial t} + \text{div}(n_M \cdot v) = -n_M / \tau_M \quad (\text{A1.1})$$

où τ_M^{51} est la durée de vie de la molécule mère étudiée dans l'environnement cométaire et v la vitesse d'expansion des gaz dans la coma.

En supposant un état stationnaire, une vitesse constante dans la coma et une symétrie sphérique, l'équation (A1.1) se simplifie :

$$\frac{d}{dr}(n_M \cdot r^2) = -\frac{n_M \cdot r^2}{v \cdot \tau} = -\frac{n_M \cdot r^2}{l_p} \quad (\text{A1.2})$$

l_p est appelée « longueur d'échelle parent », elle correspond à la longueur caractéristique de photolyse de la molécule mère.

La solution de l'équation (A1.2) est :

$$n_M(r) = \frac{c}{r^2} \cdot e^{-r/l_p} \quad (\text{A1.3})$$

On peut déterminer la constante c par un raisonnement géométrique. Soient Q le taux de production des molécules mères (molécules.s⁻¹) et dt un intervalle de temps élémentaire, le nombre de molécules mères N éjectées par le noyau est alors égal à Qdt . Le volume V occupé par ces molécules est donné par $4\pi \cdot r^2 \cdot v \cdot dt$. D'où

$$n_M(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{N}{V} = \frac{Q \cdot dt}{4\pi \cdot r^2 \cdot v \cdot dt} = \frac{Q}{4\pi \cdot r^2 \cdot v} \quad (\text{A1.4})$$

On obtient alors :

$$n_M(r) = \frac{Q}{4\pi \cdot v \cdot r^2} \cdot e^{-r/l_p} \quad (\text{A1.5})$$

1.2. Molécules filles⁵².

La densité des molécules filles dans la coma est régie par l'expansion des gaz dans la coma ainsi que par la photolyse de sa molécule mère et sa propre photodissociation sous l'effet du rayonnement UV solaire. Dans ce cas, l'équation de conservation de la matière s'écrit avec deux termes dans le membre de droite :

- Un terme de production, qui correspond à la photodissociation de la molécule mère.

⁵¹ Le temps de vie d'une espèce dans la coma est l'inverse de son taux de photodissociation ($\tau_M = 1/\beta_M$)

⁵² L'expression « molécules filles » est abusive, car elle désigne généralement des radicaux et non des molécules.

- Un terme de destruction, qui correspond à la photodissociation de l'espèce fille considérée.

Soit $n_M(r)$ et $n_F(r)$, la densité volumique des espèces mères et filles, ainsi que τ_M et τ_F leurs temps de vie respectifs dans l'environnement cométaire. L'équation de conservation de la matière pour une espèce fille, s'écrit donc :

$$\frac{\partial n_F}{\partial t} + \text{div}(n_F \cdot v) = \frac{n_P}{\tau_P} - \frac{n_F}{\tau_F} \quad (\text{A1.6})$$

En utilisant les mêmes hypothèses géométriques et dynamiques que précédemment, cette équation se simplifie en :

$$\frac{d}{dr}(n_F \cdot r^2) = \frac{r^2}{v} \cdot \left(\frac{n_P}{\tau_P} - \frac{n_F}{\tau_F} \right) = r^2 \cdot \left(\frac{n_P}{l_P} - \frac{n_F}{l_F} \right) \quad (\text{A1.7})$$

l_F est appelée « longueur d'échelle fille », elle correspond à la longueur caractéristique de destruction par photolyse de la molécule fille, alors que l_P , la « longueur d'échelle parent » est la longueur caractéristique de production de l'espèce fille par photodissociation de la molécule mère. Avec la conditions aux limites $n_F(0) = 0$, on trouve :

$$n_F(r) = \frac{Q}{4\pi \cdot v \cdot r^2} \cdot \frac{l_F}{l_P - l_F} (e^{-r/l_P} - e^{-r/l_F}) \quad (\text{A1.8})^{53}$$

1.3. Les limites du modèle de Haser.

Afin de résoudre l'équation de conservation de la matière, les hypothèses du modèle de Haser sont : un état stationnaire de la production de l'espèces considérées, une vitesse d'expansion constante dans la coma et une symétrie sphérique de la coma. Ces trois hypothèses ne reflètent que globalement l'état de la coma. De plus, pour le calcul de la densité volumique d'une molécule fille, nous avons implicitement supposé que celle-ci ne recevait aucune énergie supplémentaire lors de sa création et que sa vitesse était radiale.

Le taux de production des différentes espèces présentes dans la coma n'est pas constant, même à des échelles de temps relativement courtes. Par exemple, Schleicher et al. (1990) ont montré que les taux de production de C_2 et de CN présentent une variation sinusoïdale dans la comète 1P/Halley, dont la période est égale à celle de la rotation du noyau.

⁵³ De nombreux articles (en particulier A'Hearn, M. F. and Cowan, J. J., (1975) qui est très souvent cité) présentent une formule légèrement différente dans laquelle le préfacteur $l_F/(l_P - l_F)$ est absent. Or sans ce préfacteur dans l'expression de la densité volumique d'une molécule fille (équation A1.8), l'équation différentielle (A1.7) n'est pas vérifiée.

Ces variations du taux de production sont visibles sur la distribution spatiale des radicaux à des distances supérieures à 10^5 km du noyau (Combi & Fink, 1993).

De même la vitesse d'expansion des gaz dans la coma n'est pas rigoureusement constante. En effet, des mesures in-situ par spectrométrie de masse ont montré la présence d'une accélération des gaz pour des distances supérieures à 10^4 km du noyau de Halley à 0.9 UA (Lammerzahl, et al., 1987). Mais des modélisations reproduisant ces mesures, montrent que la vitesse des gaz est presque constante entre 50 et 5 000 km du noyau (Combi, 1989). Des études portant sur la comète Hale-Bopp ont donné des résultats similaires. L'hypothèse d'une vitesse d'expansion constante est donc justifiée si on s'intéresse à des distributions spatiales ne s'étendant pas au-delà de 10^4 km.

Par contre l'hypothèse de la vitesse radiale des molécules filles est irréaliste. En effet lors de la photodissociation d'une molécule mère, les produits formés reçoivent sous forme d'énergie cinétique une partie de l'énergie du photon incident. Cette énergie cinétique conduit à une vitesse d'éjection supplémentaire dont la direction est isotrope dans le référentiel qui suit le mouvement de la molécule mère (figure A1.1).

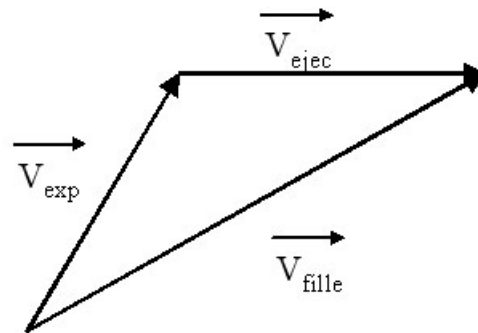


Figure A1.1 : Les différentes vitesses considérées.

V_{exp} : vitesse de la molécules mères ; V_{eiec} : Vitesse acquise par la molécule fille lors de la photodissociation ; V_{fille} : Vitesse résultante de la molécule fille.

Pour tenir compte de cet effet, Combi & Delsemme (1980) ont développé un modèle de Monte-Carlo. Ce modèle montre que la longueur d'échelle parent déduite du profil de densité de colonne d'une espèce n'est pas directement comparable au produit de la vitesse d'expansion par le temps de vie de la molécule mère. De plus ils ont montré que, si la longueur d'échelle parent est petite comparée à la longueur d'échelle fille, la longueur d'échelle parent déterminée à partir de la distribution spatiale est alors égale à :

$$l_{PH} = \tau_p \cdot \frac{V_{Exp}^2}{(V_{Exp}^2 + V_{Ejec}^2)^{1/2}} \quad (A1.9)$$

où V_{Exp} est la vitesse d'expansion des gaz dans la coma et V_{Ejec} la vitesse additionnelle acquise par les fragments au cours de la photodissociation. Cette longueur l_{PH} est appelée longueur d'échelle parent équivalente.

A1.2. Détermination des longueurs d'échelles et du taux de production des espèces filles.

2.1. Détermination des longueurs d'échelles

Alors que la densité volumique d'une espèce ne peut être mesurée que in situ, la grandeur accessible par des observations spectro-photométriques est la densité de colonne (en molécules.m⁻²) qui est l'intégrale de la densité volumique sur la ligne de visée. Sa mesure permet la détermination des longueurs d'échelles de production (ou parent) et de destruction (ou fille) d'une espèce fille.

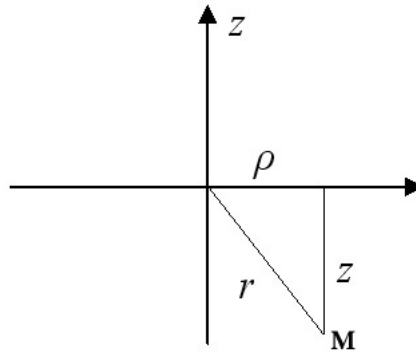


Figure A1.2: L'axe des z correspond à la ligne de visée. ρ est la distance projetée sur le plan du ciel entre le point considéré et le noyau, la distance réelle entre le point M et le noyau est r.

Soit $M(\rho)$ la densité de colonne à une distance projetée ρ sur la plan du ciel. On a alors :

$$M(\rho) = \int_{-\infty}^{+\infty} n(r).dz = \int_{-\infty}^{+\infty} n(\sqrt{\rho^2 + z^2}).dz \quad (A1.9)$$

Le résultat de cette intégrale est :

$$M(\rho) = \frac{Q}{4\pi.v} \cdot \frac{l_F}{l_p - l_F} \cdot \frac{2}{\rho} \cdot \left(\int_0^{\rho/l_F} K_0(x).dx - \int_0^{\rho/l_p} K_0(x).dx \right) \quad (A1.10)$$

où $K_0(x)$ est la fonction modifiée de Bessel de seconde espèce d'ordre zéro. L'ajustement de cette expression sur les densités de colonne acquise par des observations par spectro-photométrie permet de déterminer les longueurs d'échelles de production et de destruction d'une espèce fille.

2.2. Calcul du taux de production d'une espèce fille.

Les observations photométriques dans un domaine spectral étroit permettent de mesurer le flux émis par une espèce donnée. Ce flux est directement proportionnel au nombre de molécules présentes dans le champ de vue du télescope. $N(\rho)$, le nombre de molécules présentes dans un champ de vue circulaire de rayon ρ est l'intégrale de la densité de colonne sur un disque entre 0 et ρ . On a donc :

$$N(\rho) = \int_0^\rho M(x).2\pi x.dx \quad (\text{A1.12})$$

Cette expression s'intègre en :

$$N(\rho) = \frac{Q}{v} \cdot \rho \cdot \frac{l_F}{l_p - l_F} \left[\int_x^{\mu x} K_0(x).dx + \frac{1}{x} \cdot \left(1 - \frac{1}{\mu}\right) + K_1(\mu x) - K_1(x) \right] \quad (\text{A1.13})$$

avec $x = \rho/l_p$ et $\mu = l_p/l_F$, $K_1(x)$ est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce d'ordre 1. En inversant cette relation, on obtient la formule qui donne le taux de production Q (molécules.s⁻¹) en fonction de $N(\rho)$. Le nombre de molécules présentes dans le champ d'observation $N(\rho)$ est égal au flux reçu divisé par le facteur de fluorescence de l'espèce et de la transition considérée. Ce calcul n'est possible que si les longueurs d'échelles ont été auparavant déterminées. L'expression (A1.13) nous a servi à recalculer les taux de production de CN publiés par différents auteurs de manière cohérent (voir chapitre 2) ainsi que à calculer les taux de production de H₂CO dans Hale-Bopp pour notre étude théorique de la production de H₂CO à partir du POM (voir chapitre 5).

A1.3. Bibliographie relative à l'annexe I

A'Hearn, M. F. and Cowan, J. J., (1975). Molecular production rates in Comet Kohoutek, *Astronomical Journal*, **80**, 852-860.

Combi, M. R., (1989). The outflow speed of the coma of Halley's comet, *Icarus*, **81**, 41-50.

Combi, M. R. and Delsemme, A. H., (1980). Neutral cometary atmospheres I. An average random walk model for photodissociation in comets, *Astrophysical Journal*, **237**, 1, 633-640.

Combi, M. R. and Fink, U., (1993). 1P/Halley - Effects of time-dependent production rates on spatial emission profiles, *Astrophysical Journal*, **409**, 2, 151-162.

Haser, L., (1957). Distribution d'intensité dans la tête d'une comète, *Bulletin de l'académie royale de Belgique*, **43**, 740-750.

Lammerzahl, P., Krankowsky, D., Hodges, R. R., Stubbemann, U., Woweries, J., Herrwerth, I., Berthelier, J. J., Illiano, J. M., Eberhardt, P., Dolder, U., Shulte, W. and Hoffman, J. H., (1987). Expansion Velocity and Temperatures of Gas and Ions Measured in the Coma of Comet 1P/Halley, *Astronomy and Astrophysic*, **187**, 1, 169-173.

Schleicher, D. G., Millis, R. L., Thompson, D. T., Birch, P. V., Martin, R., Tholen, D. J., Piscitelli, J. R., Lark, N. L. and Hammel, H. B., (1990). Periodic variations in the activity of Comet P/Halley during the 1985/1986 apparition, *Astronomical Journal*, **100**, 896-912.

Annexe II

Calibration du spectre infrarouge du cyanogène (C₂N₂)

A2.1 Pourquoi étudier le cyanogène.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, le cyanogène (C₂N₂) pourrait aussi être à l'origine d'une partie des radicaux CN qui sont observés dans la coma. Cette hypothèse ne peut être confirmée que par la détection de ce composé. Malheureusement ce composé étant symétrique, son moment dipolaire permanent est nul et par conséquent il ne peut pas être détecté dans le domaine radio. Il serait donc intéressant de rechercher ce composé dans l'infrarouge. A ce jour seules les bandes ν_3 (2157.8 cm⁻¹ ; 4,63 μ m) et ν_5 (233.9 cm⁻¹ ; 42,8 μ m) ont été calibrées (Kim and King, 1984). Nous souhaitons donc refaire cette calibration, comme cela avait déjà été fait pour d'autres composés, et ainsi mettre à jour la base de données SCOOP (Spectroscopie de Composés Organiques Orientée pour la Planétologie, <http://www.lisa.univ-paris12.fr/GPCOS/SCOOPweb/SCOOP.html>). Cette étude nous a permis de mettre en évidence des bandes de combinaisons qui n'avaient jamais été reportées dans la littérature (figure A2.1).

On peut noter qu'actuellement, le cyanogène (C₂N₂) n'a été détecté que dans l'atmosphère de Titan (Kunde et al. (1981) et Coustenis et al. (1999)). De plus cette identification a été effectuée à partir d'une unique bande (ν_5). D'autre part, J. Crovisier (1987) a modélisé le spectre de fluorescence des bandes ν_3 et ν_5 de ce composé dans l'environnement cométaire. On remarque que dans des conditions identiques et en particulier avec le même taux de production la bande ν_3 est 10 fois moins intense que la bande 1-0 (2143 cm⁻¹, 4,66 μ m) du monoxyde de carbone (CO). Certaines raies rotationnelles appartenant à cette bande 1-0 du monoxyde de carbone ont été détectées dans Hale-Bopp (Weaver et al., 1999). De plus

Petrie et al. (2003) ont proposé une méthode de détection indirecte du cyanogène aux longueurs d'onde radio. En effet, dans le milieu interstellaire, il semble envisageable de rechercher l'ion NCCNH⁺ ou l'isomère NCNC qui possèdent des moments dipolaires non nuls.

A2.2 Spectre infrarouge du cyanogène.

Nous avons réalisé une série de spectre pour des pressions du cyanogène (C₂N₂) variant de 0,130 à 0,843 mbars et avec un parcours optique de 211 cm. Ces spectres ont été réalisés avec et sans ajout d'azote. En effet même pour ces faibles pressions, certaines bandes du cyanogène (C₂N₂) sont saturées. L'ajout d'environ 900 mbars d'azote nous permet alors de désaturer les raies rotationnelles par collisions (voir figures A2.2, 3 et 4). Nous avons observé quatre bandes différentes représentées sur la figure A2.1.

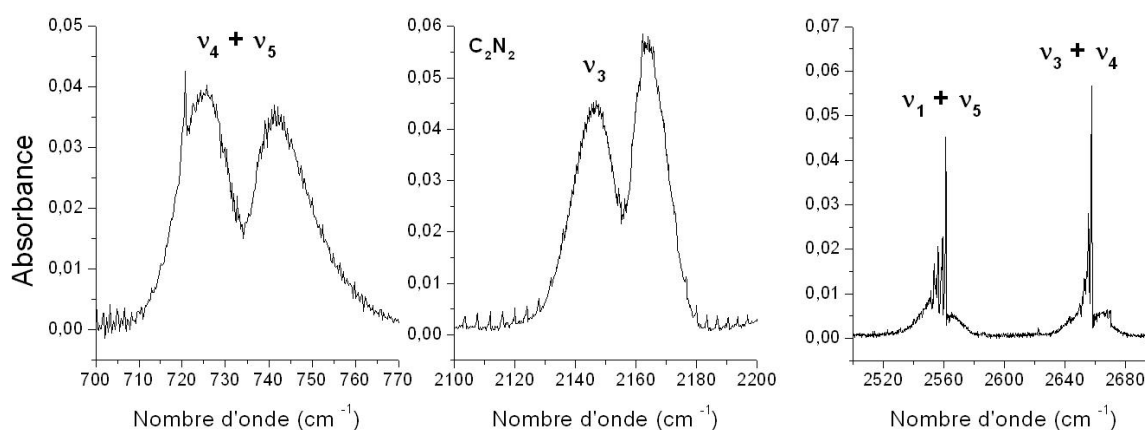


Figure A2.1 : Spectre infrarouge du cyanogène (C₂N₂) pour une pression de 0,49 mbars et un parcours optique de 211 cm.

Nous n'avons trouvé dans la littérature aucune mention des bandes que nous avons observée à 2562 et 2658 cm⁻¹. D'autre part, la bande à 735 cm⁻¹ n'est mentionnée dans aucun article de spectroscopie. Néanmoins elle est présente dans le spectre expérimental qui a permis à Kunde et al. (1981) d'identifier le cyanogène dans l'atmosphère de Titan. Antoine Jolly a identifié ces trois bandes comme étant des bandes de combinaisons (voir tableau A2.1).

D'autre part, l'acquisition de spectres à différentes pressions (figures A2.1, 2 et 3) nous a permis de mesurer la surface intégrée (en atm⁻¹.cm⁻²) de toutes les bandes observées. Ces données sont résumées dans le tableau A2.1.

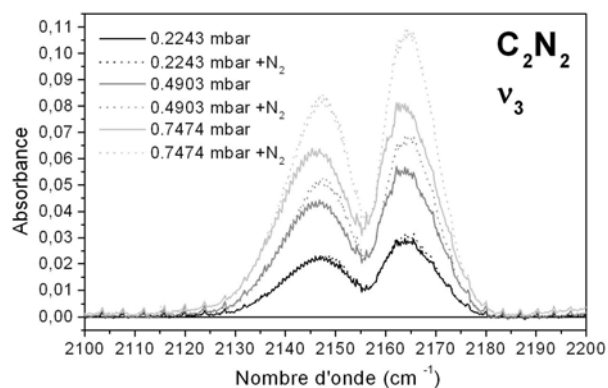


Figure A2.2.a : Bande v_3 du cyanogène (C₂N₂) en fonction du nombre d'onde (cm⁻¹).

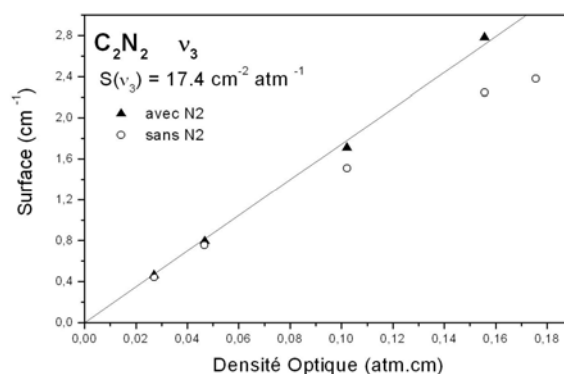


Figure A2.2.b : Droite de calibration de la bande v_3 du cyanogène (C₂N₂).

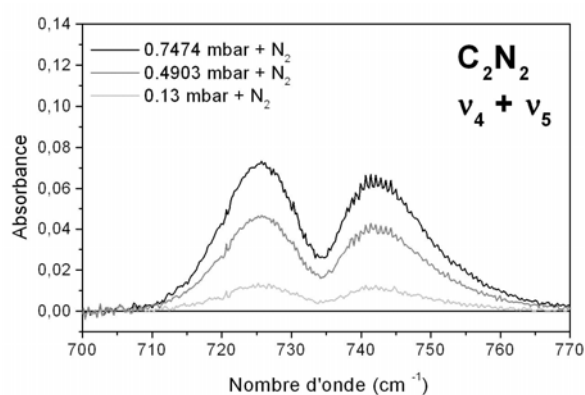


Figure A2.3.a : Bande v_4+v_5 du cyanogène (C₂N₂) en fonction du nombre d'onde (cm⁻¹).

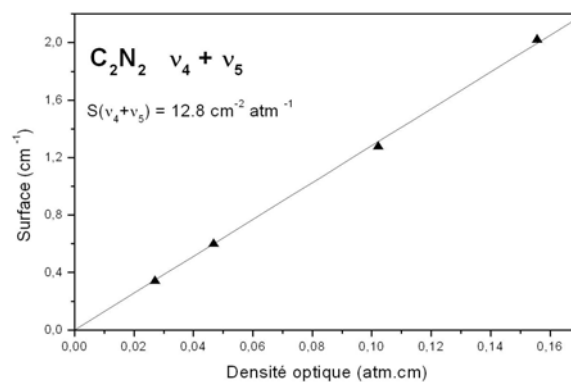


Figure A2.3.b : Droite de calibration de la bande v_4+v_5 du cyanogène (C₂N₂).

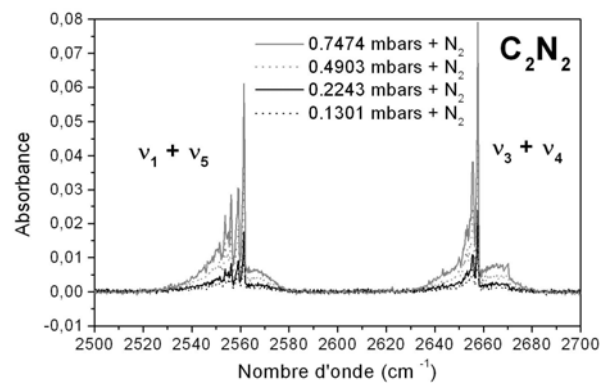


Figure A2.4.a : Bandes v_1+v_5 et v_3+v_4 du cyanogène (C₂N₂) en fonction du nombre d'onde (cm⁻¹).

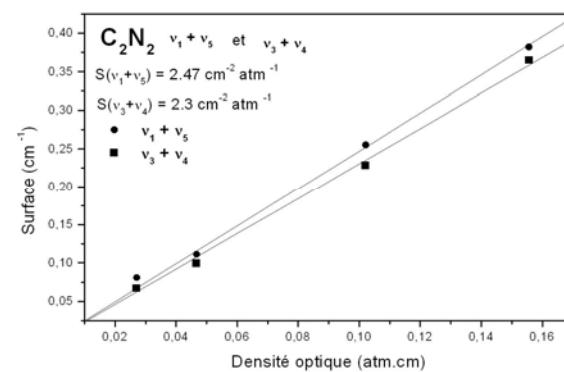


Figure A2.4.b : Droite de calibration des bandes v_1+v_5 et v_3+v_4 du cyanogène (C₂N₂).

Tableau A2.1 : Positions (en cm⁻¹ et μm) et intensité absolue (en cm⁻².atm⁻¹) des différentes bandes du cyanogène (C₂N₂). ^a données de (Kim and King, 1984b), ^b cette calibration, n.a. bande non active.

Modes de vibration	Vibration	Position (cm ⁻¹)	Position (μm)	Intensité absolue (cm ⁻² .atm ⁻¹)
v ₃ + v ₄		2658	3.76	2.3 ± 0.1 ^b
v ₁ + v ₅		2562	3.90	2.47 ± 0.1 ^b
v ₁	CN s-stretch	2330.5	4.29	n.a.
v ₃	CN a-stretch	2157.8	4.63	20.3 ± 0.2 ^a 17.4 ± 0.4 ^b
v ₂	CN a-stretch	845.5	11.83	n.a.
v ₄ + v ₅		734.2	13.62	12.8 ± 0.2 ^b
v ₄	CCN bend	502.8	19.89	n.a.
v ₅	CCN bend	233.9	42.75	162 ± 14 ^a

A2.3. Bibliographie relative a l'annexe II

- Coustenis, A., Schmitt, B., Khanna, R. K., and Trotta, F., **1999**, Plausible condensates in Titan's stratosphere from Voyager infrared spectra, *Planetary and Space Science* **47**(10/11):1305-1329.
- Crovisier, J., **1987**, Rotational and vibrational synthetic spectra of linear parent molecules in comets, *Astronomy and Astrophysics Supplement Series* **68**(2):223-258.
- Kim, K., and King, W. T., **1984**, Integrated infrared intensities in cyanogen, *Journal of Chemical Physics* **80**(3):974-978.
- Kunde, V. G., Aikin, A. C., Hanel, R. A., Jennings, D. E., Maguire, W. C., and Samuelson, R. E., **1981**, C₄H₂, HC₃N and C₂N₂ in Titan's Atmosphere, *Nature* **292**:686-688.
- Petrie, S., Millar, T. J., and Markwick, A. J., **2003**, NCCN in TMC-1 and IRC+10216, *Monthly Notice of the Royal Astronomical Society* **341**(2):609-616.
- Weaver, H. A., Brooke, T. Y., Chin, G., Kim, S. J., Bockelée-Morvan, D., and Davies, J. K., **1999**, Infrared Spectroscopy of Comet Hale-Bopp, *Earth, Moon, and Planets* **78**(1):71-80.

Annexe III

Dégradation thermique du polyoxyméthylène

Je présenterai ici des résultats expérimentaux concernant la dégradation thermique du polyoxyméthylène (ou POM, polymère de H_2CO , $-(\text{CH}_2\text{-O})_n-$), ainsi que leur application à la modélisation de la production de formaldéhyde gazeux dans l'environnement cométaire.

Hervé Cottin avait déjà étudié quantitativement les dégradations thermique et photolytique du polyoxyméthylène (Cottin, 1999 et Cottin et al., 2000 et 2001). Ces mesures expérimentales ont permis de reproduire les mesures de la densité volumique de H_2CO effectuées par la sonde Giotto dans la coma de 1P/Halley (Cottin et al., 2004). Cette modélisation suggère que la dégradation thermique du POM est le mécanisme majoritaire de production de H_2CO dans l'environnement cométaire.

La production de H_2CO gazeux n'avait été mesurée que sur une faible plage de température (de 1 à 25°C) (Cottin, 1999 et Cottin et al., 2001). Aussi j'ai étudié expérimentalement la production de H_2CO par ce mécanisme sur une large gamme de température et pour deux types de polymères afin de confirmer les résultats expérimentaux obtenus par Hervé Cottin. Les résultats théoriques ont été ensuite actualisés grâce à ces nouvelles mesures expérimentales et en utilisant exactement le même modèle que Cottin et al. (2004).

Ces résultats ayant fait l'objet d'une publication (Fray et al., 2004), l'article est inséré ci-dessous.

New experimental results on the degradation of polyoxymethylene: Application to the origin of the formaldehyde extended source in comets

N. Fray, Y. Bénilan, H. Cottin, and M.-C. Gazeau

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR 7583 du CNRS, Universités Paris 7 and Paris 12, C. M. C., Créteil, France

Received 2 October 2003; revised 3 December 2003; accepted 15 December 2003; published 3 June 2004.

[1] The formaldehyde (H_2CO) observed in cometary atmospheres presents a so-called “extended source,” meaning that its distribution in the coma cannot be explained by sublimation from the nucleus alone; a production inside the coma has to be included. Polyoxymethylene (formaldehyde polymers: $(-\text{CH}_2-\text{O})_n$, also called POM) is sometimes evoked as a parent molecule for this extended source. This solid polymer on cometary grains could release gaseous formaldehyde through thermal and photolytic degradation. We have developed an experimental program in order to study the chemical reactions of degradation of POM by UV photolysis and heating. It provides identification of the degradation products and the determination of the photo degradation quantum yields or the thermal degradation kinetics. In this paper we present the improvements of our experimental setup and new measurements on the kinetics of gaseous formaldehyde production by thermal degradation of two types of commercial POM on a greater temperature range than the previous ones. These new data are then included in a model of the outer coma in order to interpret observations. This model takes into account the production of gaseous molecules from solid material present on grains and leads to a very good agreement with Giotto observations of comet 1P/Halley, if we assume that the cometary grains contain 1–16% of POM by mass. Thus, without being final evidence of this polymer presence on comets, we conclude that the degradation of solid POM-like polymers on cometary grains is to date the best explanation of the H_2CO extended source. **INDEX TERMS:** 6005 Planetology: Comets and Small Bodies: Atmospheres composition and chemistry; 6008 Planetology: Comets and Small Bodies: Composition; **KEYWORDS:** comet, experimental simulation, extended source

Citation: Fray, N., Y. Bénilan, H. Cottin, and M.-C. Gazeau (2004), New experimental results on the degradation of polyoxymethylene: Application to the origin of the formaldehyde extended source in comets, *J. Geophys. Res.*, 109, E07S12, doi:10.1029/2003JE002191.

1. Introduction

[2] Most of the molecules observed in the cometary environment are directly produced by sublimation from the nucleus or by the sublimation of ice coating grains within the first few kilometers after they are ejected from the nucleus. However, the radial distribution of some molecules (e.g., CO, H_2CO , HNC) cannot be totally explained with such simple processes. These molecules present a so-called extended source, i.e., a production throughout the coma and not only at or near the surface nucleus. This phenomenon prevents the direct extrapolation from the abundance of these gaseous molecules in the coma to their abundance in the nucleus. Nevertheless, the study of the extended source phenomenon could

constrain the chemical composition of solid organics present on cometary grains.

[3] In this paper we study the origin of the formaldehyde (H_2CO) extended source. Its density profile has been derived in comet 1P/Halley from the Giotto Neutral Mass Spectrometer (NMS) measurements [Meier *et al.*, 1993]. This observation demonstrates that H_2CO is not produced only by nucleus sublimation. Moreover, it has been confirmed that H_2CO is produced by an extended source in comet Hyakutake [Lis *et al.*, 1997; Biver *et al.*, 1999] and also in comet Hale-Bopp [Wink *et al.*, 1999].

[4] As H_2CO cannot be produced by photodissociation of another gaseous molecule, polyoxymethylene (formaldehyde polymer: $(-\text{CH}_2-\text{O})_n$, also called POM) has been proposed to interpret the H_2CO extended source [Meier *et al.*, 1993; Eberhardt, 1999]. Indeed if POM is present on cometary grains, it may produce gaseous H_2CO by UV photolysis or thermal processing. This polymer of H_2CO has been tentatively detected on the grains of comet

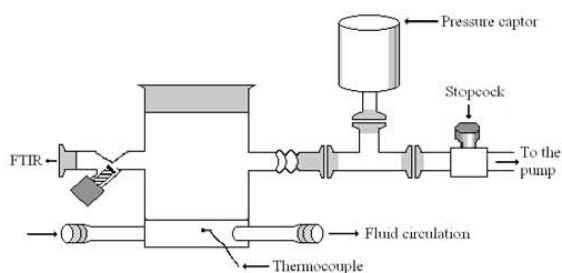


Figure 1. Experimental setup. The Pyrex reactor has a double wall for circulation of a thermostated liquid. The temperature is measured with a K-type thermocouple on the wall of the reactor. It is equipped with a vacuum stopcock leading to the analysis system and another connection to a vacuum pump.

Halley by the PICCA mass spectrometer [Huebner, 1987]. Nevertheless, this detection is controversial since it has been shown that the feature attributed to POM in the PICCA mass spectrum could be merely the signature of the presence of organic material [Mitchell et al., 1992]. But POM has been surely detected in laboratory analogs of interstellar or cometary ices. It is synthesized by thermal processing of ices containing H₂O, H₂CO, NH₃ [Schutte et al., 1993] or during UV photolysis of ices containing H₂O, CH₃OH, CO and NH₃ [Bernstein et al., 1995]. Thus the presence of POM in cometary ices is possible.

[5] Recently, we have performed an experimental study of the POM degradation by UV photolysis and thermal processing [Cottin et al., 2000, 2001b]. Cottin et al. [2000] have shown that several oxygenated compounds (H₂CO, HCOOH, CO, CO₂ and CH₃OH) are produced by UV photolysis of POM at 122, 147 and 193 nm. The quantum yield of H₂CO production is roughly 1 up to 180 nm but decreases at longer wavelengths. On heating, POM produces only gaseous H₂CO since the polymer is in equilibrium with gaseous formaldehyde (POM ↔ n H₂CO) [Dainton et al., 1959]. The production of gaseous molecules has been measured at several temperatures between 278 and 300 K by Cottin et al. [2001b]. The H₂CO kinetics has been shown to follow the Arrhenius law according to

$$\frac{dH_2CO}{dt} = k(T) \cdot m_{POM} \text{ where } k(T) = A e^{-E_a/k_B T}. \quad (1)$$

Here $k(T)$ is the number of gaseous formaldehyde molecules which are produced per gram of POM and per second, A is the frequency factor in molecule.g⁻¹.s⁻¹ and E_a is the activation barrier in Joule.molecule⁻¹. These experimental data have been included in a model of the coma [Cottin et al., 2001a, 2004]. The required fraction of POM on cometary grains in order to reproduce the observed density profile of H₂CO has been determined. A last version of the model [Cottin et al., 2004] has been built more recently taking into account of the whole distribution size of cometary grains. Measurements of the Giotto spacecraft are very well reproduced, if we suppose

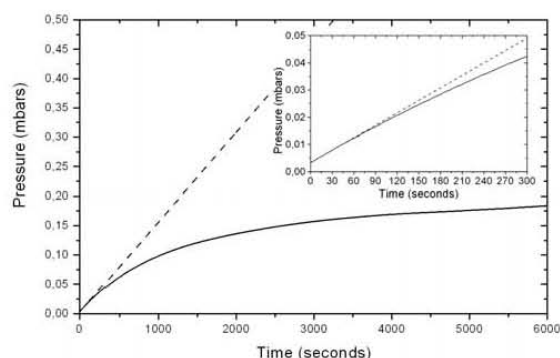


Figure 2. Pressure in the reactor as a function of time in an experiment at 274 K. The black line represents the pressure measurements, whereas the dotted line is a fit on the 20 first seconds of the pressure measurements as shown in the zoom.

that the cometary grains contain less than 10% of POM by mass [Cottin et al., 2001a, 2004]. A second issue of this study is that the production of gaseous H₂CO by thermal degradation of POM is predominant over photo degradation when the comet Halley is at 0.9 AU from the Sun.

[6] The chemical parameters used to model the thermal degradation of POM were very uncertain as the measurements were performed only on a small range of temperature (between 273 and 298 K), whereas the temperature of cometary grains at 1 AU is approximately ranging from 300 to 700 K [Greenberg and Li, 1998]. Moreover, when

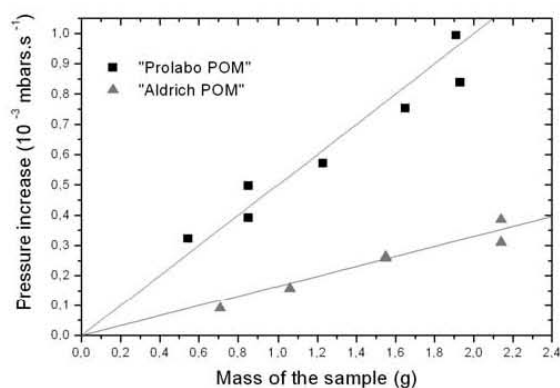


Figure 3. Pressure increase inside the reactor as a function of the mass of the sample of POM. All these measurements have been performed at 289 K. The black squares represent the measurements performed on the “Prolabo POM,” whereas the gray triangles are for the “Aldrich POM.” For both types of POM, the pressure increase is proportional to the mass of the sample; thus the kinetics of H₂CO production by thermal degradation is proportional to the mass sample at a given temperature.

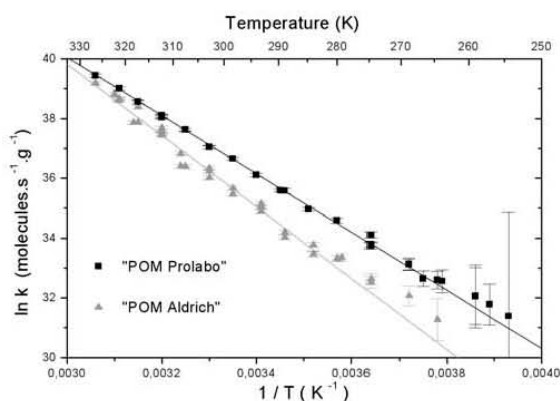


Figure 4. Logarithm of the formaldehyde production rates as a function of the inverse of the temperature. The black squares represent the measurement on the “Prolabo POM,” and the gray triangles represent the measurement on the “Aldrich POM.” The black and gray lines are fits on the measurements. They allow us to determine E_a (the activation barrier) and A (the frequency factor).

the comet is close to the Sun, thermal processing is predominant over the photolysis. Therefore, in order to improve the theoretical description of the thermal degradation of POM, we have performed a new experimental study with a new experimental setup allowing a more accurate determination of the H₂CO production kinetics from POM and over a greater temperature range (from 255 to 325 K). Moreover, two commercial types of POM have been studied to test the influence of different polymers on the thermal degradation kinetics. All new results are presented in this paper.

2. Experimental Study

[7] Thermal degradation of two commercial polyoxymethylenes (>99.5%, Prolabo and >95%, Aldrich) has been studied in a Pyrex reactor (Figure 1) with a double wall allowing the circulation of a thermostated fluid necessary to operate at a constant temperature. The temperature is measured with a K-type thermocouple on the wall of the reactor and is recorded during the whole time duration of the experiment with a digital thermometer. The reactor is equipped with a vacuum stopcock leading to the analysis system and another connection to a secondary vacuum pump which allows it to reach a vacuum better than 10^{-6} mbars. A cryothermostat (LAUDA, RUL 80) filled with silicon oil (polydimethylsiloxane) allowing a thermal regulation between 210 and 350 K is used. The pressure inside the reactor is measured with a Baratron gauge (range 10^{-4} -1 mbars) and the pressure is recorded with a timescale of one second.

[8] The polymer is deposited at the bottom of the reactor. Then the temperature of the thermostated fluid is set at its minimal value. Several days are necessary to get rid of residual gas trapped between POM grains. After this step, the temperature was increase up to the required value.

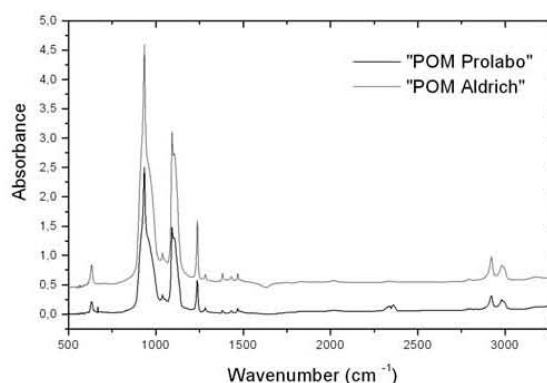


Figure 5. Infrared spectra of solid POMs in KBr pellets. The resolution is 4 cm^{-1} . The spectrum of “POM Aldrich” has been shifted.

[9] First, we have verified using infrared spectroscopy that formaldehyde (H₂CO) is the single product of thermal degradation for both types of POM. In this case, the kinetics of H₂CO production is directly related to the pressure increase. Figure 2 represents the pressure as a function of time during an experiment at 278 K. The pressure increases and tends toward the equilibrium pressure [Dainton *et al.*, 1959]. Thus the production of gaseous formaldehyde under vacuum is proportional to the pressure increase measured on the 20 first seconds (which can be accurately fitted by a straight line in all the experiments (Figure 2)). Assuming the Ideal Gas Law, the kinetics of formaldehyde production (in number of molecules per second) is directly proportional to the pressure increase. Moreover, if we suppose that this production is

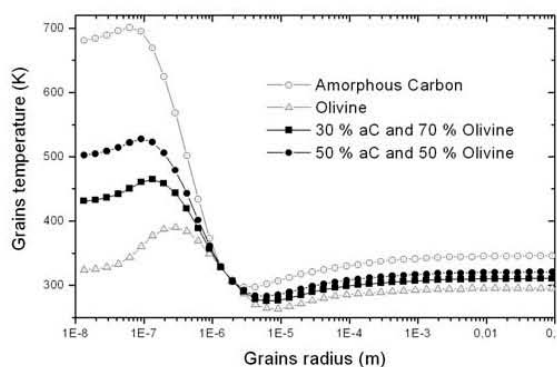


Figure 6. Grain temperature as a function of their radius and composition at 0.9 AU from the Sun. The gray circles and triangles are for pure grains of amorphous carbon and olivine. They represent the upper and lower limits for the grain temperature. The black squares are for grains made of a mixture of 30% amorphous carbon and 70% olivine. The black circles are for grains made of a mixture of 50% amorphous carbon and 50% olivine.

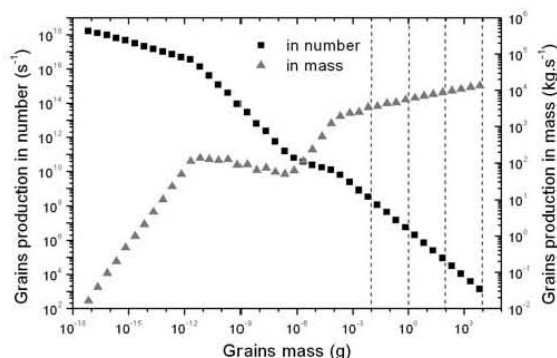


Figure 7. Dust grain production from the comet Halley nucleus as a function of the grain mass. This distribution has been presented by *Crifo and Rodionov* [1997] and is derived from in situ measurements. The data for grains up to 1 mg are direct in situ measurements, whereas higher values are extrapolation. The dashed lines represent the cutoffs which have been used in the modeling (10^{-2} , 1, 10^{+2} or 10^{+4} g).

proportional to the mass sample, the production of H₂CO in number of molecules per second and per gram of polymer is

$$k(T) = \frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{m_{POM}} = \frac{dP}{dt} \cdot \frac{V_{reactor}}{k_B \cdot T \cdot m_{POM}}, \quad (2)$$

where $V_{reactor}$ is the total volume of the reactor including the volume of the connection of the pressure captor ($V_{reactor} = 195 \pm 1 \text{ cm}^3$) and k_B is the Boltzmann constant.

[10] In order to check that the production of formaldehyde is proportional to the mass sample, we have studied the pressure increase as a function of the mass of POM in the reactor at 289 K. As shown in Figure 3, the pressure increase is proportional to the mass sample. Thus equation (2) can be used to determine the kinetics of formaldehyde production from the pressure increase. Moreover, the linear relationship shows that the thermal degradation of POM takes place in the whole volume of the sample, and not only at the surface like for the UV photolysis. This result has important implications for the modeling in the cometary grains. We also note that the

“Prolabo POM” is more productive than the “Aldrich POM” at a temperature of 289 K.

[11] We have measured H₂CO production for both kinds of POM between 250 and 330 K. The results are presented in Figure 4. The errors bars on each point take into account the uncertainties of the slope of pressure increase, on the mass sample and of the total volume of the reactor. These measurements are well fitted by the Arrhenius law (see equation (1)). These fits allow us to determine E_a , the activation barrier and A the frequency factor:

[12] • $E_a = 81 \cdot 10^3 \pm 0.76\% \text{ J.mole}^{-1}$ and $A = 1.2 \cdot 10^{30+28\%}_{-22\%} \text{ molecules.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ for the “Prolabo POM”.

[13] • $E_a = 99 \cdot 10^3 \pm 2.3\% \text{ J.mole}^{-1}$ and $A = 7.2 \cdot 10^{32+140\%}_{-60\%} \text{ molecules.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ for the “Aldrich POM.”

[14] The non symmetric errors bars on A are due to the logarithm function ($\ln A$ is calculated with a symmetric error bar). The value of the activation barrier is quite important; it shows that the production of H₂CO from POM is highly sensitive to the temperature. But, the kinetics of formaldehyde production is different for the two kinds of POM. In order to understand the origin of this discrepancy, we have performed infrared spectroscopy of both types of POM in KBr pellets. These spectra are displayed in Figure 5 (the resolution is 4 cm^{-1}). The minor difference in the spectra at 668 and around 2350 cm^{-1} are due to the presence of CO₂ (due to incomplete purge of the spectrometer) and the one around 1630 cm^{-1} to H₂O. However, these spectra are roughly identical. It suggests that the POM structures are very similar so that the difference in the kinetics of thermal degradation could rather be due to the length of the chain of polymers or the impurities in the sample. Work focused on the differences between different kinds of POMs is currently in progress.

[15] In conclusion, we have determined new values of the activation barrier E_a and the frequency factor A that differ from [*Cottin et al.*, 2001b] ones ($E_a = 74.2 \cdot 10^3 \pm 10\% \text{ J.mole}^{-1}$ and $A = 8.7 \cdot 10^{27+120\%}_{-60\%} \text{ molecules.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$) which were obtained on “Prolabo POM” between 273 and 298 K. These new results are considered to be more reliable as they have been retrieved with an optimized experimental setup. Indeed we are now able to record the pressure inside the reactor with a timescale of one second whereas previously it was manually recorded. Then we are now able to derive the pressure increase from the first 20 second of the experiments (see Figure 2) and therefore we are not affected by the equilibrium between gaseous

Table 1a. Results of the Fits Performed With the Kinetics Data Acquired on “POM Aldrich”^a

	Grains Made of 30% Amorphous Carbon and 70% Olivine				Grains Made of 50% Amorphous Carbon and 50% Olivine			
	10^{-2}	1	10^{+2}	10^{+4}	10^{-2}	1	10^{+2}	10^{+4}
Mass of the bigger grains, g								
Q_{POM} , %	20	15.5	4	1.5	20	6.2	2.3	1
Q_{H_2CO}/Q_{H_2O} , %	1.8	0.8	0.7	0.35	1.3	0.65	0.15	0
σ , %	21.8	6.9	6.6	6.1	11.2	6.6	6	10.8

^a Q_{POM} (%) is the percentage of POM by mass present in grains, Q_{H_2CO} is the production rate of formaldehyde produced by the nucleus sublimation (in molecules.s⁻¹), and Q_{H_2O} is the production rate of water (in molecules.s⁻¹) which has been taken equal to $6 \cdot 10^{29}$ molecules.s⁻¹ [*Fink and DiSanti*, 1990]; σ is the standard deviation of the fit.

Table 1b. Results of the Fits Performed With the Kinetics Data Acquired on “POM Prolabo”^a

	Grains Made of 30% Amorphous Carbon and 70% Olivine				Grains Made of 50% Amorphous Carbon and 50% Olivine			
	10 ⁻²	1	10 ⁺²	10 ⁺⁴	10 ⁻²	1	10 ⁺²	10 ⁺⁴
Mass of the bigger grains (g)								
Q _{POM} (%)	20	9.3	2.8	1.3	19.9	5	2	0.9
Q _{H₂CO} /Q _{H₂O} (%)	1.65	0.75	0.55	0	0.8	0.5	0	0
σ (%)	16.6	6.8	6.4	6	6.8	6.3	6.3	14.1

^aQ_{POM} (%) is the percentage of POM by mass present in grains, Q_{H₂CO} is the production rate of formaldehyde produced by the nucleus sublimation (in molecules.s⁻¹), and Q_{H₂O} is the production rate of water (in molecules.s⁻¹) which has been taken equal to 6 10²⁹ molecules.s⁻¹ [Fink and DiSanti, 1990]; σ is the standard deviation of the fit.

H₂CO and POM. These new results are then more reliable than the previous ones.

3. Modeling of the Cometary Environment

[16] We [Cottin et al., 2001a, 2004] have derived new equations assuming the hypotheses of Haser [1957] (e.g., spherical symmetry of the coma, steady state in the production of gas and dust) in order to model the production of gaseous molecules from solid materials present on grains. This model takes into account the photo and thermal processes in order to reproduce the production of gaseous formaldehyde by an extended source but it takes also account of the possible production of formaldehyde by sublimation from nucleus. It allows us to fit the formaldehyde density profiles which have been obtained from Giotto NMS measurements [Meier et al., 1993]. For the present study, we have used the last version of the model [Cottin et al., 2004], which takes into account a grain size distribution. The free parameters of this model are the percentage of POM by mass percent in grains (Q_{POM}) and the production rate of parent formaldehyde (i.e., the formaldehyde produced directly at the nucleus surface, Q_{H₂CO}). Other important parameters of this model are the temperature, the velocity and the size distribution of the grains. The grain temperature is calculated at 0.9 AU from the Sun using Mie theory considering spherical grains made of a mixture of amorphous carbon and olivine. Amorphous carbon is representative of black matter, and stands as an upper limit for a strongly absorbing organic component of grains. Olivine stands for the silicate component of grains with a very low absorption in the visible. Then pure grains of amorphous carbon stand for an upper limit of grain temperature whereas pure grains of olivine represent a lower limit. The grain temperature as a function of their radius for different composition is presented in Figure 6. A similar figure has already been presented in Cottin et al. [2004]. The velocity of each grain is calculated as a function of the grain size using the formula given by Crifo [1995]. We have used the grains distribution which is presented by Crifo and Rodionov [1997] (Figure 7). It is derived from in situ measurements presented in McDonnell et al. [1991]. Nevertheless, it must be noted that data for grains up to 1 mg are direct in-situ measurements, whereas higher values are extrapolation.

[17] The temperature of grains as well as the mass of the bigger ones which can be lifted by the nucleus are not well constrained. Therefore we have performed several fits with grains containing 30 or 50% of amorphous carbon to

simulate different temperatures and for different mass of the bigger grains. This mass of the bigger grains is arbitrary set at 10⁻², 1, 10⁺² or 10⁺⁴ g. For comparison, the grains distribution leading to the best fit of Cottin et al. [2004] corresponds to the same size distribution and a cutoff at 1 g. Moreover, we have used both kinetics data derived from “POM Prolabo” and “POM Aldrich.” Results are presented in Tables 1a and 1b, which display both free parameters (Q_{POM} and Q_{H₂CO}/Q_{H₂O}) and σ, which is the standard deviation of the fit. Two examples of fits are presented in Figures 8a and 8b.

[18] As it has already been shown by Cottin et al. [2001a, 2004], we find that, at the heliocentric distance of the Giotto encounter with comet Halley, the thermal degradation of POM is predominant over the photo degradation. The required fraction of POM is from 1.2 to 1.7 times higher if we consider the kinetic data of the “Aldrich POM” rather than the ones of “Prolabo POM” (see Tables 1a and 1b). Indeed, most of the gaseous formaldehyde are produced by the bigger grains [Cottin et al., 2004] for which the temperature is about 320 K. At this temperature, the kinetic of gaseous formaldehyde production is roughly 1.4 times higher for the “Prolabo POM” than for the “Aldrich

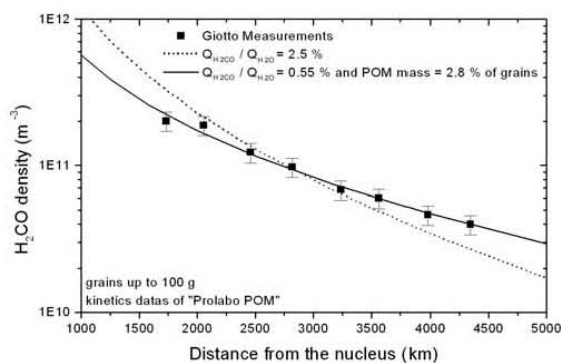


Figure 8a. H₂CO density as a function of the distance from the nucleus. The solid line represents the fit obtained with our model, whereas the dotted line is the fit obtained with a simple Haser model (production only at the nucleus surface). This fit has been obtained with the kinetics data of the “Prolabo POM,” with grains made of 30% amorphous carbon and 70% olivine. The mass of the bigger grains is 100 g.

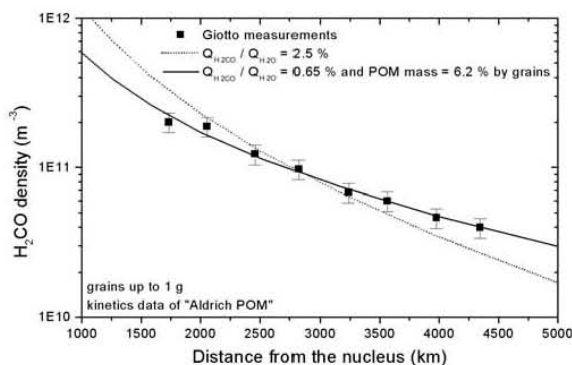


Figure 8b. H₂CO density as a function of the distance from the nucleus. The solid line represents the fit obtained with our model, whereas the dotted line is the fit obtained with a simple Haser model (production only at the nucleus surface). This fit has been obtained with the kinetics data of the “Aldrich POM,” with grains made of 50% amorphous carbon and 50% of olivine. The mass of the bigger grains is 1 g.

POM.” Thus the required fraction of POM in cometary grains is directly related to the kinetics data which are used.

[19] For some fits, the standard deviation is relatively high. Indeed, no relevant results are obtained with a mass of the bigger grains equal to 10⁻² gram. In this case, the grains are not abundant enough to fit measurements. Nor are relevant results obtained if we consider high temperature grain (grains containing 50% of amorphous carbon) with a mass of the bigger grains equal to 10 grams. In this case, too much gaseous formaldehyde is produced from POM degradation. If we exclude these extreme cases, the best fits are obtained with a standard deviation ranging from 6 to 7%. For all these adjustments, the production of parent formaldehyde from the nucleus is ranging from 0 to and 0.8%, and the fraction of POM by mass from 1.3 to 15.5%.

[20] Greenberg [1998] has estimated that complex organic molecules dominated by carbon represent about 47% of the mass of the refractory materials present in cometary nucleus. Moreover, Bernstein et al. [1995] has measured that POM-related compounds represent 20% by mass of the organic material remaining after photolysis and heating at room temperature of laboratory ice analogs. We can derive from these data that values up to 9% in mass of POM-like polymers can be reached in comets. Thus the required fraction of POM to fit the H₂CO density profile is consistent with this latter value. Moreover, this result is not dependent on the type of POM used in the model. Therefore the production of gaseous formaldehyde from POM degradation is a quantitative explanation of the formaldehyde extended source and the presence of POM-like polymers in cometary nucleus is highly probable.

4. Conclusion

[21] It has been shown that the degradation by UV photolysis or heating of POM could explain the H₂CO extended source [Cottin et al., 2001a, 2004]. We have

presented in this paper new experimental measurements of the thermal degradation of this polymer on a greater temperature range than the previous ones. The kinetics of gaseous formaldehyde production has been derived for two types of POM. The results are quite different. This discrepancy is not completely understood so far, but it could be due difference of the length of the chains of the polymers. New studies are in progress to understand the origin of this difference.

[22] Nevertheless, these kinetics data have been included into a model of the coma, which takes into account the production of gaseous molecules from solid materials present on cometary grains. The data on both type of POM allow us to reproduce with a good accuracy the measurements of the H₂CO density acquired by the Giotto spacecraft inside the coma of comet Halley, and are leading to similar results at this heliocentric distance. Since the production of gaseous H₂CO depends of the type of polymer that we consider, we are now currently studying the H₂CO extended source as a function of the heliocentric distance in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) to test the influence of a variation of grain temperature.

[23] The required fraction of POM by mass on grains in order to fit the Giotto observations has been found to range from 1.3 to 15.5% for different parameters of grains. These values are quite consistent with previous estimates based on observations and laboratory works. Thus, without being final evidence of the presence of the polymer on comets, we conclude that POM-like polymers in the solid state on cometary grains are to date the best interpretation of the H₂CO extended source.

References

- Bernstein, M. P., S. A. Sandford, L. J. Allamandola, S. Chang, and M. A. Scharberg (1995), Organic compounds produced by photolysis of realistic interstellar and cometary ice analogs containing methanol, *Astrophys. J.*, 454, 327–344.
- Biver, N., et al. (1999), Spectroscopic monitoring of comet C/1996 B2 (Hyakutake) with the JCMT and IRAM radio telescopes, *Astron. J.*, 118(4), 1850–1872.
- Cottin, H., M. C. Gazeau, J. F. Doussin, and F. Raulin (2000), An experimental study of the photodegradation of polyoxymethylene at 122, 147 and 193 nm, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 135, 53–64.
- Cottin, H., M. C. Gazeau, Y. Bénilan, and F. Raulin (2001a), Polyoxymethylene as parent molecule for the formaldehyde extended source in comet Halley, *Astrophys. J.*, 556, 417–420.
- Cottin, H., M.-C. Gazeau, P. Chaquin, F. Raulin, and Y. Bénilan (2001b), Experimental and theoretical studies on the gas/solid/gas transformation cycle in extraterrestrial environments, *J. Geophys. Res.*, 106(E12), 33,325–33,332.
- Cottin, H., Y. Benilan, M.-C. Gazeau, and F. Raulin (2004), Origin of cometary extended sources from degradation of refractory organics on grain: Polyoxymethylene as formaldehyde parent molecule, *Icarus*, 167(2), 397–416.
- Crifo, J. F. (1995), A general physicochemical model of the inner coma of active comets. 1: Implications of spatially distributed gas and dust production, *Astrophys. J.*, 445, 470–488.
- Crifo, J. F., and A. V. Rodionov (1997), The dependence of the circumnuclear coma structure on the properties of the nucleus. I. Comparison between a homogeneous and an inhomogeneous spherical nucleus, with application to P/Wirtanen, *Icarus*, 127(2), 319–353.
- Dainton, F. S., K. J. Ivin, and D. A. G. Walmsley (1959), The equilibrium between gaseous formaldehyde and solid polyoxymethylene, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 61–64.
- Eberhardt, P. (1999), Comet Halley’s gas composition and extended sources: Results from the neutral mass spectrometer on Giotto, *Space Sci. Rev.*, 90, 45–52.
- Fink, U., and M. A. DiSanti (1990), The production rate and spatial distribution of H₂O for comet P/Halley, *Astrophys. J.*, 364, 687–698.

- Greenberg, J. M. (1998), Making a comet nucleus, *Astron. Astrophys.*, 330, 375–380.
- Greenberg, J. M., and A. Li (1998), From interstellar dust to comets: The extended CO source in comet Halley, *Astron. Astrophys.*, 332, 374–384.
- Haser, L. (1957), Distribution d'intensité dans la tête d'une comète, *Bull Acad. R. Belg.*, 43, 740–750.
- Huebner, W. F. (1987), First polymer in space identified in comet Halley, *Science*, 237, 628–630.
- Lis, D. C., J. Keene, K. Young, T. G. Phillips, D. Bockelée-Morvan, J. Crovisier, P. Schilke, P. F. Goldsmith, and E. A. Bergin (1997), Spectroscopic observations of comet C/1996 B2 (Hyakutake) with the Caltech Submillimeter Observatory, *Icarus*, 130(2), 355–372.
- McDonnell, J. A. M., P. L. Lamy, and G. S. Pankiewicz (1991), Physical properties of cometary dust, in *Comets in the Post-Halley Era*, pp. 1043–1073, Kluwer Acad., Norwell, Mass.
- Meier, R., P. Eberhardt, D. Krankowsky, and R. R. Hodges (1993), The extended formaldehyde source in comet P/Halley, *Astron. Astrophys.*, 277, 677–691.
- Mitchell, D. L., R. P. Lin, C. W. Carlson, A. Korth, H. Réme, and D. A. Mendis (1992), The origin of complex organic ions in the coma of comet Halley, *Icarus*, 98, 125–133.
- Schutte, W. A., L. J. Allamandola, and S. A. Sandford (1993), An experimental study of the organic molecules produced in cometary and interstellar ice analogs by thermal formaldehyde reactions, *Icarus*, 104, 118–137.
- Wink, J., et al. (1999), Evidence for extended sources and temporal modulations in molecular observations of C/1995 O1 (Hale-Bopp) at the IRAM interferometer, *Earth Moon Planets*, 78(1), 63, 1997.
- Y. Bénilan, H. Cottin, N. Fray, and M.-C. Gazeau, Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR 7583 du CNRS, Universités Paris 7 and Paris 12, C. M. C., 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France. (fray@lisa.univ-paris12.fr)

A3.1. Bibliographie relative à l'annexe III

- Cottin, H., **1999**, Chimie organique de l'environnement cométaire: étude expérimentale de la contribution de la composante organique réfractaire à la phase gazeuse, Paris, Thèse de l'université Paris 12 (Créteil).
- Cottin, H., Benilan, Y., Gazeau, M.-C., and Raulin, F., **2004**, Origin of cometary extended sources from degradation of refractory organics on grain: polyoxymethylene as formaldehyde parent molecule, *Icarus* **167**:397-416.
- Cottin, H., Gazeau, M.-C., Chaquin, P., Raulin, F., and Bénilan, Y., **2001**, Experimental and theoretical studies on the gas/solid/gas transformation cycle in extraterrestrial environments, *Journal of Geophysical Research* **106**(E12):33,325-33,332.
- Cottin, H., Gazeau, M. C., Doussin, J. F., and Raulin, F., **2000**, An experimental study of the photodegradation of polyoxymethylene at 122, 147 and 193 nm, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* **135**:53-64.
- Fray, N., Bénilan, Y., Cottin, H., and Gazeau, M.-C., **2004**, New experimental results on the degradation of polyoxymethylene. Application to the origin of the formaldehyde extended source in comets, *Journal of Geophysical Research Planets* **109**:E07S12.

Annexe IV

Expressions analytiques du modèle

L'objectif de cette annexe est de présenter les expressions analytiques nous permettant de calculer la densité volumique d'une espèce gazeuse M produite par dégradation thermique et photolytique d'un composé organique réfractaire présent dans les grains.

Nous présenterons successivement le calcul de l'évolution du rayon équivalent ($R_\alpha(r)$) d'un grain pur ne contenant que le composé organique réfractaire étudié, puis les expressions analytiques de la densité volumique de l'espèce gazeuse M produite par dégradation de la composante organique réfractaire en fonction des mécanismes de production considérés.

A4.1. Evolution de la masse de composé organique dans les grains

Nous avons vu au chapitre 5 (§ 1.1) que l'évolution en fonction de la distance au noyau du rayon équivalent d'un grain pur ne contenant que le composé organique réfractaire étudié était régie par l'équation différentielle :

$$\frac{dR_\alpha(r)}{dr} + \frac{1}{3} \cdot \frac{k_{Grain}}{V_{Grain}} \cdot R_\alpha(r) = \frac{-1}{4 \cdot \mu'} \cdot \frac{C_{Grain}}{V_{Grain}} \quad (A4.1)$$

En posant $L_T^{Grain} = \frac{3 \cdot V_{Grain}}{k_{Grain}}$ et $L_P^{Grain} = \frac{4 \cdot \mu' \cdot R_\alpha^0 \cdot V_{Grain}}{C_{Grain}}$, cette équation se simplifie en :

$$\frac{dR_\alpha(r)}{dr} + \frac{R_\alpha(r)}{L_T^{Grain}} = -\frac{R_\alpha^0}{L_P^{Grain}} \quad (A4.2)$$

Dans cette dernière équation, $L_T^{Grain} = \frac{3 \cdot V_{Grain}}{k_{Grain}}$ et $L_P^{Grain} = \frac{4 \cdot \mu' \cdot R_\alpha^0 \cdot V_{Grain}}{C_{Grain}}$ sont respectivement les longueurs d'échelle caractéristiques de la perte de masse en composé organiques par les

mécanismes thermiques (L_T^{Grain}) et photolytiques (L_P^{Grain}). La signification physique de ces longueurs d'échelle est discutée dans l'article de Cottin et al. (2004). D'autre part, R_α^0 est le rayon initial (lorsqu'il est émis par le noyau) du grain équivalent ne contenant que le composé organique réfractaire étudié.

L'équation (A4.2) peut être intégrée analytiquement. Avec comme condition aux limites $R_\alpha(r=0) = R_\alpha^0$, la solution est :

$$R_\alpha(r) = R_\alpha^0 \times \beta \times \left[-1 + Z \cdot e^{-r/L_T^{Grain}} \right] \quad (A4.3)$$

Afin de simplifier l'écriture de cette expression, nous avons posé $\beta = \frac{L_T^{Grain}}{L_P^{Grain}}$ et $Z = 1 + \frac{1}{\beta}$. Nous constatons aussi que pour une distance au noyau égale à $r = L_T^{Grain} \times \ln\left(\frac{L_T^{Grain} + L_P^{Grain}}{L_T^{Grain}}\right)$, le rayon du grain équivalent devient nul. Ceci signifie que le composé organique étudié s'est entièrement dégradé à cette distance et donc que la production de l'espèce gazeuse M devient nulle à partir de cette distance.

Connaissant, l'évolution du rayon équivalent ($R_\alpha(r)$) d'un grain ne contenant que du matériel organique réfractaire pouvant se dégrader, nous sommes en mesure de calculer la masse, $m_\alpha(r)$, ainsi que la section efficace, $\sigma_\alpha(r)$, du composé organique réfractaire étudié dans chaque grain, puis la densité volumique des espèces gazeuses produit par la dégradation de ces composés présent dans les grains.

A4.2. Calcul de la densité volumique de l'espèce considérée.

Nous avons vu au chapitre 5 (§ 1.2.a.) que la densité volumique en fonction de la distance au noyau ($n_M(r)$) d'une espèce gazeuse M produite à la fois par dégradation thermique et photolytique d'un composé organique réfractaire est régie par l'équation différentielle :

$$\frac{d(n_M(r).r^2)}{dr} + \frac{(n_M(r).r^2)}{l_M} = \frac{Q_{Grain}}{4\pi.V_{Grain}} \cdot [\sigma_\alpha(r).C_M + k_M(T).m_\alpha(r)] \quad (A4.4).$$

Nous présentons tout d'abord l'intégration de cette équation ainsi que l'expression résultante de $n_M(r)$. Dans un second temps, nous donnerons les expressions analytiques de la densité de M produite uniquement par dégradation thermique, $n_M^T(r)$ et par dégradation photolytique, $n_M^P(r)$, des composés organiques réfractaires présents dans les grains. Connaissant $n_M(r)$, $n_M^T(r)$, $n_M^P(r)$ ainsi que de la densité volumique de l'espèce M produite par sublimation du noyau ou par photodissociation d'une molécule mère gazeuse (voir annexe 1), nous pourrons alors calculer la contribution relative de chacun des mécanismes étudiés. Ceci nous permettra alors à mettre en évidence le mécanisme de production prépondérant.

2.1. Intégration du modèle 'couplé'

En remplaçant $\sigma_\alpha(r)$ et $m_\alpha(r)$ par leurs expressions en fonction de $R_\alpha(r)$, dans l'équation (A4.4), cette dernière peut s'écrire :

$$\frac{d(n_M(r).r^2)}{dr} + \frac{(n_M(r).r^2)}{l_M} = \frac{Q_{Grain}}{4\pi.V_{Grain}.V_{Gaz}} \left[\pi.R_\alpha^2(r).C_M + \frac{4}{3}.\pi.\mu'.R_\alpha^3(r).k_M(T) \right] \quad (A4.5)$$

L'écriture peut être simplifiée en factorisant par $\pi.R_\alpha(r)^2$, nous avons alors :

$$\frac{d(n_M(r).r^2)}{dr} + \frac{(n_M(r).r^2)}{l_M} = \frac{Q_{Grain}.C_M}{4.V_{Grain}.V_{Gaz}}.R_\alpha^2(r) \left[1 + \frac{4}{3}.\frac{k_M}{C_M}.\mu'.R_\alpha(r).k_M(T) \right] \quad (A4.6)$$

En posant, $L_T^M = \frac{3.V_{Gaz}}{m_\alpha^0 \times k_M(T)}$ et $L_P^M = \frac{V_{Gaz}}{\pi.R_\alpha^2.C_M}$, puis en remplaçant $R_\alpha(r)$ par son

expression (A4.3), l'équation précédente s'écrit :

$$\frac{d(n_M(r).r^2)}{dr} + \frac{(n_M(r).r^2)}{l_M} = \frac{Q_{Grain}.C_M.R_\alpha^{02}.\beta^2}{4.V_{Grain}.V_{Gaz}} \times \left[1 + \left(\frac{L_P^M}{L_T^M} \times 3.\beta. \left[-1 + Z.e^{-r/L_T^{Grain}} \right] \right) \right] \times \left[-1 + Z.e^{-r/L_T^{Grain}} \right]^2 \quad (A4.7)$$

L_T^M et L_P^M sont respectivement les longueurs d'échelle caractéristiques de production de l'espèce gazeuses M par les mécanismes thermiques et photolytiques. Leur signification physique est discutée dans l'article de Cottin et al. (2004).

En posant $Y = \frac{Q_{Grain}.C_M.R_\alpha^{02}.\beta^2}{4.V_{Grain}.V_{Gaz}}$ et $X = \frac{C_{Grain}}{C_M} \cdot \frac{k_M}{k_{Grain}} = \frac{L_P^M}{L_T^M} \times 3.\beta$, l'écriture de

l'équation se simplifie en :

$$\frac{d(n_M(r).r^2)}{dr} + \frac{(n_M(r).r^2)}{l_M} = Y \left[1 + \left(X \left[-1 + Z.e^{-r/L_T^{Grain}} \right] \right) \right] \times \left[-1 + Z.e^{-r/L_T^{Grain}} \right]^2 \quad (\text{A4.8})$$

Afin d'intégrer analytiquement cette équation, nous devons développer le second membre. De

plus, afin d'alléger l'écriture nous poserons $N(r) = \frac{n_M(r).r^2}{Y}$. Nous avons donc :

$$\frac{dN(r)}{dr} + \frac{N(r)}{l_M} = \begin{cases} (1-X) \\ + Z.(3X-2).e^{-r/L_T^{Grain}} \\ + Z^2.(1-3X).e^{-2r/L_T^{Grain}} \\ + Z^3.X.e^{-3r/L_T^{Grain}} \end{cases} \quad (\text{A4.9})$$

La dérivation et l'intégration étant des opérations additives, nous pouvons poser $N(r) = N_1(r) + N_2(r) + N_3(r) + N_4(r)$ et l'équation précédente s'écrit alors sous la forme de 4 équations différentielles indépendantes:

$$\begin{cases} \frac{dN_1(r)}{dr} + \frac{N_1(r)}{l_M} = (1-X) \\ \frac{dN_2(r)}{dr} + \frac{N_2(r)}{l_M} = Z.(3X-2).e^{-r/L_T^{Grain}} \\ \frac{dN_3(r)}{dr} + \frac{N_3(r)}{l_M} = Z^2.(1-3X).e^{-2r/L_T^{Grain}} \\ \frac{dN_4(r)}{dr} + \frac{N_4(r)}{l_M} = Z^3.X.e^{-3r/L_T^{Grain}} \end{cases} \quad (\text{A4.10})$$

On peut alors vérifier que la solution de chacune de ces 4 équations, avec comme conditions aux limites $N_i \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0$ sont :

$$\begin{aligned} N_1(r) &= \frac{1-X}{1/l_M} \left(1 - e^{-\frac{r}{l_M}} \right) \\ N_2(r) &= \frac{(3X-2).Z}{(1/l_M - 1/l_{Grain}^T)} \left(e^{-\frac{r}{l_{Grain}^T}} - e^{-\frac{r}{l_M}} \right) \\ N_3(r) &= \frac{(1-3X).Z^2}{(1/l_M - 2/l_{Grain}^T)} \left(e^{-\frac{2r}{l_{Grain}^T}} - e^{-\frac{r}{l_M}} \right) \\ N_4(r) &= \frac{X.Z^3}{(1/l_M - 3/l_{Grain}^T)} \left(e^{-\frac{3r}{l_{Grain}^T}} - e^{-\frac{r}{l_M}} \right) \end{aligned}$$

Finalement nous avons donc :

$$n_M(r) = \frac{Y}{r^2} \cdot \left[\begin{aligned} & \left[l_M(1-X) \left(1 - e^{-\frac{r}{l_M}} \right) \right] + \left[\frac{(3X-2).Z}{(1/l_M - 1/l_{Grain}^T)} \left(e^{-\frac{r}{l_{Grain}^T}} - e^{-\frac{r}{l_M}} \right) \right] \\ & + \left[\frac{(1-3X).Z^2}{(1/l_M - 2/l_{Grain}^T)} \left(e^{-\frac{2r}{l_{Grain}^T}} - e^{-\frac{r}{l_M}} \right) \right] + \left[\frac{X.Z^3}{(1/l_M - 3/l_{Grain}^T)} \left(e^{-\frac{3r}{l_{Grain}^T}} - e^{-\frac{r}{l_M}} \right) \right] \end{aligned} \right] \quad (\text{A4.11})$$

2.2. Modèle thermique

Nous chercherons ici à calculer $n_M^T(r)$ la densité volumique de l'espèce gazeuse M produite uniquement par la dégradation thermique d'un composé organique réfractaire présent dans les grains. Ne considérant que la production via des mécanismes thermiques, l'équation (A4.4) s'écrit alors :

$$\frac{d(n_M^T(r).r^2)}{dr} + \frac{(n_M^T(r).r^2)}{l_M} = \frac{Q_{Grain}}{4\pi.V_{Grain}.V_{Gaz}} [k_M(T).m_\alpha(r)] \quad (A4.12)$$

En remplaçant $m_\alpha(r)$ par son expression en fonction de $R_\alpha(r)$, nous trouvons alors :

$$\frac{d(n_M^T(r).r^2)}{dr} + \frac{(n_M^T(r).r^2)}{l_M} = \frac{Q_{Grain}}{4\pi.V_{Grain}.V_{Gaz}} \left[\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \mu' \cdot R_\alpha^3(r) \cdot k_M(T) \right] \quad (A4.13)$$

$R_\alpha(r)$ doit alors être remplacé par son expression (A4.3) ; l'équation (A4.13) s'écrit alors :

$$\frac{d(n_M^T(r).r^2)}{dr} + \frac{(n_M^T(r).r^2)}{l_M} = \frac{Q_{Grain} \cdot k_M(T) \cdot \mu' \cdot R_\alpha^{03} \cdot \beta^3}{3.V_{Grain}.V_{Gaz}} \left[-1 + Z \cdot e^{-r/L_{Grain}^T} \right]^3 \quad (A4.14)$$

En reprenant les mêmes notations que précédemment nous remarquons que :

$$Y.X = \frac{Q_{Grain} \cdot k_M(T) \cdot \mu' \cdot R_\alpha^{03} \cdot \beta^3}{3.V_{Grain}.V_{Gaz}}$$

Finalement, nous trouvons donc que $n_M^T(r)$ est solution de l'équation différentielle :

$$\frac{d(n_M^T(r).r^2)}{dr} + \frac{(n_M^T(r).r^2)}{l_M} = Y.X \cdot \left[-1 + Z \cdot e^{-r/L_{Grain}^T} \right]^3 \quad (A4.15)$$

Avec une méthode d'intégration identique à celle présentée précédemment, nous trouvons que l'expression analytique de $n_M^T(r)$ est :

$$n_M^T(r) = \frac{Y}{r^2} \cdot \left[\left[-X.l_M \cdot \left(1 - e^{-\frac{r}{l_M}} \right) \right] + \left[\frac{3.X.Z}{(1/l_M - 1/l_{Grain}^T)} \left(e^{-\frac{r}{l_{Grain}^T}} - e^{-\frac{r}{l_M}} \right) \right] \right. \\ \left. + \left[\frac{-3.X.Z^2}{(1/l_M - 2/l_{Grain}^T)} \left(e^{-\frac{2r}{l_{Grain}^T}} - e^{-\frac{r}{l_M}} \right) \right] + \left[\frac{X.Z^3}{(1/l_M - 3/l_{Grain}^T)} \left(e^{-\frac{3r}{l_{Grain}^T}} - e^{-\frac{r}{l_M}} \right) \right] \right] \quad (A4.16)$$

2.3. Modèle photolytique

Nous chercherons ici à calculer $n_M^P(r)$ la densité volumique de l'espèce gazeuse M produite uniquement par la dégradation thermique d'un composé organique réfractaire présent dans les grains. Ne considérant que la production via des mécanismes photolytiques, l'équation (A4.4) s'écrit alors :

$$\frac{d(n_M^P(r).r^2)}{dr} + \frac{(n_M^P(r).r^2)}{l_M} = \frac{Q_{Grain}}{4\pi.V_{Grain}.V_{Gaz}} [\sigma_\alpha(r).C_M] \quad (A4.17)$$

En remplaçant $\sigma_\alpha(r)$ par son expression en fonction de $R_\alpha(r)$, nous trouvons alors :

$$\frac{d(n_M^P(r).r^2)}{dr} + \frac{(n_M^P(r).r^2)}{l_M} = \frac{Q_{Grain}}{4\pi.V_{Grain}.V_{Gaz}} [\pi.R_\alpha^2(r).C_M] \quad (A4.18)$$

$R_\alpha(r)$ doit alors être remplacé par son expression (A4.3), puis en reprenant l'expression de Y ; l'équation (A4.18) s'écrit alors :

$$\frac{d(n_M^P(r).r^2)}{dr} + \frac{(n_M^P(r).r^2)}{l_M} = Y \left[-1 + Z.e^{-r/l_{Grain}^T} \right]^2 \quad (A4.19)$$

Avec une méthode d'intégration identique à celle présentée précédemment, nous trouvons que l'expression analytique de $n_M^P(r)$ est :

$$n_M^P(r) = \frac{Y}{r^2} \cdot \left[\left[l_M \cdot \left(1 - e^{-\frac{r}{l_M}} \right) \right] + \left[\frac{-2.Z}{(1/l_M - 1/l_{Grain}^T)} \left(e^{-\frac{r}{l_{Grain}^T}} - e^{-\frac{r}{l_M}} \right) \right] \right] + \left[\frac{Z^2}{(1/l_M - 2/l_{Grain}^T)} \left(e^{-\frac{2r}{l_{Grain}^T}} - e^{-\frac{r}{l_M}} \right) \right] \quad (A4.20)$$

Nous remarquons donc que $n_M(r) = n_M^T(r) + n_M^P(r)$ comme nous pouvions nous y attendre.

Bibliographie relative à l'annexe IV

Cottin, H., Benilan, Y., Gazeau, M.-C., and Raulin, F., **2004**, Origin of cometary extended sources from degradation of refractory organics on grain: polyoxymethylene as formaldehyde parent molecule, *Icarus* **167**:397-416.

Annexe V

Sensibilité du modèle aux paramètres d'entrées

Nous étudierons ici la sensibilité des résultats du modèle aux différents paramètres d'entrées relatifs aux grains.

Nous étudierons en particulier la sensibilité :

- au taux de production de poussières (Q_{grain} en s^{-1}), qui détermine la quantité de matière et de POM disponible dans la coma.
- à la température des grains (T_{grain} en K), qui contrôle la dégradation thermique du POM, qui est le mécanisme prédominant de production de H_2CO gazeux.
- à la vitesse des grains, qui régit non seulement, en partie, le nombre de grains présent dans le lobe d'antenne, mais aussi les longueurs d'échelles caractéristiques présentes dans ce modèle.

A5.1. Sensibilité aux taux de production de poussières

Tout d'abord, nous avons étudié la sensibilité au taux de production de poussières sans modifier son évolution héliocentrique. Nous avons donc recherché le meilleur ajustement en considérant trois distributions construites d'une manière identique à celle présentée dans le chapitre 5 (§ 2.2.b.). Nous avons seulement fait varier le taux de production de poussières ($kg.s^{-1}$). Les trois rapports 'poussières sur gaz' correspondants sont représentés sur la figure A5.1. Nous appellerons a.) (resp. c.) la distribution pour laquelle le taux de production de poussières est le plus faible (resp. le plus élevé). La distribution b.) est identique à celle présentée dans le chapitre 5 (figure 5.9).

Ensuite nous avons construit une quatrième distribution (d.) pour laquelle le rapport 'poussières sur gaz' est égal à 5 et constant avec la distance héliocentrique (voir figure A5.1).

Les paramètres permettant le meilleur ajustement aux données d'observations en considérant ces quatre distributions sont donnés dans le tableau A5.1 et représentés sur les figures A5.2, A5.3 et A5.4.

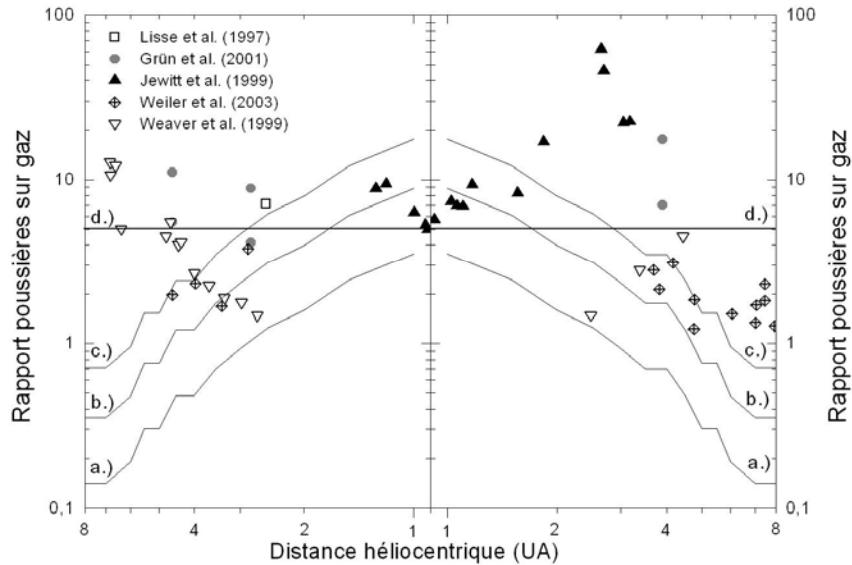


Figure A5.1 : Rapports 'poussières sur gaz' en fonction de la distance héliocentrique. Les différents symboles correspondent aux mesures effectuées par différents auteurs (voir chapitre 5, § 2.2.b). Les 4 courbes représentent le rapport 'poussières sur gaz' des quatre distributions considérées afin de d'étudier la sensibilité des résultats aux taux de production de poussières considérés. La distribution b.) est identique à celle présenté dans le chapitre 5 (§ 2.2.b).

Tableau A5.1 : Paramètres permettant le meilleur ajustement aux données d'observation pour les 4 distributions présentées ci-dessus.

Distribution utilisée	a.)	b.)	c.)	d.)
Rapport 'poussières sur gaz' à 1 UA	3,5	8,8	17,6	5
α (%)	7,80	3,15	1,55	1,7
$Q_{H_2CO, Sublimation} / Q_{HCN}$ (%)	8	3	5	30
σ (%)	6,53	6,36	6,55	13,08

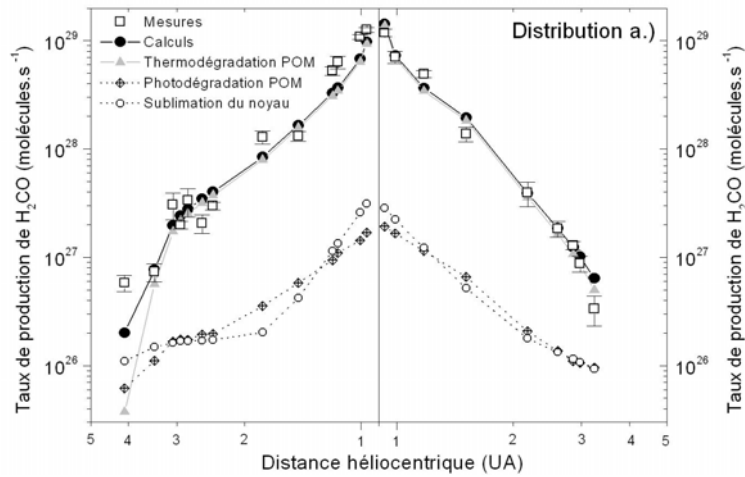


Figure A5.2 : Taux de production de H₂CO en fonction de la distance héliocentrique. La distribution a.) a été considérée (rapport 'poussières sur gaz' faible et variable en fonction de la distance héliocentrique) ainsi que $Q_{H_2CO\text{ Sublimation}}/Q_{HCN} = 8\%$ et $\alpha = 7,8\%$.

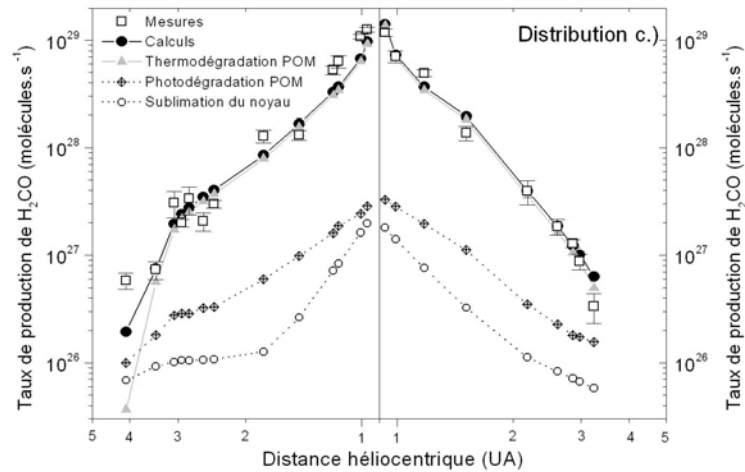


Figure A5.3 : Taux de production de H₂CO en fonction de la distance héliocentrique. La distribution c.) a été considérée (rapport 'poussières sur gaz' élevé et variable en fonction de la distance héliocentrique) ainsi que $Q_{H_2CO\text{ Sublimation}}/Q_{HCN} = 5\%$ et $\alpha = 1,55\%$.

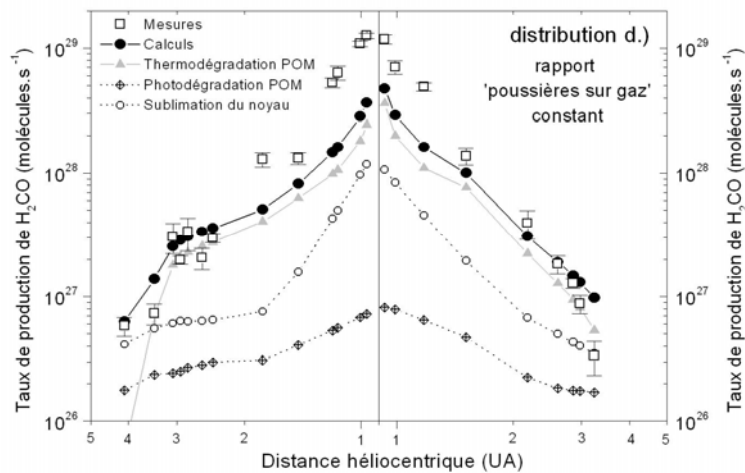


Figure A5.4 : Taux de production de H₂CO en fonction de la distance héliocentrique. La distribution d.) a été considérée (rapport 'poussières sur gaz' constant avec la distance héliocentrique) ainsi que $Q_{H_2CO\text{ Sublimation}}/Q_{HCN} = 30\%$ et $\alpha = 1,7\%$.

Comme nous pouvions nous y attendre, plus la masse de poussières éjectées est grande, plus la fraction massique de POM requise pour reproduire les observations est petite (tableau A5.1). Quel que soit le taux de production de poussières considérés, la dégradation thermique du POM reste le mécanisme prépondérant de production de H₂CO (figures A5.2 et A5.3). La production par ce mécanisme étant proportionnelle à la masse de POM présente dans les grains, il est possible de vérifier (tableau A5.1) que la fraction massique de POM requise pour reproduire les observations est inversement proportionnelle au taux de production de poussière considéré. La masse de POM totale, nécessaire à la reproduction des taux de production de H₂CO, est donc constante quelle que soit la distribution considérée.

Néanmoins, pour une même masse de POM, la section d'absorption de POM qui est exposée au flux solaire augmente lorsque nous considérons un taux de production de poussières élevé (c.a.d. un grand nombre de grains). Par conséquent, la production de H₂CO par irradiation UV du POM est favorisée par un fort taux de production de poussières (figures A5.2 et A5.3). Néanmoins, les résultats sont quasi identiques, quel que soit le taux de production de poussières considéré, puisque ce processus est minoritaire.

Globalement, à évolution héliocentrique fixée, nous constatons donc que le taux de production de poussières n'a que très peu d'influence sur les résultats de ce modèle. D'autre part, on peut noter que le paramètre déterminé avec précision n'est pas la fraction massique de POM présente dans les grains, mais plutôt le taux de production en masse de POM éjecté depuis le noyau (en kg.s⁻¹).

Néanmoins, si on considère que le rapport 'poussières sur gaz' est constant avec la distance héliocentrique, nous ne pouvons plus reproduire l'évolution héliocentrique des taux de production de H₂CO (figure A5.4). Il faut noter ici que si nous considérons des grains légèrement plus 'froids' (40% en masse de composés organiques au lieu de 60%), nous pouvons alors reproduire cette évolution héliocentrique tout en considérant un rapport 'poussières sur gaz' constant avec la distance héliocentrique (voir ci-dessous).

A5.2. Sensibilité à la température des grains.

Afin d'étudier la sensibilité de nos résultats à la température des grains, nous avons fait varier uniquement le pourcentage massique de composés organiques présent dans les grains de 40 à 60%. En effet ce paramètre contrôle, en partie, la température des grains. La figure A4.5 représente les taux de production par dégradation thermique du POM pour 3 températures de grains différentes (40, 50 et 60 % en masse de composés organiques dans les

grains). Ces taux de production ont été calculés en considérant la distribution et la vitesse des grains présentées au chapitre 5 et une fraction massique de POM ($\alpha = 3\%$).

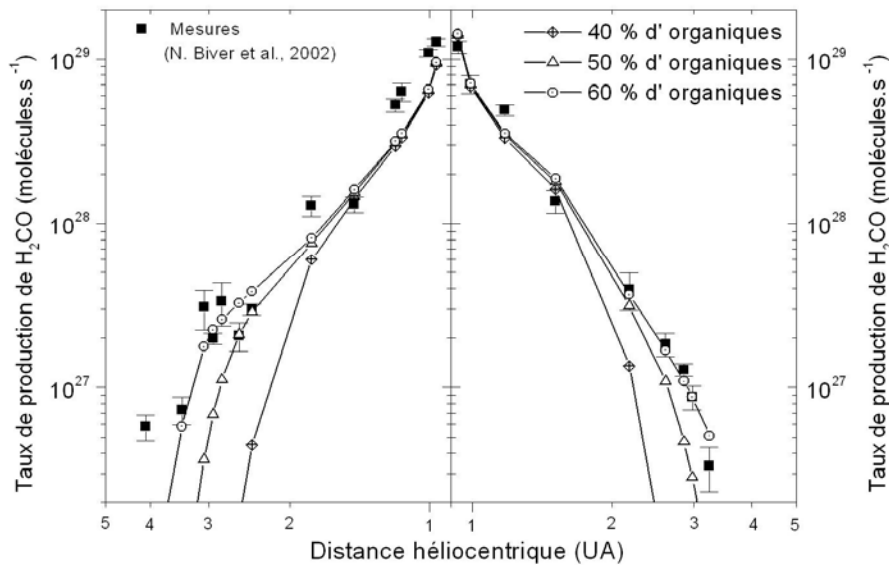


Figure A5.5 : Taux de production de H_2CO en fonction de la distance héliocentrique. Les carrés noirs représentent les mesures effectuées par Biver et al. (2002). Les autres symboles représentent les taux de production de H_2CO calculés pour trois températures de grains différentes.

Plus le pourcentage massique de composés organiques dans les grains est grand, plus la température des grains est élevée. Nous constatons alors (figure A5.5), comme nous pouvions nous y attendre, que plus les grains sont 'chauds', plus les mécanismes thermiques peuvent être prépondérants loin du Soleil.

La température des grains contrôle donc l'évolution héliocentrique des taux de production de H_2CO .

A5.3. Sensibilité à la vitesse des grains

Afin d'étudier la sensibilité de nos résultats à la vitesse des grains que nous considérons, nous avons arbitrairement augmenté puis diminué cette vitesse de 20%. Tous les autres paramètres ont été pris égaux à ceux présentés dans la chapitre 5. Les résultats de cette étude sont résumés ci-dessous :

- Lorsque la vitesse de tous les grains est augmentée de 20%, les taux de production de H_2CO diminuent de 1 à 8 % suivant la distance héliocentrique.
- Lorsque la vitesse de tous les grains est diminuée de 20%, les taux de production de H_2CO augmentent de 1 à 12 % suivant la distance héliocentrique.

Le sens de ces variations peut être aisément expliqué. En effet lorsque la vitesse des grains augmente, leurs temps de résidence, et donc leur nombre, dans le lobe d'antenne, diminue. Donc le taux de production de H_2CO diminue.

Néanmoins, l'évolution héliocentrique des taux de production de H_2CO n'est pas affectée par une modification de la vitesse de grains. Les résultats de notre modèle ne sont donc pas sensibles à ce paramètre.

A5.4. Sensibilité au type de POM considéré

Les paramètres cinétiques de la dégradation thermique du POM ont été mesurés pour deux types de polymères différents (voir annexe 3). Nous présentons ici les meilleurs ajustements en considérant ces deux types de POM et l'ensemble des paramètres présentés au chapitre 5 (les résultats concernant le POM 'Aldrich' sont identiques à ceux présentés au chapitre 5, nous les rappelons ici afin de permettre une comparaison des deux types de polymères). Les résultats sont présentés sur les figures A5.6 (POM 'Aldrich') et A5.7 (POM 'Prolabo').

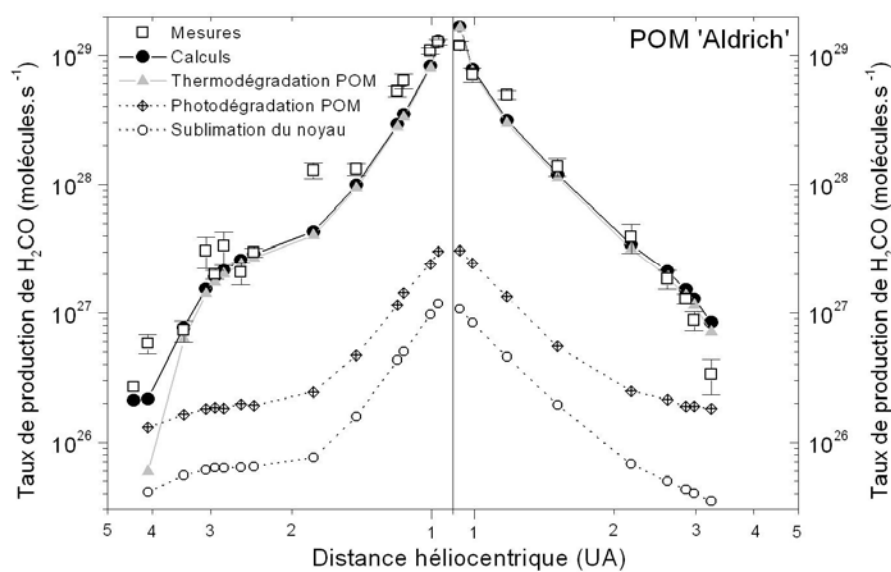


Figure A5.6 : Taux de production de H_2CO en fonction de la distance héliocentrique. Les paramètres cinétiques considérés sont ceux du POM 'Aldrich'. Le meilleur ajustement est trouvé pour $Q_{H_2CO, Sublimation} / Q_{HCN} = 3\%$ et $\alpha = 3,15\%$ ($\sigma = 6,36\%$).

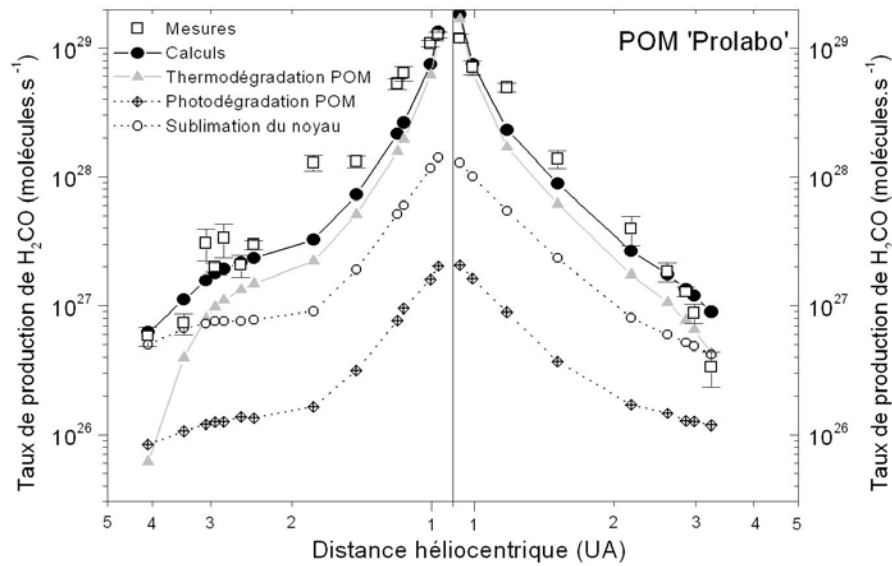


Figure A5.7 : Taux de production de H_2CO en fonction de la distance héliocentrique. Les paramètres cinétiques considérés sont ceux du POM 'Prolabo'. Le meilleur ajustement est trouvé pour $Q_{\text{H}_2\text{CO},\text{Sublimation}}/Q_{\text{HCN}} = 36\%$ et $\alpha = 1,70\%$ ($\sigma = 7,98\%$).

Nous constatons que, quel que soit le type de POM considéré, nous parvenons à reproduire l'évolution héliocentrique. Néanmoins, l'évolution héliocentrique des mécanismes thermiques est plus forte lorsque nous considérons les données du POM 'Prolabo' plutôt que celle du POM 'Aldrich'.

A5.5. Conclusions

L'évolution héliocentrique des taux de production de H_2CO n'est principalement sensible qu'à deux paramètres :

- l'évolution héliocentrique des taux de production de poussières, qui contrôle la quantité de matière disponible et donc la quantité de H_2CO qui est produite par dégradation du POM.
- la température des grains. En effet la production de H_2CO est dominé par la dégradation thermique du POM qui elle-même est contrôlée par la température des grains.

Néanmoins, l'influence de ces deux paramètres peut se compenser. Aussi quels que soit les paramètres que nous utilisons, nous pouvons toujours reproduire l'évolution héliocentrique des taux de production de H_2CO .

Annexe VI

Flux thermiques des grains dans C/1995 O1 (Hale-Bopp)

Comme nous l'avons vu au chapitre 5, le taux de production de poussières (en $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$) ne peut pas être correctement contraint par comparaison avec les valeurs publiées dans la littérature. En effet le calcul du taux de production de poussières à partir du flux diffusé ou émis (thermique) par les grains nécessite de nombreuses hypothèses concernant, en outre, la distribution et la vitesse des grains. Les valeurs publiées dans la littérature présentent donc une grande dispersion (voir figure 5.7 et 5.8). D'autre part, la température et la vitesse des grains ne sont pas aisément déterminées par des observations. Ces deux derniers paramètres ne peuvent donc pas être étroitement contraints.

Aussi, afin de vérifier la pertinence des différents paramètres (distribution, vitesse et température des grains) que nous utilisons afin de calculer les taux de production de H_2CO , nous avons tenté de reproduire des observations du flux thermique des grains effectuées par Grün et al. (2001) dans C/1995 O1 (Hale-Bopp). Ces mesures ont été effectuées grâce au télescope spatial infrarouge (ISO). Elles s'étendent donc sur une gamme de longueur d'onde (de 3,6 à 170 μm) plus grande que obtenues depuis le sol.

Comme nous l'avons vu au chapitre 5, le calcul de la température a été effectué à l'équilibre radiatif grâce à la résolution de l'équation (5.17) que nous rappelons ci dessous :

$$\int_0^{\infty} \pi a^2 \cdot Q_a(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot d\lambda = \int_0^{\infty} \pi a^2 \cdot Q_a(\lambda) \cdot 4\pi \cdot B(T, \lambda) \cdot d\lambda$$

Dans cette équation, le membre de droite représente le flux thermique émis par chaque grain (en W). Afin de connaître le flux total émis par l'ensemble des grains, nous avons calculé le nombre de grains de chaque taille présent dans le champ de vue du télescope. Pour cela, nous avons intégré la densité volumique des grains (voir chapitre 5, § 1.2.a) sur la ligne de visée puis sur le champ de vue du télescope. Le calcul du nombre de grains présent dans le champ

de vue du télescope a donc été effectué d'une manière identique à celui du nombre de molécules de H₂CO présente dans le lobe d'antenne (voir chapitre 5, § 2.1.c).

Afin de calculer le flux thermique pour les cinq dates d'observations, nous avons calculé la distribution, la vitesse et la température des grains de manière identique à celle présentée dans le chapitre 5. D'autre part, nous avons considéré des grains poreux (P=0,95) et compacts (P=0), ainsi que des grains contenant 40 ou 60% de composés organiques en masse. Les 4 résultats correspondants sont représentés pour les cinq dates d'observations sur les figures suivantes. Il faut ici noter qu'aucune procédure d'ajustement n'a été utilisée afin de reproduire au mieux ces données d'observations.

Nous constatons sur les cinq figures précédentes, que globalement la forme du flux thermique est correctement reproduite⁵⁴. Ces données d'observations semblent donc pouvoir être reproduite en considérant une distribution de grains de type 'Giotto', alors que généralement une distribution de type 'Hanner' (voir figure 5.5) est utilisée par la plupart des auteurs.

D'autre part, nous pouvons constater que la pente entre 50 et 100 µm est mieux reproduite si l'on considère des grains poreux (sauf pour $R_H=4,92$ UA, ceci pourrait être dû à la présence de grains de glaces à cette distance héliocentrique, voir Lellouch et al., 1998).

Pour les cinq dates d'observations, le flux calculé est supérieur à celui qui a été mesuré, en particulier lorsque les grains considérés sont compacts (P=0). Le nombre de grains dans le champ de vue, que nous considérons, est donc trop élevé. Cette différence peut avoir deux origines : soit le taux de production de poussières considéré est trop élevé, soit la vitesse des grains est trop faible. Si l'on se reporte à la figure 5.8, nous constatons que le taux de production de poussières considéré est plus faible que celui qui est mesuré. Il est donc probable que la vitesse des grains, que nous considérons soit trop faible.

Il serait possible de mieux reproduire ce flux thermique si nous faisons varier certains des paramètres relatifs aux grains, ainsi que les indices optiques des matériaux les constituant. Néanmoins, ce flux thermique est déjà globalement assez bien reproduit. Aussi, les paramètres des grains (distribution, vitesse et température) que nous considérons afin de calculer les taux de production de H₂CO, sont représentatifs de ceux présent dans l'environnement cométaire

⁵⁴ Nous constatons aussi que l'intensité de la bande à 10 µm est surestimée dans tous les cas. Ceci provient des indices optiques de la composante minérale que nous avons considérés (voir chapitre 5, section 2.2.d). En effet, les pyroxènes ne sont vraisemblablement présents qu'en faible quantité dans les grains cométaires.

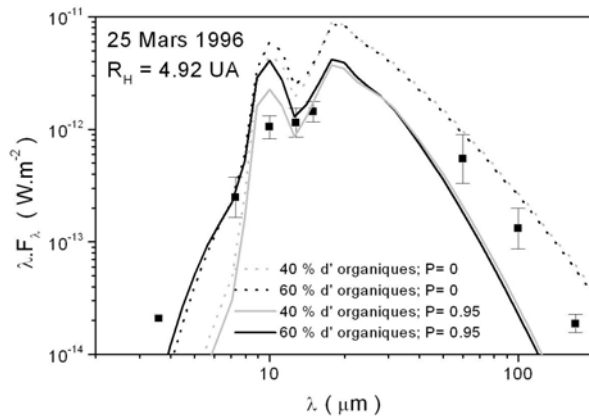


Figure A6.1 : Flux thermique des grains dans C/1995 O1 (Hale-Bopp) à 4.92 UA.

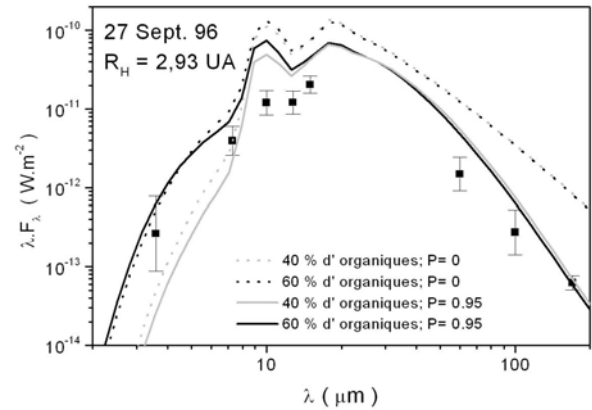


Figure A6.4 : Flux thermique des grains dans C/1995 O1 (Hale-Bopp) à 2.93 UA.

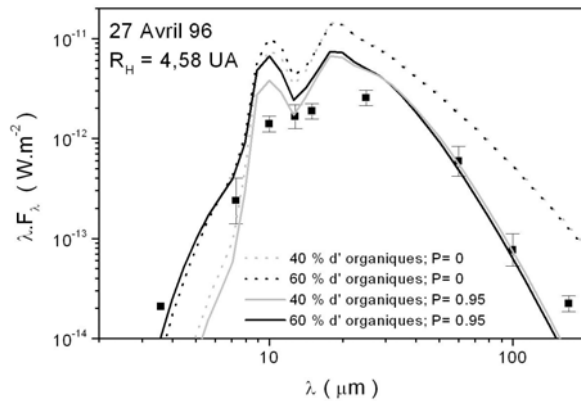


Figure A6.2 : Flux thermique des grains dans C/1995 O1 (Hale-Bopp) à 4.58 UA.

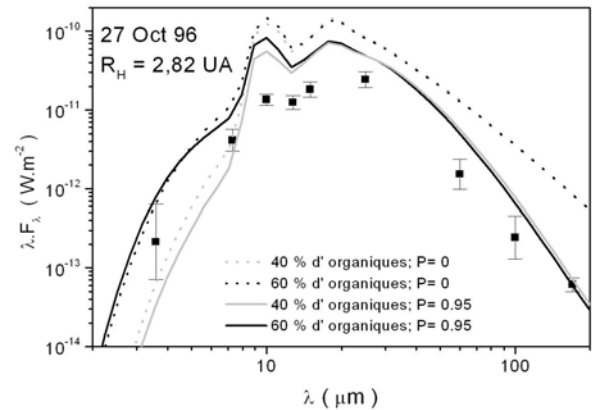


Figure A6.1 : Flux thermique des grains dans C/1995 O1 (Hale-Bopp) à 4.92 UA.

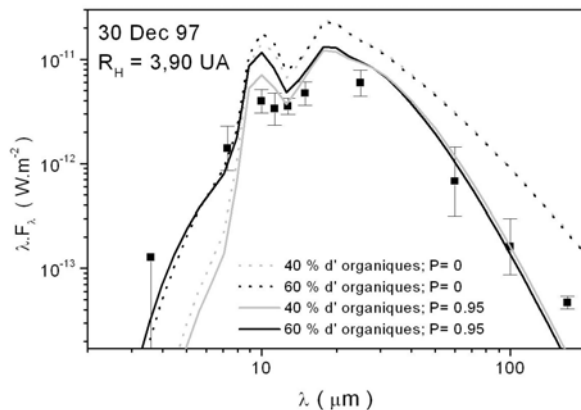


Figure A6.3 : Flux thermique des grains dans C/1995 O1 (Hale-Bopp) à 3.90 UA.

Sur ces cinq figures, les carrés noirs représentent les mesures effectuées par Grün et al., (2001). Les courbes représentent les modélisations du flux thermiques des grains que nous avons effectuées pour différentes températures de grains.

- Courbes pleines : grains poreux (P=0,95).
- Courbes en pointillés : grains compacts (P=0).
- Courbes grises : les grains contiennent 40% en masse de composés organiques.
- Courbes noires : les grains contiennent 60% en masse de composés organiques.

Bibliographie relative à l'annexe VI

- Grün, E., Hanner, M. S., Peschke, S. B., Müller, T., Boehnhardt, H., Brooke, T. Y., Campins, H., Crovisier, J., Delahodde, C., Heinrichsen, I., Keller, H. U., Knacke, R. F., Krüger, H., Lamy, P., Leinert, C., Lemke, D., Lisse, C. M., Müller, M., Osip, D. J., Solc, M., Stickel, M., Sykes, M., Vanysek, V., and Zarnecki, J., **2001**, Broadband infrared photometry of comet Hale-Bopp with ISOPHOT, *Astronomy and Astrophysics* **377**:1098-1118.
- Lellouch, E., Crovisier, J., Lim, T., Bockelée-Morvan, D., Leech, K., Hanner, M. S., Altieri, B., Schmitt, B., Trotta, F., Keller, H. U., **1998**, Evidence for water ice and estimate of dust production rate in comet Hale-Bopp at 2.9 AU from the Sun, *Astronomy and Astrophysics*, **339**, L9-L12.