Effets du rayonnement cosmique galactique sur les petits corps glacés du système solaire externe : indices pour la formation de la matière organique des micrométéorites antarctiques ultracarbonées

Basile Augé

▶ **To cite this version:**

Basile Augé. Effets du rayonnement cosmique galactique sur les petits corps glacés du système solaire externe : indices pour la formation de la matière organique des micrométéorites antarctiques ultracarbonées. Astrophysique [astro-ph]. Université de Caen Normandie, 2017. Français. NNT : . tel-01660412

HAL Id: tel-01660412
https://theses.hal.science/tel-01660412

Submitted on 10 Dec 2017

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

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

Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : Astrophysique

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Effets du rayonnement cosmique galactique sur les petits corps glacés du système solaire externe : indices pour la formation de la matière organique des micrométéorites antarctiques ultracarbonées

Présentée et soutenue par
Basile AUGE

Thèse soutenue publiquement le 12 octobre 2017 devant le jury composé de		
Mme Karine BÉROFF	Directrice de recherche, CNRS, ISMO, Orsay	Rapportrice
Mme Karine DEMYK	Directrice de recherche, CNRS, IRAP, Toulouse	Rapportrice
Mme Beyhan BASTIN	Chargée de recherche, CNRS, GANIL, Caen	Examinatrice
M. Hervé COTTIN	Professeur des Universités, LISA, Paris	Président du jury
M. Hermann ROTHARD	Directeur de recherche, CNRS, CIMAP, Caen	Directeur de thèse
M. Emmanuel DARTOIS	Directeur de recherche, CNRS, IAS, Orsay	Codirecteur de thèse

Thèse dirigée par Hermann ROTHARD, Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, Caen
Thèse codirigée par Emmanuel DARTOIS, Institut d'Astrophysique Spatiale, Orsay

UNICAEN UNIVERSITÉ CAEN NORMANDIE

CSNSM CENTRE DE SCIENCES NUCLÉAIRES ET DE SCIENCES DE LA MATIÈRE

IAS Institut d'Astrophysique Spatiale Orsay

CIMAP

J'avais le droit d'attendre 3 mois après la soutenance pour rendre la version définitive de cette thèse. Je m'en suis autorisé 2 pour apporter les dernières corrections mais surtout pour rédiger la partie la plus importante de ce travail de recherche. En effet, même si les lecteurs les plus courageux jetteront peut-être un œil sur les images de l'introduction ou parcourront distraitement la conclusion, la grande majorité – et moi le premier – se contentera des remerciements. Et ils auront bien raison, après tout, un résumé sommaire de la centaine de pages qui suit consiste à conclure que les glaces fondent quand elles sont chauffées et qu'en irradiant quelque chose contenant du carbone et de l'azote on produit quelque chose contenant du carbone et de l'azote…

Je commence donc par remercier l'ensemble des membres de mon jury : Hervé Cottin pour l'avoir présidé, Karine Demyk et Karine Béroff pour avoir accepté de lire ce manuscrit pendant leurs vacances d'été. Vos remarques ont largement contribué à améliorer le contenu de ma thèse.

Un remerciement particulier pour Beyhan Bastin, examinatrice lors de ma soutenance. Nos échanges ont débuté une semaine après mon arrivée sur le site lorsque nous sommes devenus des « acteurs de la prévention ». Nous n'avons (mal)heureusement pas eu la chance de pouvoir appeler l'ELPI pour signaler un accident du travail mais au moins nous avons eu un bel autocollant SST. Nous avons depuis toujours entretenu une excellente relation, régulièrement ponctuée de discussions sur nos manips respectives ou sur les nouveautés dans le monde de l'astrophysique ou de la physique des particules, et je t'en remercie.

J'ai eu la chance d'avoir deux encadrants lors de cette thèse : Emmanuel Dartois en tant que co-directeur et Hermann Rothard en tant que directeur. Je les remercie chacun chaleureusement pour avoir rempli leur rôle avec beaucoup de patience, de rigueur et d'humour. Mon aventure glacée a commencé lorsque j'étais en stage de M2 avec Emmanuel à l'IAS. Tu as su me faire découvrir l'astrochimie et me donner le goût des manips bien faites. J'ai beaucoup appris à tes côtés, notamment l'origine du gâteau bien nommé dartois ou des astuces pour survivre à la construction d'une maison. C'est également pendant ce stage que j'ai fait la connaissance d'Hermann et sa bonne humeur m'a très vite convaincu de signer pour 3 ans à Caen. Merci pour tous nos échanges sur la physique mais aussi la cuisine italienne, l'histoire, les bonnes et les mauvaises bières ou les tortues. Toutes ces discussions étaient ponctuées des fameuses répliques « Pourquoi moi », « Quelle douleur, quelle souffrance » ou de braiments. S'il y a une chose que je dois retenir et qui éclairera toutes mes décisions, c'est la figure 0 de ce manuscrit.

C'est aussi le moment de remercier celui qui était le généreux garant de mon salaire : Philippe. Tu as sans aucun doute très grandement participé au bon déroulement de ma thèse. Toujours de bonne humeur et toujours la remarque pour faire rire – avec la spéciale du vendredi – ça a été un plaisir d'avoir eu mon bureau non loin du tien. Les manips avec toi sont boduchiennes mais les nuits ou les week-ends de surveillance en jogging + croc passent très vite. Surtout en augmentant discrètement le flux. Et puis, peu de doctorants peuvent se vanter d'avoir été reçus à diner avec du homard fraichement péché et une collection impressionnante d'alcools !

Une autre salve de remerciements est largement méritée pour les amis des micrométéorites du CSNSM : Cécile, Marie, Noémie, Lucie, Emeline et Jean. En plus d'avoir beaucoup appris à vos côtés, cela a toujours été dans la bonne humeur et avec des chocolats ou autres combos sucre + graisse + sel (caramels au beurre salé). Merci aussi pour avoir apporté d'utiles commentaires, tant au manuscrit qu'à la soutenance. Et grâce à Emeline, l'aventure continue !

L'ensemble de mon travail sur CASIMIR et IGLIAS n'aurait pas pu exister sans l'équipe de choc du labo : Thierry, Toiammou et Jean Marc (74 power) pour la mécanique ainsi que Francis, Frédéric et Patrick pour l'informatique et l'automatique. Ils ont tous pu constater que je n'avais aucun talent dans le maniement des clefs et autres tournevis. Merci à tous pour votre travail qui a permis de donner naissance à ce gros bébé. Et grâce à votre patience envers moi, j'ai appris que le scotch absorbe dans l'UV, que l'absence d'une fenêtre empêche de condenser une glace, qu'oublier de mettre un joint sur un flexible laisse rentrer de l'air ou qu'une pompe primaire dégrade un ultravide…

Ce travail n'aurait pas pu aboutir sans toutes les personnes permettant d'obtenir les fameux faisceaux d'ions, merci à eux et en particulier à Omar, Jean Charles, Mamadou, Evelyne et Christophe.

J'attendrai sûrement encore des remboursements ou des pièces pour IGLIAS sans un service administratif capable de gérer mes missions et commandes pas toujours clairement documentées en justificatifs. J'ai probablement dû les agacer quelques fois mais jamais bien longtemps. Merci à Linda, Catherine et Lucie. Notez que si jamais vous changez plus de deux fois un billet de train pour une mission, accompagnez la troisième demande d'une boite de chocolats et tout sera pardonné.

Des remerciements s'imposent aussi pour l'intégralité de la team MADIR, toujours de bonne humeur et disponible. Cet excellent état d'esprit est porté par Isabelle qui se trouve être une cheffe d'équipe remarquable, toujours prête pour donner un coup de main, organiser les évènements festifs du laboratoire, faire des crêpes ou superviser un déplacement en conférence (attention toutefois dans ce dernier cas…). Une mention spéciale également pour Henning avec qui j'ai passé plusieurs nuits de surveillance ponctuées d'alarmes incendies diverses, pour Emmanuel B. et son expertise éclairante dans à peu près tout, mais aussi pour Emmanuel G. et nos discussions régulièrement accompagnées de boissons houblonnées. Je terminerai par remercier Clara en la félicitant d'avoir mis en place une habile vengeance pour me punir d'avoir manqué sa présentation le lendemain d'un mythique dîner de conférence. De savants calculs lui ont permis de devenir maman pile poil avant ma soutenance, bien joué ! Beaucoup de bonheur dans cette nouvelle vie !

Je remercie également tous les membres du laboratoire avec lesquels j'ai pris plaisir à échanger, on peut sans aucun doute dire que j'ai entretenu de bonnes relations avec tout le monde donc voici l'ensemble des équipes remerciées : http://cimap.ensicaen.fr/spip.php?rubrique13. Je remercie Amine qui a été un directeur de laboratoire toujours bienveillant et accessible envers ses doctorants. Dédicace spéciale pour l'équipe AMA : Violaine la skieuse du sud, JC qui a la blague facile et dont je n'ai pas trouvé la

limite, Alain le disc-golfeur, Alicja, Jean Yves et Patrick. Sans oublier nos amis les biologistes, François qui connait le nombre de ribosomes qu'il y a dans un être humain et Yannick avec qui j'ai fait différentes choses vulgaires et de vulgarisation. Un mot également pour Jimmy et sa grosse moustache. Merci pour toutes nos discussions plus ou moins sérieuses (souvent moins d'ailleurs). J'ai été heureux de savoir que tu avais la passion des piments, des drones, des maquereaux et des gladiateurs luisants en slip.

Et voilà, j'attaque la partie la plus dangereuse car potentiellement pleine de dossiers, sur les doctorants et autres intérimaires des sciences, qui bloqueraient n'importe quelle candidature au CEA :

- Moisy : le seul mec qui fait un marathon et qui peut manger un burger de 2 kg. C'est aussi LA personne à inviter à un repas puisqu'il se sent obligé de faire la vaisselle.
- Bourin : le seul mec qui ne fait pas de marathon et qui peut manger un burger de 2 kg. C'est aussi LA personne à ne pas inviter à un repas puisqu'il se sent obligé de se pointer systématiquement en avance.
- Page : merci pour les 2 ou 3 fois où tu es venu redémarrer la batterie de ma Lamborghini.
- Lalande : toujours heureux de t'investir auprès de Relais de Science pour pouvoir avoir accès au FabLab, je te souhaite de devenir FabManager. Quand tu veux pour le combat de lapins.
- Arek : thanks for your Tinder tips.
- Aditya : you were an amazing coworker, the only human able to watch the Lakeshore during 12 hours without sleeping.
- Clément : auteur de la question mythique : c'est quoi le stress ?
- Charlotte : attention elle semble être gentille et inoffensive mais en fait non. Drôle parfois.
- Vishant : TATTE GANDU. Nobody can understand but Aditya, we're safe. Moving on.
- Jean-Ga : un grand fan de Mars Attack, de monnaie virtuelle et surtout d'humour bien noir.
- Ribz : un super co-bureau de rechange, un fin connaisseur de séries et un fan des salades pâtes-surimi Carrefour. Bon courage pour la suite, et si tu as besoin d'irradier de l'alumine ce n'est pas compliqué, il suffit d'oublier de la retirer de la ligne de faisceau : une thèse sur le sujet me semble un peu surfait. Fais un bon usage des 3 copies que je t'ai laissées. Tu ne m'as déçu que sur un point : ta préférence marquée pour les bananes plutôt que pour les poires…
- Ceux « de l'autre côté » : Jennifer à qui j'ai dû dire 20 fois que ses cheveux étais rigolos, Hichem qui a été un employé modèle et Florian qui a perdu son hamster.

L'honneur m'ayant été fait, je passe une dédicace spéciale pour mon premier co-bureau : Rudy Delaunay aka Rudidou. Entre les conférences dans des lieux chauds et exotiques (le Havre), les corrections simultanées de copies avec lecture à haute voix des passages les plus croustillants (« Les photons pénètrent en profondeur dans le PVC en fonction de la distance parcourue, et réciproquement », « Statistiquement le traitement est plus ou moins fiable en fonction de notre chance »), les blagues douteuses voire très douteuses, les classements

encore plus douteux, il serait intéressant de calculer le temps que nous avons passé à disserter sur le monde, les séries ou le SPR un café à la main. Merci pour ces deux ans passés en face de toi et désolé pour toutes les fois où tu me parlais et que je n'écoutais pas. Bienvenue dans la famille du CEA et de ses primes diverses et variées.

Des remerciements n'en seraient pas sans quelques non-remerciements :

- L'association des doctorants Optic : pour avoir réussi à maintenir une constance certaine dans la médiocrité pendant ces 3 années. L'association gagnerait à ne plus être gérée comme une association étudiante.
- Relais de Science : pour sa pathétique organisation de la Fête de la Science 2015 et son utilisation du travail des doctorants avec la bénédiction de la Région.
- Le bureau des doctorats de l'université de Caen : pour cette mémorable conversation téléphonique m'expliquant qu'il fallait prendre en compte les vacances des responsables dans les plannings pour les formalités de soutenance, ainsi que pour l'amabilité légendaire de son secrétariat.
- L'école doctorale PSIME : pour cette magnifique grille de points qui décidera de l'autorisation ou non de soutenance. Si elle avait été en vigueur en 2017, je n'aurais pas eu le droit de soutenir malgré 655 points.
- Dr. Schwoberg : pour l'ensemble de son œuvre.

Un avant dernier paragraphe pour saluer toutes les personnes rencontrées en prépa et qui m'accompagnent depuis : Dr. Massimo qui m'accompagne en fait depuis la 6ème, Dr. Lolo qui se lance dans l'élevage de canards à Paladru, Dr. JF qui voyage beaucoup mais uniquement en train ou en stop, Froidevaux le colloc de choc de l'internat, Fred le crooner et Sandy avec qui les *heures de révisions* à Bonlieu passaient rapidement.

Je terminerai par les remerciements plus personnels. Tout d'abord à mes parents, mon frère et mes sœurs qui ont suivi de près ma lente descente vers l'enfer de la recherche. Une pensée particulière pour mon grand-père qui m'a sans aucun doute aiguillé vers les sciences et la physique.

Enfin, merci à Océane - et par la même occasion à toute sa famille - pour son soutien sans faille et les nombreuses relectures pour traquer la moindre faute ou maladresse de ce manuscrit.

Et hop, des remerciements plus longs que mon introduction !

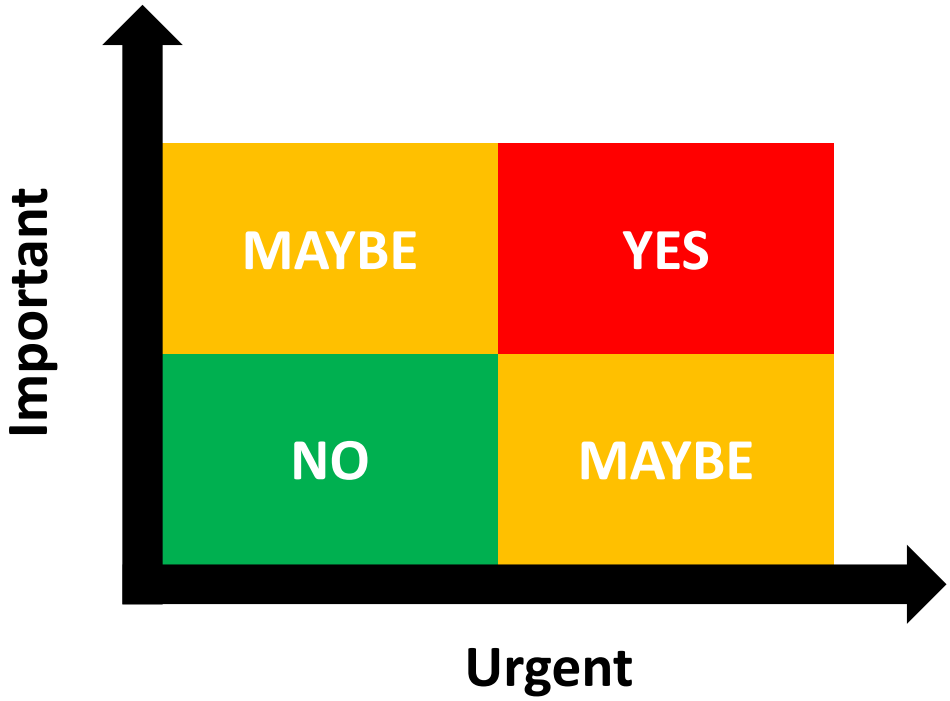


Figure 0 : How to know if you have to do something or not.

Table des matières

1 Introduction **1**

2 Les poussières extraterrestres, du système solaire externe aux neiges de l'Antarctique **3**

2.1 Le système solaire . . . 4
2.1.1 Formation du disque proto-planétaire . . . 4
2.1.2 Les petits corps du système solaire . . . 7
2.1.2.1 Astéroïdes . . . 7
2.1.2.2 Objets transneptuniens . . . 10
2.1.2.3 Comètes . . . 13
2.2 La matière extraterrestre collectée sur Terre . . . 15
2.2.1 Les météorites . . . 15
2.2.2 Les micrométéorites . . . 16
2.2.2.1 Micrométéorites Antarctiques . . . 17
2.2.2.2 Micrométéorites ultra-carbonées Antarctique ou UCAMMs . . 19
2.2.2.3 Hypothèses sur l'origine des corps parents des UCAMMs . . . 21
2.3 Rayonnements présents dans le système solaire et processus énergétiques . . . 23
2.3.1 Source solaire . . . 23
2.3.2 Source galactique . . . 24
2.4 Objectifs de la thèse . . . 25

3 Techniques de production, d'irradiation et d'analyse d'analogues glacés **29**

3.1 Production et irradiation de glaces *in situ* . . . 30
3.1.1 Le dispositif CASIMIR . . . 30
3.1.1.1 Enceinte . . . 30
3.1.1.2 Tête froide . . . 30
3.1.1.3 Rampe de mélange des gaz . . . 31
3.1.1.4 Spectromètre infrarouge . . . 31
3.1.2 Le Grand Accélérateur National d'Ions Lourds . . . 34

3.2 Analyses *ex situ* . . . 36
3.2.1 NanoSIMS . . . 36
3.2.2 Microsonde électronique . . . 38
3.3 Introduction à l'interaction ions-matière . . . 39
3.3.1 Pouvoir d'arrêt d'un ion dans un solide . . . 39
3.3.2 Parcours projeté d'un ion dans un solide . . . 40
3.3.3 Dose déposée dans un solide . . . 41
3.4 Pourquoi utiliser des ions lourds et rapides pour simuler le rayonnement cosmique galactique ? . . . 41
3.4.1 Flux et composition du rayonnement cosmique galactique . . . 41
3.4.2 Dépôt d'énergie à la surface d'objets glacés . . . 43

4 A la recherche des potentiels corps parents des UCAMMs 45
4.1 Caractérisation des dépôts . . . 47
4.1.1 Préparation des dépôts . . . 47
4.1.2 Analyse des dépôts par spectroscopie infrarouge . . . 47
4.1.2.1 Composition des échantillons . . . 47
4.1.2.2 Epaisseur des échantillons . . . 48
4.2 Irradiation des glaces et obtention des résidus . . . 50
4.2.1 Paramètres des faisceaux d'ions . . . 50
4.2.2 Évolution de la composition chimique des glaces sous irradiation . . . 51
4.2.3 Formation de résidus à température ambiante . . . 55
4.3 Discussion . . . 58
4.3.1 Une matière riche en carbone et en azote . . . 58
4.3.2 Comparaison entre la matière organique produite en laboratoire et celle des UCAMMs . . . 58
4.3.3 Scénario astrophysique : irradiation dans le système solaire externe . . . 59

5 IGLIAS : un dispositif performant dédié à l'astrochimie 61
5.1 Présentation générale d'IGLIAS . . . 62
5.2 Caractéristiques techniques . . . 64
5.2.1 Chambres à vide . . . 64
5.2.1.1 Enceinte principale . . . 64
5.2.1.2 Enceinte secondaire de pompage différentiel . . . 64
5.2.2 Rampe de mélange de gaz . . . 64
5.2.3 Tête froide . . . 66
5.2.4 Asservissement rotation et translation . . . 67
5.2.4.1 Rotation . . . 67
5.2.4.2 Translation . . . 69
5.2.4.3 Interface Homme-Machine . . . 69

5.2.4.4 Sécurité 71
5.3 Spectroscopie 71
5.3.1 Spectromètre infrarouge 71
5.3.2 Spectromètre visible-ultraviolet 73

6 Premières irradiations avec IGLIAS **75**
6.1 Fractionnement isotopique durant l'irradiation d'une glace N_2-CH_4 76
6.1.1 Irradiation de la glace 77
6.1.2 Obtention des résidus 79
6.1.3 Analyse *ex situ* des résidus par NanoSIMS 85
6.2 Irradiation de glaces marquées : mélange N_2-CH_4-CD_4 85

7 Conclusion **91**
7.1 Origine de la matière organique des UCAMMs 91
7.2 Perspectives 92
7.3 IGLIAS, un dispositif ouvert à la communauté scientifique 93

A Précisions sur l'interaction ions-matière **97**
A.1 Collisions élastiques et pouvoir d'arrêt nucléaire 97
A.2 Collisions inélastiques et pouvoir d'arrêt électronique 99
A.2.1 Régime des hautes vitesses 99
A.2.2 Régime des vitesses intermédiaires 99
A.2.3 Régime des basses vitesses 100
A.3 Validité des calculs donnés par le logiciel SRIM 100

Bibliographie **103**

Liste des figures **115**

Liste des tableaux **123**

Publication et communications **125**

1 Introduction

Les météorites ou les poussières extraterrestres sont les messagers du système solaire. La diversité de leur composition souligne leurs différentes origines. Certaines contiennent des phases minérales ou organiques qui ont été formées avant l'effondrement du nuage moléculaire ayant donné naissance à notre système solaire et signent donc une origine interstellaire, tandis que d'autres se sont formées après cet effondrement. Les objets les plus primitifs sont ceux ayant subi le moins de modifications depuis leur formation, ils sont donc de véritables sondes pour témoigner des conditions qui existaient dans le disque protoplanétaire. Dans cette catégorie, les chondrites carbonées renferment également de la matière organique. L'origine de cette dernière - interstellaire ou protoplanétaire - est toujours débattue bien que les avancées scientifiques dans ce domaine tendent à s'orienter vers la seconde possibilité. La réponse à cette question n'est pas triviale, la difficulté consistant à avoir accès en laboratoire à cette matière première renfermant une partie organique. Les récentes campagnes de collectes de micrométéorites dans les neiges de l'Antarctique ont permis de révéler une nouvelle classe de poussières exceptionnellement riches en matière organique : les micrométéorites antarctiques ultracarbonées ou UCAMMs. Les analyses conduites sur ces poussières ont fait émerger plusieurs scénarios de formation dont l'un suppose qu'elles proviendraient d'objets orbitant dans la région transneptunienne où leur surface glacée serait exposée pendant des millions d'années aux effets radio-chimiques du rayonnement cosmique galactique. Les objets pourraient ensuite être injectés dans le système solaire interne sous la forme de comètes qui éjecteront des poussières qui tomberont sur Terre.

Cette thèse s'articule autour de deux thématiques. La première est expérimentale et consiste à simuler les effets des ions lourds sur des analogues de glace d'objets du nuage de Oort. L'objectif étant d'étayer et de contraindre le scénario de formation de la matière organique présente dans les UCAMMs. La seconde est technique et consiste à développer et tester un nouveau dispositif expérimental pouvant suivre l'évolution chimique, par spectrométrie d'absorption infrarouge, visible et ultraviolette, de glaces sous irradiation dans un environnement ultra-vide.

Les chapitres 2 et 3 de ce manuscrit développent les éléments qui ont permis d'élaborer le scénario de formation de la matière organique des UCAMMs ainsi que les bases de l'interaction entre des ions lourds et rapides avec des matériaux glacés. Ils abordent également les principaux dispositifs expérimentaux qui ont été utilisés pour produire les résultats de ce travail de recherche.

Ces derniers sont présentés dans un quatrième chapitre. Les modifications induites par les ions y sont décrites ainsi que la comparaison entre la matière organique produite en laboratoire et celle trouvée dans les UCAMMs. Ces résultats sont ensuite discutés dans un cadre astrophysique.

Un cinquième chapitre aborde le développement du nouveau dispositif de production de glace IGLIAS. Ses caractéristiques y sont discutés, tandis que les premiers résultats obtenus par son utilisation sont détaillés dans le dernier chapitre.

Les poussières extraterrestres, du système solaire externe aux neiges de l'Antarctique

2

Sommaire

2.1 Le système solaire 4
2.1.1 Formation du disque proto-planétaire 4
2.1.2 Les petits corps du système solaire 7
2.1.2.1 Astéroïdes 7
2.1.2.2 Objets transneptuniens 10
2.1.2.3 Comètes 13
2.2 La matière extraterrestre collectée sur Terre 15
2.2.1 Les météorites 15
2.2.2 Les micrométéorites 16
2.2.2.1 Micrométéorites Antarctiques 17
2.2.2.2 Micrométéorites ultra-carbonées Antarctique ou UCAMMs . . . 19
2.2.2.3 Hypothèses sur l'origine des corps parents des UCAMMs 21
2.3 Rayonnements présents dans le système solaire et processus énergétiques 23
2.3.1 Source solaire 23
2.3.2 Source galactique 24
2.4 Objectifs de la thèse 25

Les météorites et micrométéorites qui tombent à la surface de la Terre sont une importante source de matière extraterrestre, disponible pour des études scientifiques. Leurs compositions chimique, structurelle et minérale sont autant d'indices qui renseignent sur leur provenance. Ces objets, issus de corps parents plus massifs et volumineux qui orbitent dans différents réservoirs du système solaire, témoignent de l'évolution de la matière durant les différentes étapes qui ont marqué la formation de notre système solaire.

Je décris dans ce chapitre cette formation, telle que nous la comprenons actuellement, dans un ordre chronologique puis propose une description des différents objets qui évoluent dans le milieu interplanétaire. Je termine par discuter de la matière extraterrestre collectée sur Terre, en s'intéressant plus particulièrement aux micrométéorites ultracarbonées qui seront le fil d'Ariane de ce manuscrit.

2.1 Le système solaire

2.1.1 Formation du disque proto-planétaire

L'âge du système solaire est estimé à 4 568,22 $\pm$ 0,17 millions d'années par la datation isotopique des inclusions riches en calcium et aluminium les plus anciennes dans les météorites. Il définit le temps de formation des premiers solides dans le disque de la nébuleuse proto-solaire suite à l'effondrement d'un nuage moléculaire [1, 2]. Initialement, un tel nuage présente une

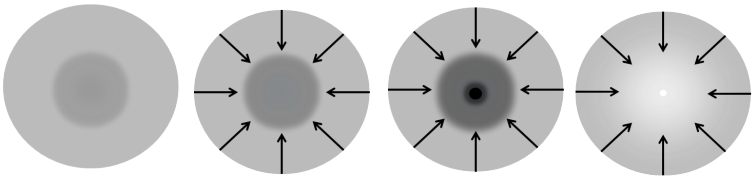


Figure 2.1.1 : *Représentation de la formation d'une proto-étoile. Un nuage moléculaire se contracte autour d'une inhomogénéité jusqu'à former un cœur qui sera la future étoile.*

température d'environ 10 K et est principalement composé d'hydrogène moléculaire (densité de $\approx 10^4$ à 10^8 cm^{-3}). Suite à une instabilité gravitationnelle ou d'une force extérieure, ce nuage s'effondre sous l'effet de sa propre gravité en quelques dizaines de milliers d'années [3–6]. Cette contraction permet au système de convertir son énergie gravitationnelle en énergie thermique, conduisant ainsi à une élévation de la température interne du nuage et à la formation d'une proto-étoile, marquant la fin de la phase pré-stellaire (figures 2.1.1 et 2.1.2, [7]). La phase qui suit, dite phase proto-stellaire, se décompose en 2 étapes significativement différentes : classe 0 et classe I. Elle est suivit par la phase dite de pré-séquence principale, qui couvre également deux étapes : classe II et classe III (figure 2.1.2).

Classe 0 : La proto-étoile commence sa vie en tant qu'objet dit de classe 0. Il s'agit d'une étoile froide ($T_{bolométrique}$<70 K) dont le spectre d'émission est comme un corps noir. Cette température basse s'explique par le fait que le rayonnement de l'objet n'est pas encore retenu par la poussière l'entourant. Cette phase dure moins de 30 000 ans.

Classe I : En raison de la rotation initiale de la proto-étoile et de la conservation du moment cinétique, son enveloppe évolue géométriquement sous la forme d'un disque circumstellaire. L'émission spectrale caractéristique de cette classe se décompose en un corps noir à la température de la proto-étoile en formation (entre 70 et 650 K)et en une émission en infrarouge correspondant à l'échauffement de la matière contenue dans le disque. Cette phase dure près de 200 000 ans puis la proto-étoile entre dans la phase dite de pré-séquence principale lorsque sa luminosité ne provient plus de la combustion de ses constituants - grâce à l'énergie thermique dégagée lors de la contraction - mais

de la fusion d'hydrogène en hélium.

Classe II : Au cours de cette étape, le disque circumstellaire va subir de nombreuses modifications. A sa surface les molécules vont subir une photodissociation importante en raison de leur interaction avec le rayonnement UV de l'étoile. Par ailleurs, les grains situés dans le plan du disque vont condenser à leur surface les molécules volatiles présentes en raison des basses températures existantes à cet endroit [8]. Cette phase va durer plusieurs millions d'années ; les étoiles de faible masse ($\leq 3M_{\odot}$ [1]) de ce type sont appelées des étoiles T Tauri.

Classe III : Cette dernière étape s'accompagne de la disparition progressive du disque circumstellaire pour devenir un disque proto-planétaire composé de débris et de précurseurs planétaires. Cette phase va durer quelques dizaines de millions d'années.

1. $M_{\odot}$ désigne la masse du Soleil et vaut environ $1{,}99 \times 10^{30}$ kg.

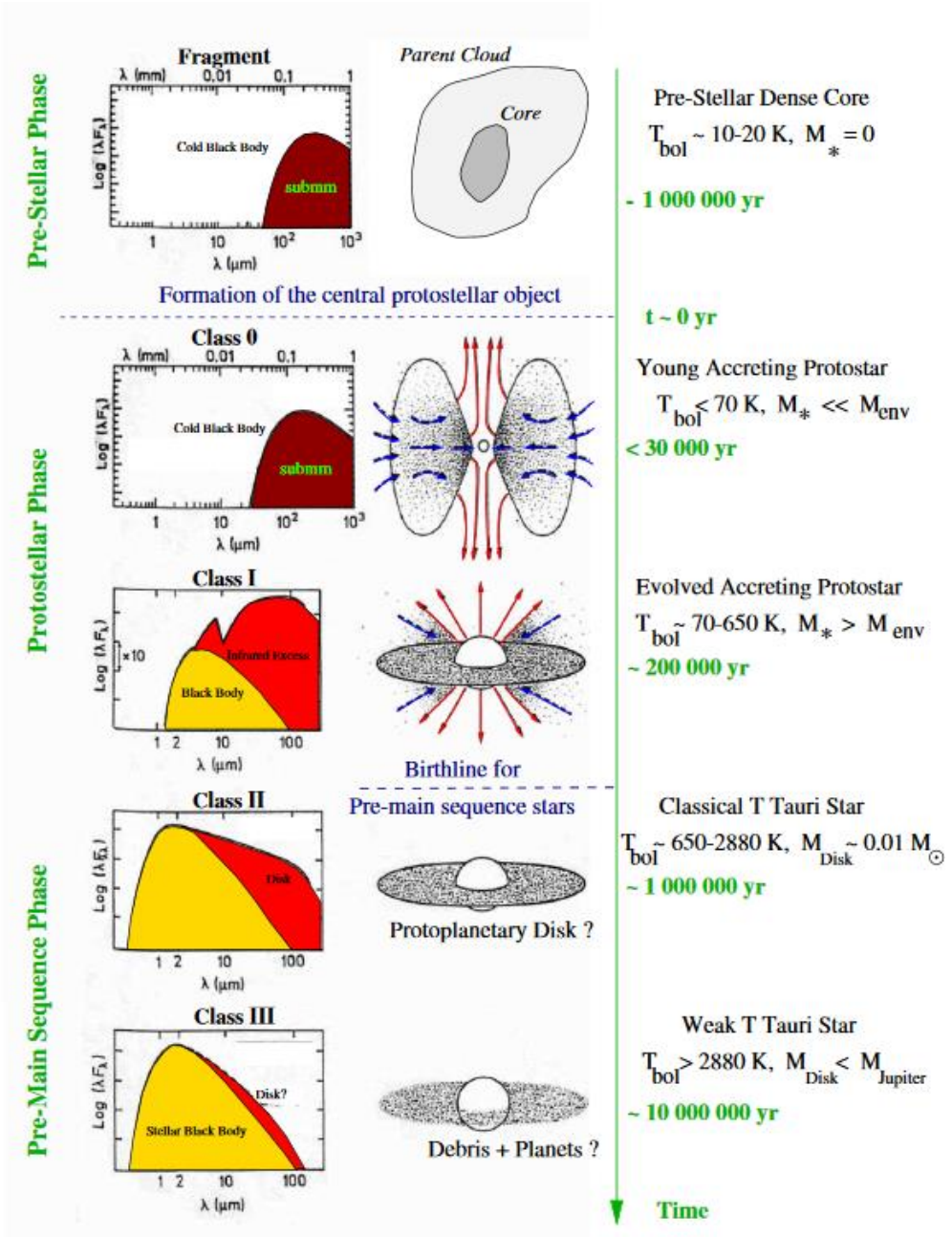


Figure 2.1.2 : *Schéma tiré de [9] des différentes étapes de la formation stellaire, de la phase pré-stellaire jusqu'à la naissance du disque proto-planétaire.*

Une partie de la matière du disque proto-planétaire va s'accréter pour former, dans certains cas, des corps qui deviendront des proto-planètes puis des planètes [10]. Ce processus de formation planétaire laisse derrière lui des traces sous forme de planétésimaux ou corps glacés qui, s'ils sont assez loin du soleil échappent aux modifications profondes inscrites dans les corps plus gros. Dans le cas du système solaire, ils peuvent nous parvenir aujourd'hui sous la forme de petits corps relativement bien préservés, présents dans différents réservoirs.

2.1.2 Les petits corps du système solaire

2.1.2.1 Astéroïdes

Les astéroïdes sont des corps rocheux dont la taille peut s'étendre de quelques mètres à plusieurs centaines de kilomètres. Il peut arriver que la taille de l'astéroïde soit suffisante pour que sa température interne dépasse 1000 degrés, l'objet se rapproche alors de son équilibre hydrostatique. Dans ce cas, l'objet peut devenir sphérique et pourrait passer du statut de petit corps à celui de planète naine (comme Céres dans la ceinture principale ou Pluton, Hauméa, Makemake et Éris dans le système solaire externe). Dans le système solaire interne (i.e à l'intérieur de l'orbite de Jupiter), les astéroïdes sont majoritairement présents dans la ceinture principale, un disque de débris qui se situe entre Mars et Jupiter (figures 2.1.3 et 2.1.4). Cette ceinture comporte au moins 500 000 corps et sa masse est estimée à 5×10^{-4} $M_\oplus$ [2] [11–13].

Historiquement, les astéroïdes ont été classés en 1975 par Chapman, Morrison et Zellner [16]. Cette classification s'est depuis complexifiée, néanmoins les types principaux sont les suivants [13] :

- **Type C -*carboné*** : Il s'agit du type d'astéroïdes le plus commun, près de 75$\%$ sont de ce type. Ils sont à l'origine des chondrites carbonées.
- **Type S -*siliceux*** : Il s'agit du second type d'astéroïdes le plus courant avec une représentativité de 17$\%$. Ils sont composés de silicate de fer et de magnésium.
- **Type M -*métallique*** : Les astéroïdes restant sont de ce type et sont composés de fer qui peut être mélangé avec du nickel. Ils sont à l'origine des météorites de fer.

La ceinture principale est peu dense et il est possible d'y envoyer des sondes spatiales afin de procéder à des analyses *in situ*, voire de ramener des échantillons sur Terre à l'instar des missions récentes ou à venir suivantes :

- **Mission Hayabusa 1** : Cette sonde de l'agence spatiale japonaise (JAXA) a été lancée en 2003 et est arrivée autour de l'astéroïde de type S Itokawa en 2005. La sonde a

2. $M_\oplus$ désigne la masse de la Terre et vaut environ $5{,}97\times10^{24}$ kg.

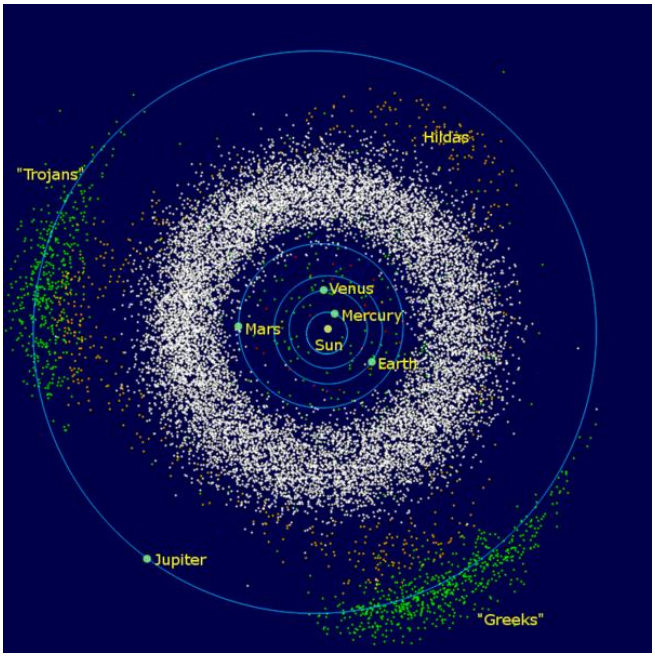


Figure 2.1.3 : *Représentation du système solaire interne et notamment des principaux astéroïdes de la ceinture principale (blanc). Sont également représentés les astéroïdes troyens de Jupiter (vert, résonance* $1:1$ *avec Jupiter), les astéroïdes de la famille de Hilda (orange, résonance* $3:2$ *avec Jupiter) ainsi que les astéroïdes géocroiseurs (rouge). Crédits : NASA/JPL et Minor Planet Center.*

récupéré près de 1500 particules de la surface de l'astéroïde qu'elle a pu ramener sur Terre en 2010 [17–20].

— **Mission Hayabusa 2** : Cette seconde sonde de la JAXA a été lancée en décembre 2014 et se dirige vers l'astéroïde de type C Ryugu qu'elle atteindra en juillet 2018. Après une phase d'analyse scientifique et technique d'un an, elle prélèvera un échantillon qu'elle ramènera sur Terre en décembre 2020 [21, 22].

— **Mission OSIRIS-REx** : Cette sonde de l'agence spatiale américaine (NASA) a été lancée avec succès en septembre 2016. Elle a pour objectif d'approcher l'astéroïde carboné Bennu. Elle devrait le rejoindre en novembre 2018, puis prélever un échantillon du sol (entre 60 gr et 2 kg) en juillet 2020, pour le ramener sur Terre en septembre 2023 [23, 24].

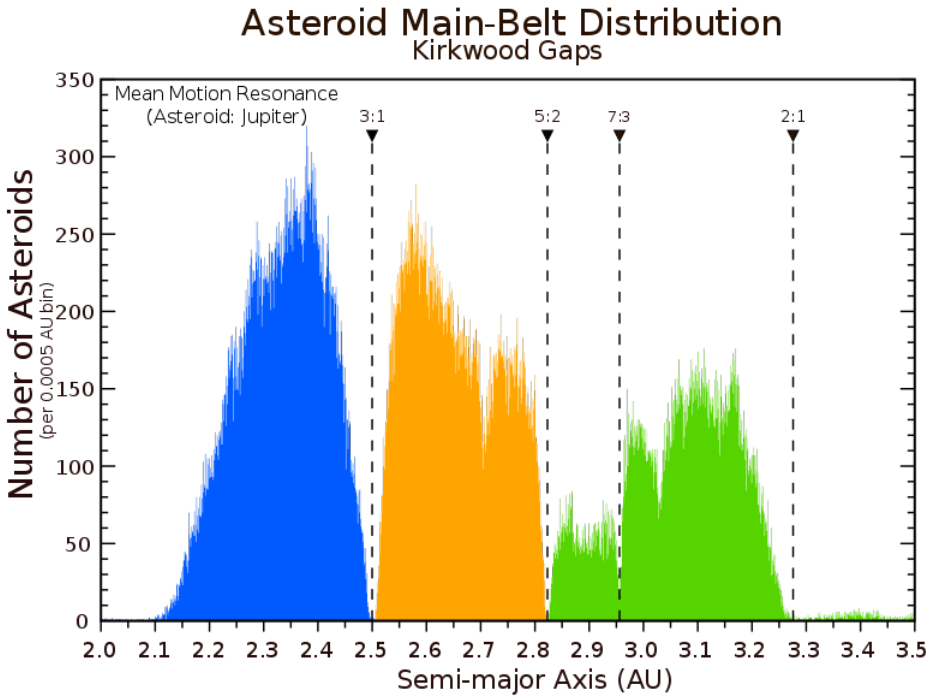


Figure 2.1.4 : *Distribution du nombre d'astéroïdes en fonction du demi grand axe. Ce diagramme met en évidence l'existence des lacunes de Kirkwood appelées* $3:1$, $5:2$, $7:3$ *et* $2:1$. *Elles sont dues à des résonances orbitales entre Jupiter et les astéroïdes qui entrainent des modifications des paramètres orbitaux de ces objets, expliquant ainsi leur distribution en dents de scie [14, 15]. Crédits : NASA/JPL.*

2.1.2.2 Objets transneptuniens

Au-delà de l'orbite de Jupiter s'étend le système solaire externe où les planètes telluriques laissent place aux planètes gazeuses Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune. De nombreux objets orbitent au delà de cette dernière et sont appelés les objets transneptuniens (TNOs - *transneptunian objects*, figure 2.1.5).

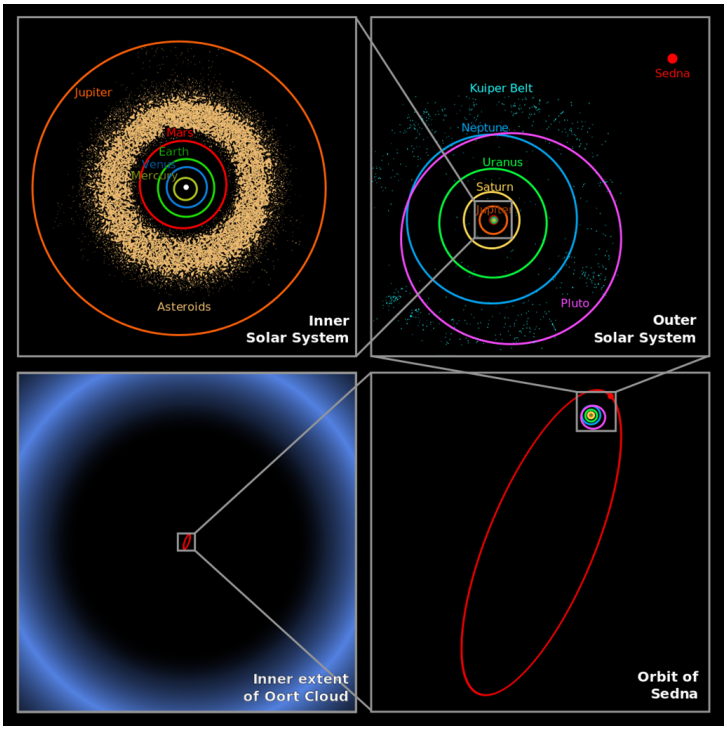


Figure 2.1.5 : *Représentation du système solaire interne, puis du système solaire externe, du TNO (90377) Sedna et enfin du début du nuage de Oort. Crédits : NASA/JPL .*

Découvert en 1930 et longtemps considéré comme étant la neuvième planète du système solaire, Pluton est en réalité le premier TNO référencé. Depuis, un grand nombre de ces objets ont été observés (figure 2.1.6) avec une grande diversité de tailles et de distances héliocentriques [25–27]. Une partie d'entre eux appartient à la ceinture de Kuiper. Il s'agit d'un réservoir situé entre 30 et 55 UA [3], beaucoup plus étendu et massif (environ 0.1 $M_{\oplus}$, [28, 29]) que la ceinture principale. Cet endroit a récemment été étudié directement par l'intermédiaire de la sonde américaine *New Horizons* lorsque cette dernière a survolé Pluton et Charon, une de ses lunes, le 14 juillet 2015. La sonde continue actuellement sa route vers un second objet de la ceinture de Kuiper, 2014 MU_{69}, qu'elle devrait atteindre en 2019. Du fait de leur distance au Soleil, la température à la surface de ces objets est suffisamment basse pour favoriser la condensation de gaz très volatiles comme le méthane, le monoxyde de carbone ou l'azote qui forment des couches de glaces sur ces objets [30–32].

3. Une unité astronomique correspond à la distance entre la Terre et le Soleil, elle vaut environ 150 millions de kilomètres.

De très nombreux objets se situent au delà de ce réservoir. Certains d'entre eux - comme Eris, la plus massive des planètes naines - font partie du disque des objets épars qui s'étale de la ceinture jusqu'à une centaine d'unités astronomiques [33]. Ce disque laisse place au nuage de Oort, un vaste réservoir d'objets glacés dont la masse totale pourrait aller de 14 à 1000 $M_{\oplus}$ [34,35]. Bien que ses limites internes et externes ne soient pas précisément déterminées, ce nuage se situe à des distances comprises de quelques milliers à quelques centaines de milliers d'unités astronomiques. Les orbites des objets présents à cet endroit peuvent être perturbées par l'interaction avec des étoiles de passage ou par les effets de marée dans la Voie Lactée. Suite à ces perturbations, ils peuvent être amenés à pénétrer dans le système solaire interne sous la forme de comètes [36–40].

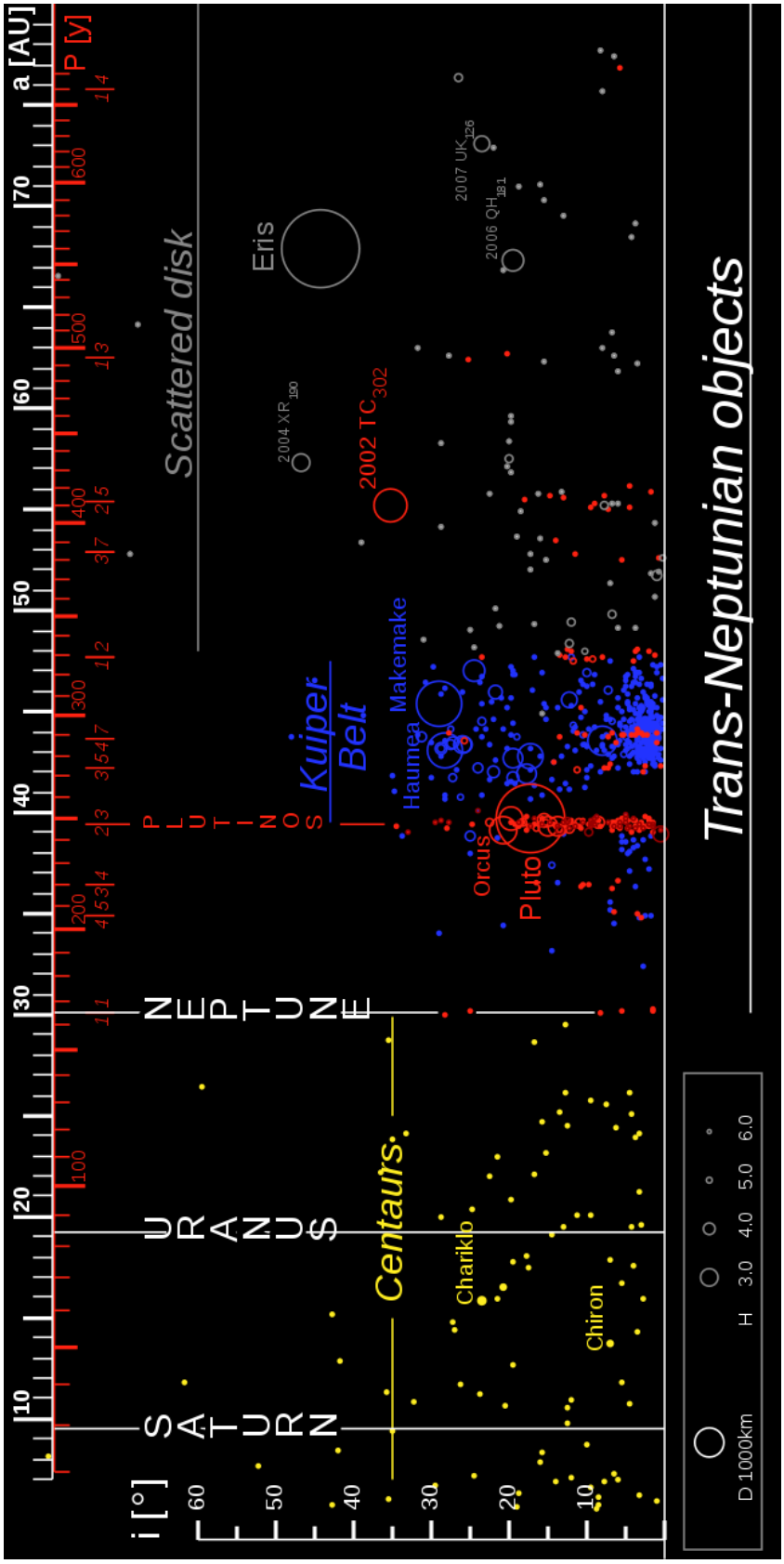


Figure 2.1.6 : *Distribution d'une partie des petits corps du système solaire, dont des objets de la ceinture de Kuiper et du nuage de Oort, en fonction de leur demi grand axe ainsi que de leur période de révolution et de leur inclinaison orbitale. Les cercles sont proportionnels aux diamètres des objets. Crédits : Minor Planet Center Orbit Database.*

2.1.2.3 Comètes

Les comètes sont des objets constitués de glaces et de poussières [41]. Lorsque leur orbite les amène dans le système solaire interne, sous l'effet du Soleil leur surface se réchauffe et se sublime. Ce dégazage induit la formation d'une coma - ou chevelure - ainsi que de deux queues : une de poussière et une de gaz ionisé [42]. Les comètes dites à courte période (< 20 ans) viennent probablement de la ceinture de Kuiper, tandis que les comètes de plus longue période sont originaires du nuage de Oort. Elles en sont chassées à cause de perturbations gravitationnelles internes ou externes qui tendent à diminuer le demi grand axe de leur orbite jusqu'à ce qu'elles soient suffisamment proches du Soleil (1-3 UA) pour que la chevelure se forme. Les comètes peuvent être caractérisées par la durée de leur période orbitale, c'est-à-dire le temps qu'elles mettent pour compléter intégralement une orbite (figure 2.1.7).

— **Comètes de courte période de la famille de Jupiter** : Ce sont des comètes dont la révolution orbitale est inférieure à 20 ans. Il s'agit de comètes provenant de la ceinture de Kuiper qui, en approchant de Jupiter, voient leurs paramètres orbitaux se modifier pour finir piégées par l'influence gravitationnelle de cette planète. Ces comètes prennent le nom de comètes de la famille de Jupiter (JFCs -*Jupiter family comets*). La comète 67P/Churyumov-Gerasimenko en fait partie (période : entre 6 et 7 ans).
— **Comètes de courte période de type Halley** : Il s'agit de comètes dont la période de révolution est comprise entre 20 et 200 ans. Elles proviennent du nuage de Oort (OCCs -*Oort cloud comets*). La récente comète C/2017 C1 est de celles-là (période : 95 ans).
— **Comètes de longue période** : Ces comètes sont également des OCCs mais leur période orbitale dépasse les 200 ans, comme la comète Hale-Bopp (période : 2533 ans).
— **Comètes non périodiques** : Cette catégorie regroupe les comètes qui ne reviendront jamais dans le système solaire interne. Il peut s'agir de comètes dont l'orbite est parabolique ou hyperbolique comme pour la comète C/1973 E1.
— **Comètes perdues** : Il s'agit de comètes qui n'ont plus été observées. Elles sont supposées perdues ou détruites, à l'instar de la comète D/1993 F2 qui s'est disloquée en approchant Jupiter pour finalement la percuter.

Plusieurs comètes ont été étudiées *in situ* par des missions spatiales :

— **Comète 1P/Halley (1986)** : Profitant d'un passage à proximité de la Terre de cette comète, les agences spatiales européenne, soviétique et japonaise ont envoyé des sondes (respectivement *Giotto*, *Vega* et *Sakigake/Suisei*) à sa rencontre afin de l'étudier [43, 44].
— **Comète 19P/Borrelly (2001)** : La sonde-test américaine *Deep Space* 1 a réussi à

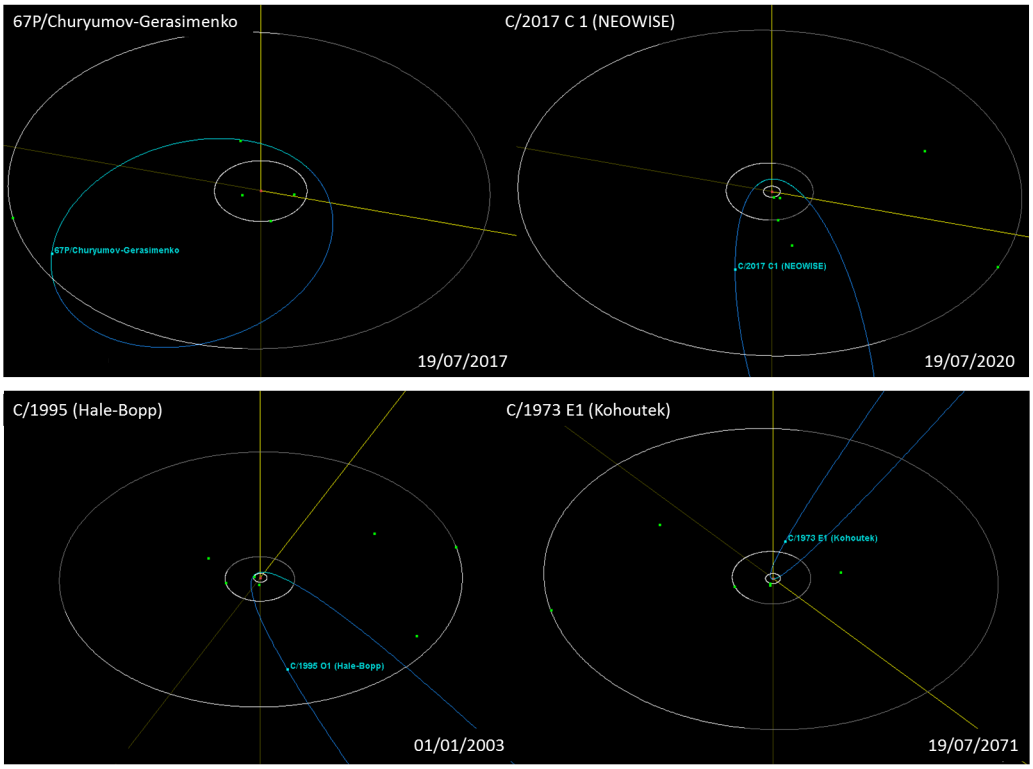


Figure 2.1.7 : *Représentation de l'orbite (en bleu) d'une comète de la famille de Jupiter (en haut à gauche), d'une comète de courte période (en haut à droite), d'une comète de longue période (en bas à gauche) et d'une comète non périodique - ici hyperbolique - (en bas à droite). L'orbite (en blanc) la plus au centre est celle de la Terre, la suivante est celle de Jupiter et la dernière, lorsqu'elle est visible, est celle de Neptune. Les planètes sont indiquées par un point vert. Crédits : JPL Small-Body Database Browser .*

traverser la queue de la comète et à analyser son noyau [45, 46].

— **Comète 9P/Tempel 1 (2005)** : La sonde américaine *Deep Impact* a permis d'obtenir de nombreuses informations sur la composition du noyau de cette comète grâce à un impacteur de 372 kg qui est allé percuter le noyau cométaire à près de 10 km s^{-1} [47,48].

— **Comète 81P/Wild2 (2006)** : La sonde américaine *Stardust* est allée à la rencontre de cette comète pour collecter des poussières issues de sa chevelure afin de les ramener sur Terre [49, 50]. Il s'agit du seul retour d'échantillons cométaires à ce jour.

— **Comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (2014-2016)** : La sonde européenne *Rosetta* s'est mise en orbite autour de cette JFC, après plus de 10 ans de transit, en août 2014. De nombreuses mesures ont été éffectuées par l'intermédiaire des instruments scientifiques de l'orbiteur. L'exploit technologique a été de réussir à *poser* un atterrisseur (*Philae*) sur la comète qui a pu transmettre des données scientifiques depuis sa surface [51, 52].

2.2 La matière extraterrestre collectée sur Terre

2.2.1 Les météorites

La compréhension de l'histoire du système solaire ne repose pas uniquement sur des observations à distance. Les astrophysiciens peuvent accéder à de la matière provenant directement du milieu interplanétaire. Plusieurs missions spatiales ayant pu ramener sur Terre des échantillons provenant d'astéroïdes ou de comètes ont été présentées dans la section précédente. Toutefois, les missions spatiales ont leurs propres contraintes qui limitent le nombre et la qualité des échantillons accessibles. La première est le temps nécessaire pour accomplir une telle mission. Il s'est en effet écoulé près de 7 ans avant qu'*Hayabusa* 1 ne rentre sur Terre, *New Horizons* aura mis 9 ans pour atteindre la ceinture de Kuiper, *Voyager 1* a atteint les limites du système solaire en 28 ans et devra encore poursuivre pendant près de 300 ans avant de pénétrer dans le nuage de Oort [53, 54]. La seconde limite réside dans le risque inhérent à toute mission spatiale : celui d'un échec de celle-ci, réduisant à néant des années de travail ainsi que les attentes scientifiques qui lui sont liées. La dernière raison est spécifique à la collecte d'échantillons extraterrestres. Telle qu'effectuée par la mission *Stardust*, ces particules peuvent avoir été altérées et notamment chauffées lors de leur capture [4] dans les collecteurs en aérogel [55, 56].

En parallèle des missions spatiales, les scientifiques collectent de la matière extraterrestre arrivée sur Terre sous forme de météorites. Les météorites, principalement issus de la ceinture d'astéroïde, sont entrés dans l'atmosphère terrestre, s'y sont fragmentés sous l'effet du chauffage dû aux frottements et à la compression de l'air avant d'atteindre le sol. Deux grands types de météorites se distinguent : les météorites dites différenciées et les météorites non différenciées, représentant respectivement 13 et 87% des chutes [57, 58].

Les premières sont issues de corps suffisamment *grands* (des centaines de kilomètres) pour que leur matière soit chauffée par l'intermédiaire de la chaleur résiduelle issue de l'accrétion ainsi que la chaleur issue de la désintégration d'éléments radioactifs comme l'aluminium 26. Lors de la différentiation, les éléments lourds comme le fer ou le nickel migrent pour former un noyau central, tandis que les éléments plus légers forment un manteau et une croûte. Les météorites issues de ces corps différenciés peuvent être des achondrites (8%) et venir d'une croûte, des météorites de fer (5%) et provenir d'un noyau ou des météorites mixtes (1%) et être originaires de la zone de transition entre le noyau et le manteau de ces objets.

A l'inverse, les météorites non différenciées - ou chondrites (87%) - proviennent d'un corps parent relativement *petit* (des dizaines de kilomètres) qui n'a pas subi le processus de différenciation. Ces météorites se divisent en sous groupes dont notamment les chondrites ordinaires (79%) et les chondrites carbonées (5%). Cette dernière catégorie regroupe des météorites primitives

4. La vitesse relative entre la sonde et la comète lors de la capture était de près de 6 km s^{-1}, vitesse suffisamment élevée pour que les impacts aient lieu à hypervitesse, altérant thermiquement et mécaniquement les poussières collectées.

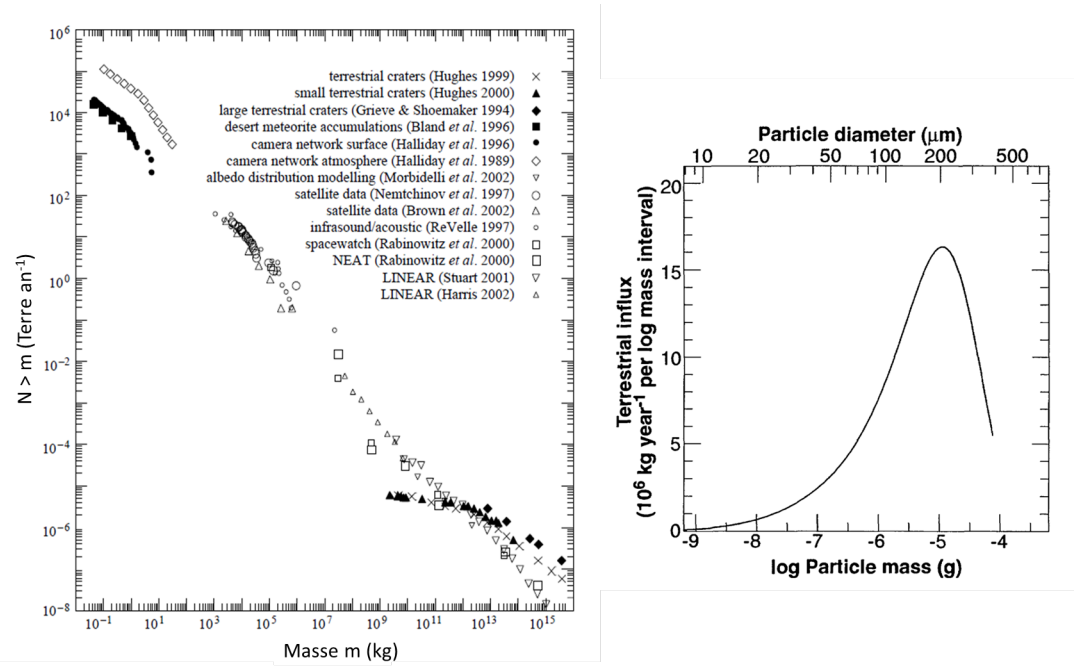


Figure 2.2.1 : *A gauche : flux annuel des chutes d'objets extraterrestres sur Terre en fonction de leur masse. L'axe des ordonnées donne le nombre de chutes par année sur l'ensemble du globe d'objets dont la masse dépasse la valeur m [59]. A droite : distribution en masse et en diamètre des micrométéorites [60].*

(i.e n'ayant que peu subies d'altération depuis leur formation dans le disque protoplanétaire) qui renferment du carbone (1-5 $\%$ en masse) sous forme de matière organique [61, 62].

L'accès à ces objets, en particulier aux chondrites carbonées, permet d'obtenir de la matière contenant des phases solides primitives, c'est-à-dire parmi les premières à s'être formées dans le système solaire, voire des grains pré-solaires. Le flux massique annuel sur Terre de cette matière est estimé à une dizaine de tonnes (figure 2.2.1).

2.2.2 Les micrométéorites

La grande majorité de la masse de matière extraterrestre qui tombe sur Terre se trouve dans des objets de tailles allant de 100 à 200 μm et sont de fait appelées micrométéorites (à droite de la figure 2.2.1). Il s'agit de poussières interplanétaires qui se déposent continuellement à la surface de la Terre. Le flux massique annuel sur Terre est estimé entre 15 000 et 40 000 tonnes pour la gamme de taille allant de 10 à 500 μm (à gauche de la figure 2.2.1). Ces poussières sont difficiles à séparer des poussières terrestres issues de processus de combustions naturelles ou humaines et des poussières volcaniques. Leur collecte doit donc être effectuée dans des zones réduisant les possibles contaminations.

2.2.2.1 Micrométéorites Antarctiques

Historiquement, les premières campagnes de collecte de micrométéorites ont été effectuées au Groenland [63, 64] puis sur les côtes de l'Antarctique [65]. L'équipe d'Astrophysique du Solide du CSNSM (Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière, Orsay) a initié le programme de collecte dans les régions centrales du continent polaire, autour de la station franco-italienne Concordia, près du Dôme C (figure 2.2.2).

Ce site est idéal pour pouvoir récupérer dans de bonnes conditions des micrométéorites et ce, pour plusieurs raisons :

— La station se situe à près de 1000 km des côtes et le sol continental se trouve sous une calotte polaire de près de 3,5 km. Ceci permet de limiter au maximum les contaminations par des poussières d'origines humaine ou terrestre.
— La distance séparant le site de Dome C de la côte est balayée par des vents catabatiques [5] qui permettent de chasser les poussières vers les côtes.
— La température extérieure varie de -30 à -70°C, laissant la neige suffisamment froide pour que les micrométéorites ne soient pas altérées par de l'eau liquide.
— Les poussières sont collectées dans de la neige et non dans de la glace, ce qui limite les altérations mécaniques pouvant détruire les particules les plus précieuses et fragiles.

La récupération des micrométéorites commence par le prélèvement de blocs de neige extraits de couches profondes d'environ 5 à 8 mètres, correspondant à des chutes bien antérieures à l'installation de la station (1995) et à l'arrivée des premières équipes de recherche au Dôme C (voir en bas à gauche de la figure 2.2.2 et la légende). Cette neige est ensuite fondue rapidement dans un fondoir maintenu à 60 °C et l'eau de fonte passe au travers d'un filtre avec des mailles permettant de garder toutes les particules dont la taille est supérieure à 25 μm (en bas à droite, figure 2.2.2). Ces filtres sont ensuite stockés et expédiés au CSNSM où ils sont analysés individuellement sous microscope en salle blanche. Les particules intéressantes sont prélevées manuellement, placées sur un support et numérotées. Après les quatre premières missions, la collection de micrométéorites Antarctique de Concordia du CSNSM est riche de plus de 5000 poussières extraterrestres.

Les micrométéorites forment trois grandes familles classées en fonction de leur altération thermique au cours de leur rentrée atmosphérique : les complètement fondues, les partiellement fondues et les non fondues (figure 2.2.3, [66]). Cette dernière famille est la plus intéressante car il s'agit des micrométéorites ayant subi le moins de modifications chimiques ou structurelles lors de la rentrée atmosphérique [67]. Cette famille contient notamment les micrométéorites dites ultra-carbonées.

5. Vents gravitationnels descendants

Figure 2.2.2 : *En haut : emplacement et photographie des habitations de la base Concordia en Antarctique (75° 06' S, 123° 20' E). En bas à gauche : tranchée avec les années correspondant aux chutes de neige lors de la campagne de 2014-2015. Cette estimation est possible en raison des chutes très régulières ayant lieu à cet endroit (3,5 gr cm^{-2} an^{-1}, [68]). En bas à droite : fondoir pour la neige extraite de la tranchée afin de récolter les poussières sur un filtre pendant la campagne 2015-2016. Photographies fournies par Marie Godard.*

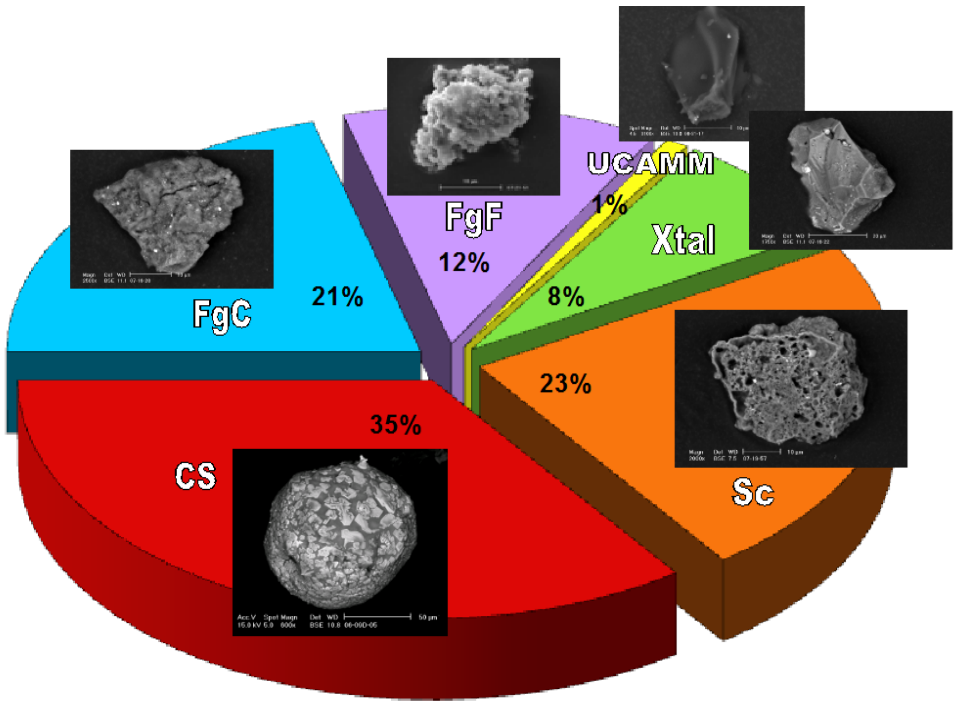


Figure 2.2.3 : *Classification des micrométéorites en fonction de leur altération thermique. FgC - Fine-grained Compact (MMs non fondues à grains fins compacts), FgF - Fine-grained Fluffy (MMs non fondues à grains fins poreux), UCAMM - Ultracarbonaceous Antarctica MicroMeteorite (MMs non fondues ultracarbonées), Xtal - cristallines (MMs non fondues à gros grains), Sc - Scories (MMs partiellement fondues), CS - Cosmic Spherule (MMs complètement fondues) [69, 70].*

2.2.2.2 Micrométéorites ultra-carbonées Antarctique ou UCAMMs

Les UCAMMs (*UltraCarbonaceous Antarctica MicroMeteorites*) représentent environ 1% des micrométéorites de la collection Concordia. Des équipes japonaises qui cherchaient également des poussières interplanétaires en Antarctique près du Dôme F (77° 19' S, 39° 42' E) ont également montré l'existence de cette famille dans leur collection [73]. Le CSNSM a trouvé les premières UCAMMs dans sa collection en 2010 et en a fait une étude approfondie [72, 74, 75]. La composition de ces particules est exceptionnelle pour différentes raisons (figure 2.2.4) :

— Les UCAMMs sont très riches en carbone avec au moins 50% en masse de matière organique. Ceci est totalement atypique car la matière organique contenue dans les chondrites carbonées représente au mieux 4-5 $\%$ en masse de la météorite. L'analyse de la composition élémentaire de ces micrométéorites montre que la matière est globalement chondritique sauf pour la teneur en carbone et en azote [71].
— La mesure des compositions isotopiques, notamment le rapport entre le nombre d'atomes de deutérium et le nombre d'atomes d'hydrogène des UCAMMs, a révélé que ces grains

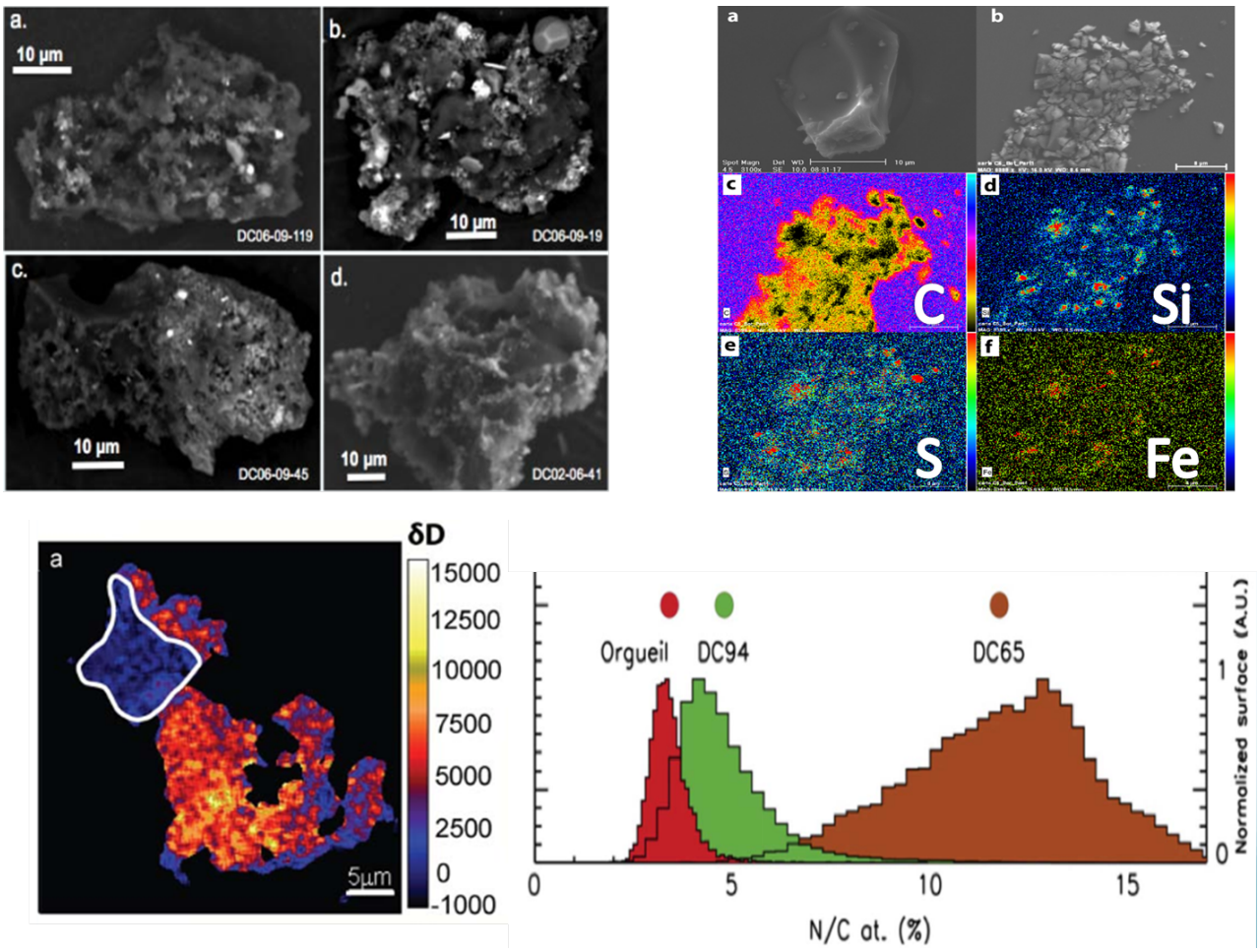


Figure 2.2.4 : *En haut à gauche : image en électrons rétro-diffusés de quatre UCAMMs. En haut à droite : image en électrons secondaires (a,b) de l'UCAMM DC06-09-65 et cartes en X du carbone, du silicium, du soufre et du fer (c,f) [71]. En bas à gauche : carte de l'enrichissement isotopique en deutérium mesuré par NanoSIMS (spectrométrie de masse à ionisation secondaire) [72]. En bas à droite : mesure du rapport d'abondance atomique N/C dans deux particules UCAMMs et pour comparaison la chondrite carbonées Orgueil [71].*

présentent plusieurs phases enrichies en D, avec une valeur moyenne environ 3 fois supérieure à la valeur standard de référence prise dans les océans terrestres [6] et certaines très enrichies avec des rapports D/H jusqu'à 30 fois le VSMOW [72].

— La proportion de matière minérale sous forme cristalline est d'au moins 20%, ce qui dépasse largement la limite supérieure de cristallinité d'environ 2,2 % du milieu interstellaire. Ce qui indique qu'une large fraction des minéraux des UCAMMs provient du disque protoplanétaire puisque les minéraux du milieu interstellaire était majoritairement amorphes [75].

6. *Vienna Standard Mean Ocean Water*, D/H VSMOW ≈ 155,76 ppm, elle-même dix fois supérieure au rapport D/H protosolaire [76].

— L'analyse de la matière organique des UCAMMs a révélé qu'elle était riche en azote avec des enrichissements en N/C de 5 à 15-20 %, tout en étant par endroits appauvrie en oxygène par rapport à celle des chondrites carbonées [71].

L'ensemble de ces points soulignent l'importance de comprendre d'où proviennent ces poussières.

2.2.2.3 Hypothèses sur l'origine des corps parents des UCAMMs

L'ensemble des spécificités physico-chimiques issues des UCAMMs permet d'extraire des informations sur l'histoire de ses corps parents. L'enrichissement en deutérium d'une molécule trouve son origine dans des réactions ions-molécules entre des rayons cosmiques et de l'hydrogène moléculaire. Ces réactions produisent des ions H_3^+ qui réagissent avec les molécules de HD pour former la molécule H_2D^+. Cette dernière est un précurseur de la matière enrichie en deutérium (figure 2.2.5, [77]). Toutefois, étant très réactive et notamment avec le monoxyde de carbone, cet enrichissement est favorisé dans un milieu pauvre en CO. Cette situation peut notamment exister lorsque cette molécule est piégée sous forme de glace à la surface d'objets.

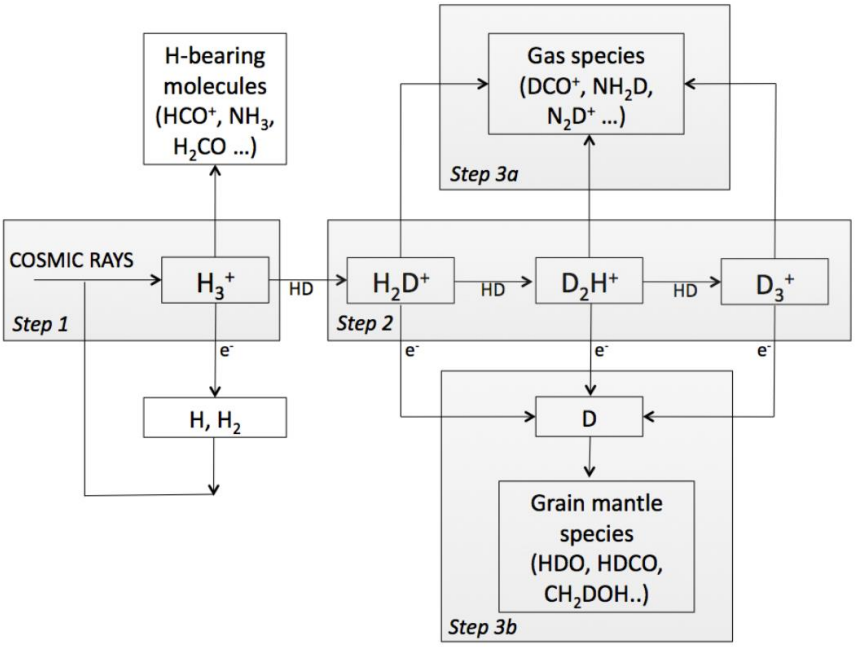


Figure 2.2.5 : *Schéma des trois étapes expliquant la formation de matière enrichie en deutérium dans un environnement froid (T<30 K). Figure extraite de [77].*

Ainsi, un rapport D/H aussi élevé que celui mesuré dans les UCAMMs suggère que les corps parents aient évolué dans un environnement froid et donc éloigné du Soleil. Par ailleurs, le fait d'avoir un objet aussi riche en carbone implique qu'il devait contenir un précurseur carboné.

Enfin, des expériences en laboratoire ont montré que l'insertion d'azote dans de la matière organique pauvre en oxygène requiert de fournir suffisamment d'énergie à un mélange riche en carbone et en azote [78–81]. A la lumière de ces observables, trois scénarios de formation dans le système solaire ont été proposés [71] :

Scénario 1 : Les UCAMMs sont un héritage du disque protoplanétaire.
Scénario 2 : Les UCAMMs viennent de corps parents originaires de la ceinture de Kuiper.
Scénario 3 : Les UCAMMs proviennent de corps parents provenant du nuage de Oort.

Le premier scénario propose que les UCAMMs soient des grains directement issus du disque protoplanétaire. Cette origine est peu probable car les grains de poussières du disque présentent des mélanges en silicates et matière organique dont les rapports ne sont en moyenne pas compatibles avec celui des UCAMMs. Si les UCAMMs provenaient du disque protoplanétaire, elles devraient contenir une fraction plus importante en minéraux et donc des rapports C/Si plus faibles. La très forte teneur en matière organique indique que les UCAMMS ne proviennent probablement pas d'un tel environnement. Un second argument en défaveur de ce scénario est que les grains de poussières du disque étaient riches en glace d'eau. On s'attendrait donc à une incorporation plus élevée d'atomes d'oxygène dans la matière organique des UCAMMs. Or, elles sont appauvries en oxygène par rapport à la matière organique des météorites, ce qui implique qu'elles ne proviennent probablement pas d'un tel environnement. Les deux autres scénarios sont donc favorisés. En effet, la région transneptunienne est suffisamment froide pour que l'on trouve des objets dont la surface contient des glaces d'azote et de méthane, apportant respectivement la source atomique d'azote et de carbone que l'on retrouve dans les UCAMMs, tout en étant relativement pauvre en glace d'eau qui peut se trouver plus en profondeur [82,83].

2.3 Rayonnements présents dans le système solaire et processus énergétiques

2.3.1 Source solaire

L'activité solaire génère un flux de particules énergétiques appelé vent solaire (figure 2.3.1), composé essentiellement de protons (73%) et de noyaux d'hélium (25%). Le vent solaire expose l'ensemble du système solaire à des particules dans une gamme d'énergie allant du keV (Soleil calme) au MeV (Soleil éruptif). Plusieurs régimes de vitesses coexistent, le vent lent (400 km s^{-1}) issu de la couronne solaire et le vent rapide (800 km s^{-1}) provenant de la photosphère.

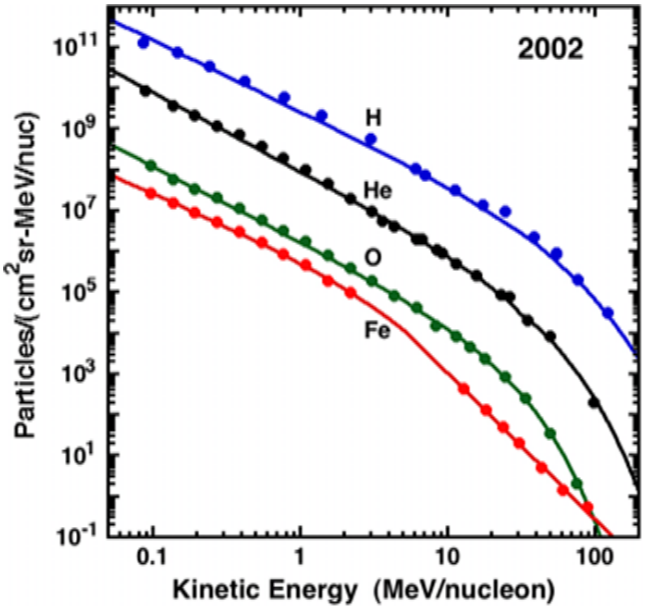


Figure 2.3.1 : *Distribution en énergie de différents éléments du vent solaire, intégrée sur l'année 2002. Figure extraite de [84].*

Le vent solaire est dominant aux faibles distances héliocentriques mais sa densité énergétique diminue lorsqu'on se rapproche de l'héliopause (limite de la dominance du champ magnétique solaire par rapport au champ magnétique interstellaire) marquant le début du milieu interstellaire.

2.3.2 Source galactique

Le système solaire baigne dans un rayonnement de particules de beaucoup plus haute énergie : le rayonnement cosmique galactique. En provenance du milieu interstellaire, il est essentiellement composé de protons (87%) et d'hélium (11%). Le reste représente des éléments lourds, principalement du carbone au fer, produits lors d'évènements de supernovae ou de kilonovae (figure 2.3.2). Ce rayonnement dont l'énergie peut atteindre 10^{20} eV pénètre dans le système solaire en traversant l'héliopause. Cette barrière ne retiendra ou ne déviera que les particules les moins énergétiques, tandis que les autres pourront se propager dans le système externe jusqu'au système interne. Ces rayonnements peuvent être détectés et étudiés sur Terre en observant les gerbes atmosphériques - rayons cosmiques secondaires - qu'ils induisent en interagissant avec les molécules de la haute atmosphère. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, ces rayonnements peuvent déposer de l'énergie et modifier les surfaces des poussières et petits corps du système solaire [85–87]. La figure 2.3.3 montre que ce rayonnement est plus intense à de grandes distances héliocentriques, indiquant que les objets transneptuniens sont plus exposés à ces irradiations que les objets du système solaire interne.

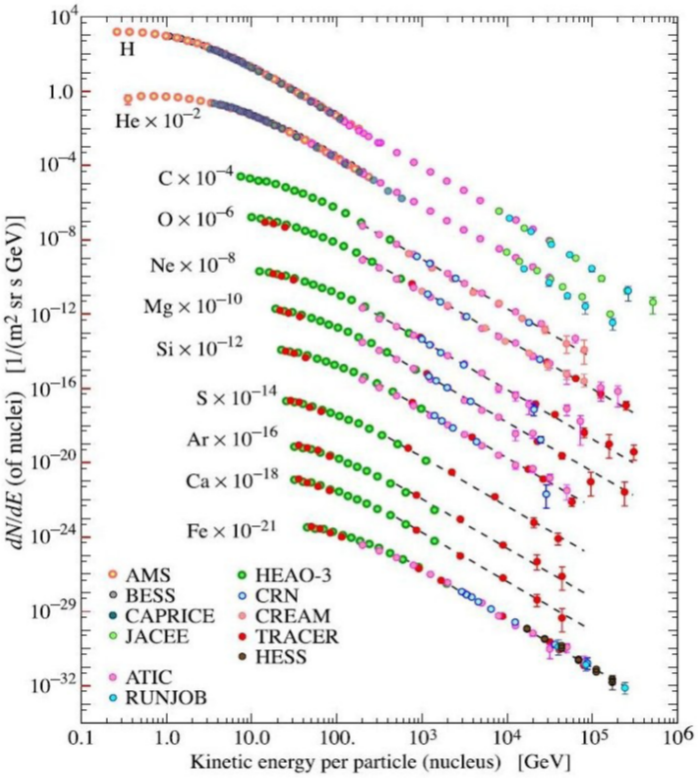


Figure 2.3.2 : *Distribution en énergie du rayonnement cosmique pour des protons, des alphas et différents éléments lourds. Crédits : Juan A. Aguilar, Universidad de Granada.*

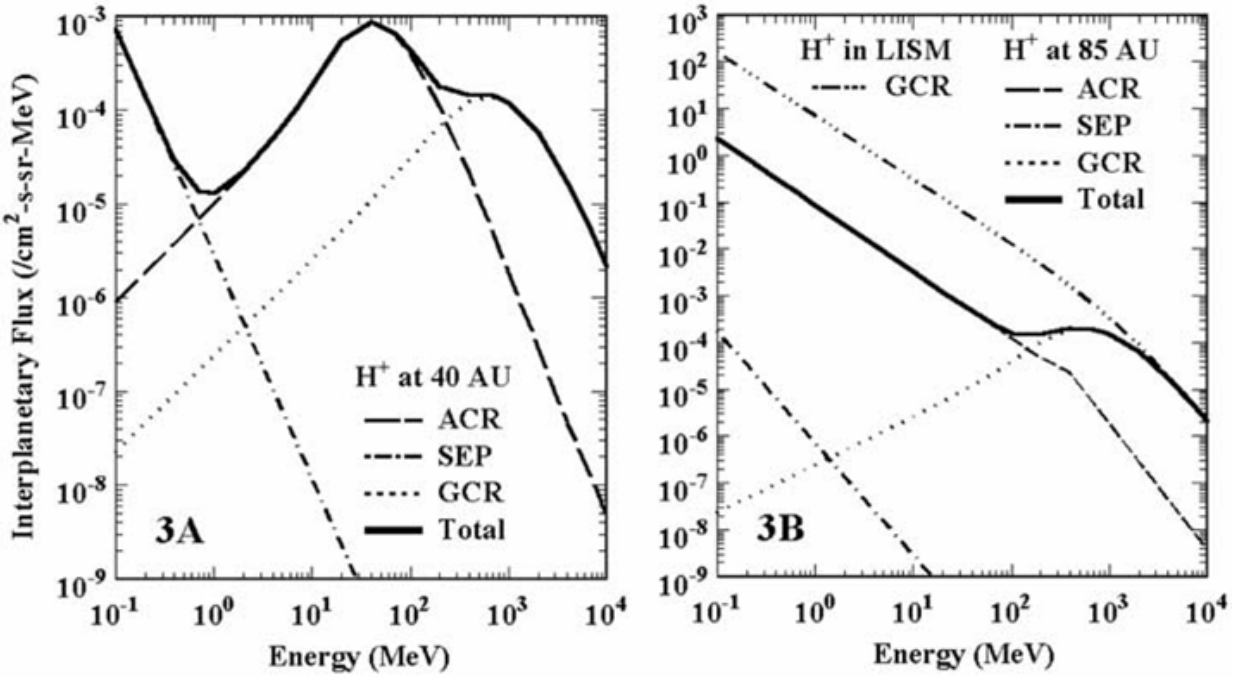


Figure 2.3.3 : *Comparaison entre le flux de protons à 40 UA (à gauche) et à 85 UA (à droite) en fonction de leur énergie. GCR : galactic cosmic rays, SEP : solar energetic particles et ACR : anomalous cosmic ray. Les premiers proviennent de sources interstellaires, les seconds du Soleil et les derniers sont des rayons cosmiques accélérés par ondes de choc au niveau de l'héliopause. Figure issue de [86].*

2.4 Objectifs de la thèse

La nouvelle famille de micrométéorites ultracarbonées, découverte suite aux collectes de poussières extraterrestres en Antarctique, soulève des interrogations concernant leur origine et leur formation. La composition extrêmement riche en carbone sous forme de matière organique ($> 50\%$ en masse des UCAMMs) est inédite par rapport aux autres poussières ou météorites carbonées. Les mesures de l'enrichissement isotopique conduisent à penser que les précurseurs de ces micrométéorites ont évolué dans un environnement suffisamment froid et éloigné du Soleil. Par ailleurs, des expériences d'irradiation en laboratoire ont montré que la production d'un matériau, dont la matière organique est à la fois riche en azote et pauvre en oxygène, nécessite d'avoir un précurseur azoté et carboné associé à un environnement radiatif.

L'ensemble de ces contraintes peut être expliqué si l'on envisage que les UCAMMs proviennent de la surface d'objets glacés transneptuniens. Le précurseur de la matière organique des UCAMMs peut alors avoir été formé par irradiation d'un mélange de glaces comportant du carbone, de l'azote et peu d'oxygène - donc pauvre en eau -. On pourrait alors, après sublimation de ces glaces, obtenir à la surface de tels objets une matière riche en matière organique présentant les caractéristiques propres aux UCAMMs (figure 2.4.1).

La mission *New Horizons* a permis de cartographier la composition de la surface de Pluton,

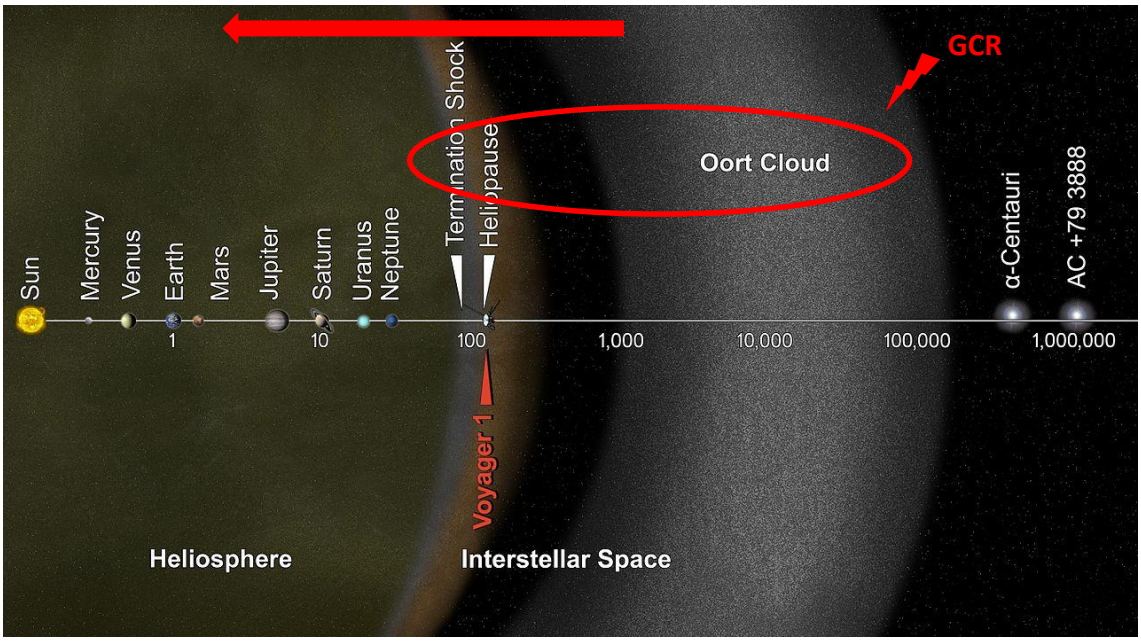


Figure 2.4.1 : *Schéma du système solaire externe et du début du milieu interstellaire. Le scénario étudié dans le cadre de cette thèse correspond à un objet glacé qui orbite dans le système solaire externe pour arriver ensuite dans le système solaire interne sous la forme d'une comète qui y injectera de la matière, dont une fraction tombera sur Terre.*

confirmant qu'elle était composée de glaces d'azote, de méthane, de monoxyde de carbone et d'eau, montrant ainsi que les objets transneptuniens pourraient avoir une composition en accord avec les contraintes tirées des UCAMMs. La ceinture de Kuiper et le nuage de Oort représentent deux importants réservoirs glacés du système solaire, tandis que le vent solaire et le rayonnement cosmique galactique sont des sources d'énergies disponibles pour former une matière organique complexe en partant de glaces simples. L'intensité du rayonnement cosmique galactique est plus importante dans le système solaire externe, ainsi, si les corps parents des UCAMMs sont des objets qui orbiteraient à grande distance héliocentrique, ils se trouveraient exposés de façon plus efficace à l'action radiochimique du rayonnement cosmique galactique.

Suite à une perturbation gravitationnelle, ces objets ont ensuite pu être injectés dans le système interne, devenant des comètes. L'action du Soleil sur la surface de ces objets entraine des modifications de leur composition et une partie de la matière de leur surface se trouve éjectée dans l'espace. Une fraction des poussières issues de ce type d'objets croisent l'orbite terrestre et peuvent ainsi être collectées en Antarctique. L'objectif de cette thèse est de tester et de contraindre un tel scénario. Pour ce faire, j'ai utilisé des dispositifs permettant de produire

en laboratoire des glaces attendues ou observées dans le système solaire externe afin de les irradier avec des ions à haute énergie, simulant l'effet du rayonnement cosmique galactique.

Techniques de production, d'irradiation et d'analyse d'analogues glacés

3

Sommaire

3.1 Production et irradiation de glaces *in situ* 30
3.1.1 Le dispositif CASIMIR 30
3.1.1.1 Enceinte 30
3.1.1.2 Tête froide 30
3.1.1.3 Rampe de mélange des gaz 31
3.1.1.4 Spectromètre infrarouge 31
3.1.2 Le Grand Accélérateur National d'Ions Lourds 34
3.2 Analyses *ex situ* 36
3.2.1 NanoSIMS 36
3.2.2 Microsonde électronique 38
3.3 Introduction à l'interaction ions-matière 39
3.3.1 Pouvoir d'arrêt d'un ion dans un solide 39
3.3.2 Parcours projeté d'un ion dans un solide 40
3.3.3 Dose déposée dans un solide 41
3.4 Pourquoi utiliser des ions lourds et rapides pour simuler le rayonnement cosmique galactique ? 41
3.4.1 Flux et composition du rayonnement cosmique galactique 41
3.4.2 Dépôt d'énergie à la surface d'objets glacés 43

L'étude en laboratoire des glaces présentes dans le milieu interplanétaire et dans le milieu interstellaire requiert l'utilisation de dispositifs expérimentaux permettant de reproduire les conditions extrêmes des environnements étudiés. CASIMIR (Chambre d'Analyse par Spectroscopie Infrarouge des Molécules IRradiées) est un outil disponible au CIMAP (Centre de recherche sur les Ions, les MAtériaux et la Photonique) permettant d'étudier par spectroscopie infrarouge en transmission d'échantillons à basse température sous irradiation. Je présente dans ce chapitre les différentes installations expérimentales qui ont été utilisées dans le cadre de ces recherches ainsi que quelques notions théoriques concernant l'interaction ions-matière.

3.1 Production et irradiation de glaces *in situ*

3.1.1 Le dispositif CASIMIR

CASIMIR se compose d'une chambre sous vide, d'un cryostat, d'un spectromètre infrarouge et d'une rampe de mélange des gaz. Ce dispositif permet de produire en laboratoire des échantillons d'épaisseur micrométrique de glaces, issues de la condensation d'un gaz sur une fenêtre à basse température. L'épaisseur des échantillons est adaptée à la profondeur de pénétration des ions (voir partie 3.3.1). L'échantillon peut ensuite être orienté suivant différentes positions afin notamment d'en analyser la composition par spectroscopie infrarouge ou de l'irradier. En effet, il s'agit d'un dispositif expérimental pouvant être installé sur l'ensemble des lignes du GANIL, permettant ainsi de couvrir une gamme complète d'énergies lors des irradiations (voir partie 3.1.2). CASIMIR a été construit au laboratoire au milieu des années 1990, optimisé pour la préparation de glaces résultant de la condensation de gaz dans les années 2000 et reste toujours fonctionnel aujourd'hui [88].

3.1.1.1 Enceinte

Le pompage de l'enceinte est assuré par une pompe primaire (Adixen ACP 15) couplée à une pompe turbomoléculaire (TurboV 70 LP). La chambre à vide de CASIMIR (figure 3.1.1) peut atteindre une pression de l'ordre de 10^{-7} mbar lorsqu'elle est à température ambiante, la refroidir à 13 K permet de gagner un ordre de grandeur. Ce refroidissement est possible grâce à une tête froide insérée au centre de la chambre.

3.1.1.2 Tête froide

CASIMIR dispose d'un porte échantillon relié à un cryostat à hélium fonctionnant en cycle fermé (APD CS 320). En fonctionnement, cet élément permet de maintenir la température d'une fenêtre de ZnSe ou de CsI (substrat transparent dans l'infrarouge) fixée mécaniquement sur le porte échantillon à des températures allant jusqu'à 13 K (figure 3.1.2). Afin d'isoler thermiquement au maximum cette partie, le porte échantillon est entouré d'un bouclier maintenu à la température de 70 K par le second étage du cryostat. Le contrôle visuel de la température s'effectue par l'intermédiaire d'un contrôleur Lakeshore (340 TC), tandis que la mesure est réalisée par deux sondes, une résistance de carbone - plus sensible à basse température - et une CLTS (*Compound Linear Thermal Sensor*). L'ensemble de ces pièces (tête froide, porte échantillon et bouclier) est solidaire et peut être tourné de 0 à 180 ° afin d'orienter la fenêtre en fonction de l'utilisation voulue (figure 3.1.3).

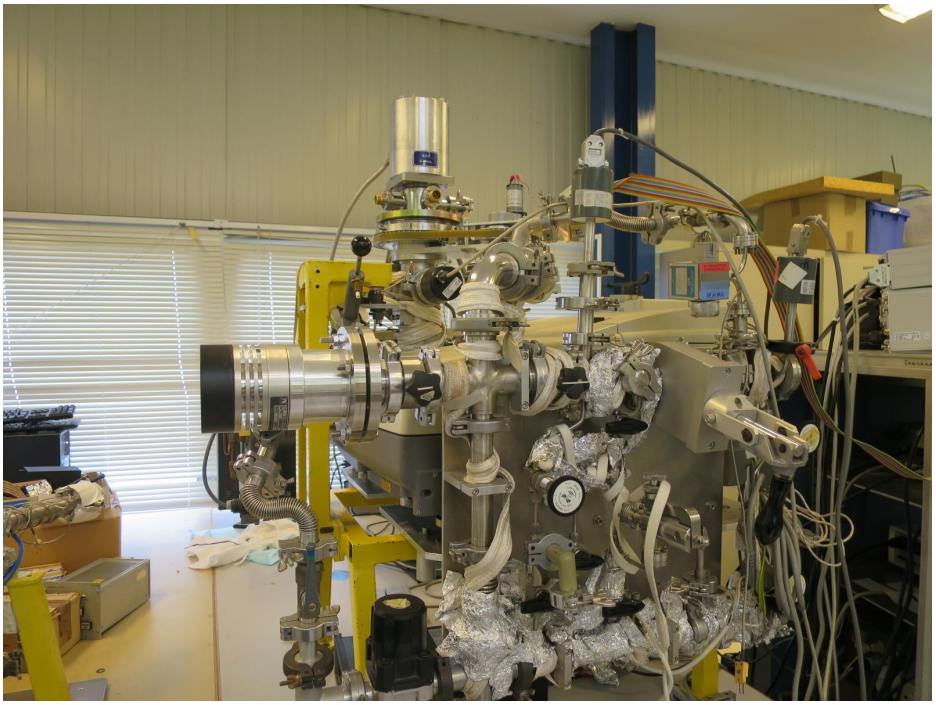


Figure 3.1.1 : *Photographie du dispositif CASIMIR. La rampe de mélange est visible au premier plan, tandis que la tête froide et le spectromètre infrarouge le sont au second plan.*

3.1.1.3 Rampe de mélange des gaz

Il est possible, en fonction du type d'expérience, d'utiliser une fenêtre avec un échantillon préalablement déposé à sa surface ou de le préparer directement lorsque la tête froide est en place. Dans ce dernier cas, une rampe (figure 3.1.1) permet de réaliser un mélange de gaz grâce à deux volumes distincts. Cette partie présente un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar, obtenu grâce à une pompe primaire (Adixen ACP 15) et une pompe turbomoléculaire (Turbovac 50). Le mélange est contrôlé par simple lecture des pressions dans ces deux parties. Après avoir positionné correctement la fenêtre, le gaz peut être injecté dans la chambre par l'intermédiaire d'une buse coulissante (figure 3.1.3). Le dépôt s'effectue au moyen d'une vanne micrométrique qui insère le gaz à quelques millimètres de la fenêtre, la buse rentrant dans le bouclier, permettant ainsi de minimiser la pollution dans la chambre. Au contact de la fenêtre, le gaz va se condenser pour former une glace dont l'épaisseur sera typiquement de l'ordre du micromètre à la dizaine de micromètres. L'épaisseur de la couche sera mesurée à l'aide d'un spectromètre infrarouge.

3.1.1.4 Spectromètre infrarouge

La chambre à vide, la tête froide et l'échantillon sont installés sur le chemin optique d'un spectromètre infrarouge (figure 3.1.3), un Nicolet Magna 750 à transformée de Fourier. Il fonctionne sur les bases d'un interféromètre de Michelson qui dispose d'une source lumineuse infra-

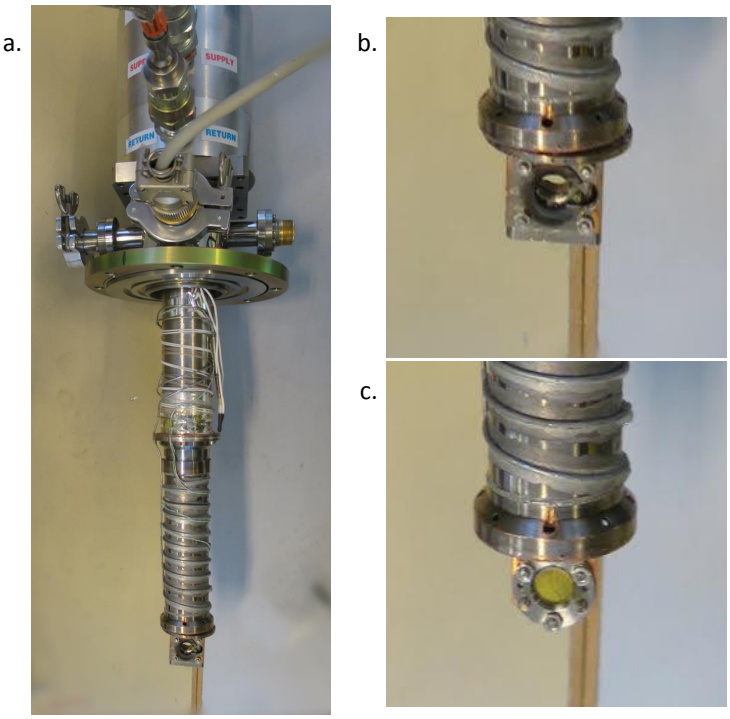


Figure 3.1.2 : *Photographies de la tête froide de CASIMIR (a), du porte échantillon avec le bouclier (b) et du porte échantillon sans bouclier avec une fenêtre de ZnSe (c).*

rouge constituant le faisceau incident. Un miroir mobile permet d'acquérir un interférogramme qui servira à obtenir le spectre infrarouge des échantillons de glaces.

L'utilisation de ce dispositif permet d'obtenir des informations sur l'évolution de la composition chimique et/ou structurelle des glaces au cours d'une irradiation. En effet, la spectroscopie infrarouge permet de sonder les absorptions correspondantes à des modes de vibrations (élongation, cisaillement, torsion, figure 3.1.4) dont les énergies sont spécifiques à des groupes fonctionnels moléculaires. Ces énergies sont habituellement exprimées en nombre d'onde [1] et ce spectromètre couvre une zone qui s'étale de 5000 à 500 cm^{-1} avec une résolution de 1 cm^{-1}.

L'analyse d'un spectre infrarouge permet d'identifier les molécules produites au cours d'une irradiation et également d'en estimer le nombre. En effet, l'intensité transmise par le film de glace s'écrit :

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\sigma(\nu)nl} \tag{3.1.1}$$

Où $I_0(\nu)$ est l'intensité reçue par le détecteur avant condensation, $\sigma(\nu)$ représente la section efficace d'absorption du mode de vibration considéré (en cm^2 $molécule^{-1}$), n la densité volumique de molécule (en molécule cm^{-3}) et l l'épaisseur traversée (en cm). On peut utiliser la densité de colonne de l'échantillon $N = nl$ et obtenir :

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\sigma(\nu)N} \tag{3.1.2}$$

1. 1 cm^{-1} = 1,24 10^{-4} eV.

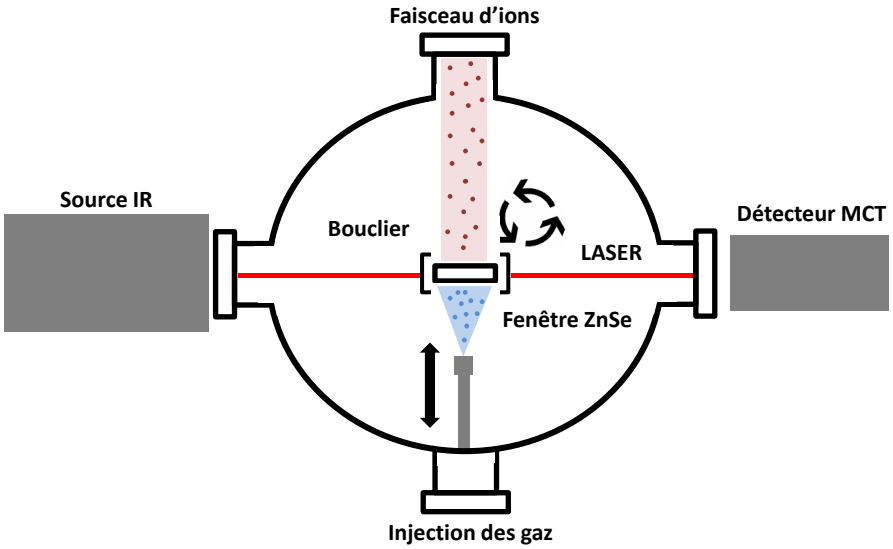


Figure 3.1.3 : *Schéma du dispositif CASIMIR laissant apparaitre le porte échantillon et son bouclier, l'aiguille d'injection des gaz et le faisceau infrarouge du spectromètre. Le faisceau d'ions est en rouge, tandis que le gaz injecté est en bleu.*

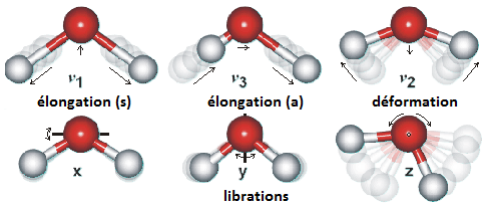


Figure 3.1.4 : *Différents modes de vibration pour une molécule d'eau. Crédits : Martin Chaplin.*

De là, on extrait la profondeur optique :

$$\tau(\nu) = ln(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}) = \sigma(\nu)N \tag{3.1.3}$$

En intégrant sur un intervalle $[\nu_1,\nu_2]$ couvrant un mode de vibration la relation 3.1.3, on obtient la densité de colonne N en molécule cm^{-2} :

$$N = \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} \tau(\nu)\,\mathrm{d}\nu}{\int_{\nu_1}^{\nu_2} \sigma(\nu)\,\mathrm{d}\nu} = \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)})\,\mathrm{d}\nu}{A} \tag{3.1.4}$$

En appelant A la section efficace d'absorption intégrée entre les raies ν_1 et ν_2 (en cm molécule^{-1}). Des valeurs de cette quantité pour de nombreuses molécules sont disponibles dans la littérature, en fonction de différents paramètres comme la composition des mélanges ou la structure des glaces.

Cette dernière relation permet donc d'obtenir la densité de colonne pour chacune des molécules étudiées et ainsi de remonter à l'évolution au cours de l'irradiation de leur nombre, afin de rendre compte des effets de destruction et de production des espèces chimiques.

3.1.2 Le Grand Accélérateur National d'Ions Lourds

Le GANIL, en fonctionnement à Caen depuis 1983, est un accélérateur d'ions qui concentre des recherches en physique nucléaire mais également dans des domaines interdisciplinaires comme la radiobiologie, la physique des matériaux ou l'astrochimie [89–91]. L'installation propose aux expérimentateurs une grande gamme de faisceaux d'ions atomiques allant du carbone à l'uranium pour des énergies allant jusqu'à la centaine de MeV par nucléon (MeV/n).

Les faisceaux peuvent être produits dans deux sources distinctes, ce qui permet de faire fonctionner simultanément l'installation avec un faisceau en haute et moyenne énergie ainsi qu'un second en plus basse énergie. Ces sources vont ioniser des atomes puis extraire les ions ainsi formés vers un premier cyclotron nommé C01 ou C02 (figure 3.1.5). En sortant de ce cyclotron, les ions ont une énergie typiquement de l'ordre du MeV par nucléon.

Le faisceau peut alors être dirigé vers la ligne IRRSUD ou vers le premier cyclotron à secteurs séparés CSS1. En sortie de cet appareil, le faisceau va traverser une mince feuille de carbone qui va permettre d'éplucher les ions et d'obtenir un faisceau distribué en charge à une énergie de l'ordre de la dizaine de MeV par nucléon. En fonction de l'état de charge des ions, une fraction sera dirigée vers la sortie à moyenne énergie SME, tandis que le reste peut être injecté au besoin dans un second cyclotron à secteurs séparés, CSS2. Cette troisième accélération va permettre d'atteindre des énergies de la centaine de MeV par nucléon. Les ions seront alors aiguillés vers les lignes de haute énergie et les salles d'expérience associées. Les résultats qui seront présentés dans ce manuscrit ont été obtenus sur les lignes IRRSUD ($\approx$ 1 MeV/n) et SME ($\approx$ 10 MeV/n).

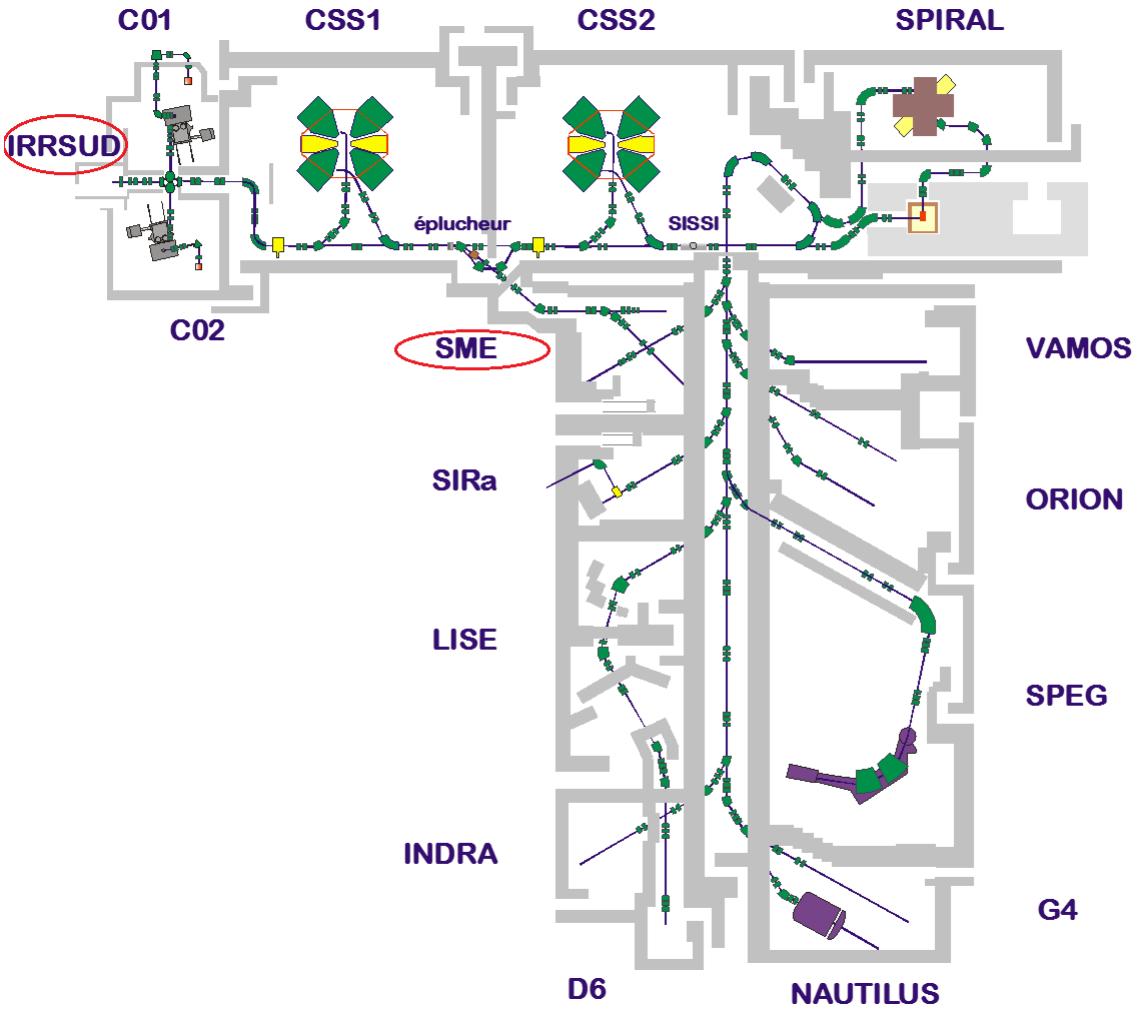


Figure 3.1.5 : *Plan du GANIL comprenant notamment les sources couplées aux cyclotrons C01 et C02, la ligne à basse énergie IRRSUD, les cyclotrons à secteurs séparés CSS1 et CSS2 ainsi que la sortie à moyenne énergie SME. Les autres installations visibles sont essentiellement exploitées pour la physique nucléaire.*

3.2 Analyses *ex situ*

Le dispositif CASIMIR permet d'irradier à basse température et sous vide des glaces déposées sur une fenêtre. Comme cela sera détaillé dans la partie 4.2.2, lorsque les échantillons obtenus après irradiation sont lentement réchauffés jusqu'à température ambiante, il est possible d'obtenir un résidu fixé sur le substrat. Ces résidus sont ensuite conditionnés sous vide primaire et analysés *ex situ* afin d'établir leurs compositions atomique et isotopique. Les deux dispositifs qui ont été utilisés par nos collaborateurs du CSNSM sont le NanoSIMS à haute résolution spatiale et haute résolution en masse ainsi que la microsonde électronique dont des descriptions succinctes suivent.

3.2.1 NanoSIMS

Ce dispositif se situe au LMI (Laboratoire de Microscopie Ionique) de l'Institut Curie d'Orsay. Il s'agit d'un spectromètre en masse à ionisation secondaire (*secondary ion mass spectroscopy*) dont la résolution en masse a été optimisée pour permettre de différencier les ions $^{12}C_2D^-$ /$^{12}C_2H^-$ ou $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ [92, 93]. Cette technique consiste à exposer la surface d'un échantillon à cartographier avec un faisceau primaire d'ions césium Cs^+ à 16 keV. Ce dernier est produit en ionisant, par l'intermédiaire d'une plaque de tungstène à 1100 °C, le gaz obtenu après vaporisation d'une pastille de carbonate de césium. Le faisceau est alors dirigé vers l'échantillon et les ions secondaires produits sont collectés et accélérés dans une seconde ligne pour être amenés dans un spectromètre de masse. Les fragments sont ensuite sélectionnés en masse, convertis en cascades d'électrons secondaires et détectés par des multiplicateurs d'électrons. La séparation en masse permet de donner des informations sur la composition atomique et isotopique de l'échantillon avec une résolution spatiale de l'ordre de la centaine de nanomètres. Dans le cadre de cette thèse, le NanoSIMS a été utilisé afin de mesurer le rapport isotopique en D/H et $^{15}N/^{14}N$ des résidus formés après irradiation puis chauffage des glaces. Une description exhaustive du fonctionnement du NanoSIMS est disponible dans la thèse de Noémie Bardin (figure 3.2.1 et [70]).

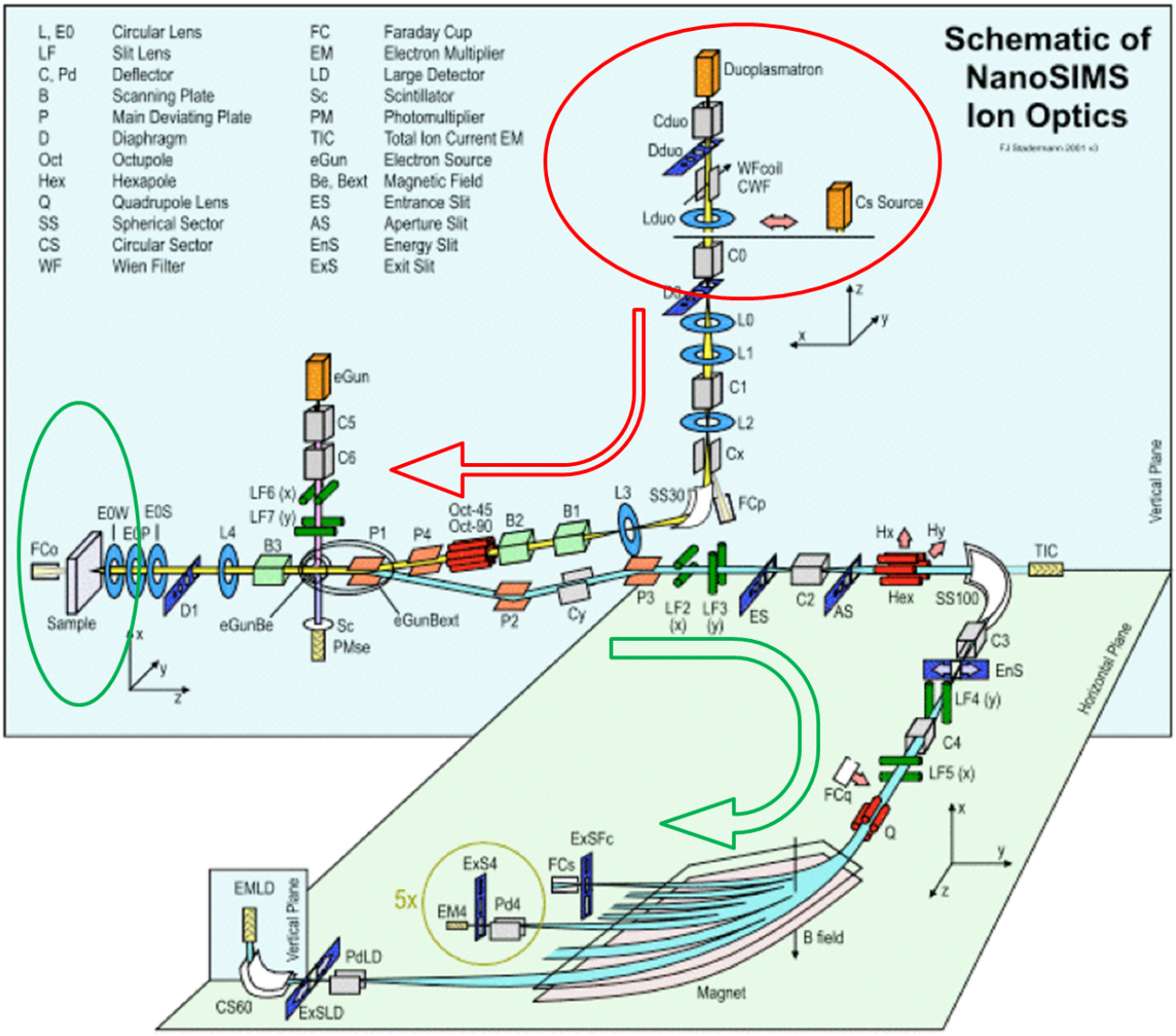


Figure 3.2.1 : *Schéma du NanoSIMS. Le faisceau de césium est préparé au niveau de la source (cercle rouge), les ions produits sont dirigés vers la cible (cercle vert). Les ions secondaires sont alors extraits vers le spectromètre de masse (flèche verte). Crédits : Cameca.*

3.2.2 Microsonde électronique

Deux moyens permettent d'étudier les émissions X d'un échantillon. L'un d'eux est l'analyse dispersive en énergie (EDX - *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*) qui permet de détecter *toutes* les transitions X d'un échantillon simultanément et ainsi de donner sa composition globale. Toutefois, la résolution en énergie de cette technique ne permet pas de déterminer avec précision la composition atomique d'un échantillon. La microsonde électronique (Cameca SX-100, CAMPARIS, Université Pierre et Marie Curie, Jussieu) se base sur le second moyen, l'analyse dispersive en longueur d'onde (WDX - *Wavelength Dispersive X-Ray Spectrometry*). La méthode consiste à provoquer des transitions électroniques dans un échantillon en l'exposant à un faisceau d'électrons. Lors des désexcitations, le matériau va émettre un rayonnement X vers un cristal dont l'orientation sélectionnera une longueur d'onde (loi de Bragg) pour la diriger vers un détecteur (figure 3.2.2). Une analyse préalable en EDX permet de connaitre la nature des atomes constituant l'échantillon puis l'analyse en WDX avec la microsonde permet de donner les rapports de composition avec précision. Dans le cadre de cette thèse, ce dispositif a été utilisé afin de déterminer le rapport atomique N/C de différents résidus.

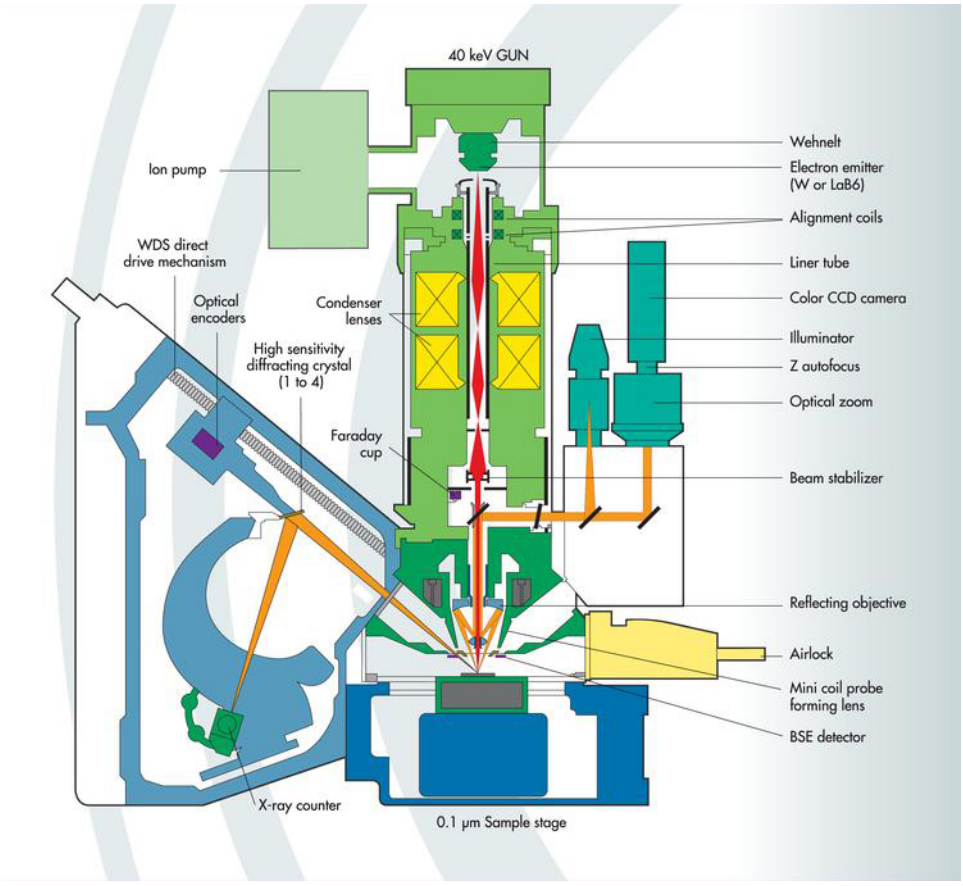


Figure 3.2.2 : *Schéma fonctionnel de la microsonde électronique CAMECA SX-100. Crédits : CAMPARIS.*

3.3 Introduction à l'interaction ions-matière

3.3.1 Pouvoir d'arrêt d'un ion dans un solide

En pénétrant dans la matière, un projectile chargé va céder toute ou une partie de son énergie incidente en interagissant avec les atomes et molécules la constituant [94]. Il s'en suivra donc une perte d'énergie par unité de distance parcourue dans la cible, souvent appelée pouvoir d'arrêt. Il est la somme de deux contributions, une due à des collisions inélastiques et l'autre à des collisions élastiques. La première provient de l'interaction du projectile avec les électrons de la cible et la seconde rend compte de l'interaction avec les noyaux. Ces deux pouvoirs d'arrêt sont respectivement appelés pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire (formule 3.3.1). Les détails du calcul des deux contributions sont présentés en annexe A.

$$S(E) = -\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = S_e(E) + S_n(E) \tag{3.3.1}$$

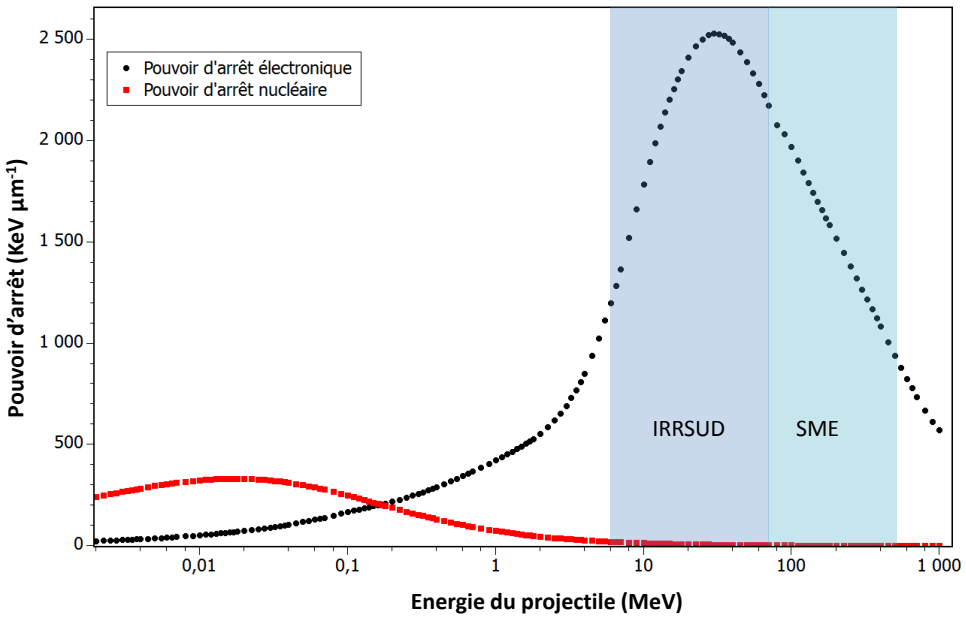


Figure 3.3.1 : *Calculs effectués par le logiciel SRIM2008 donnant les contributions nucléaire et électronique dans une glace d'azote (90%) et de méthane (10%) en fonction de l'énergie d'un projectile d'argon. Cela confirme qu'il est tout à fait possible de négliger le pouvoir d'arrêt nucléaire pour les énergies des lignes IRRSUD et SME.*

Le pouvoir d'arrêt total de l'ion dans le matériau peut se calculer en utilisant un logiciel de la physique nucléaire *The Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM-2008, [95]). Comme cela est illustré sur la figure 3.3.1, la contribution nucléaire est dominante aux basses énergies -

typiquement en dessous de la centaine de keV - pour des ions lourds, tandis que celle électronique l'est aux hautes énergies.

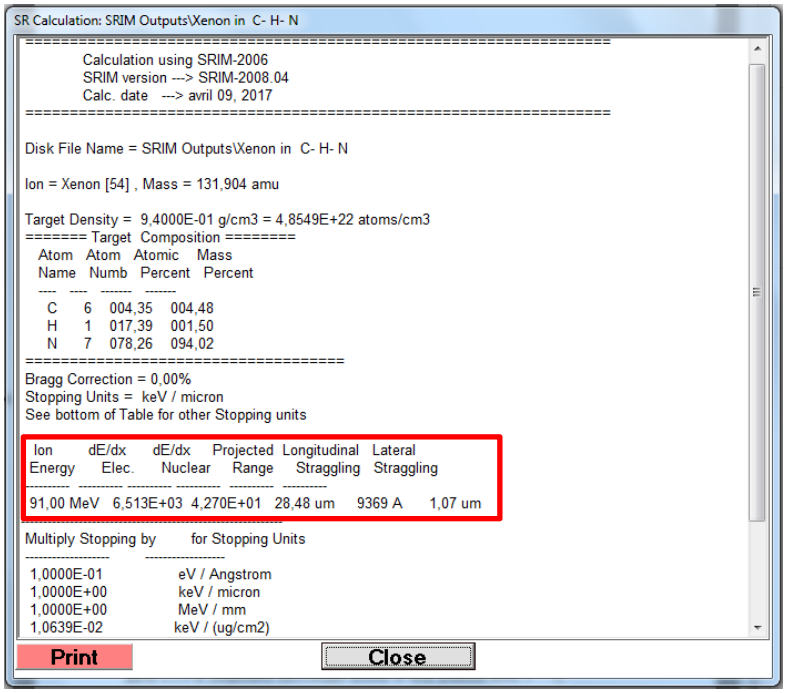


Figure 3.3.2 : *Calculs effectués par le logiciel SRIM-2008 pour un ion de xénon dans une glace d'azote (90%) et de méthane (10%). Le logiciel permet d'avoir accès aux pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire, au parcours projeté ainsi qu'aux déviations longitudinale et latérale.*

3.3.2 Parcours projeté d'un ion dans un solide

Lorsque qu'un ion pénètre dans un matériau avec une certaine énergie, il va progressivement ralentir au fur et à mesure des différentes interactions avec les électrons et les noyaux de la cible. L'ion va s'implanter dès que son énergie incidente aura été intégralement transférée et déposée dans le matériau. La distance qu'il aura alors parcourue à l'intérieur de la cible peut être estimée par la formule suivante :

$$R = \int_0^{E_{incident}} \frac{1}{S(E)} \, \mathrm{d}E \tag{3.3.2}$$

Néanmoins, afin de prendre en compte les possibles collisions sur le parcours de l'ion qui pourraient le dévier de sa trajectoire initiale, le paramètre que l'on utilise est le parcours projeté (R_p, *projected range*). Le logiciel SRIM permet de calculer les valeurs de R_p et ainsi connaitre la profondeur de pénétration d'un ion dans une cible (figure 3.3.2).

3.3.3 Dose déposée dans un solide

Lors d'une irradiation, un échantillon est exposé à un flux ϕ d'ions exprimé en cm^{-2} s^{-1}. L'expérience dure un certain temps t ce qui permet d'estimer le nombre de projectiles l'ayant atteint : on parlera de fluence en cm^{-2}. Comme cela a été vu précédemment, chaque ion va déposer, en fonction de sa masse et de sa vitesse, de l'énergie dans l'échantillon. Les expériences au GANIL sont réalisées avec des ions de natures et d'énergies différentes, par conséquent la fluence n'est pas une unité permettant de comparer aisément deux expériences distinctes. C'est la raison pour laquelle nous utilisons le concept de dose afin de s'affranchir de ces différences. La dose D, en eV molécule^{-1}, correspond à l'énergie déposée par molécule au cours d'une irradiation et s'exprime de la manière suivante :

$$D = 10^7 \times \phi t S \frac{M}{\rho N_A} \tag{3.3.3}$$

- ϕt étant la fluence en cm^{-2}
- S étant le pouvoir d'arrêt (en keV μm^{-1}) de l'ion dans l'échantillon. Comme indiqué à la partie 3.3.1, la composante électronique domine et nous pouvons écrire $S = S_e$
- M la masse molaire initiale de l'échantillon en gr mol^{-1}
- ρ étant la densité de l'échantillon en gr cm^{-3}
- N_A étant le nombre d'Avogadro en mol^{-1}

3.4 Pourquoi utiliser des ions lourds et rapides pour simuler le rayonnement cosmique galactique ?

3.4.1 Flux et composition du rayonnement cosmique galactique

Le rayonnement cosmique galactique - GCR, *Galactic Cosmic Rays* est un flux de particules en provenance du milieu interstellaire. Deux contributions énergétiques se détachent de ce rayonnement, séparées par une frontière énergétique à environ 0.1-1 GeV par nucléon. Les flux des noyaux ayant une énergie supérieure s'obtiennent facilement contrairement à ceux dont l'énergie est inférieure [96,97]. Les interactions de ces derniers avec les particules du vent solaire rendent difficile la mesure des flux aux *basses* énergies au niveau de la Terre. Ces spectres ont été déduits en étudiant ces composantes lors des périodes d'activités solaires minimales à l'aide de ballons détecteurs et des données transmises par les sondes *Voyager* [98, 99]. Les données ont permis d'extrapoler une formule modélisant le flux ($\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}E}$, ions cm^{-2} s^{-1} sr^{-1} (Mev/n)$^{-1}$) en fonction de l'énergie (E, MeV nucléon^{-1}) des protons aux énergies inférieures au GeV :

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}E} = \frac{CE^{0.3}}{(E + E_0)^3} \tag{3.4.1}$$

Où C est une constante valant 9.42×10^4 et E_0 un paramètre libre. Ce dernier influe surtout sur les contributions aux basses énergies des ions et une valeur typique est de 300 ± 100 MeV nucléon^{-1} [87, 98].

Table 3.4.1 : *Abondance normalisée à $H = 1.0 \times 10^6$ de quelques ions du GCR :*

Numéro atomique	Noyau	Abondance
1	H	1.0×10^6
18	Ar	15
26	Fe	713
28	Ni	40
54	Xe	18×10^{-4}

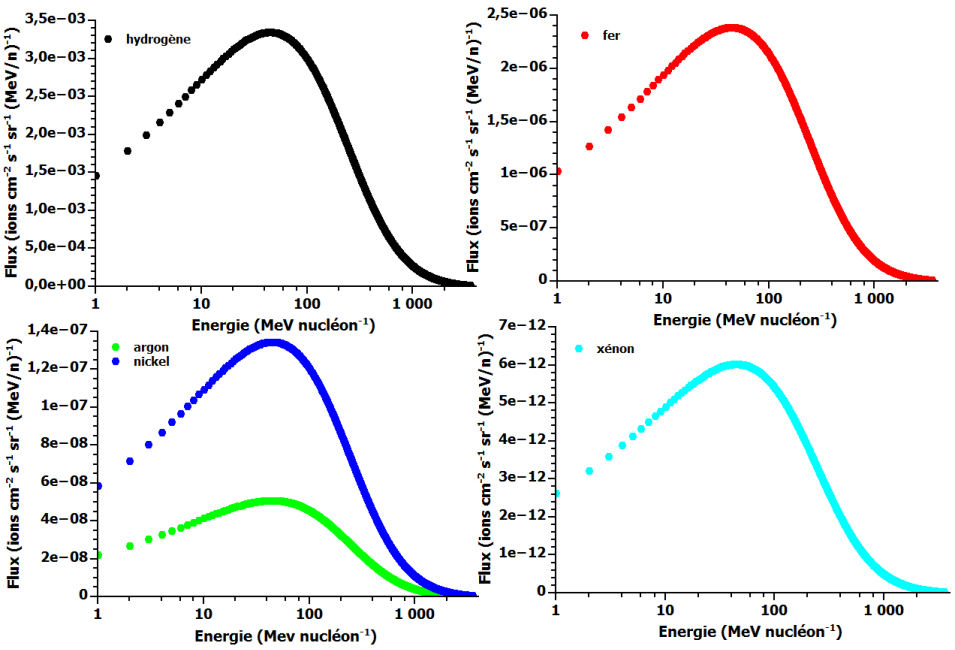


Figure 3.4.1 : *Flux différentiel de différents éléments présents dans le GCR et en particulier des ions utilisés au cours des différentes expériences. Le flux de proton et de fer sont également présentés. Les données ont été obtenues en utilisant la distribution des protons dans le GCR corrigée des abondances des éléments considérés.*

Cette formule permet d'obtenir le flux de protons à des énergies inférieures à 1 GeV. Les flux des autres éléments s'obtiennent au premier ordre en le multipliant par les abondances respectives de ces éléments dans le GCR. Celles des ions utilisés au cours de cette thèse sont présentées

dans la table 3.4.1 et les autres abondances sont disponibles dans la littérature [96, 100]. Les flux correspondants (figure 3.4.1) montrent que le maximum de la distribution est atteint pour des valeurs en énergie de l'ordre de 60 MeV nucléon^{-1}. Ceci indique qu'afin de simuler les effets de l'irradiation par le GCR, il est nécessaire d'avoir un accélérateur suffisamment puissant pour se rapprocher de cette valeur. Il existe néanmoins des lois d'échelle dans le dépôt d'énergie qui nous autorisent à utiliser des ions moins énergétiques pour explorer les effets du GCR sur des analogues en laboratoire.

3.4.2 Dépôt d'énergie à la surface d'objets glacés

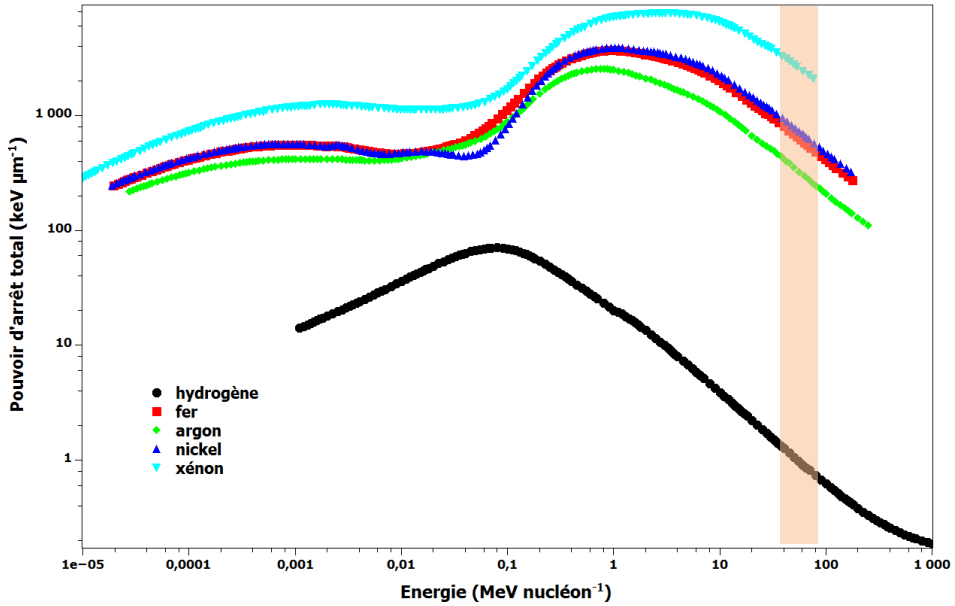


Figure 3.4.2 : *Contribution du pouvoir d'arrêt total (pouvoirs d'arrêts électronique et nucléaire) pour différents composants du GCR dans une glace représentative de la surface d'objets transneptuniens. Les ions d'argon, de nickel et de xénon ont été utilisés au cours de nos expériences, tandis que les ions de fer et d'hydrogène sont donnés à titre de comparaison. La partie colorée correspond à la zone où le flux des particules est maximal.*

Les objets du nuage de Oort orbitent au-delà de l'héliopause - la frontière entre le vent solaire et le milieu interstellaire - et sont donc exposés au GCR. Les ions de ce dernier peuvent alors pénétrer leur surface et y déposer de l'énergie. Les protons sont beaucoup plus présents dans ce rayonnement que les ions lourds. Mais le flux n'est qu'un paramètre pour rendre compte de l'effet du GCR sur ces objets. En effet, les ions lourds cèdent plus d'énergie que les éléments légers. La figure 3.4.2 montre l'évolution, en fonction de l'énergie, du pouvoir d'arrêt total - électronique et nucléaire - de différents projectiles dans une glace composée de 90% d'azote et

de 10% de méthane. Les valeurs ont été obtenues en utilisant le code SRIM [95]. On constate que les ions lourds déposent beaucoup plus d'énergie dans ces manteaux glacés par rapport aux protons.

Les protons sont majoritaires dans le flux de particules du GCR. Cependant, bien que beaucoup plus faibles en abondance (table 3.4.1), les éléments lourds - du carbone au fer - représentent une fraction non négligeable de la contribution au rayonnement galactique. De plus, la possibilité offerte par les accélérateurs d'explorer une large gamme de pouvoir d'arrêt avec des ions différents permet d'établir une relation entre les sections efficaces de différents processus et ces pouvoirs d'arrêt. Ces données peuvent alors être extrapolées sur des modèles et des codes astrophysiques qui rendent compte de l'effet du GCR dans sa globalité sur la matière présente dans le système solaire externe ou dans le milieu interstellaire.

A la recherche des potentiels corps parents des UCAMMs | 4

Sommaire

4.1 Caractérisation des dépôts 47
4.1.1 Préparation des dépôts 47
4.1.2 Analyse des dépôts par spectroscopie infrarouge 47
4.1.2.1 Composition des échantillons 47
4.1.2.2 Epaisseur des échantillons 48
4.2 Irradiation des glaces et obtention des résidus 50
4.2.1 Paramètres des faisceaux d'ions 50
4.2.2 Évolution de la composition chimique des glaces sous irradiation 51
4.2.3 Formation de résidus à température ambiante 55
4.3 Discussion 58
4.3.1 Une matière riche en carbone et en azote 58
4.3.2 Comparaison entre la matière organique produite en laboratoire et celle des UCAMMs 58
4.3.3 Scénario astrophysique : irradiation dans le système solaire externe 59

Le but de cette étude est de montrer que les précurseurs de la matière organique particulière présente dans les UCAMMs ont pu être produits par l'interaction entre un rayonnement énergétique avec des glaces riches en carbone et en azote et relativement pauvre en oxygène [78–81, 101, 102]. Ces conditions sont réunies à la surface d'objets orbitant au-delà de la ligne des glaces de l'azote, dans la région transneptunienne (figure 4.0.1 [31, 103]). De nombreux objets de la ceinture de Kuiper présentent à leur surface des glaces d'azote et de méthane, comme par exemple les planètes naines Pluton, Eris ou Makemake [82, 83, 104–110]. Ces glaces existent également à la surface d'objets transneptuniens plus petits ou de comètes et tout laisse à penser que cette composition se retrouve à la surface de nombreux objets de la ceinture de Kuiper et du nuage de Oort [111–116].

Une glace composée d'azote et de méthane pourrait donc être le point de départ de l'étude de la formation de la matière organique des UCAMMs. Une source d'énergie dominante à de telles distances héliocentriques est celle du rayonnement cosmique galactique qui pénètre plus profondément à la surface de ces corps que ne le fait le vent solaire de plus basse énergie, qui par ailleurs est très dilué à de telles distances [86]. Les effets de l'irradiation de glaces d'azote et de méthane ont largement été étudiés au cours de ces dernières années [81, 101, 117–119]. Ces études sont limitées par des contraintes expérimentales aux ions, électrons ou rayonnement

dont l'énergie ne dépasse pas quelques MeV. Nous explorons ici les effets des ions lourds et rapides présents dans le rayonnement cosmique galactique. Je décris dans cette partie les résultats obtenus concernant l'irradiation par des ions lourds et rapides d'analogues glacés de la surface d'objets orbitant dans la ceinture de Kuiper ou dans le nuage de Oort, dans l'objectif de contraindre les scénarios de formation de la matière organique contenue dans les UCAMMs.

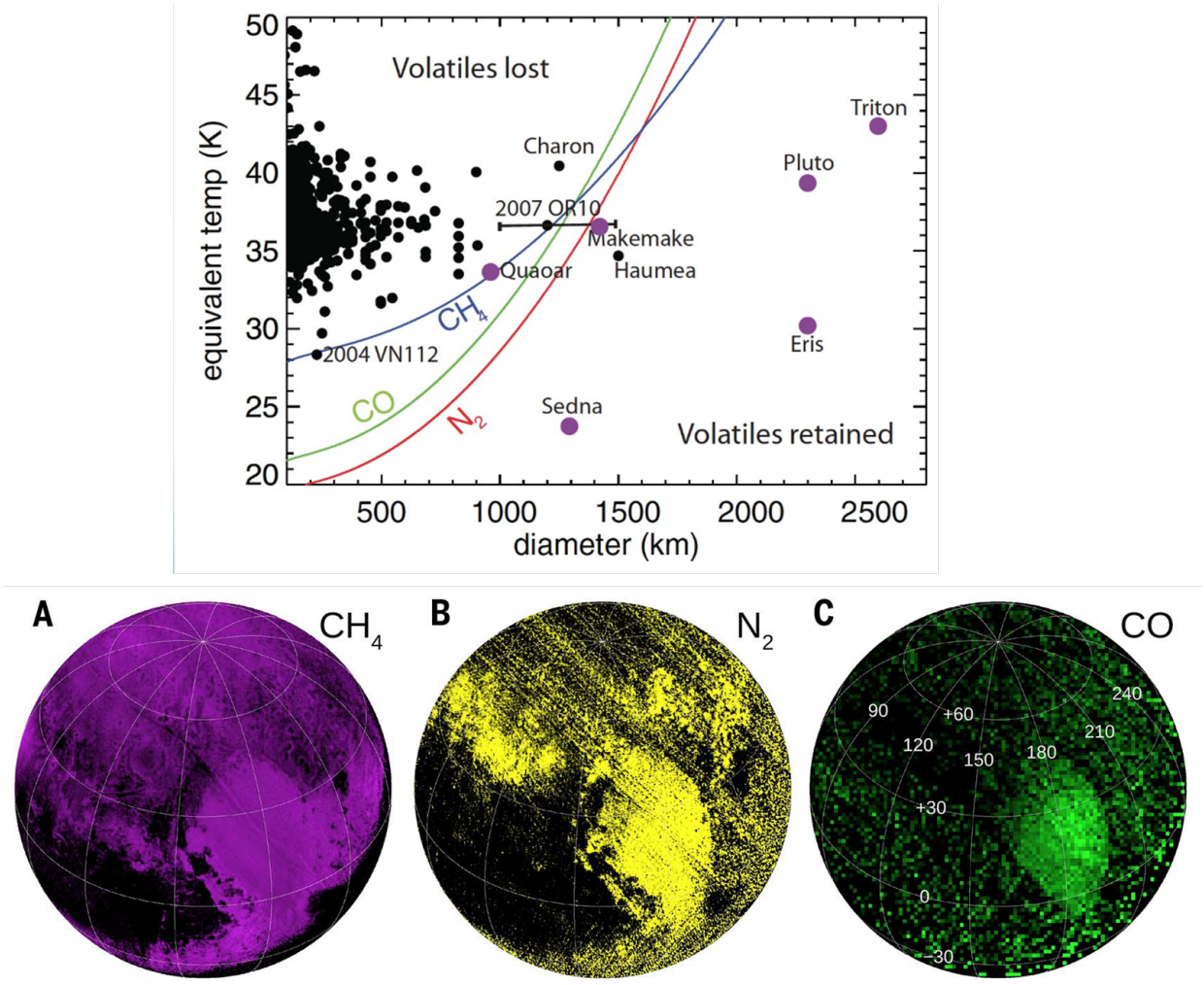


Figure 4.0.1 : *En haut : ligne des glaces pour les molécules de N_2, CH_4 et CO en fonction de la température et du diamètre des objets du système solaire externe. Les objets à gauche de ces lignes ne peuvent pas retenir ces molécules volatiles à leur surface, contrairement aux objets indiqués à leur droite qui présentent tous, à l'exception d'Hauméa, des glaces de méthane [30]. En bas : Carte de Pluton obtenue avec l'instrument LESIA sur la sonde New Horizons. Elle y indique la présence de glace de méthane, d'azote et de monoxyde de carbone à la surface de la planète naine [83].*

4.1 Caractérisation des dépôts

4.1.1 Préparation des dépôts

Les glaces sont formées par condensation d'un mélange N_2-CH_4 sur une fenêtre en CsI refroidie à 14 K placée au centre du dispositif CASIMIR. Les gaz proviennent de deux bouteilles contenant un mélange contrôlé par Air Liquide. La première présente une concentration en méthane de 10%, tandis que la seconde comporte 2% de méthane afin de simuler deux rapports de mélange possibles à la surface d'objets gelés du système solaire externe. La préparation d'un dépôt suit un protocole éprouvé par de nombreuses expériences de ce type conduites sur le site [120–125] . La bouteille est tout d'abord connectée à la rampe de mélange de gaz de CASIMIR, puis l'ensemble du dispositif est purgé au moins deux fois afin de passiver la ligne, avant de stabiliser la pression dans la rampe à quelques dizaines de mbar. La tête rotative est alors tournée jusqu'à la position de dépôt et une buse d'injection des gaz est amenée manuellement à 16 mm de la surface de la fenêtre. L'ouverture d'une vanne micrométrique permet d'injecter le gaz sur la fenêtre, qui s'y condensera. La quantité de gaz envoyée dans la chambre se contrôle en suivant la baisse de la pression dans la rampe ; les dépôts représentent typiquement une diminution de moins de 5 mbar pour un dépôt de l'ordre de la dizaine de micromètres d'épaisseur. Le retrait de la buse puis la rotation de la tête visant à la positionner en face du spectromètre infrarouge marquent la fin du dépôt. Quatre échantillons ont été préparés pour cette étude, deux avec un mélange contenant 90% de molécules d'azote et 10% de molécules de méthane et deux avec un mélange contenant 98% de molécules d'azote et 2% de molécules de méthane.

4.1.2 Analyse des dépôts par spectroscopie infrarouge

4.1.2.1 Composition des échantillons

Les spectres infrarouges des glaces déposées présentent de nombreuses bandes d'absorptions (figure 4.1.1). Ces dernières peuvent être attribuées à différents modes de vibration de la molécule de CH_4 qui est responsable des bandes présentes à 4550, 4310, 4210, 4110, 3850, 3010, 2820 et 1305 cm^{-1} [126–128]. La bande de l'azote est, quant à elle, visible à 2328 cm^{-1}, cependant, du fait de la faible activité de cette transition, son intensité l'amène à être rapidement noyée dans le signal de la purge du spectromètre [129,130]. Des bandes supplémentaires sont visibles à 3720, 3635, 1600 et 2346 cm^{-1}. Les trois premières trahissent la présence d'eau piégée dans une matrice d'azote, tandis que la dernière est une bande caractéristique du CO_2 solide [131,132]. Ces absorptions mettent en évidence une légère contamination des échantillons par un apport d'eau et de dioxyde de carbone lors du dépôt qui s'explique par le relativement *mauvais* vide de la rampe.

Les tables 4.1.1 et 4.1.2 regroupent les compositions initiales des quatre échantillons

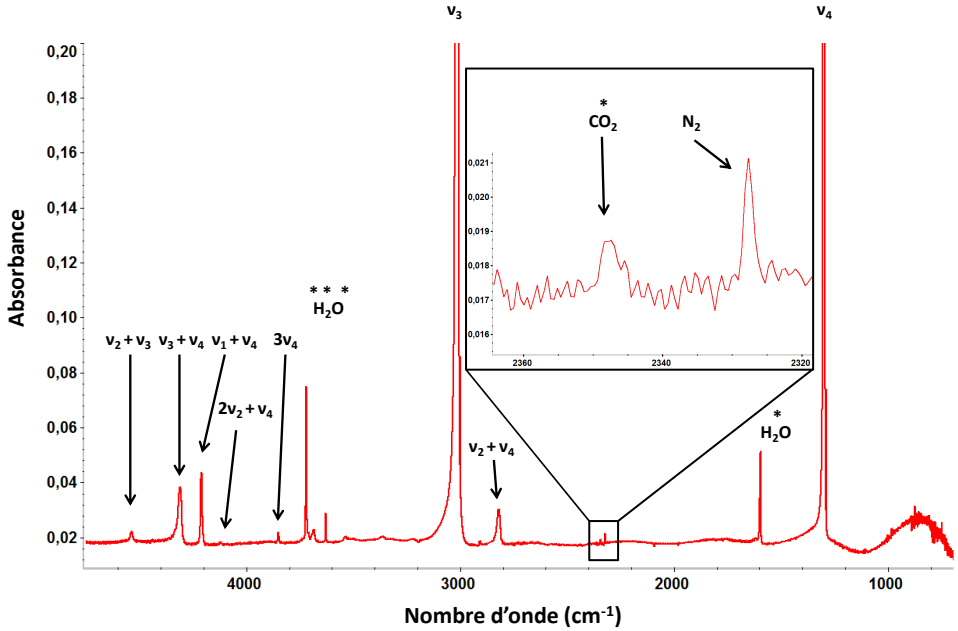


Figure 4.1.1 : *Détail du spectre infrarouge d'un échantillon d'azote-méthane (90 :10). Les bandes du méthane sont indiquées par leurs modes de vibration ν_i correspondant. Le dépôt laisse également apparaitre une absorption liée au CO_2 ainsi qu'au N_2 (glace majoritaire). Les bandes liées à une contamination du dépôt par des molécules d'eau ou de dioxyde de carbone sont indiquées avec une étoile.*

évaluées en prenant les valeurs de section efficace d'absorption intégrée A_{CH_4}(3010 cm^{-1}) $=6\times10^{-18}$ cm molecule^{-1}, A_{H_2O}(1600 cm^{-1}) $=1.2\times10^{-17}$ cm molecule^{-1} et A_{CO_2}(2346 cm^{-1}) $=7.6\times10^{-17}$ cm molecule^{-1}. La transition de l'azote étant induite par l'interaction avec la glace, la valeur de sa section efficace d'absorption intégrée peut varier avec l'environnement. Cela rend difficile l'estimation de la densité de colonne correspondante par ce mode. Son calcul se base sur la composition mesurée par chromatographie par Air Liquide et fournie avec chacune des bouteilles des mélanges. Ces densités de colonne indiquent que le dépôt de dioxyde de carbone peut être négligé ($<0.0004\%$), tandis que la contamination en eau représente environ 0.1% du mélange N_2-CH_4.

4.1.2.2 Epaisseur des échantillons

Une donnée importante à considérer lors d'une expérience d'irradiation est l'épaisseur des glaces. En effet, comme cela a été brièvement évoqué chapitre 3, les ions pénètrent la matière puis sont arrêtés après une certaine distance appelée "parcours projeté". Il est ainsi primordial de s'assurer que l'épaisseur des échantillons est suffisamment inférieure à cette valeur, sous peine d'y implanter les ions. De plus, l'ion perdant de l'énergie lors du parcours, l'irradiation n'est pas

Table 4.1.1 : *Expériences réalisées avec un faisceau de $^{58}Ni^{11+}$ à une énergie de 44 MeV sur une glace N_2-CH_4 avec 10% de méthane dont les abondances ont été calculées avant irradiation :*

Échantillon	Épaisseur (μm)	Molécule	N (cm^{-2})
a	8.4 $\pm$ 0.4	N_2	3.5×10^{19}
		CH_4	3.9×10^{18}
		H_2O	3.7×10^{16}
		CO_2	1.5×10^{14}
b	9.9 $\pm$ 0.5	N_2	3.1×10^{19}
		CH_4	3.4×10^{18}
		H_2O	3.7×10^{16}
		CO_2	9.0×10^{13}

Table 4.1.2 : *Expériences réalisées avec un faisceau de $^{40}Ar^{15+}$ à une énergie de 160 MeV sur une glace N_2-CH_4 avec 2% de méthane dont les abondances ont été calculées avant irradiation :*

Échantillon	Épaisseur (μm)	Molécule	N (cm^{-2})
c	10.0 $\pm$ 0.6	N_2	2.9×10^{19}
		CH_4	6.0×10^{17}
		H_2O	1.9×10^{16}
		CO_2	3.0×10^{14}
d	20 $\pm$ 2	N_2	6.9×10^{19}
		CH_4	1.4×10^{18}
		H_2O	1.0×10^{17}
		CO_2	3.6×10^{14}

effectuée à la même énergie si le dépôt est trop épais puisque le pouvoir d'arrêt électronique dépend de l'énergie du projectile.

L'épaisseur des glaces peut être déterminée de deux façons indépendantes. La première consiste à utiliser les densités de colonne (N - cm^{-2}) des différents constituants, la masse molaire (M - gr mol^{-1}) de la glace, sa densité (ρ - gr cm^{-3}) et le nombre d'Avogadro (N_A) pour en déduire l'épaisseur (e - μm) avec la formule suivante :

$$e = 10^4 \frac{NM}{\rho N_A} \tag{4.1.1}$$

On peut également se servir des figures d'interférence générées par le Fabry-Perot induit par l'interface glacée. Ces figures se traduisent par une oscillation sinusoïdale de la ligne de base

du spectre infrarouge particulièrement marquée aux bas nombres d'onde où la cohérence par rapport à la planéité du dépôt est la plus grande. La mesure de la période de ces oscillations (Δ_ν - cm^{-1}), associée à l'indice de réfraction (n) du film de glace permet de remonter à son épaisseur (e - μm) à l'aide de la formule suivante :

$$e = 10^4 \frac{1}{2n\Delta_\nu} \tag{4.1.2}$$

Les épaisseurs indiquées dans les tables 4.1.1 et 4.1.2 ont été établies avec la seconde méthode, cette dernière étant précise lorsque les interférences sont exploitables.

4.2 Irradiation des glaces et obtention des résidus

4.2.1 Paramètres des faisceaux d'ions

Une fois le dépôt terminé et l'épaisseur obtenue, les glaces peuvent être irradiées. Les deux premières l'ont été sur la ligne IRRSUD, tandis que les deux dernières l'ont été sur la ligne SME. Les données relatives aux ions utilisés sont regroupées dans la table 4.2.1. Le calcul des pouvoirs d'arrêt a été fait en utilisant le logiciel SRIM et en prenant une densité des glaces de 0.94 gr cm^{-3} [133]. Les ions vont donc traverser le mince film de glace en y déposant de l'énergie pour ensuite aller s'implanter dans le substrat, le parcours projeté étant supérieur aux épaisseurs des échantillons. Les échantillons ont été irradiés à différentes fluences - respectivement 1.0×10^{13}, 3.0×10^{13}, 3.4×10^{12} et 2.2×10^{13} ions cm^{-2}. La table 4.2.2 indique la dose déposée par molécule correspondante en appliquant la formule 3.3.3.

Table 4.2.1 : *Caractéristique des faisceaux utilisés :*

Echantillons	Noyau	Energie (MeV)	Pouvoir d'arrêt (keV μm^{-1})	Parcours projeté (μm)
a et b	$^{58}Ni^{11+}$	44	3900	25
c et d	$^{40}Ar^{15+}$	160	1600	87

Table 4.2.2 : *Dose déposée dans les échantillons :*

Echantillons	Fluence (ions cm^{-2})	Dose (eV molécule^{-1})
a	1.0×10^{13}	18
b	3.0×10^{13}	54
c	3.4×10^{12}	3
d	2.2×10^{13}	18

4.2.2 Évolution de la composition chimique des glaces sous irradiation

Les effets de l'irradiation sur les échantillons sont suivis à différentes fluences intermédiaires par spectroscopie infrarouge. Ils sont présentés dans les figures 4.2.1, 4.2.2, 4.2.4 et 4.2.3.

La décroissance des bandes relatives au méthane sur les quatre glaces montre que ces molécules sont détruites pendant l'irradiation. Au cours de cette dernière, de nombreuses bandes d'absorptions apparaissent, témoignant de la production de nouvelles espèces dans les mélanges. Ces molécules se forment suite à la radiolyse des molécules mères d'azote et de méthane ainsi que celles d'eau, provenant de la contamination, présentes initialement dans les échantillons. La radiolyse du méthane conduit à la formation - dans les échantillons à 10% - de molécules de C_2H_6 dont les absorptions sont visibles à 2975, 2950 et 2890 cm^{-1}. Celle de l'azote mène aux molécules de NH_3 (1640 et 1100 cm^{-1}) et du radical NH_4^+ (1470 cm^{-1}). La contamination des échantillons par des molécules d'eau se traduit par l'apparition de molécules comportant des atomes d'oxygène comme CO (2140 cm^{-1}), CO_2 (2346 cm^{-1}), HNCO (2260 cm^{-1}) ou encore le radical OCN^- (2170 cm^{-1}). La recombinaison de radicaux ou de molécules provenant de l'azote et du méthane conduit également à la formation de HCN (2100, 3130, 1730 et 820 cm^{-1}) et d'ions CN^- (2090 cm^{-1}). Certaines bandes d'absorption peuvent être attribuées à des molécules autrement plus complexes comme le dicyandiamide, $C_2H_4N_4$ (2210 cm^{-1}) ou le methylenimine, H_2CNH (1342 cm^{-1}). Leur identification est néanmoins supposée, en effet elle ne se base que sur une seule absorption, les autres étant noyées dans des bandes relatives à différentes autres molécules. La table 4.2.3 répertorie les nouvelles molécules identifiées dans les échantillons au cours de l'irradiation.

Table 4.2.3 : *Sélection de molécules formées pendant l'irradiation. Celles présentées dans la seconde partie ne sont pas formellement identifiées :*

Molécule	Bande d'absorption (cm^{-1})	Référence
HCN	2100	[134, 135]
C_2H_6	2975	[128, 136]
NH_3	1100	[137, 138]
CO	2140	[139, 140]
HNCO	2260	[141, 142]
NH_4^+	1470	[143, 144]
CN^-	2090	[145, 146]
OCN^-	2170	[144, 147]
$C_2H_4N_4$	2210	[81, 148]
H_2CNH	1342	[81, 149]

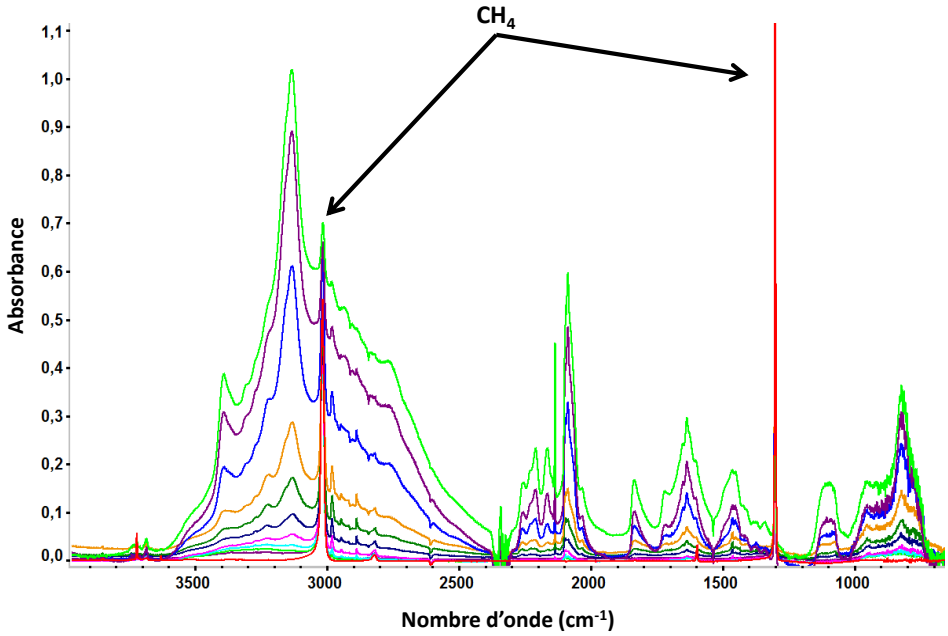


Figure 4.2.1 : *Spectres infrarouges de l'échantillon [a] pris aux fluences (doses) suivantes : 0 (0), 8×10^{10} (<1), 1.6×10^{11} (<1), 3.2×10^{11} (<1), 6.4×10^{11} (1), 1.13×10^{12} (2), 2×10^{12} (4), 3×10^{12} (5), 5×10^{12} (9), 7.5×10^{12} (14) et 1×10^{13} ions cm^{-2} (18 eV molécule^{-1}).*

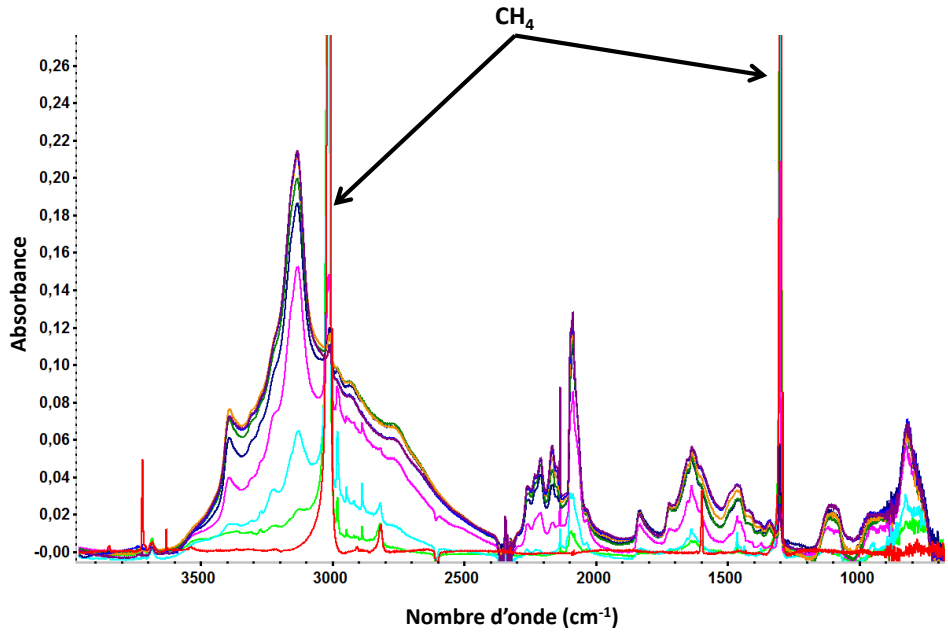


Figure 4.2.2 : *Spectres infrarouges de l'échantillon [b] pris aux fluences (doses) suivantes : 0 (0), 3.2×10^{11} (<1), 1.25×10^{12} (2), 5×10^{12} (9), 1×10^{13} (18), 1.7×10^{13} (31), 2.25×10^{13} (40), 2.75×10^{13} (49) et 3×10^{13} ions cm^{-2} (54 eV molécule^{-1}).*

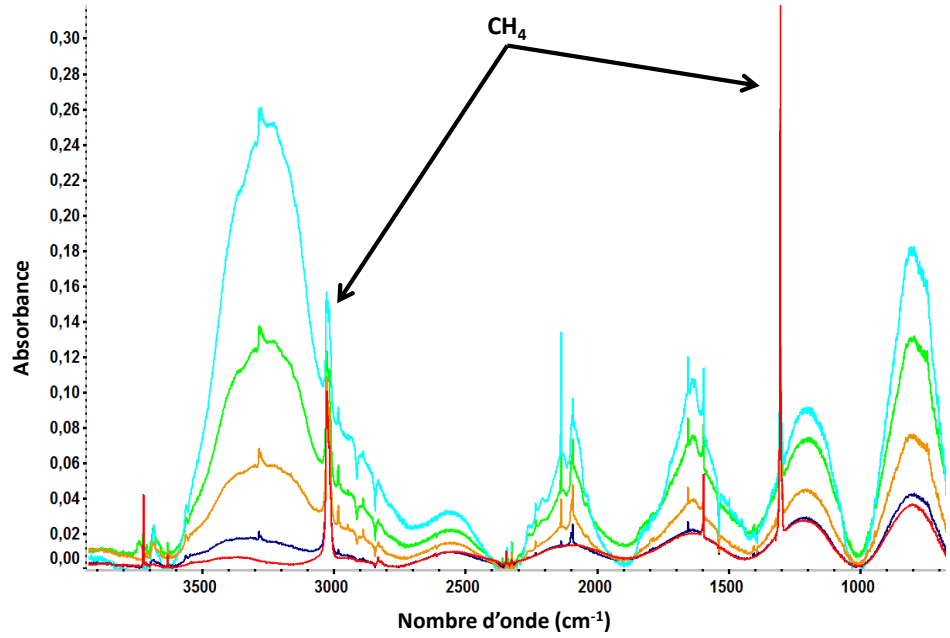


Figure 4.2.3 : *Spectres infrarouges de l'échantillon [c] pris aux fluences (doses) suivantes : 0 (0), 3.5×10^{11} (<1), 1.4×10^{12} (1), 2.4×10^{12} (2) et 3.4×10^{12} ions cm^{-2} (3 eV molécule^{-1}).*

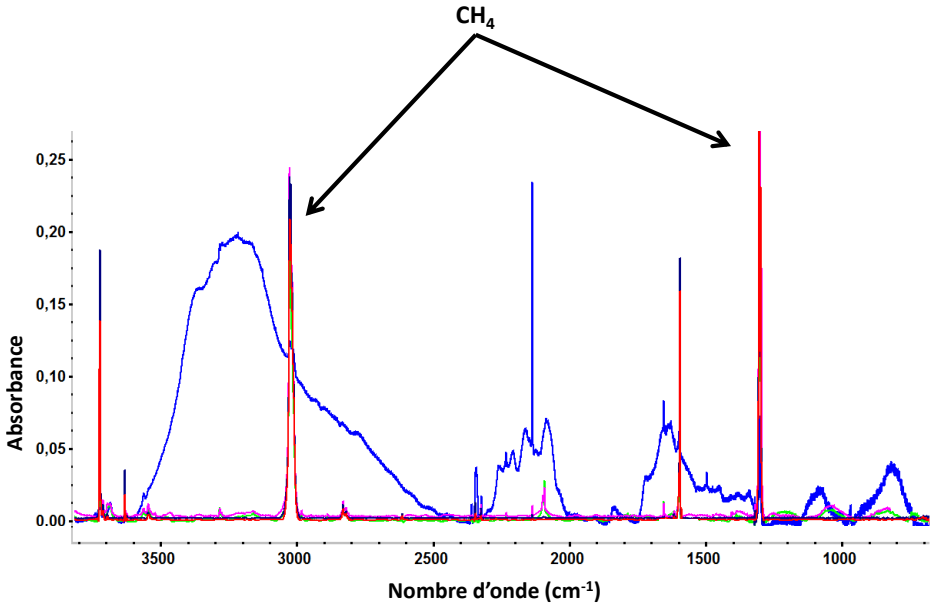


Figure 4.2.4 : *Spectres infrarouges de l'échantillon [d] pris aux fluences (doses) suivantes : 0 (0), 7.4×10^{9} (<1), 1.7×10^{11} (<1), 3.5×10^{11} (<1) et 2.2×10^{13} ions cm^{-2} (18 eV molécule^{-1}).*

Dans le cas de l'échantillon [d], un problème technique sur l'accélérateur nous a obligé à stopper l'irradiation pendant environ 12 heures, le faisceau n'étant pas disponible. Une fine couche de glace s'est déposée à sa surface, provenant de la condensation du gaz présent dans le vide résiduel de l'enceinte. Cette couche étant localisée à la surface de l'échantillon, nous avons poursuivi l'expérience pour atteindre la fluence finale attendue sans prendre de spectres infrarouges aux fluences intermédiaires (figure 4.2.3). La contribution relative de cette contamination surfacique semble peu importante notamment car les ions pénètrent profondément l'échantillon. Elle ne permet cependant pas une étude fine de l'évolution chimique de la glace durant l'expérience car nous ne pouvons isoler les contributions provenant de l'irradiation des deux différentes couches.

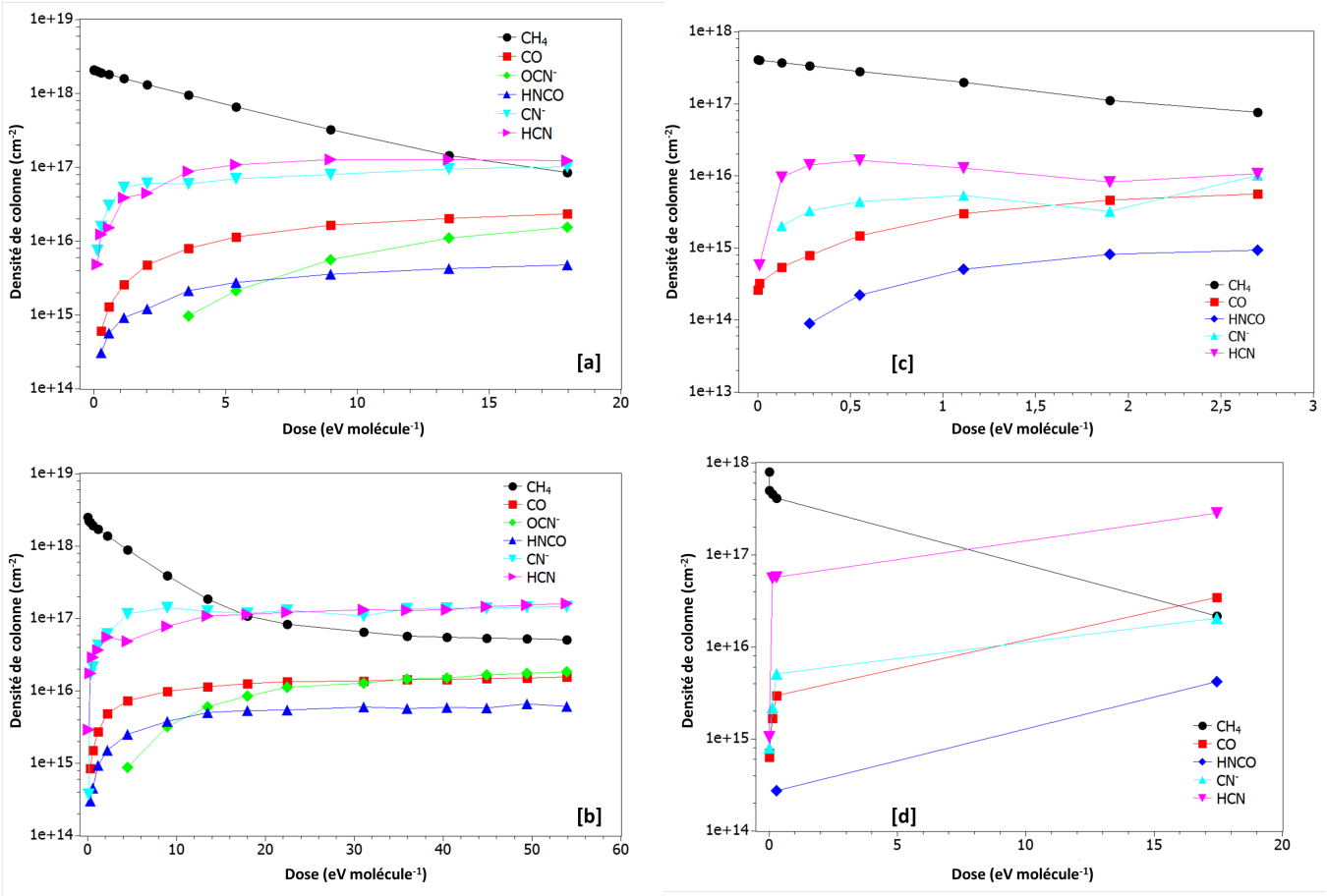


Figure 4.2.5 : *Evolution de la densité de colonne de différentes molécules en fonction de la dose déposée dans les glaces des échantillons [a], [b], [c] et [d].*

La figure 4.2.5 présente l'évolution des densités de colonne des molécules et radicaux qui peuvent être identifiés sans ambiguïté dans les spectres en fonction de la dose déposée dans les glaces. Ces graphiques montrent qu'il n'y a plus d'évolution chimique significative pour les molécules *simples* qui apparaissent dès le début de l'irradiation, après une dose déposée d'environ 10 eV molécule^{-1}. Cela suggère que les abondances des molécules radio-induites atteignent

un équilibre entre production et destruction, bien que les échantillons continuent à évoluer vers un résidu macromoléculaire alimenté par ces espèces produites ou leur évolution, comme en témoignent les larges bandes d'absorption dans les spectres infrarouges de ces derniers. Un résultat notable est que la concentration initiale de la glace entre 2 et 10% de méthane ne change pas significativement l'évolution chimique globale des glaces pendant l'irradiation, à l'exception de la production de molécules d'éthane qui semble être limitée aux glaces les plus riches en carbone. Les irradiations des différents échantillons produisent donc globalement les mêmes molécules et notamment du HCN et des ions CN^- qui dominent le spectre. Cependant, l'efficacité de production change avec la concentration en CH_4 qui est la seule source de carbone dans ces expériences.

La dose influe, quant à elle, sur l'intensité relative de la structure émergeant autour de 3010 cm^{-1} et 2200-2000 cm^{-1}. En effet, l'échantillon [c] n'a été exposé qu'à une dose de 3 eV $molécule^{-1}$, faibles par rapport aux autres irradiations, et ces absorptions se distinguent difficilement. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une trop faible proportion de méthane - et probablement d'azote - a été détruite, comme le montre la quantité de méthane restante à la fin de l'irradiation. Néanmoins, la molécule de HCN est produite même à cette faible dose.

4.2.3 Formation de résidus à température ambiante

Un objet évoluant dans le nuage de Oort peut voir son orbite modifiée à cause d'une perturbation gravitationnelle externe. Ses paramètres orbitaux peuvent alors le conduire à se rapprocher du Soleil et à pénétrer dans le système solaire interne [36, 37, 39, 40]. Sa surface commence alors à se sublimer sous l'effet du rayonnement solaire au fur et à mesure de ce rapprochement. Afin de simuler cet effet, chaque échantillon irradié a été chauffé jusqu'à 300 K suffisamment doucement pour éviter des effets d'emballement lorsque la température de sublimation de l'azote et du méthane est proche. Le Lakeshore présent sur le dispositif CASIMIR permet de contrôler la remontée en température de l'échantillon en appliquant une rampe. Cette dernière a été programmée à 0.2 K min^{-1} de 14 à 70 K puis à 1 K min^{-1} de 70 à 150 K et enfin à 1.5 K min^{-1} de 150 à 300 K. La première rampe permet de chauffer l'échantillon suffisamment doucement pour pouvoir diffuser et sublimer les espèces volatiles comme l'azote, le méthane ou le monoxyde de carbone sans désorption explosive. Sans cette précaution, des bulles de gaz pourraient se former dans la glace encore présente et exploser, détruisant ainsi l'échantillon ou induisant une cinétique de réaction trop rapide. Des spectres infrarouges, pris à différentes températures pour rendre compte de l'évolution chimique complexe des mélanges, sont présentés sur la figure 4.2.6.

Ces derniers montrent que le monoxyde de carbone est une des premières espèces chimiques à disparaitre, comme en témoigne sa bande à 2140 cm^{-1} qui n'est plus visible au-delà de 35 K, température à laquelle l'azote et le méthane restant dans les glaces après l'irradiation subliment également [150]. Une fois les molécules les plus volatiles disparues, les échantillons poursuivent leurs modifications chimiques, avec notamment d'importants changements entre 2200 et 2050

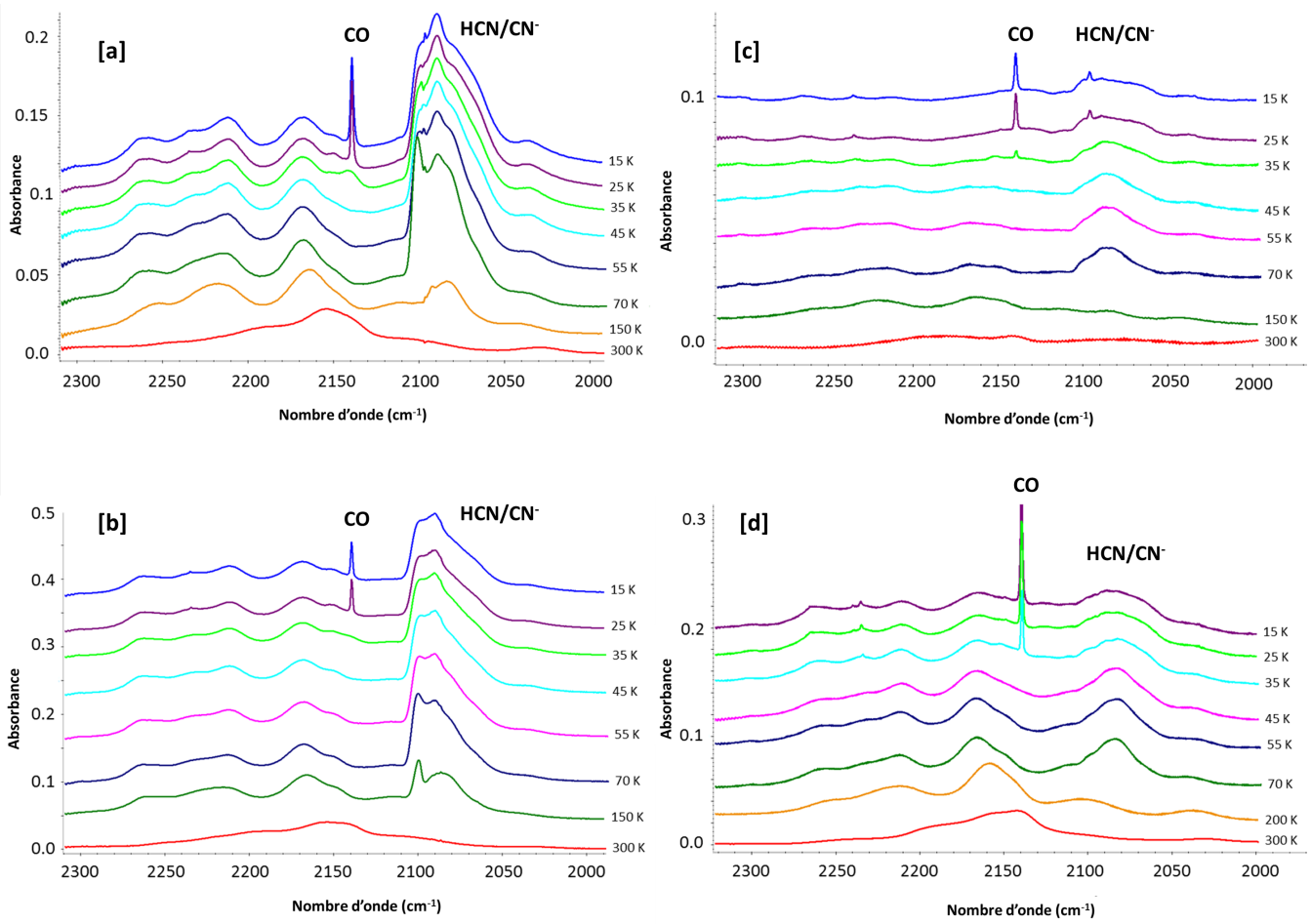


Figure 4.2.6 : *Spectres infrarouges entre 2300 et 2000 cm^{-1} pris à différentes températures au cours du recuit des quatre échantillons.*

cm^{-1}. Le HCN et les radicaux CN$^-$ disparaissent progressivement avec l'augmentation de la température et se recombinent dans la matrice jusqu'à former des absorptions relatives à des liaisons nitriles et isonitriles. Lorsque les échantillons sont à 300 K, l'analyse du spectre infrarouge de la fenêtre montre qu'il y subsiste un film solide que l'on appelle résidu. Les quatre spectres des résidus des échantillons [a-d] sont présentés en bleu sur la figure 4.2.7.

Les spectres infrarouges des résidus mettent en évidence différentes absorptions correspondant à des liaisons entre atomes de carbone et d'azote référencées dans la table 4.2.4. Une bande supplémentaire présente aux environs de 1720 cm^{-1} est attribuée à la présence dans les résidus de la formation de de liaisons C=O. Elle provient de la contamination en eau des échantillons, comme cela a été détaillé précédemment.

Une fois obtenus, les résidus sont stockés dans des porte-échantillons individuels sous vide primaire et envoyés à l'IAS et au CSNSM pour des analyses *ex situ* au NanoSIMS, à la microsonde électronique ou pour un chauffage sous vide à plus haute température pour connaitre

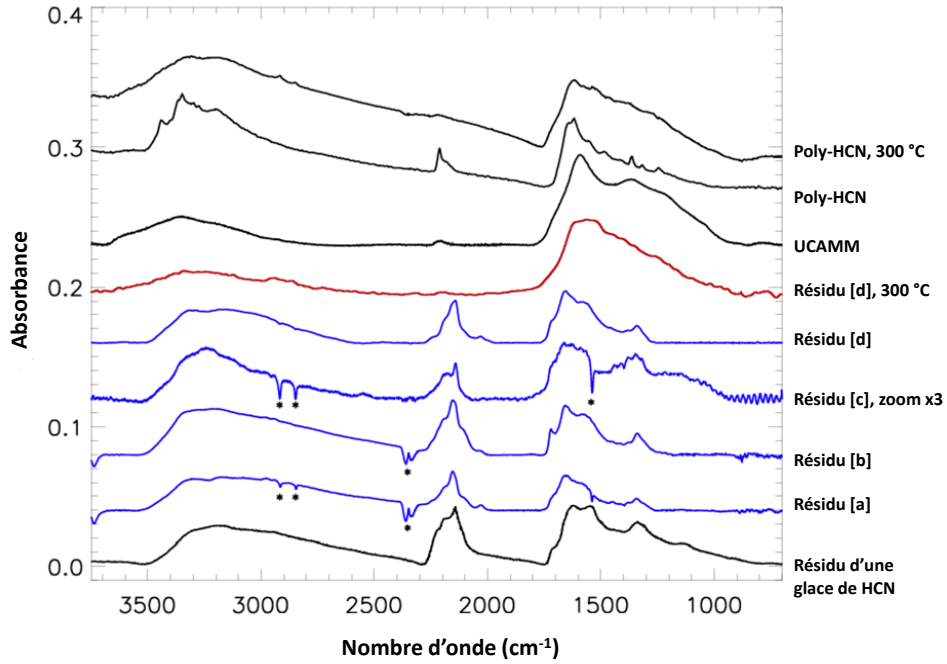


Figure 4.2.7 : *Superposition des spectres infrarouges de quatre résidus (en bleu), de deux spectres de polymère de HCN extrait de [151], d'un spectre d'une UCAMM et d'un spectre d'un résidu d'une glace de HCN pur irradiée par des protons de 0.8 MeV extrait de [81]. Figure extraite de [152].*

l'évolution thermique des résidus. Les données obtenues avec la microsonde électronique (Cameca SX100, 10 kV) ont permis d'établir que les résidus présentaient un rapport atomique $\frac{N}{N+C}$ d'environ 0.5, soit un rapport atomique $\frac{N}{C}$ d'environ 1.

Table 4.2.4 : *Attribution des différentes absorptions visibles dans le spectre infrarouge des résidus :*

Bandes	Attribution
3500 - 2400 cm^{-1}	N-H
2200 cm^{-1}	-C≡N / -N≡C
1650 cm^{-1}	C=C
1600 cm^{-1}	C=N
1350 cm^{-1}	C-N

4.3 Discussion

4.3.1 Une matière riche en carbone et en azote

Les quatre résidus obtenus (spectres bleus, figure 4.2.7) présentent des similarités, et ce malgré des conditions expérimentales différentes. Ils sont en effet issus de deux glaces présentant un enrichissement distinct en méthane et ont été irradiés à des doses différentes. Il apparait ainsi qu'au-delà d'une dose de 3 eV par molécule, cela n'influe pas fondamentalement sur la structure et la composition finale du résidu. La différence la plus marquée concerne la quantité de résidu produite. Le spectre du résidu ayant reçu la dose la plus faible est en effet multiplié par 3 pour pouvoir être comparé aux autres. Cela suggère que les précurseurs nécessaires à l'élaboration de ce résidu se forment avec des doses de quelques eV molécule^{-1} et que cette production continue durant toute l'expérience. Les irradiations ont conduit à la formation d'espèces chimiques azotés et carbonées réactives, pouvant recombiner/polymériser facilement et expliquant la ressemblance entre les résidus produits.

La figure 4.2.7 montre également un spectre d'un résidu obtenu en irradiant avec des protons de 0.8 MeV une glace de HCN pur [81]. Ce spectre présente les mêmes bandes caractéristiques que les résidus issus de l'irradiation des glaces d'azote et de méthane. Ce résultat reflète que l'une des molécules les plus produites pendant les irradiations est le HCN et que les autres ont un rôle moins significatif dans la formation des résidus.

Les quatre résidus sont également comparés dans la figure 4.2.7 à des spectres de tholins ou polymère de HCN [151]. Ces matériaux sont obtenus à partir de réaction en phase gaz d'un mélange d'azote et de méthane à 10%, à température ambiante. Encore une fois, le spectre non chauffé présente les mêmes caractéristiques que l'ensemble des résidus, suggérant de nouveau que les ions lourds et le chauffage conduisent à la formation d'un polymère à base de HCN et CN^-. Cette supposition est confortée par les mesures des rapports N/C de ces résidus.

4.3.2 Comparaison entre la matière organique produite en laboratoire et celle des UCAMMs

La figure 4.2.7 montre un spectre infrarouge d'une micrométéorite ultra-carbonée. La similarité entre ce spectre et ceux des quatre résidus est évidente. Toutes les absorptions y sont présentes avec toutefois une différence au niveau de l'intensité de la bande des nitriles et isonitriles entre 2250 et 2100 cm^{-1}. Le résidu [d] a été choisi pour être chauffé *ex situ* jusqu'à 300 °C sous vide pendant 30 minutes afin d'étudier l'évolution de son spectre. Cette température a été choisie afin de simuler potentiellement un chauffage lors de l'arrivée dans le système solaire interne et lors de l'entrée atmosphérique des poussières extraterrestres. En effet, les UCAMMs faisant partie des micrométéorites non fondues, la température à leur surface devrait rester modérée lors de la descente sur Terre [153–155]. L'expérience consiste à placer la fenêtre, sur laquelle se trouve le résidu, dans un tube de quartz sous vide placé dans un four. Ce dernier

porte l'échantillon à 300 °C en suivant une rampe de 5 °C min^{-1}. Le résidu est maintenu à cette température pendant 30 minutes puis est extrait du four pour refroidir sous vide avant d'être analysé par spectroscopie infrarouge. Le spectre, visible sur la figure 4.2.7, a été mesuré sur la ligne SMIS du synchrotron SOLEIL (Saclay, France) sur un microscope infrarouge. Le spectre obtenu montre que la structure principale n'a pas beaucoup été modifiée. Certaines bandes dont le massif vers 1300 cm^{-1} se sont renforcées et la bande des nitriles et surtout des isonitriles a fortement diminué. Après ce chauffage, le spectre du résidu ressemble encore plus fortement au spectre de l'UCAMM. Ce comportement se retrouve aussi dans le spectre du polymère de HCN chauffé (figure 4.2.7).

L'ensemble de ces résultats semble indiquer qu'un résidu de la famille des polymères de HCN, légèrement chauffé, pourrait être un bon précurseur pour représenter la matière organique des UCAMMs. Bien que formant au final des matériaux semblables, ces expériences ne sont pas identiques et certaines ne correspondent pas à un scénario et à un environnement astrophysique réaliste. Ainsi, les tholins sont produits à température ambiante par décharge plasma, tandis qu'un des résidus a été produit par irradiation d'une glace déjà complexe de HCN pur par des protons. L'apparente similitude entre tous ces résidus montre que l'interaction d'un processus énergétique avec un mélange contenant des atomes d'azote, de méthane et d'hydrogène conduit à produire au premier ordre la même famille de matériau. Nos expériences ont été réalisées avec le souci de respecter un scénario astrophysique envisageable. Les glaces ont été choisies pour être les plus simples possible telles qu'observées par télédétection des surfaces des corps glacés du système solaire externe. De plus, l'expérience a eu lieu dans un environnement aussi proche soit-il des conditions de pression et de température présente à la surface des objets étudiés avec une irradiation simulant les effets du rayonnement cosmique galactique.

4.3.3 Scénario astrophysique : irradiation dans le système solaire externe

Ces expériences ont montré que les glaces ne présentaient plus de modifications chimiques significativement visibles au travers des molécules filles issues directement de la radiolyse du mélange initial, après une dose déposée d'une dizaine d'eV $molécule^{-1}$. Le temps nécessaire pour que les ions du rayonnement cosmique galactique puissent déposer cette dose peut légitimement être considéré comme le temps requis pour produire un précurseur à la matière organique riche en azote trouvée dans les UCAMMs.

Ces rayonnements déposent environ 6×10^{-15} eV $molécule^{-1}$ $seconde^{-1}$ dans les manteaux glacés des objets transneptuniens [87]. Cela implique qu'une dose de 10 eV $molécule^{-1}$ est atteinte après une exposition de l'ordre de 50 millions d'années dans le nuage de Oort. Cette valeur ne représente qu'une estimation de la limite inférieure au temps nécessaire pour former le précurseur. Par ailleurs, le résidu obtenu avec une dose de 54 eV $molécule^{-1}$, soit à peu près 280 millions d'années d'irradiation ne permet pas de penser à l'existence d'une limite supérieure. Ces chiffres ne prennent pas en compte l'exposition de ces objets aux autres radiations telles

que les photons UV provenant du milieu interstellaire, ce qui suggère que ces doses peuvent être atteintes plus rapidement. Dans le cas du rayonnement UV, il ne pénètre pas en profondeur dans les corps glacés, son action photochimique étant limitée à quelques centaines de nanomètres à la surface [156]. En revanche, les ions lourds du rayonnement cosmique galactique peuvent pénétrer sur des distances plus importantes, de l'ordre de la dizaine de micromètres au millimètre, modifiant ainsi un volume de matière plus conséquent.

L'ensemble de ces expériences montre que les ions du rayonnement cosmique galactique ont un effet important sur les glaces d'azote et de méthane pouvant constituer la subsurface d'objets glacés du système solaire externe. Le résidu d'irradiation de telles glaces conduit à la formation du matériau macromoléculaire polymérique à base de HCN, qui représente un précurseur possible à la matière organique des UCAMMs. La molécule de HCN est par ailleurs détectée dans les comètes de la famille de Jupiter mais aussi dans les comètes provenant probablement du nuage de Oort qui pourraient être la source d'injection des UCAMMs [157–161]. Un chauffage modéré rend encore davantage compte spectroscopiquement du spectre infrarouge de cette dernière. Ces expériences ont été effectuée dans un cadre respectant un scénario astrophysique réaliste prenant en compte l'irradiation dans le nuage de Oort, le transfert dans le système interne et l'injection dans l'atmosphère terrestre

Des mesures complémentaires sont envisagées pour améliorer la compréhension de la formation de la matière organique trouvée dans les UCAMMs en irradiant par exemple sur des temps beaucoup plus longs pour suivre le comportement du plateau ou encore en irradiant le résidu non-chauffé avec des ions de basses énergies ou des photons UV pour simuler l'effet du vent solaire, dominant dans le système solaire interne lors du voyage des micrométéorites et/ou de leurs corps parents.

IGLIAS : un dispositif performant dédié à l'astrochimie

5

Sommaire

5.1 Présentation générale d'IGLIAS 62
5.2 Caractéristiques techniques 64
5.2.1 Chambres à vide 64
5.2.1.1 Enceinte principale 64
5.2.1.2 Enceinte secondaire de pompage différentiel 64
5.2.2 Rampe de mélange de gaz 64
5.2.3 Tête froide 66
5.2.4 Asservissement rotation et translation 67
5.2.4.1 Rotation 67
5.2.4.2 Translation 69
5.2.4.3 Interface Homme-Machine 69
5.2.4.4 Sécurité 71
5.3 Spectroscopie 71
5.3.1 Spectromètre infrarouge 71
5.3.2 Spectromètre visible-ultraviolet 73

Le dispositif CASIMIR a été à l'origine d'un grand nombre d'études concernant l'évolution de glaces d'intérêt astrophysique sous irradiation. Son utilisation dans le cadre de différentes collaborations regroupant plusieurs laboratoires nationaux et internationaux comme l'Institut d'Astrophysique Spatiale (Orsay, France), l'Institut d'Astrophysique et de Planétologie (Grenoble, France), l'*Instituto Nazionale Di Astrofisica* (Catane, Italie) ou encore *Pontifícia Universidade Católica* (Rio de Janeiro, Brésil) a permis de mieux comprendre l'évolution et la richesse chimique des glaces dans le milieu interstellaire [162, 163], ou interplanétaire avec notamment les objets lointains ou les lunes de Jupiter [152, 164, 165]. Toutefois, CASIMIR présente quelques inconvénients comme son vide limité à quelques 10^{-8} mbar restreignant la durée de certaines expériences, l'usure de ses différents composants, sa rampe de mélange de gaz limitant la précision de la composition des mélanges ou tout simplement le fait qu'il soit utilisé par de nombreuses équipes pour d'autres recherches, réduisant ainsi sa disponibilité.

Ces points ont amené des chercheurs et ingénieurs du CIMAP, de l'IAS, de l'IPNO (Institut de Physique Nucléaire d'Orsay) et de l'ISMO (Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay) à

concevoir un nouveau dispositif permettant l'étude sous rayonnement d'analogues de glaces. Il dispose d'une rampe de mélange permettant d'apporter une réponse adaptée aux demandes des expérimentateurs. Ce nouvel instrument peut être installé sur les lignes du GANIL et assurer un suivi infrarouge, visible et ultraviolet des glaces ainsi que, à terme, un suivi de la composition du gaz de la chambre. Le dispositif IGLIAS a été financé par l'ANR [1] en novembre 2013 pour un développement sur une durée de 48 mois avant la mise à disposition de la communauté scientifique.

5.1 Présentation générale d'IGLIAS

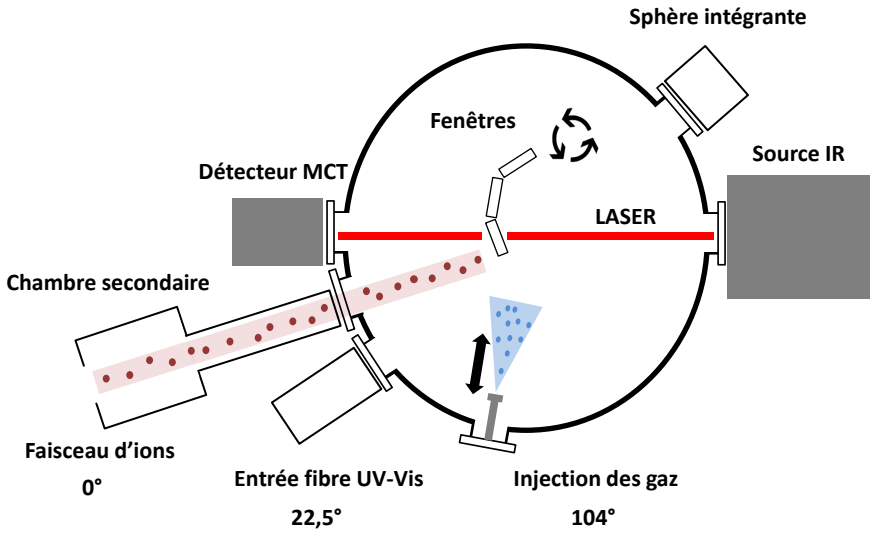


Figure 5.1.1 : *Schéma du dispositif IGLIAS laissant apparaître les trois fenêtres, la buse d'injection des gaz, le spectromètre infrarouge, l'entrée et la sortie des fibres du spectromètre visible-ultraviolet, ainsi que la chambre secondaire assurant un pompage différentiel, par laquelle transite le faisceau d'ions avant de pénétrer dans l'enceinte principale. Les angles indiqués correspondent aux différentes positions données dans la table 5.2.1 pour fenêtre positionnée en face du faisceau d'ions.*

IGLIAS est un dispositif permettant l'étude de glaces sous irradiation (figure 5.1.1). Il s'agit d'un châssis sur lequel est monté une enceinte ultra-vide, une rampe de mélange de gaz, une tête cryogénique rotative et deux spectromètres couvrant les domaines de l'infrarouge, du visible et de l'ultraviolet. Un système performant de pompage amène la chambre à un vide de l'ordre de 10^{-10} mbar, cent fois meilleur que celui obtenu avec CASIMIR. Les échantillons de glaces sont

1. ANR-13-BS05-0004.

produits par la condensation de gaz issus d'une rampe de mélange. Trois porte-échantillons sont montés sur la tête froide dans la chambre ultra-vide. Il est ainsi possible de réaliser 3 irradiations avec 3 glaces potentiellement différentes sans avoir besoin d'ouvrir la chambre afin de procéder à un changement de substrat, conservant ainsi le très bon vide de l'enceinte. Cette disposition permet un gain de temps substantiel pour des expériences d'irradiation, IGLIAS ayant été pensé pour pouvoir être installé sur la ligne IRRSUD ou sur l'aire de recherche à très basse énergie ARIBE, également implantée sur le site du GANIL.

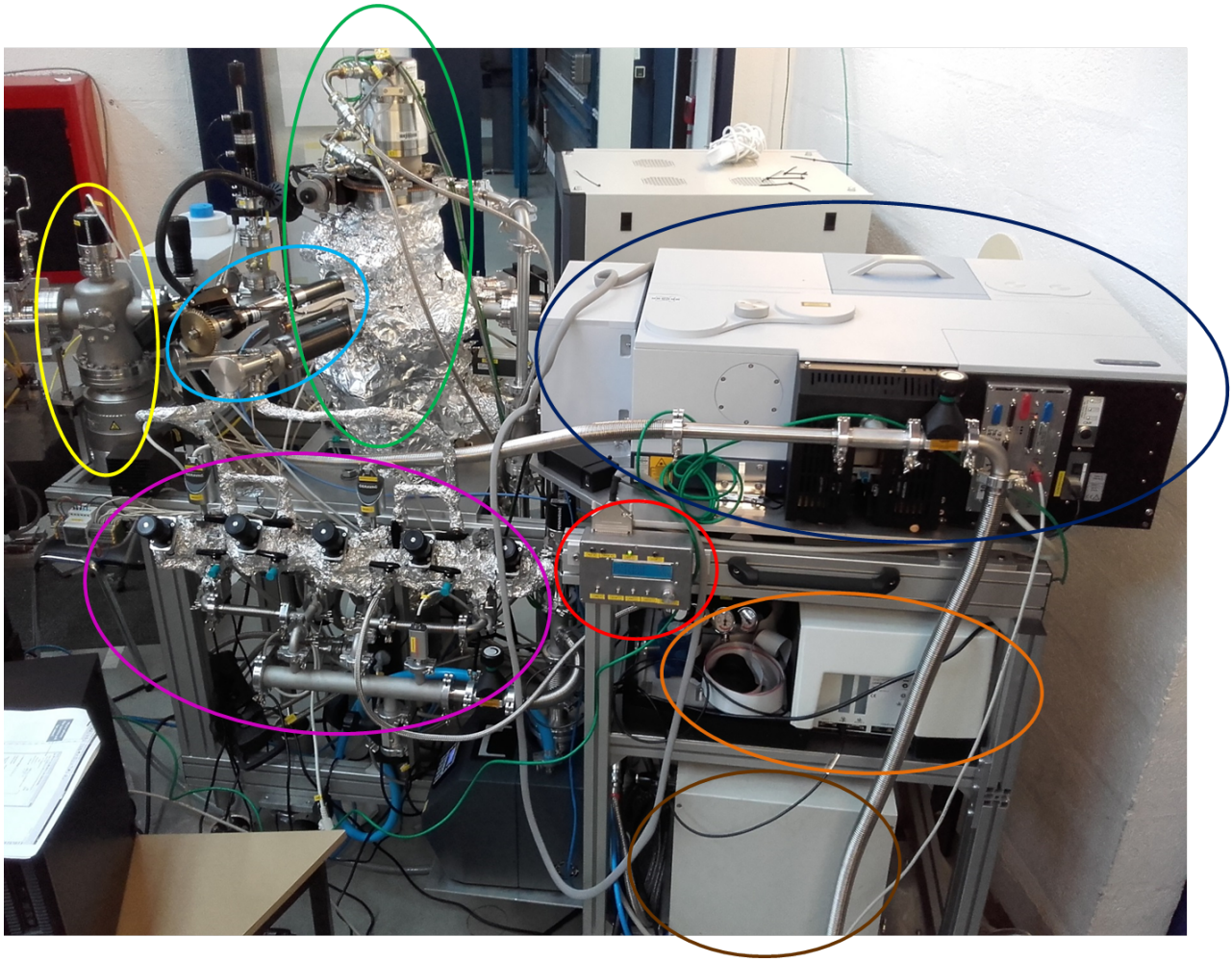


Figure 5.1.2 : *Photographie du dispositif IGLIAS dont différents éléments sont visibles. Vert : enceinte principale et tête froide rotative. Jaune : chambre secondaire. Bleu ciel : buse d'injection des gaz et moteur permettant sa translation. Rose : rampe de mélange de gaz. Rouge : commande électronique de la rotation de la tête froide et de la translation de la buse d'injection des gaz. Bleu marine : spectromètre infrarouge. Orange : spectromètre visible-ultraviolet. Marron : compresseur de la pompe cryogénique et compresseur de la tête froide (non visible).*

5.2 Caractéristiques techniques

5.2.1 Chambres à vide

5.2.1.1 Enceinte principale

La chambre ultra-vide d'IGLIAS dispose d'un système de pompage qui lui permet d'atteindre en fonctionnement optimal une pression de l'ordre de 1.5×10^{-10} mbar. Le vide primaire est réalisé par une pompe Scrollvac SC 30D et le secondaire avec une pompe turbo-moléculaire Turbovac TMP 361. Ces deux dispositifs font descendre la pression à 10^{-8} mbar lorsque l'enceinte est refroidie (voir partie 5.2.3) et sont complétés par l'utilisation d'une pompe cryogénique RPK. Cette dernière fonctionne avec un compresseur à hélium à cycle fermé qui va refroidir les étages de la pompe à différentes températures pour fractionner la condensation à leur surface des molécules présentes dans l'enceinte. La pression dans la chambre est mesurée par deux jauges Ionivac. La première est montée au niveau de la pompe turbo-moléculaire et la seconde directement dans l'enceinte. Néanmoins, le vide d'IGLIAS est en dessous de la capacité de détection de la jauge, cette dernière étant limitée à 5×10^{-10} mbar. La mesure du vide limite a été réalisée une seule fois en utilisant une jauge Bayard-Alpert à filament. Une nouvelle jauge Bayard-Alpert IE414 sera définitivement installée sur l'enceinte pour septembre 2017.

5.2.1.2 Enceinte secondaire de pompage différentiel

La chambre principale d'IGLIAS n'est pas reliée directement aux lignes expérimentales. En effet, le vide de ces lignes étant de l'ordre de 10^{-7} mbar, l'injection directe dans une enceinte avec un vide 1000 fois meilleur serait une importante source de contamination. Afin de palier à ce problème, un volume tampon a été installé sur le dispositif juste avant la connexion vers les lignes (figure 5.1.1). Cette seconde chambre est pompée par la pompe primaire d'IGLIAS et par une pompe turbomoléculaire Turbovac TMP 361 qui permettent d'obtenir un vide de 10^{-8} mbar avec une vanne vers la ligne fermée ou 3×10^{-8} mbar pendant l'irradiation. La pression est obtenue par une jauge Penningvac montée directement dans la chambre. La conductance du tout permet de maintenir une vide différentiel dans cette enceinte.

5.2.2 Rampe de mélange de gaz

Tout comme CASIMIR, les glaces étudiées sont issues de la condensation d'un gaz ou d'un mélange de gaz. A ce titre, IGLIAS dispose d'une rampe permettant de réaliser ces préparations. Elle est composée de quatre volumes identiques et indépendants (figures 5.1.2 et 5.2.1), chacun pouvant être relié à un ballon ou une bouteille de gaz par raccordement direct ou par l'intermédiaire d'un flexible métallique [2]. Le vide de la rampe, de l'ordre de 10^{-6} mbar après un

2. Swagelok SS-FL4TM6TM6-100CM.

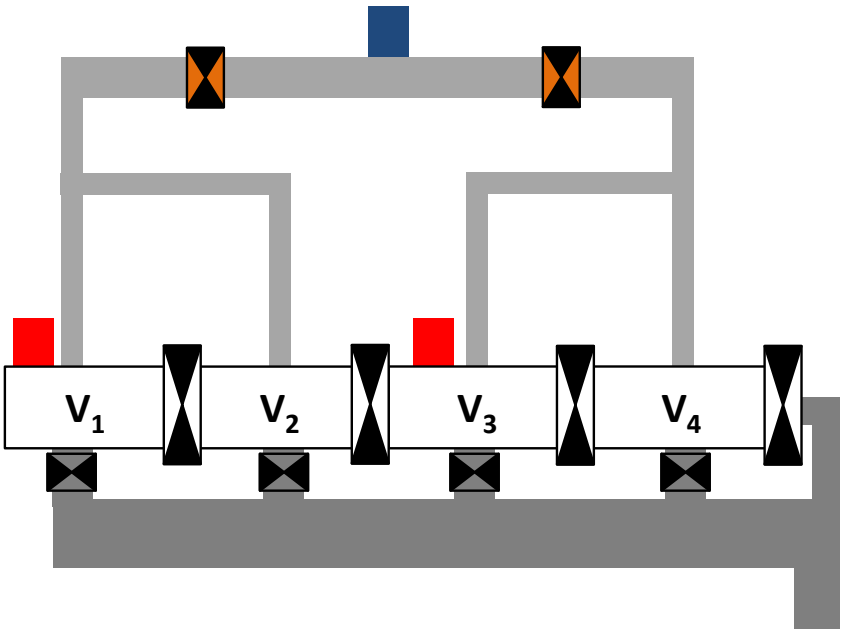


Figure 5.2.1 : *Schéma de la rampe de mélange des gaz. Les quatre volumes sont séparés par des vannes (en noir) et peuvent tous être vidés indépendamment par la ligne d'évacuation (en gris foncé). Deux jauges BaroCell (en rouge) permettent une lecture de la pression dans les différents volumes et d'ajuster les mélanges. L'injection dans la chambre se fait par l'intermédiaire d'une buse (en bleu) après avoir ouvert une vanne micrométrique (en orange).*

étuvage à 90 °C d'au moins 48 heures, est assuré par une pompe Turbolab 80. Les volumes V_1, V_2, V_3 et V_4 peuvent être isolés et pompés indépendamment les uns des autres par différentes vannes (figure 5.2.1). La pression dans les volumes étant contrôlée par deux jauges BaroCell, l'utilisateur d'IGLIAS peut réaliser des mélanges complexes pour une pression totale typique d'une dizaine de mbar dans un volume. Il est ainsi possible d'envisager un dépôt provenant d'un mélange de 4 voire 6 gaz différents avec une grande marge de manœuvre concernant leur proportion respective. L'injection dans la chambre s'effectue en ouvrant une vanne micrométrique après avoir amené la buse d'injection au plus près de la fenêtre comme cela est détaillé ci-après (§5.2.4). Cette vanne permet d'injecter dans un chambre un volume de gaz, mesurable par les jauges, de l'ordre de 0.01 mbar, ce qui permet de réaliser des glaces d'une épaisseur sub-micrométrique. La buse conserve la séparation physique entre les volumes V_1/V_2 et V_3/V_4, ce qui permet de réaliser des mélanges de glaces issues de molécules potentiellement réactives. L'objectif est de pouvoir effectuer la co-déposition sur le substrat sans réaction préalable qui aurait pu avoir lieu en phase gaz dans la chambre de mélange.

5.2.3 Tête froide

IGLIAS est équipé d'un dispositif cryogénique [3] composé d'un compresseur à hélium à cycle fermé qui refroidit une tête froide sur laquelle sont placés trois porte-échantillons. Ces derniers peuvent ainsi être maintenus à une température de l'ordre de 10 K, suffisante pour condenser les gaz qui serviront à produire des glaces. La température de la tête froide est contrôlée par un Lakeshore [4]. Ce dernier convertit des signaux électriques provenant de deux diodes silicium DT-670 placées sur la tête, couvrant une gamme de température allant de 2 à 500 K. Le Lakeshore permet de contrôler la température des porte-échantillons et de piloter un dispositif de régulation par chauffage fixé sur la tête froide. Il est ainsi possible de programmer une rampe en température ou de maintenir les glaces à une température constante. Le contact thermique entre la fenêtre et la tête est assuré par la présence de lamelle d'indium entre les deux éléments.

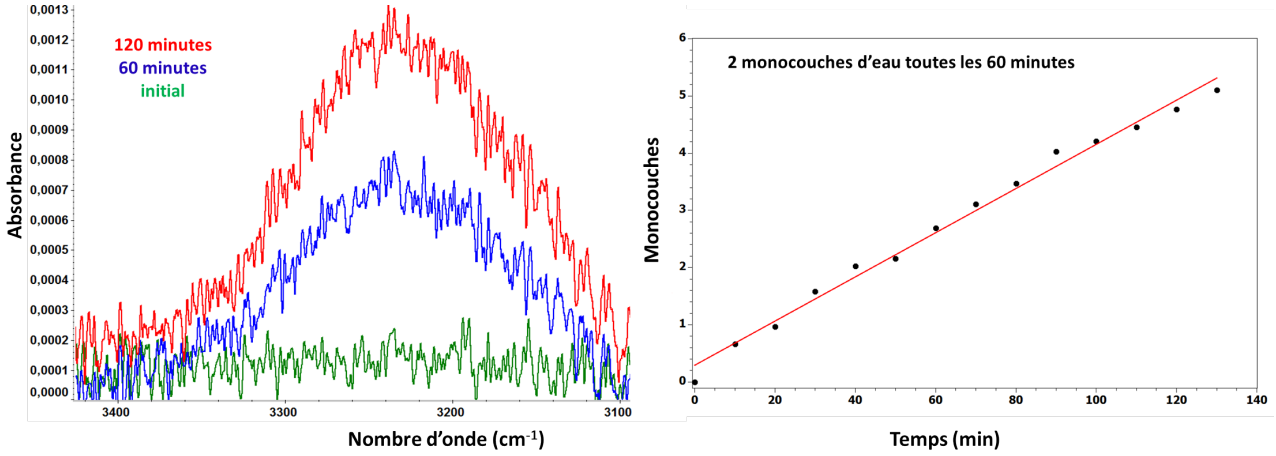


Figure 5.2.2 : *A gauche : spectres infrarouges de la condensation à 10 K du vide résiduel de l'enceinte principale d'IGLIAS centrés sur la bande d'absorption de l'eau autour de 3200 cm^{-1} à différents temps. A droite : évolution du nombre de monocouches d'eau condensées à la surface de la fenêtre en fonction du temps. Un ajustement linéaire permet d'estimer la vitesse de condensation.*

A basse température les molécules d'eau présentes dans le vide résiduel de la chambre vont se condenser à la surface des échantillons produits, fournissant ainsi une source parasite d'eau à la glace qui peut influencer son évolution. Le vide dans la chambre principale d'IGLIAS étant de deux ordres de grandeurs meilleurs que celui de CASIMIR, cette "pollution" est grandement diminuée. Son estimation a été faite en laissant une fenêtre vierge à 10 K pendant plusieurs heures, tout en enregistrant régulièrement un spectre infrarouge de celle-ci. L'apparition d'une absorption autour de 3200 cm^{-1} (figure 5.2.2) témoigne de la condensation de glace, son intégrale permet alors de remonter aux nombres de mono-couches [5] d'eau qui s'y sont déposées.

3. Sumitomo CH-204S.
4. Modèle 336.
5. Une monocouche correspond à une densité colonnaire de 10^{15} molécules cm^{-2}.

La vitesse de condensation avec CASIMIR était de l'ordre d'une mono-couche toutes les 100 secondes, tandis qu'avec IGLIAS cette dernière est d'environ une toutes les trente minutes (figure 5.2.2). Cette vitesse reste toutefois dépendante de la température et donc de la pression dans la chambre, néanmoins la qualité du vide de l'enceinte permet de pouvoir effectuer de longues expériences à basse température sans avoir besoin de réchauffer les fenêtres pour sublimer et pomper la glace formée.

5.2.4 Asservissement rotation et translation

5.2.4.1 Rotation

IGLIAS dispose de trois fenêtres, toutes d'un diamètre de 20 mm, d'une épaisseur de 2 mm et montée tous les 52°, par rapport à la position d'irradiation, sur trois porte-échantillons fixés sur la tête cryogénique (figure 5.2.3). Toutes ces fenêtres doivent pouvoir être placées en différentes positions référencées dans le tableau 5.2.1. La première permet d'acquérir simultanément un spectre infrarouge et d'irradier la fenêtre. La seconde sert à enregistrer un spectre visible-ultraviolet de l'échantillon. La troisième position est utilisée pour réaliser le dépôt d'une glace. Enfin, la position "plume" servira à faire passer un LASER parallèlement à la surface de la fenêtre mais ce dispositif n'est pour l'instant pas implanté sur IGLIAS.

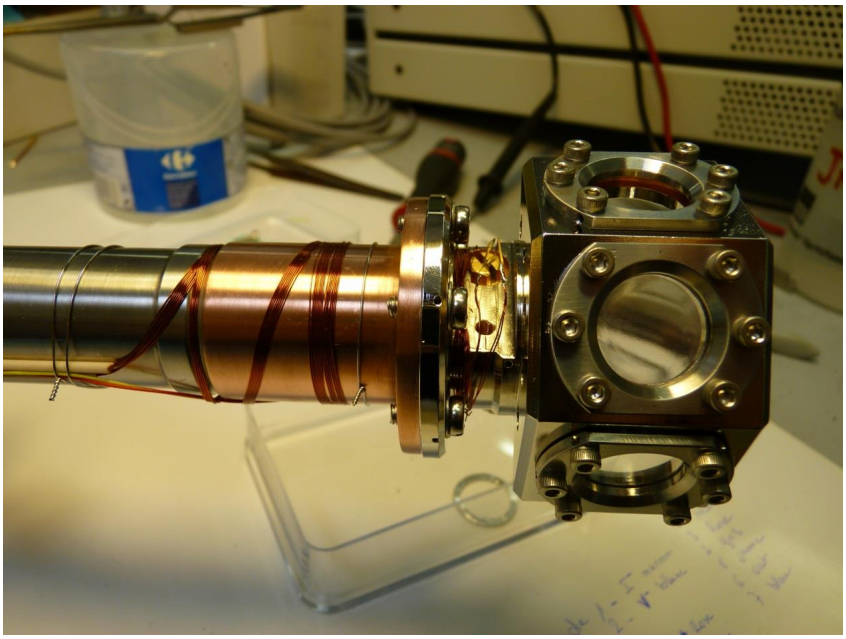


Figure 5.2.3 : *Photographie des trois porte-échantillons sur lesquels se fixent des fenêtres en ZnSe, CsI, SiO_2 ou MgF_2.*

Table 5.2.1 : *Tableau des angles indiqués sur la figure 5.1.1 des différentes positions accessibles aux trois fenêtres :*

Position	Nom	Fenêtre 1	Fenêtre 2	Fenêtre 3
Irradiation et IR	A	0°	52°	104°
Visible-UV	B	22,5°	74,5°	126,5°
Dépôt	C	52°	104°	156°
Plume	D	90°	142°	196°

Afin de pouvoir atteindre l'ensemble de ces positions, IGLIAS est équipé d'un moteur permettant d'entrainer une couronne dentée (180 dents, figure 5.2.4) qui, à son tour, fera tourner la tête froide et donc les fenêtres. Le moteur utilisé est un Mclennan dont un tour permet de déplacer la tête de 2°, couplé à une unité de puissance ST5-Q du même fournisseur.

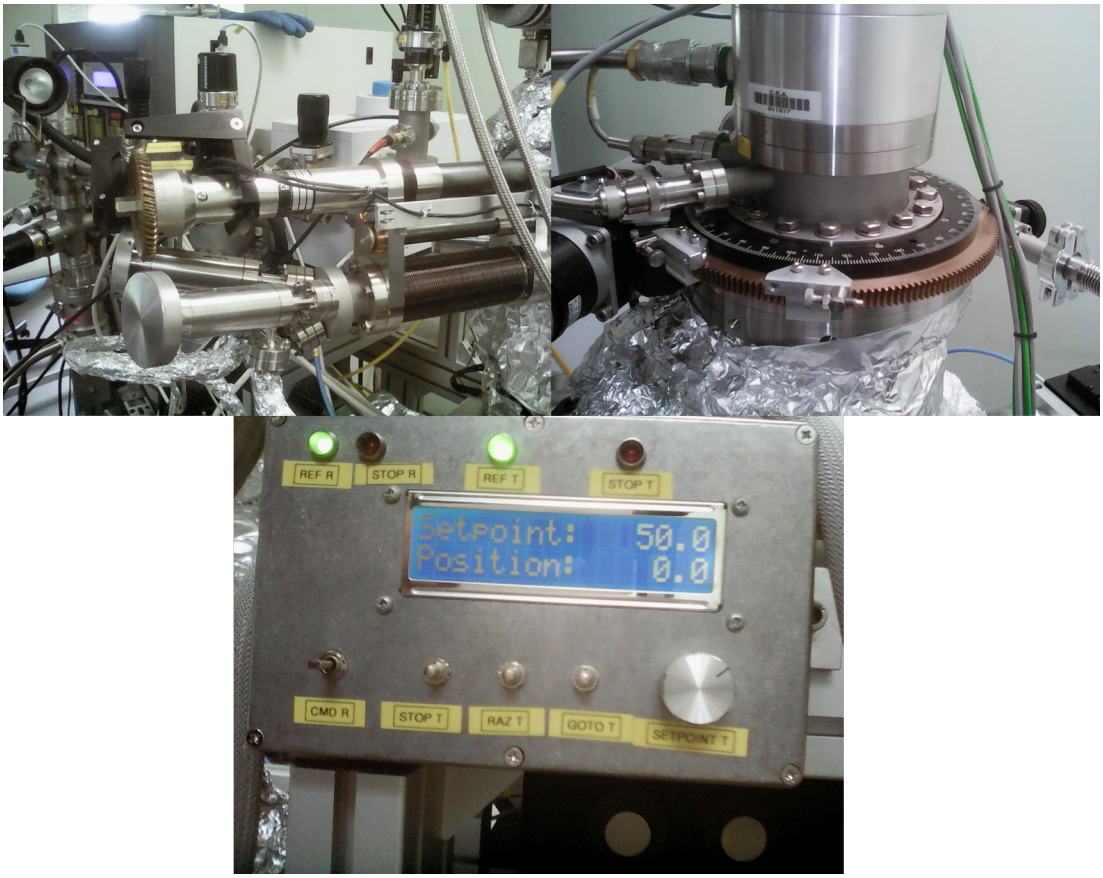


Figure 5.2.4 : *En haut à gauche : dispositif assurant la translation de la buse d'injection des gaz (visible après les vannes micrométriques). En haut à droite : dispositif assurant la rotation de la tête froide. En bas : télécommande permettant de piloter la translation de la buse.*

5.2.4.2 Translation

Lorsque l'utilisateur souhaite produire une glace sur une fenêtre, il doit d'abord placer cette dernière dans la position "Dépôt" appropriée, à savoir C_1, C_2 ou C_3. L'injection du gaz dans la chambre se fait par l'intermédiaire d'une buse qui doit être positionnée suffisamment près de la surface de la fenêtre pour que la condensation soit optimale sur celle-ci et minimale sur les autres - lors d'un dépôt, le vide dans l'enceinte principale monte jusqu'à 10^{-7} mbar. La translation de la buse est pilotée par un moteur Lin Engineering couplé à une unité de puissance ST5-S de Mclennan dont un tour permet d'avancer la buse de 0.028 mm (figure 5.2.4). Cette dernière peut parcourir 100 mm avant de rentrer en contact avec la fenêtre. Néanmoins, afin d'éviter tout risque de détérioration des substrats, les dépôts sont effectués à 15 mm de la surface soit à une distance parcourue de 85 mm.

5.2.4.3 Interface Homme-Machine

Le pilotage de la rotation et de la translation s'effectue au moyen de deux dispositifs distincts.

La tête froide est pilotée par l'intermédiaire d'une interface LabView (5.2.5). Après authentification, l'utilisateur peut commander très simplement le positionnement des trois fenêtres. Il suffit de cliquer sur le bouton "Move X_X" pour que le logiciel communique avec le moteur qui tournera la tête jusqu'à l'endroit voulu. La lecture en temps réel de l'angle est possible en regardant en haut à droite et l'utilisateur peut interrompre à tout moment le mouvement en cours en pressant le bouton "Stop move". Il suffira alors de cliquer à nouveau sur un "Move X_X" pour que la rotation continue vers cette nouvelle position.

La translation, quant à elle, est effectuée par l'intermédiaire d'une télécommande (figure 5.2.4). Cette dernière ne peut être manipulée que lorsqu'une fenêtre est positionnée en "Dépôt". A ce moment, l'utilisateur peut indiquer, via un bouton réglable "Setpoint", la distance à parcourir pour la buse (typiquement 85 mm). La commande "Goto T" va initier la translation, tandis que la position de la buse sera visible en temps réel sur l'écran LCD. A tout moment l'utilisateur peut arrêter le mouvement en pressant "Stop T" et ajuster le *setpoint*. Lorsque le dépôt est terminé, la commande "RAZ T" permet de faire revenir la buse à sa position d'origine.

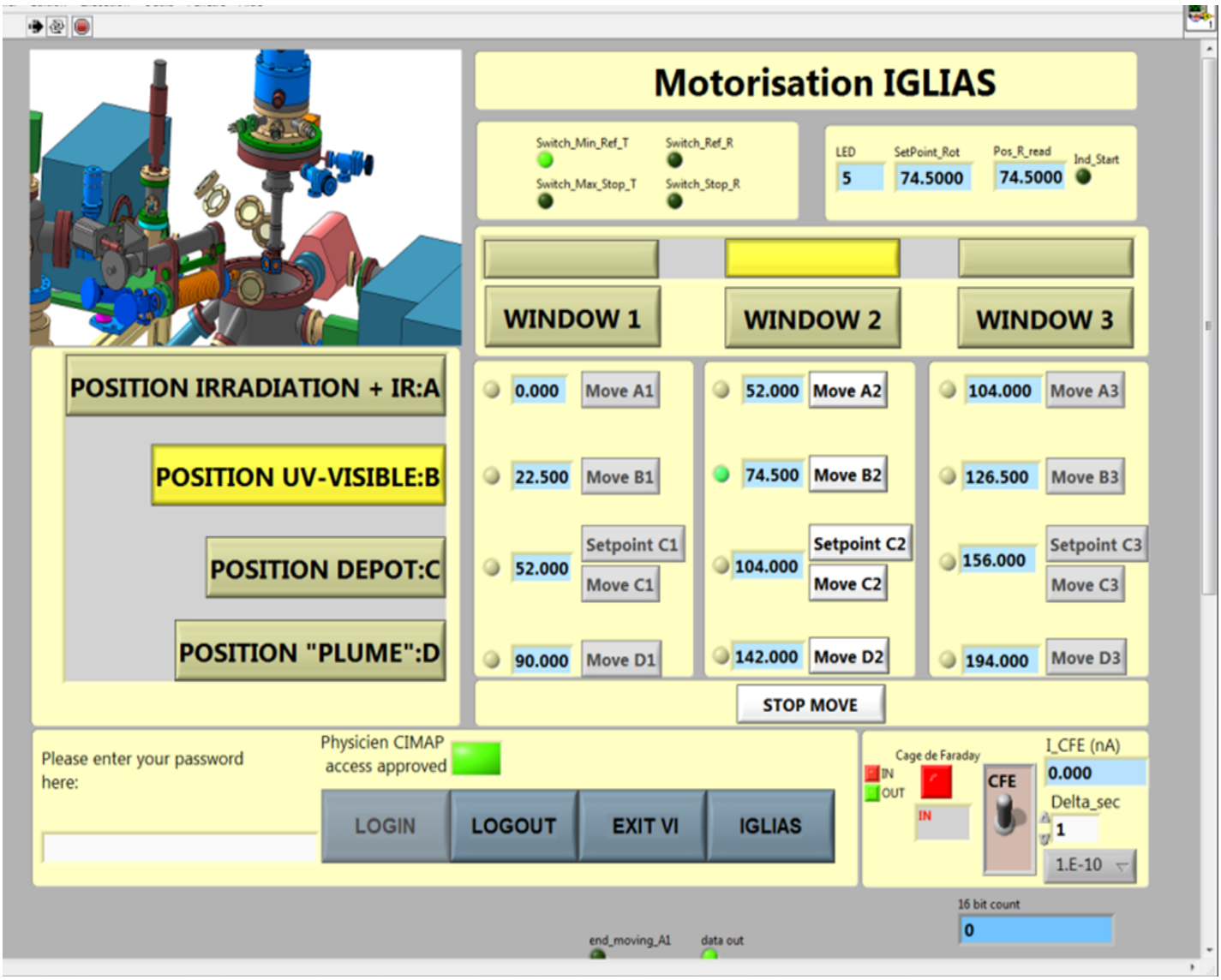


Figure 5.2.5 : *Interface LabVIEW du pilotage d'IGLIAS depuis laquelle tous les déplacements motorisés s'effectuent manuellement. L'image montre que la tête rotative est en position B_2 correspondant à un angle de 74,5° par rapport à l'origine A_1, c'est-à-dire que la seconde fenêtre est placée en face de l'entrée du faisceau du spectromètre visible-ultraviolet.*

5.2.4.4 Sécurité

Afin de limiter au maximum les erreurs de manipulations pouvant entrainer une casse du dispositif et notamment de la buse d'injection des gaz. En effet, l'utilisation de CASIMIR a révélé que le dépôt était la phase la plus critique pendant laquelle une erreur pouvait conduire à l'immobilisation technique du dispositif et compromettre la suite de l'expérience. C'est pourquoi les commandes des moteurs sont sujettes à différentes sécurités. Ainsi, alors que la commande de la rotation peut s'effectuer à distance par l'intermédiaire de l'interface LabView, le pilotage de la translation est possible uniquement en local, c'est-à-dire avec un utilisateur physiquement présent à coté d'IGLIAS pour pouvoir surveiller et, si besoin, intervenir pendant le dépôt.

Un autre dispositif de sécurité empêche l'utilisateur de commander une rotation lorsque la buse d'injection des gaz est en cours de translation. Un interrupteur permet de détecter si cette dernière est complètement sortie de la chambre (0 mm). C'est seulement à ce moment là que le logiciel de contrôle de la rotation peut être utilisé ; il retournera un message d'erreur dans le cas contraire. Un second interrupteur est installé en bout de course pour empêcher la buse de venir au contact de la fenêtre et ainsi prendre le risque de les endommager.

Un dernier dispositif de sécurité permet de faire revenir la tête froide à sa position d'origine lorsque l'utilisateur quitte et ferme l'interface. Une commande manuelle de cette rotation est possible par l'intermédiaire de la télécommande ("CMD R") mais elle n'est utilisée qu'en cas de coupure électrique pour repositionner la tête en A_1 au démarrage. En effet, les boutons "Move XX" sont débloqués lorsqu'un interrupteur détecte la tête en position A_1. Ces sécurités sont résumées dans le tableau 5.2.2

Table 5.2.2 : *Tableau récapitulatif des interrupteurs de sécurité de la rotation et de la translation :*

Interrupteur	Effet en cas de fermeture
Origine rotation A_1	Autorise l'utilisateur à utiliser les boutons "Move"
Fin de course rotation D_3	Met fin à la rotation
Origine translation	Autorise les mouvements de rotation
Fin de course translation	Met fin à la translation
Détection position "Dépôt"	Autorise l'utilisation de la télécommande

5.3 Spectroscopie

5.3.1 Spectromètre infrarouge

IGLIAS est équipé d'un spectromètre d'absorption infrarouge permettant de suivre l'évolution chimique ou structurelle des glaces lors d'irradiation. Il s'agit d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Vertex 70v de chez Bruker pouvant enregistrer des spectres de 500 à

6000 cm^{-1} à une résolution de 1 cm^{-1}. Cet instrument a la particularité d'avoir en permanence le faisceau infrarouge qui évolue dans un vide au moins primaire assuré par une pompe primaire indépendante du système de vide d'IGLIAS. En effet, l'interféromètre, les optiques en amont de la chambre et le détecteur MCT sont exposés à un vide inférieur à 1 mbar [6]. Cette amélioration permet d'obtenir, après une dizaine d'heures de pompage [7], des spectres en minimisant les absorptions liées à l'air (H_2O et CO_2) et en stabilisant le trajet optique dans le spectromètre. Ceci rend possible, par exemple, la détection et l'utilisation de la bande de la molécule de N_2 dans les glaces produites dans l'enceinte ultra-vide. En effet, cette dernière absorbant à 2328 cm^{-1} se retrouvait auparavant noyée dans les variations de signal du CO_2 atmosphérique, le spectromètre de CASIMIR ne disposant pas d'un tel vide mais seulement d'une purge (figure 5.3.1, [129, 130]). Comme le montre la figure 5.1.1, le faisceau infrarouge est injecté dans la

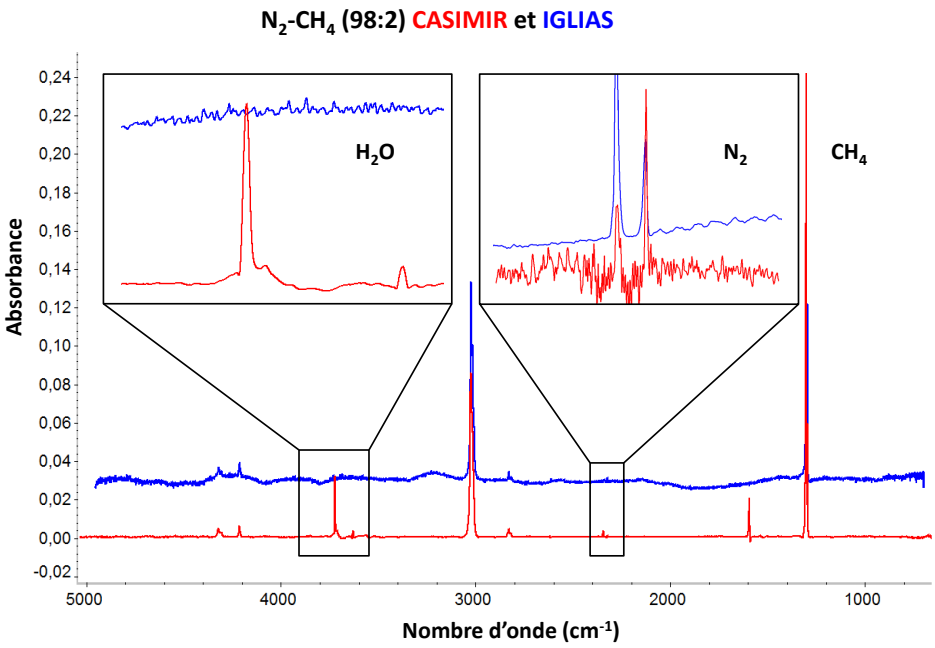


Figure 5.3.1 : *Spectres obtenus avec CASIMIR (rouge) et IGLIAS (bleu) d'une glace issue de la condensation d'un mélange N_2-CH_4 (98 :2). L'effet du meilleur vide dans la rampe de mélange d'IGLIAS se traduit par l'absence de molécules d'eau piégées dans une matrice d'azote, tandis que celui du pompage du spectromètre infrarouge se constate en observant clairement - sans les bandes du CO_2 gazeux - la bande liée à la présence d'azote moléculaire solide.*

chambre et traverse la glace déposée sur une des trois fenêtres en ZnSe, CsI ou MgF_2. La lumière transmise est collectée dans un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide. Contrairement au dispositif précédent, il est possible d'irradier simultanément une fenêtre tout en enregistrant

6. Mesure communiquée par le spectromètre sans plus de précision.

7. Durée arbitraire afin de garantir une pression optimale dans l'interféromètre, le pompage des optiques s'effectuant par de faibles conductances.

un spectre infrarouge de cette même fenêtre. Pour des raisons évidentes d'encombrement, l'irradiation se fait en incidence normale, tandis que l'angle entre le faisceau infrarouge et la fenêtre est de 12°. L'ensemble des données - densités de colonne et épaisseurs - produites avec IGLIAS présentées dans la suite de cette thèse auront pris en compte cette légère correction trigonométrique.

Le logiciel OPUS, fourni par Bruker, contrôle les paramètres du spectromètre et permet en particulier d'acquérir des spectres automatiquement en fixant préalablement une fréquence temporelle d'enregistrement. Cette fonctionnalité permet, par exemple, de suivre l'évolution chimique d'un résidu en cours de formation pendant le recuit. L'analyse fine de spectres pris à intervalle régulier pendant 40 heures permet une meilleure compréhension des processus physico-chimiques en jeu lors de la recombinaison/polymérisation du résidu décrite au chapitre précédent.

5.3.2 Spectromètre visible-ultraviolet

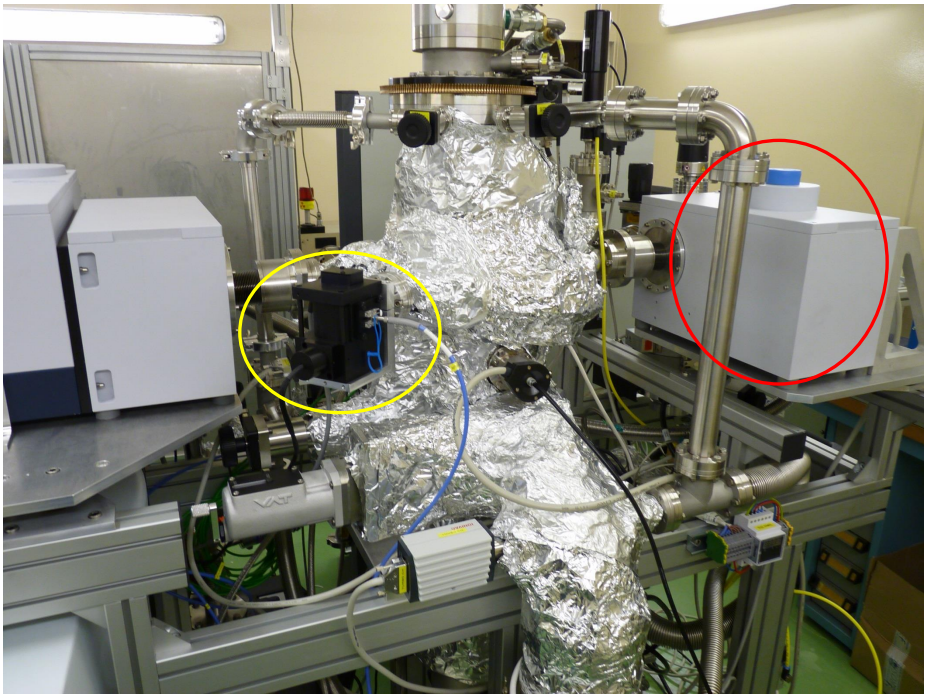


Figure 5.3.2 : *Photographie montrant l'arrière d'IGLIAS par rapport à la figure 5.1.2. Jaune : sphère intégrante du spectromètre visible-ultraviolet. Rouge : détecteur MCT du spectromètre infrarouge.*

En complément de l'analyse infrarouge, IGLIAS dispose d'un spectromètre Lambda 650 de chez Perkin Elmer, fonctionnant dans le domaine visible et ultraviolet. Le faisceau lumineux est amené dans la chambre par l'intermédiaire d'une fibre optique [8]. Malgré une coupure aux

8. QP1000-2-SR de chez IDIL Fibres Optiques.

basses longueurs d'onde limitant l'analyse de 200 à 800 nm, l'utilisation d'un faisceau fibré a été choisi en raison des contraintes d'encombrement du châssis d'IGLIAS qui ne permettent pas d'avoir un faisceau *classique* en transmission ou en réflexion. Un connecteur SMA relie la fibre à un collimateur qui focalise le faisceau sur une fenêtre adaptée (MgF_2 ou SiO_2) à incidence normale. Le faisceau transmis est collecté ensuite dans une sphère intégrante (figure 5.3.2) qui convertit le signal lumineux en signal électrique par l'intermédiaire d'un photo-multiplicateur. Le spectre est obtenu en comparant l'intensité du faisceau transmis à un faisceau de référence collecté directement dans la sphère par une seconde fibre.

L'utilisation de ce second instrument permet d'étendre la gamme de longueur d'onde pour l'analyse des glaces sous irradiation. Néanmoins, l'utilisation de ce spectromètre requiert de tourner la fenêtre irradiée en position "Visible-UV" et ne permet donc pas une analyse *automatisée* pendant l'expérience. Les expériences décrites dans la suite de cette thèse n'ont pas utilisé ce domaine. Cette spectroscopie se révèle par exemple utile pour l'analyse de la production d'ozone ou d'espèces soufrées. Comme cela est indiqué dans le chapitre 7, IGLIAS pourrait également servir pour des études de matériaux semi-conducteurs sous irradiation dont le suivi est effectué dans le visible et l'ultraviolet.

Premières irradiations avec IGLIAS | 6

Sommaire

6.1 Fractionnement isotopique durant l'irradiation d'une glace N_2-CH_4 76

6.1.1 Irradiation de la glace 77

6.1.2 Obtention des résidus 79

6.1.3 Analyse *ex situ* des résidus par NanoSIMS 85

6.2 Irradiation de glaces marquées : mélange N_2-CH_4-CD_4 85

L'hydrogène et l'azote possèdent deux isotopes stables : ^{1}H et ^{2}H (ou D pour deutérium) et ^{14}N et ^{15}N. Les rapports D/H et ^{15}N/^{14}N servent à caractériser la matière dans le système solaire. En effet, les valeurs sur Terre sont connues - D/H [1] $= 1.56\times10^{-4}$ pour le premier et ^{15}N/^{14}N $= 3{,}678\times10^{-3}$ pour le second - et font office d'étalon de référence pour la comparaison avec ceux d'objets extraterrestres (figure 6.0.1, [166, 167]).

Les mesures de ces rapports dans différents objets ou réservoirs comme les atmosphères planétaires [168–170], les comètes [160, 171–173] les météorites [62, 174] ou le milieu interstellaire [175] permettent de contraindre leurs origines et de mieux comprendre celle de l'hydrosphère terrestre. .

Les analyses conduites sur la matière organique contenue dans les chondrites carbonées révèlent que cette dernière contient de la matière isotopique avec des enrichissements en deutérium δD et en azote 15 $\delta^{15}N$ atteignant jusqu'à 1000 $^0/_{00}$ [176, 177]. Ces caractéristiques se retrouvent partiellement dans la matière organique des UCAMMs. Ces dernières présentent un enrichissement δD moyen de 2000 à 3000 $^0/_{00}$. Des phases particulièrement riches en deutérium font monter cette valeur à près de 24000 $^0/_{00}$, soit près de 30 fois la valeur de référence sur Terre. En revanche, les rapports ^{15}N/^{14}N des UCAMMs sont globalement proches de la référence atmosphérique et donne un enrichissement $\delta^{15}N$ de l'ordre de 60 $^0/_{00}$ [70].

Les irradiations conduites avec le dispositif CASIMIR ont montré que l'action du rayonnement cosmique galactique sur des objets glacés du nuage de Oort, puis leur transit vers le système solaire interne et enfin l'entrée atmosphérique produisaient un résidu similaire à la matière organique trouvée dans les micrométéorites ultracarbonées. La mise en service du dispositif IGLIAS a permis de réaliser des expériences visant à comprendre la formation de cette matière enrichie, en irradiant deux types de glaces d'azote et de méthane : une non marquée et une marquée isotopiquement en deutérium.

1. SMOW : *Standar Mean Ocean Water*.

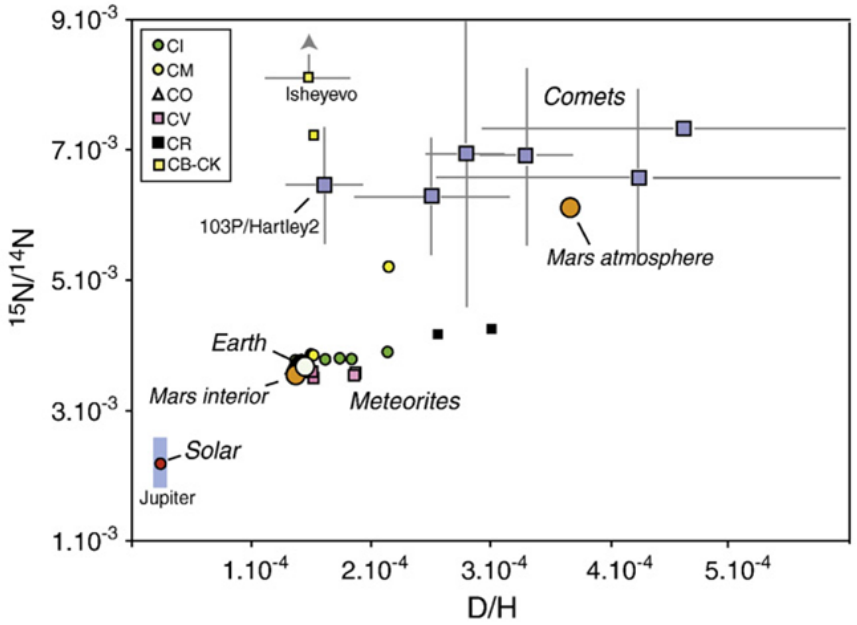


Figure 6.0.1 : *Représentation du rapport $^{15}N/^{14}N$ en fonction du rapport D/H pour différents objets du système solaire comme des planètes, des comètes ou des chondrites carbonées (CI, CM, CO, CV, CR et CB-CK). Figure extraite de [167]. Le faible D/H du Soleil s'explique par les réactions thermonucléaires qui convertissent le D en ^{3}He.*

6.1 Fractionnement isotopique durant l'irradiation d'une glace N_2-CH_4

La première expérience utilisant le dispositif IGLIAS a eu lieu en octobre 2016. Le premier objectif de cette campagne était de s'assurer que le dispositif s'insérait correctement sur la ligne de faisceau IRRSUD du GANIL et de vérifier le bon fonctionnement des divers systèmes de pompage et d'analyse après un déplacement sur une centaine de mètres sur chariot. Les objectifs scientifiques étaient d'irradier un mélange de glaces N_2-CH_4, de recuire à température ambiante et d'obtenir ainsi un résidu afin de pouvoir mesurer *ex situ* les rapports isotopiques en D/H et $^{15}N/^{14}N$ de ce dernier. En effet, notre collaboration s'intéresse désormais à la compréhension de l'origine du fractionnement isotopique trouvé dans la matière organique des UCAMMs. La première expérience conduite avec IGLIAS visait donc à clarifier le rôle de l'irradiation sur ce fractionnement ; les ions du rayonnement cosmique galactique peuvent-ils être la source des fractionnements isotopiques en D/H et $^{15}N/^{14}N$ observés dans la matière organique des UCAMMs ? Prévue initialement pour produire un seul résidu, la première expérience avec ce nouveau dispositif a été un succès et a permis d'en produire trois.

Les paramètres du faisceau utilisé pour ces irradiations sont indiqués dans le tableau 6.1.1. Trois fenêtres ont été installées sur la tête froide : deux fenêtres en CsI (W_1 et W_3) pour la spectroscopie infrarouge et une en SiO_2 (W_2) pour la spectroscopie visible-ultraviolette. Les

analyses des premières expériences avec le dispositif CASIMIR ont montré que le mélange avec 10% de méthane et 90% d'azote permettait d'obtenir un résidu assez épais et de composition finale similaire au mélange avec 2% de méthane. Nous avons opté pour que les expériences effectuées avec le dispositif IGLIAS utilisent la même bouteille de gaz d'azote et de méthane à 10% des précédentes irradiations. Les résultats présentés dans la suite de cette partie concerne ceux obtenus sur la fenêtre W_1, en CsI.

Table 6.1.1 : *Caractéristique du faisceau utilisé :*

Noyau	Energie (MeV)	Pouvoir d'arrêt (keV μm^{-1})	Parcours projeté (μm)
$^{129}Xe^{13+}$	92	4600	28

6.1.1 Irradiation de la glace

Les dépôts sont obtenus en injectant au moyen d'une buse le mélange de gaz au devant d'une fenêtre. Cette dernière est maintenue à la température de 9 K sous une pression d'environ 7×10^{-10} mbar. Le gaz se condense alors et forme une fine couche de glace qui est analysée par spectroscopie infrarouge. Les informations concernant ces trois dépôts sont indiquées dans la table 6.1.2. La fenêtre W_2 n'étant pas adaptée pour la spectroscopie infrarouge, l'épaisseur est estimée en se basant sur la quantité de gaz injectée dans la chambre lors du dépôt. La qualité du vide de la rampe de mélange des gaz - de l'ordre de 10^{-7} mbar - permet d'obtenir des glaces sans contamination en eau contrairement à ce qu'il se passait avec le dispositif CASIMIR.

Table 6.1.2 : *Résumé des trois irradiations :*

Fenêtre	Épaisseur (μm)	Fluence (ions cm^{-2})	Dose (eV $molécule^{-1}$)
W_1	18.9 ± 0.2	8×10^{12}	18
W_2	≈ 19	4×10^{12}	9
W_3	13.0 ± 0.1	8×10^{12}	18

L'irradiation du premier échantillon a été menée jusqu'à une fluence finale de 8×10^{12} ions cm^{-2} correspondant à une dose déposée de l'ordre de 19 eV $molécule^{-1}$. Des spectres infrarouges ont été pris à différentes fluences intermédiaires afin de caractériser l'évolution chimique de la glace. Les spectres ainsi obtenus sont présentés aux figures 6.1.1 et 6.1.2.

La figure 6.1.1 montre que la structure générale de l'échantillon évolue comme lors des précédentes expériences. Cela se confirme en comparant les spectres dans la région entre 3600

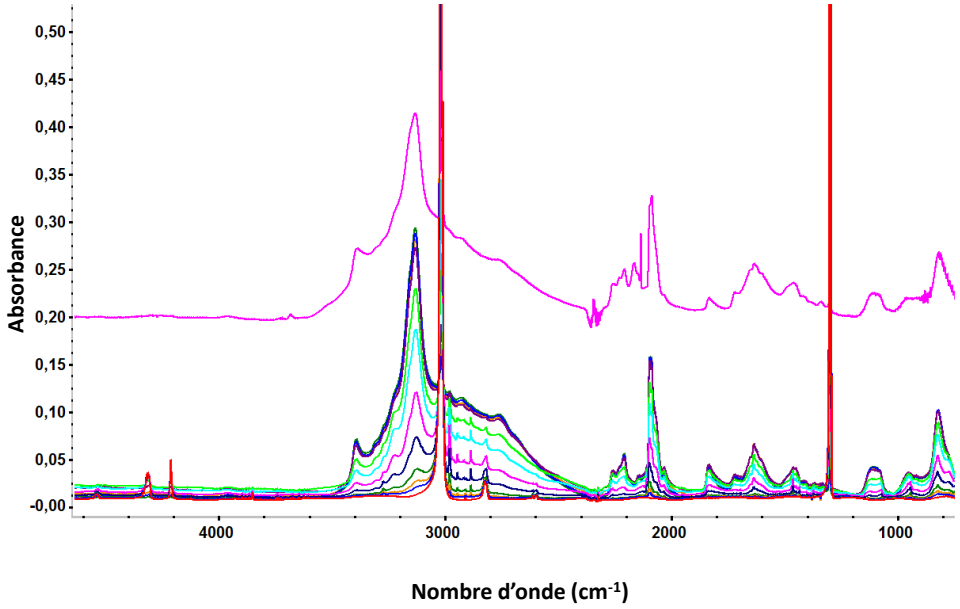


Figure 6.1.1 : *Spectres infrarouges de la fenêtre W_1 pris aux fluences (doses) suivantes : 0 (0), 5×10^{10} (<1), 1×10^{11} (<1), 2×10^{11} (<1), 5×10^{11} (1), 1×10^{12} (2), 2×10^{12} (5), 3×10^{12} (7), 5×10^{12} (12), 6×10^{12} (14), 7×10^{12} (16) et 8×10^{12} ions cm^{-2} (18 eV molécule^{-1}). Le spectre le plus en haut est celui de l'échantillon [b] obtenu avec CASIMIR.*

et 2600 cm^{-1}, la structure émergeant à cet endroit ne diffère pas notablement des expériences précédemment conduites dans CASIMIR. Ce n'est pas le cas lorsque l'on regarde la région où s'identifie le HCN. Alors que des molécules de CO (2140 cm^{-1}) et des radicaux OCN$^-$ (2170 cm^{-1}) étaient abondamment produits, l'irradiation avec IGLIAS ne conduit à aucune formation de ce dernier et à des traces de CO. Le dernier spectre montre que le monoxyde de carbone a une densité de colonne de 6.4×10^{14} molécules cm^{-2} soit près de 15 fois moins que pour l'échantillon [b], produit avec CASIMIR, à la même dose. Il s'agit d'une preuve de la réduction drastique de contamination en eau des échantillons pendant le dépôt et au cours de l'irradiation. Une seconde différence est dans l'aspect de l'absorption relative au HCN et au radical CN$^-$, respectivement à 2100 et 2090 cm^{-1}. La bande du HCN est plus intense que lors des précédentes expériences et sa densité de colonne est doublée par rapport à celle de l'échantillon [b] à la même dose. Le processus menant à la formation du HCN est plus efficace lorsqu'il n'y a pas de compétition avec la production de molécules oxygénées. Cette efficacité n'est en revanche pas modifiée dans le processus radiolysant les molécules de méthane, les deux dispositifs montrant une diminution d'environ 90% du méthane à dose équivalente.

L'absence d'eau dans les échantillons ne modifie pas l'action radiochimique des ions lourds sur le méthane mais elle contribue à une augmentation du rendement de production de la molécule de HCN. Ses probables précurseurs n'ont pas l'opportunité de former des molécules

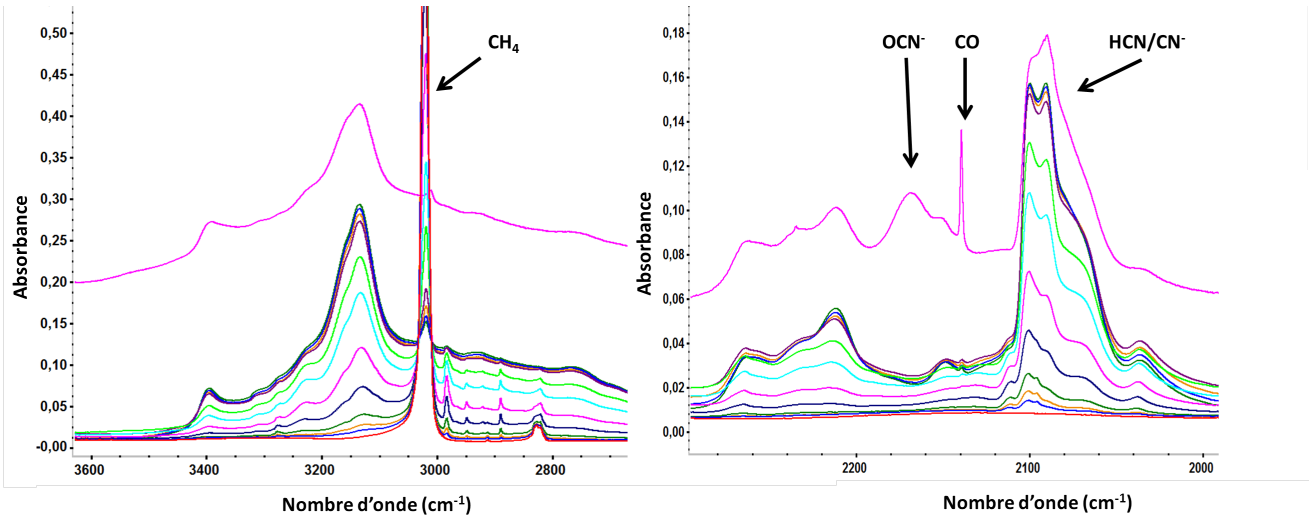


Figure 6.1.2 : *Spectres infrarouges centrés autour de 3000 cm^{-1} montrant la destruction du méthane et montrant la formation de molécule de HCN autour de 2100 cm^{-1}. Les fluences des spectres sont celles de la figure 6.1.1.*

comportant de l'oxygène.

6.1.2 Obtention des résidus

Une fois les trois irradiations terminées, le dispositif chauffant placé sur la tête froide et piloté par le Lakeshore d'IGLIAS permet de contrôler la remontée en température des échantillons. Comme avec CASIMIR, cette étape vise à sublimer doucement les espèces volatiles et à former un résidu stable à température ambiante afin de le récupérer pour des analyses ultérieures. La chambre bénéficiant d'un vide permettant de travailler à froid avec une contamination en eau négligeable, il a été décidé de réchauffer les échantillons de 9 K à 210 K avec une rampe de 0.1 K min^{-1} puis de 0.2 K min^{-1} pour atteindre 300 K. Durant la remontée, des spectres infrarouges de la fenêtre W_1 ont été enregistrés. Le nouveau logiciel de contrôle du spectromètre infrarouge permettant d'enregistrer de manière automatique des spectres en réglant une fréquence temporelle d'enregistrement, ces derniers ont été sauvés toutes les 10 minutes pendant toute la durée de la rampe. Ce chauffage a donc été suivi en direct de 8 K à 300 K pour un total de 240 spectres infrarouges. L'analyse fine de ces spectres permettra de mieux comprendre la formation du résidu. En raison de leur nombre, l'affichage complet de ces spectres n'est pas envisageable mais certains d'entre eux sont présentés afin d'illustrer les comportements décrits ci-après. Voici une description qualitative de l'évolution des spectres en fonction de la température :

— 9 K - 29 K : Diminution des bandes liées au méthane montrant une disparition progressive de cette molécule.

— 39 K - 53 K : Les bandes du méthane ne sont plus significativement présentes. Leurs structures continuent néanmoins à évoluer, témoignant d'un processus sous-jacent plus complexe qu'une simple sublimation. Il se pourrait que les bandes restantes soient dues à des contributions de méthane piégé dans le résidu en formation et qui diffuseront par la suite. Aux alentours de 39 K, la bande attribuée au radical CN^- à 2090 cm^{-1} commence également à diminuer probablement par recombinaison, sans que celle du HCN à 2100 cm^{-1} ne soit modifiée.
— 54 K - 120 K : La structure allant de 3600 à 1600 cm^{-1} évolue fortement : elle absorbe la bande présente à 3400 cm^{-1}, tandis que la bande à 3142 $^{-1}$ augmente. Dans la région du HCN, la bande relative au CN^- a été diminuée de moitié, tandis que celle du HCN augmente fortement (figure 6.1.3).
— 121 K - 134 K : La bande à 3142 cm^{-1} diminue pour se retrouver noyée dans le large signal allant de 3600 à 1600 cm^{-1}. La bande du CN^- est encore diminuée d'un facteur deux. Celle du HCN diminue brusquement d'un facteur 10 alors qu'elle n'avait pas subi de modification jusqu'à présent. A 133 K, la bande présente depuis la fin de l'irradiation à 1460 cm^{-1} commence à se dédoubler avec une seconde absorption à 1440 cm^{-1} (figure 6.1.4).
— 135 K - 154 K : La structure allant de 3600 à 1600 cm^{-1} ne se complexifie pas mais perd un facteur deux en intensité. L'absorption à 2100 cm^{-1} a complètement disparu et il en va de même pour la bande à 1460 cm^{-1} (figure 6.1.5).
— 155 K - 170 K : La structure allant de 3600 à 1600 cm^{-1} continue à être réduite, perdant cette fois un facteur 15. L'absorption à 1440 cm^{-1} disparait également.
— 171 K - 300 K : Le spectre à 171 K et celui à 300 K sont très semblables surtout dans la zone allant de 3600 à 1600 cm^{-1} et dans celle allant de 1660 à 1550 cm^{-1}. En revanche, entre 2300 et 2000 cm^{-1} les spectres évoluent fortement. Cette région comporte, à 171 K, 4 absorptions à 2212, 2142, 2102 et 2034 cm^{-1}. Toutes sauf celle à 2142 cm^{-1} disparaissent au cours de la remontée. La température exacte n'est cependant pas connue pour l'instant pour des raisons instrumentales, elle est néanmoins supérieure à 266 K (figure 6.1.6).

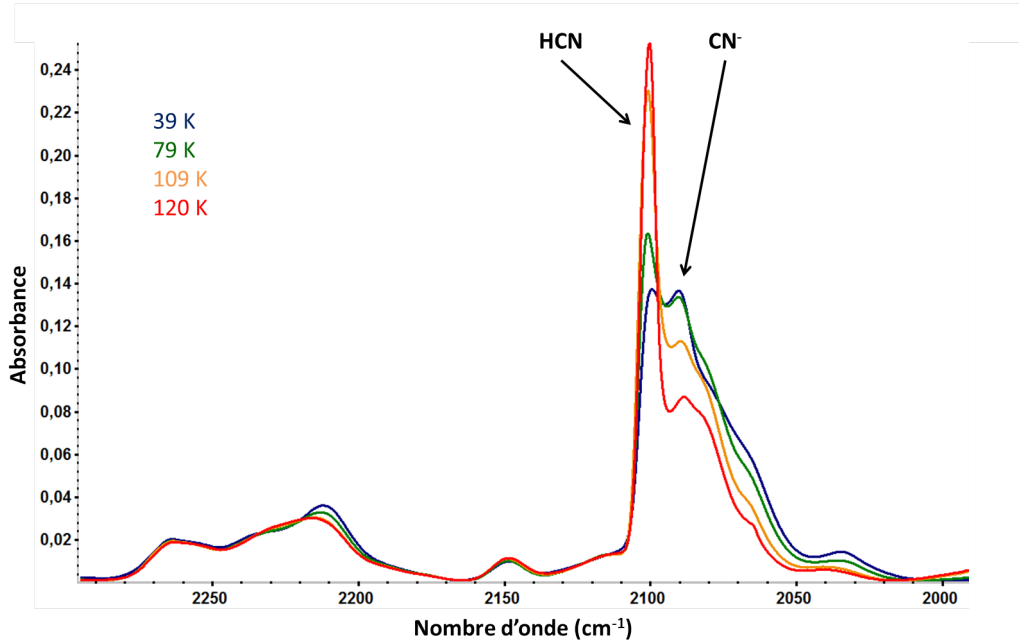


Figure 6.1.3 : *Superposition de spectres à différentes températures montrant l'augmentation de la bande liée au HCN (2100 cm^{-1}) en parallèle à la diminution de celle du CN^- (2090 cm^{-1}).*

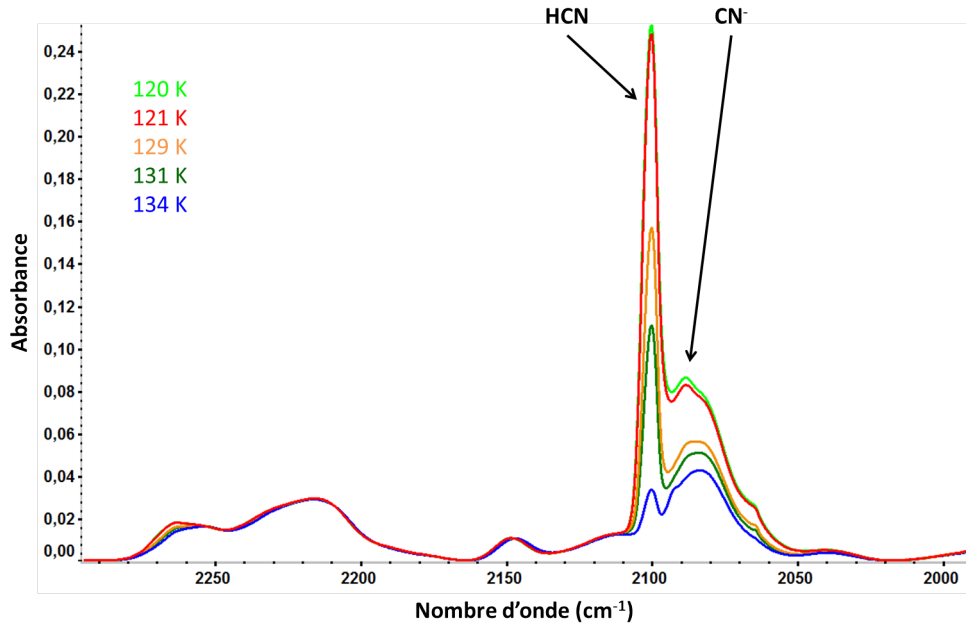


Figure 6.1.4 : *Superposition de spectres à différentes températures montrant la diminution de la bande liée au HCN.*

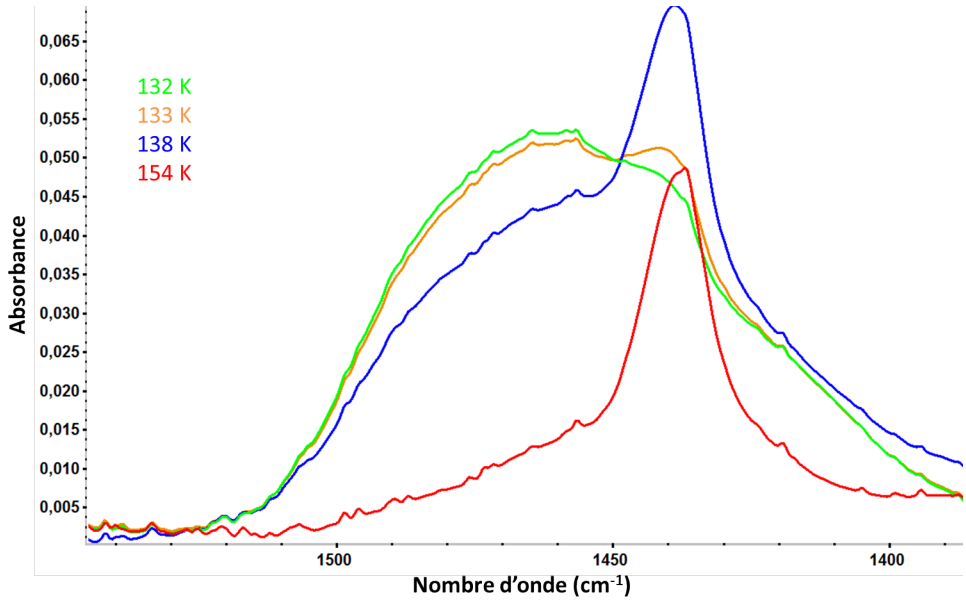


Figure 6.1.5 : *Superposition de spectres à différentes températures montrant l'évolution de la structure entre 1500 et 1400 cm^{-1}. Elle n'est pour le moment pas encore clairement comprise et expliquée.*

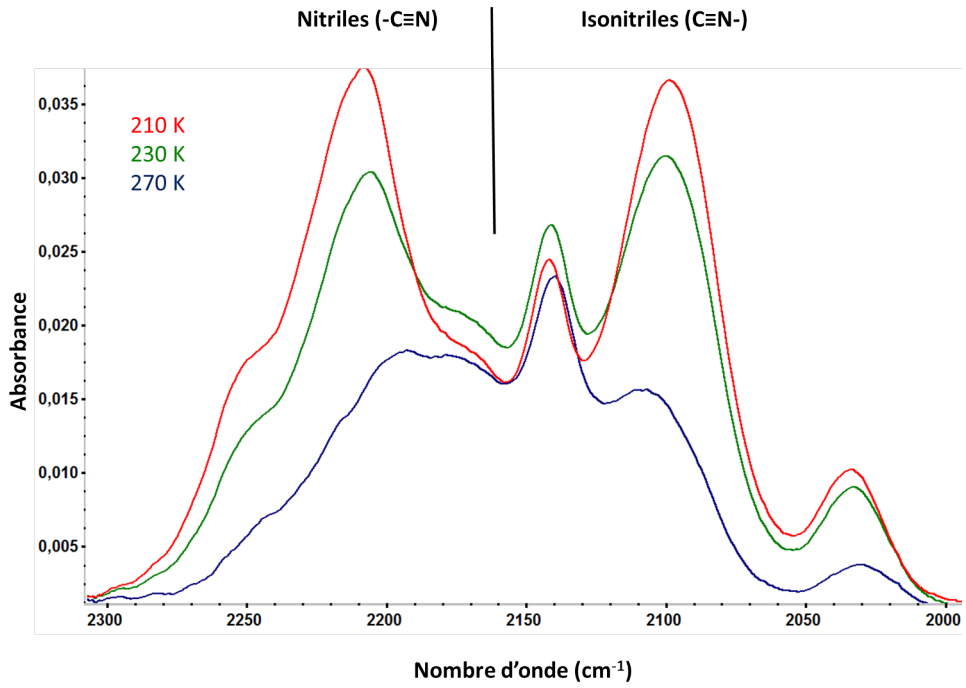


Figure 6.1.6 : *Superposition de spectres à différentes températures montrant l'évolution de la structure responsable de la bande associée aux nitriles et isonitriles des résidus.*

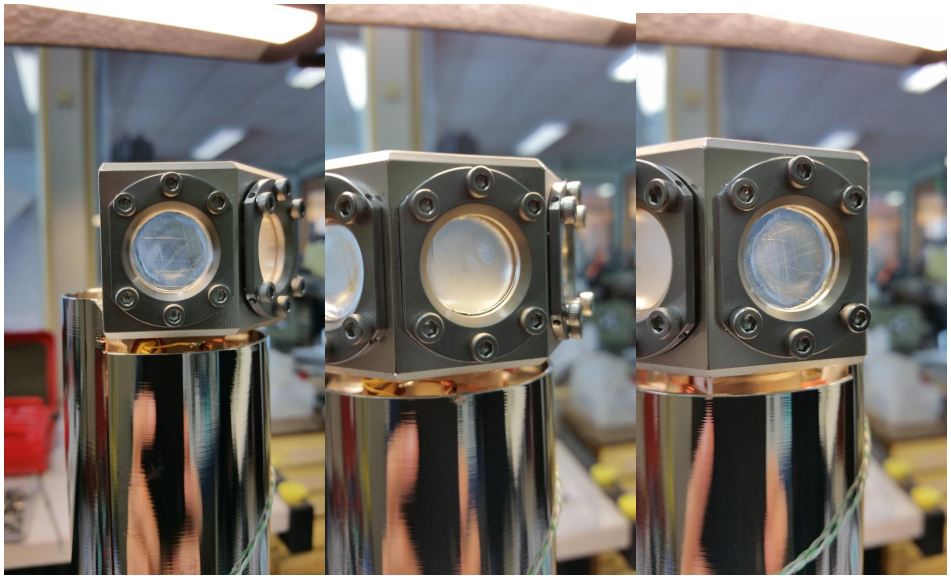


Figure 6.1.7 : *Photographies des différents résidus obtenus au cours de l'expérience.*

Lorsque la température atteint 300 K, après thermalisation puis la prise d'un spectre - figure 6.1.8 -, les résidus sont extraits de la chambre et stockés dans des containers individuels sous vide avant de partir pour le CSNSM (figure 6.1.7).

Les spectres de ces derniers ne présentent pas l'absorption caractéristique des liaisons C=O autour de 1720 cm^{-1}, ce qui est cohérent avec l'absence de pollution en eau des échantillons. Les bandes en dessous de 2500 cm^{-1} sont concordantes avec les résultats obtenus avec CASIMIR, toutefois la bande des liaisons N-H semble légèrement plus complexe. Elle présente de manière marquée deux bandes à 2972 et 2940 cm^{-1} qui étaient présentes mais moins intenses sur les précédents résidus. Cependant la différence la plus importante est dans la partie supérieure de la structure, les deux résidus possèdent deux absorptions bien distinctes dans cette zone. Cette sous-structure était présente dans l'échantillon [b] mais elle était masquée par la bande liée aux liaisons O-H relatives à la contamination en eau de l'échantillon. Toutefois, il est important de remarquer que les deux résidus obtenus dans les mêmes conditions expérimentales sont tout à fait similaires entre eux. Cela montre que l'absence ou la présence d'eau en petite quantité n'impacte pas outre-mesure la formation du résidu de type "polymère de HCN", réduisant ainsi les contraintes sur la composition de la surface glacée des potentiels corps parents.

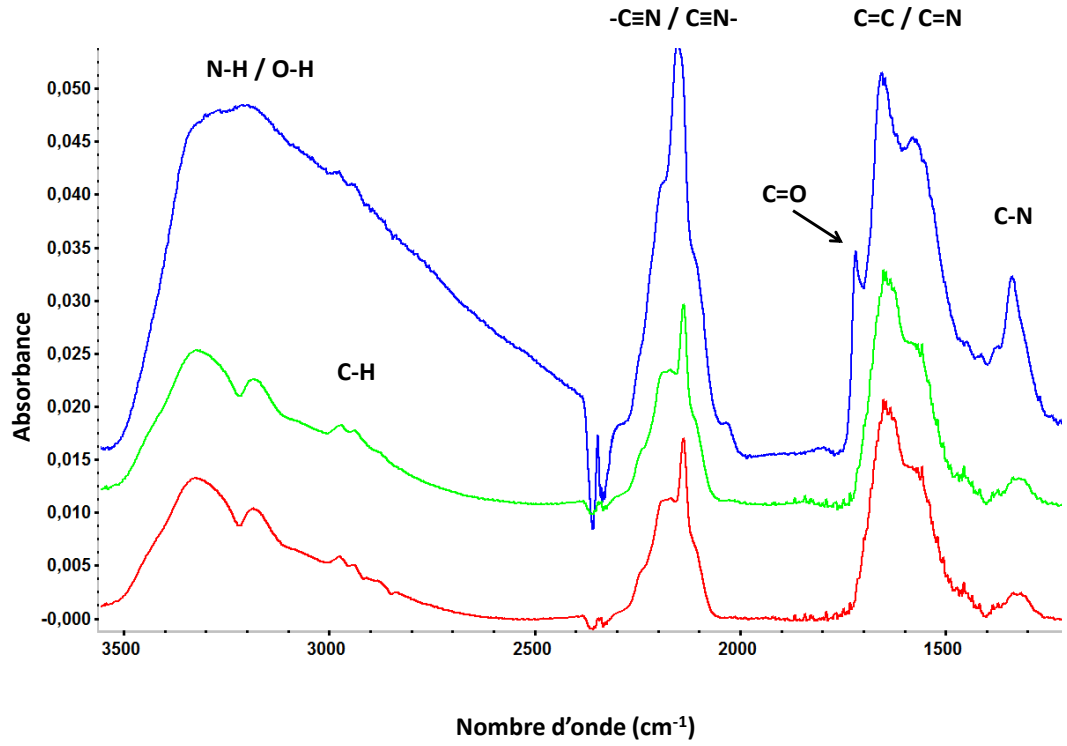


Figure 6.1.8 : *Spectres infrarouges des résidus des fenêtres 1 (rouge), 2 (vert) et de celui provenant de l'échantillon [b] (bleu).*

6.1.3 Analyse *ex situ* des résidus par NanoSIMS

L'objectif de cette première expérience était de d'étudier dans quelle mesure les ions lourds pouvait ou non affecter l'enrichissement isotopique des résidus. Afin de pouvoir trancher, un résidu a été analysé au NanoSIMS dont la description succincte se trouve dans le chapitre 3. L'échantillon est sorti de son container et une partie est recouverte d'une très fine couche d'or - une vingtaine de nm - afin d'évacuer convenablement les charges apportées par le faisceau d'ions primaires lors des mesures. Il est ensuite placé sur un support disposé à l'intérieur de la chambre d'analyse de l'appareil, préparation montrée en figure 6.1.9. Les réglages de l'instrument permettent de séparer les éléments et leurs isotopes [70]. L'analyse par spectrométrie de masse du rapport de production des couples de molécules C_2D^-/ C_2H^- et $C^{15}N^-/C^{14}N^-$ permettra d'estimer les rapports D/H et $^{15}N/^{14}N$ des résidus pour conclure quant au rôle des ions dans le fractionnement isotopique des résidus. Les échantillons sont stockés sous ultra-vide et ces analyses sont en cours.

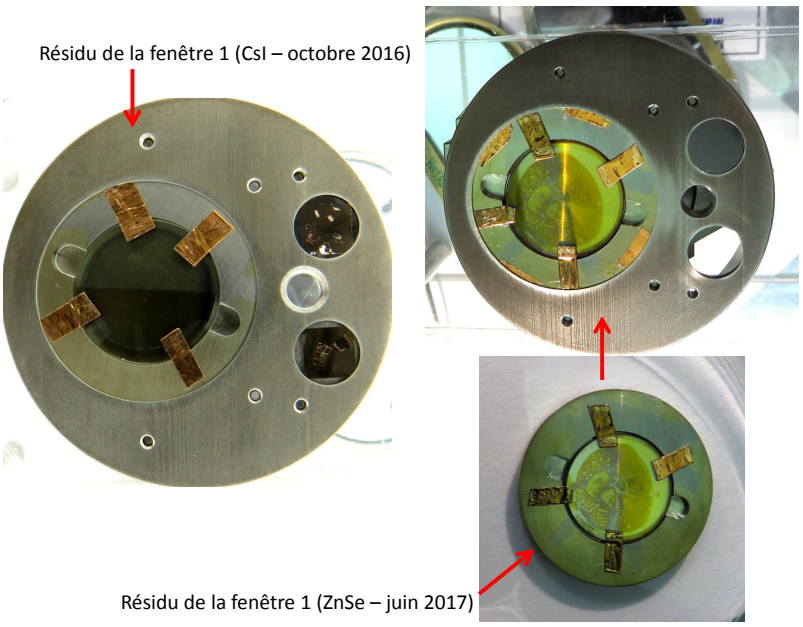


Figure 6.1.9 : *Photographie de deux navettes préparées pour l'analyse au NanoSIMS. Le premier est monté avec un résidu obtenu sur une fenêtre en CsI obtenu en octobre 2016 avec une glace d'azote et de méthane à 10%. Le second l'est avec un résidu sur une fenêtre en ZnSe obtenu en juin 2017 avec une glace d'azote et de méthane à 10% ainsi que de méthane marqué isotopiquement.*

6.2 Irradiation de glaces marquées : mélange N_2-CH_4-CD_4

La seconde expérience en ligne avec le dispositif IGLIAS a eu lieu en juin 2017. Elle a consisté à irradier différentes glaces contenant du méthane marqué isotopiquement. Nous avons

utilisé deux bouteilles de gaz, la première étant celle des précédentes expériences comprenant un mélange de 90% d'azote et de 10% de méthane. La seconde est une bouteille de méthane lourd CD_4 (pureté 99%). Trois fenêtres de ZnSe - W_1, W_2 et W_3 - ont été montées sur les porte-échantillons de la tête froide d'IGLIAS. Les dépôts en "sandwich" réalisés sur chacune des fenêtres sont présentés sur la figure 6.2.2. Les ions utilisés pour l'irradiation proviennent d'un faisceau de $^{129}Xe^{13+}$ à 88 MeV dont les paramètres sont sensiblement les mêmes que ceux de la table 6.1.1. Les expériences ayant eu lieu très peu de temps avant la finalisation de ce manuscrit, seule une description de l'évolution chimique de la glace condensée sur la fenêtre W_1 sera présentée ici.

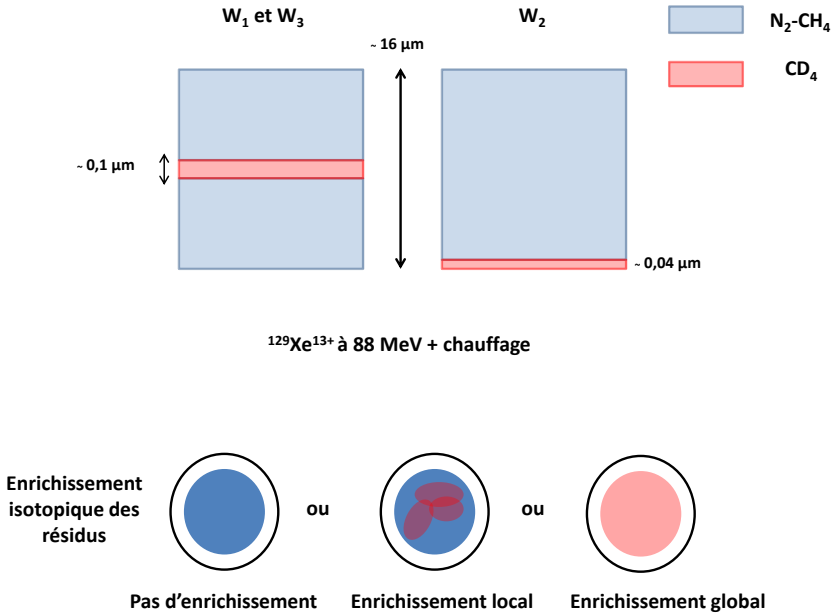


Figure 6.2.1 : *Schéma des deux types de dépôt réalisés et de l'objectif de l'expérience. Un "sandwich" a été condensé sur les fenêtres W_1 et W_3, tandis qu'une fine couche de méthane isotopique recouverte par une épaisse couche du mélange non marqué a été condensée sur la fenêtre W_2. Le but de l'expérience est d'irradier puis de chauffer ces différents échantillons pour obtenir des résidus. Ces derniers seront analysés par NanoSIMS afin de déterminer si, et comment, la matière isotopique s'est incorporée dans le résidu.*

Les vibrations du méthane lourd sont décalées par rapport à celle du méthane à cause des différences de masse réduite de ces deux molécules, comme cela est visible sur la figure 6.2.2. La correspondance entre les absorptions du CH_4 et du CD_4 est présentée dans la table 6.2.1. Le dépôt de couche de CD_4 est recouvert par une seconde couche du mélange d'azote et de méthane afin de la protéger des effets de pulvérisation, tout en préservant la présence conjointe de molécules riches en carbone et azote pour la formation du résidu.

Les trois fenêtres ont été exposées à la même fluence et donc à la même dose (table 6.2.2). Cette dernière a été choisie car elle est atteinte relativement rapidement et les précédentes

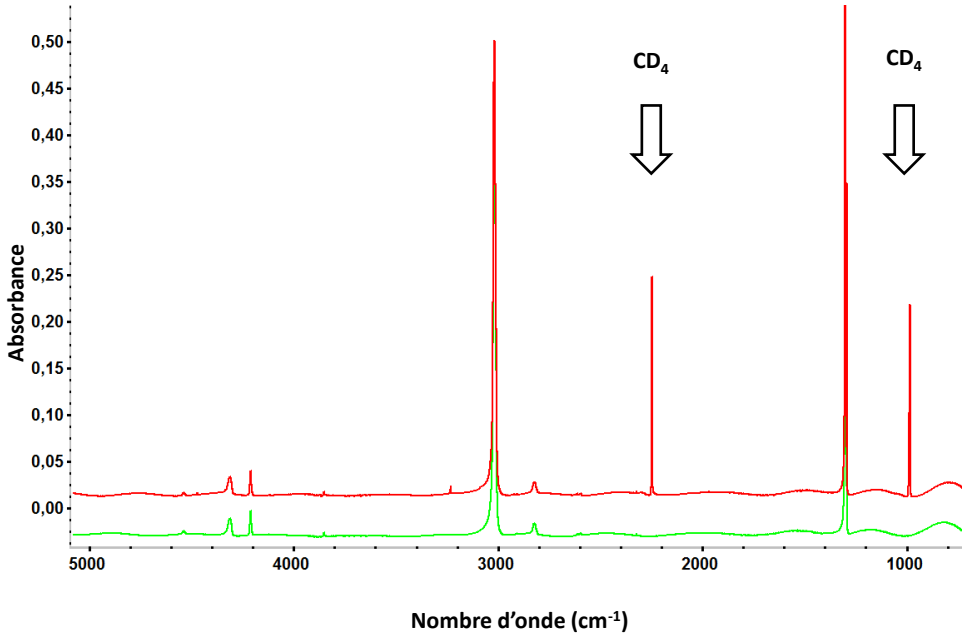


Figure 6.2.2 : *En vert : spectre infrarouge de la première couche d'azote et de méthane déposée sur la fenêtre W_1. En rouge : spectre infrarouge après l'ajout d'une fine couche de méthane lourd. Les bandes d'absorptions indiquées par une flèche correspondent aux absorptions des molécules de CD_4.*

Table 6.2.1 : *Correspondance des deux absortions les plus intenses entre le méthane marqué ou non :*

Vibration du méthane (cm^{-1})	Vibration du méthane lourd (cm^{-1})
Élongation C-H : 3010	Élongation C-D : 2252
Déformation C-H : 1305	Déformation C-D : 990

expériences ont montré qu'elle était suffisante pour produire un résidu de bonne qualité. L'irradiation est toujours suivie par spectroscopie infrarouge et les spectres enregistrés sont présentés sur la figure 6.2.3.

Les spectres sont plus complexes que les précédents obtenus par irradiation d'une glace non marquée car des espèces deutérées sont formées, augmentant ainsi le nombre d'absorptions. Les spectres n'ont pas pu être analysés pour l'instant, mais il est néanmoins possible de constater que l'évolution du spectre dans sa globalité est similaire aux expériences passées. En particulier, le phénomène du plateau semble de nouveau se reproduire, les deux spectres correspondants aux fluences élevées ne présentant pas d'évolution spectrale significative. Bien que les deux glaces ne diffèrent que par leur structure, un résultat - qui mériterait une analyse plus approfondie - est que le spectre à la dose finale des fenêtres W_1/W_3 et W_2 présente quelques légères différences. Bien qu'ils soient dans leur ensemble similaires, des absorptions à 2551, 2401 et 1888 cm^{-1} ne

Table 6.2.2 : *Résumé des trois irradiations :*

Fenêtre	Résumé	Épaisseur (μm)	Fluence (ions cm^{-2})	Dose (eV molécule^{-1})
W_1	N_2-CH_4 / CD_4 / N_2-CH_4	$\approx$ 8 / 0.1 / 8	1×10^{13}	22
W_2	CD_4/N_2-CH_4	$\approx$ 0.04 / 16	1×10^{13}	22
W_3	N_2-CH_4 / CD_4 / N_2-CH_4	$\approx$ 8 / 0.1 / 8	1×10^{13}	22

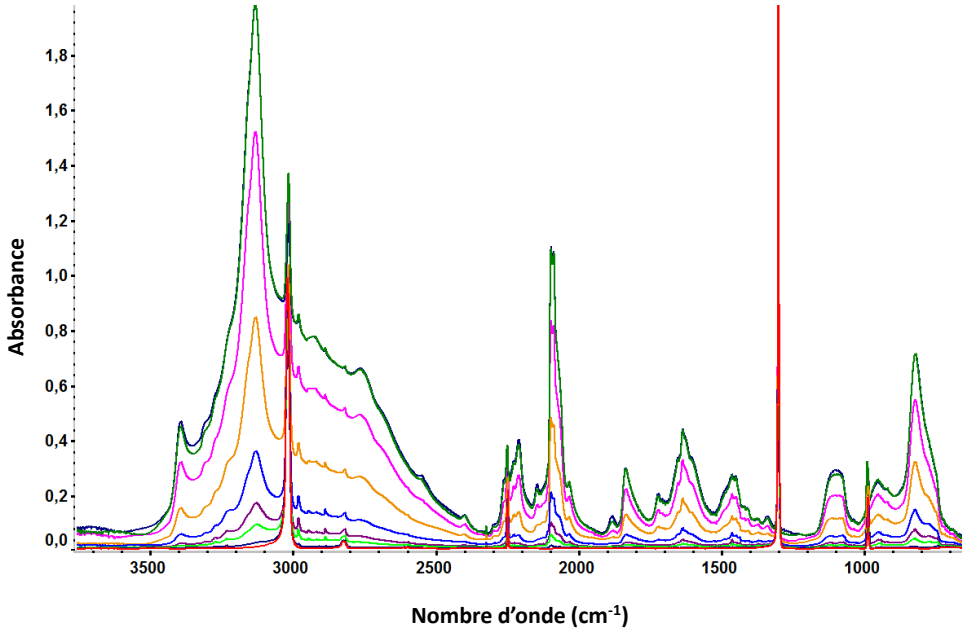


Figure 6.2.3 : *Spectres infrarouges de la fenêtre W_1 pris aux fluences (doses) suivantes : 0 (0), 8×10^{10} (<1), 5×10^{11} (1), 1×10^{12} (2), 2×10^{12} (5), 4×10^{12} (9), 6×10^{12} (14), 8×10^{12} (19) et 1×10^{13} ions cm^{-2} (23 eV molécule^{-1}).*

sont visibles que sur les fenêtres W_1 et W_3 (figure 6.2.4). Il est certain que ces trois absorptions sont dues à des molécules deutérées car elles n'apparaissent pas dans les spectres obtenus lors de la première expérience. Dès lors, il se pourrait que les ions n'arrivent pas avec suffisamment d'énergie dans la couche de CD_4 - dans le cas de W_2 - puis qu'ils en perdent une grande partie dans la couche de 16 μm d'azote et de méthane. L'énergie des ions lorsqu'ils arrivent dans cette couche est d'environ 18 MeV pour un pouvoir d'arrêt de 3900 keV μm^{-1}. Ceci montre que la dose déposée dans la couche de CD_4 est inférieure à celle déposée dans le mélange N_2-CH_4. Les ions ne peuvent donc pas avoir une action radiochimique suffisamment efficace pour conduire à la formation d'espèce comportant un ou plusieurs atomes de deutérium. L'intensité de la bande

relative au CD_4 indiquée sur la figure 6.2.4 montre que l'irradiation sur la fenêtre W_2 n'a pas radiolysé la même fraction de cette molécule, ce qui étaye l'hypothèse précédente.

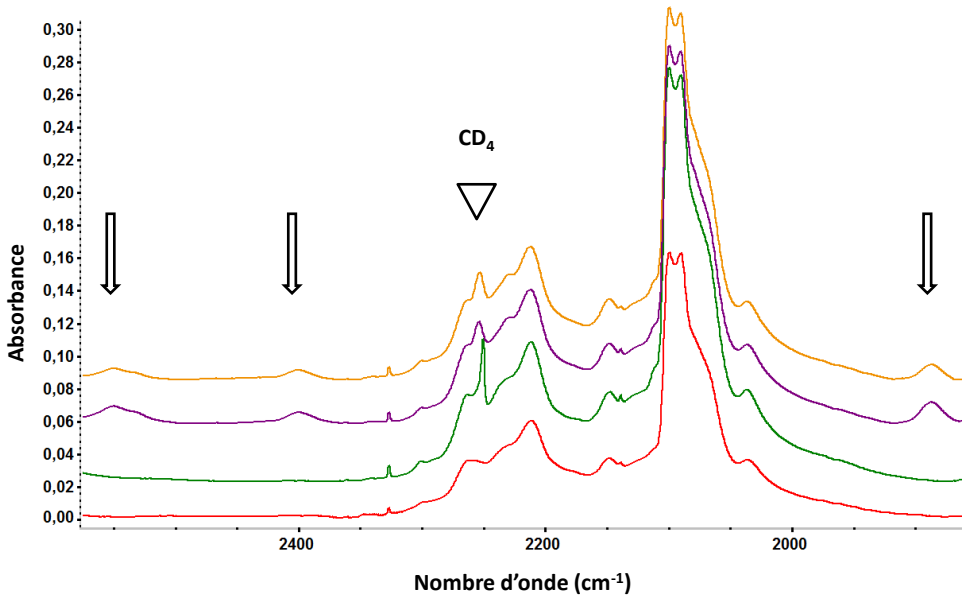


Figure 6.2.4 : *En rouge : spectre d'une glace d'azote et de méthane lors de la première expérience conduite avec IGLIAS à une dose de 18 eV molécule^{-1}. En vert : spectre à la dose finale de l'échantillon W_2. En violet : spectre à la dose finale de l'échantillon sur W_3. En orange : spectre à la dose finale de l'échantillon sur W_1. Les flèches indiquent les trois bandes n'apparaissant qu'avec l'irradiation sur les fenêtres avec un dépôt "sandwich". Le triangle pointe sur une des bandes du CD_4, dont la structure est différente pour l'échantillon porté par W_2.*

Une fois les trois irradiations terminées, les échantillons sont chauffés doucement jusqu'à 300 K avec une rampe à 0.1 K min^{-1} de 9 à 148 K, puis une rampe à 0.2 K min^{-1} jusqu'à la température finale. Le recuit a été suivi sur la fenêtre W_3 avec des spectres enregistrés à tous les degrés. Un problème de connexion entre le spectromètre et l'ordinateur a toutefois empêché la prise de spectres à partir de 180 K.

A 300 K, les spectres des résidus sont pris puis extraits de la chambre, conditionnés sous vide et expédiés à l'IAS et au CSNSM. Ils seront analysés ultérieurement au NanoSIMS afin d'établir l'éventuelle incorporation d'atomes de deutérium dans la matière organique formée pendant l'irradiation (figure 6.1.8).

Les spectres infrarouges de deux résidus sont visibles sur la figure 6.2.5. Ces spectres, issus de résidus obtenus dans les mêmes conditions expérimentales, sont similaires. Ils ressemblent également aux spectres des résidus obtenus précédemment avec IGLIAS ou avec CASIMIR. Les différences avec les résidus précédents peuvent s'expliquer par la présence de liaisons impliquant des atomes de deutérium, ce que les analyses au NanoSIMS devraient confirmer.

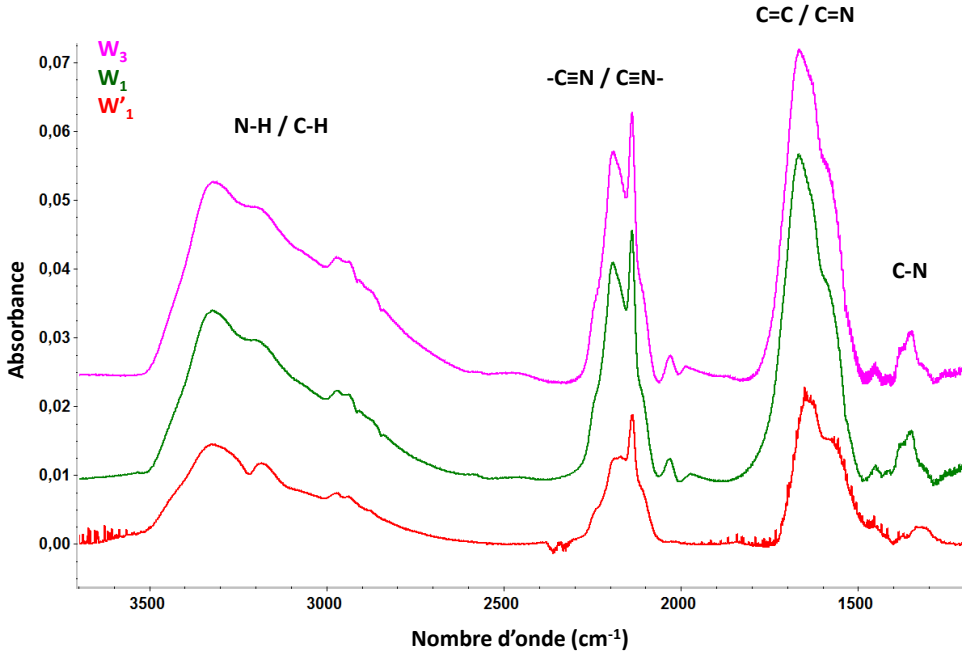


Figure 6.2.5 : *Superposition des spectres infrarouges des résidus obtenus sur les fenêtres W_1 et W_3 au cours de cette expérience. Le spectre du résidu de la fenêtre W_1 de la première expérience est également affiché sous le nom W'_1.*

Conclusion 7

7.1 Origine de la matière organique des UCAMMs

La mise au point d'un programme de collecte de poussières extraterrestre dans les neiges du Pôle Sud a permis de découvrir deux nouvelles familles de micrométéorites non fondues : celles à grains fins poreux et les ultracarbonées. La composition de ces dernières est exceptionnelle et laisse penser à une probable origine cométaire. En particulier, la présence d'une matière organique très abondante, riche en azote et appauvrie en oxygène par rapport à la matière organique insoluble généralement observée dans les météorites carbonées, soulève des interrogations quant à son origine. L'obtention d'une telle matière organique requiert l'interaction entre un rayonnement énergétique et un précurseur carboné et azoté. Des scénarios de formation expliquant l'origine de cette matière ont été proposés, dont le plus prometteur consistait en l'exposition, dans le système solaire externe, de corps parents glacés au rayonnement cosmique galactique. Des expériences en laboratoire visant à reproduire la surface d'un objet orbitant dans le nuage de Oort qui serait exposé à l'action radiochimique d'un tel rayonnement ont été menées.

Les résultats, qui ont été présentés dans la première partie de ce manuscrit, ont mis en évidence que l'irradiation par des ions de glaces représentatives de la surface d'objets transneptuniens conduisait à la formation dans la glace initiale de nombreuses molécules filles comme HCN ou espèces radicalaires comme CN^-. Les temps caractéristiques d'irradiation correspondant aux expériences réalisées sont de l'ordre de la centaine de millions d'années, à une distance héliocentrique où les petits corps glacés sont exposés au rayonnement cosmique galactique.

Un chauffage lent jusqu'à 300 K a servi à simuler l'augmentation de la température à la surface d'un corps glacé lorsqu'il se rapproche du Soleil dans le système solaire interne. Cette étape modifie en profondeur les échantillons en favorisant la mobilité des produits d'irradiation dans la glace. Les espèces les plus volatiles se subliment progressivement, tandis qu'une matière réfractaire plus complexe - un matériau présentant des similarités avec la famille des polymères de HCN - se forme tout au long de la remontée en température.

Un second chauffage à 600 K reproduit un chauffage modéré lors de l'entrée atmosphérique des poussières et le spectre infrarouge de l'échantillon après cette ultime manipulation présente de nombreuses similarités avec celui de micrométéorites ultracarbonées. L'ensemble de ces résultats nous amène à conclure que ce résidu de type "polymère de HCN" serait un précurseur potentiel de la matière organique contenue dans les UCAMMs.

La mise au point d'un nouveau dispositif pour effectuer des irradiations en ligne de glaces d'intérêt astrophysique a permis de réaliser des expériences dans des conditions d'ultra-vide.

Elles ont mis en évidence que la production des résidus était plus efficace en l'absence de glace d'eau mais qu'elle ne donnait pas lieu, à température ambiante, à un résidu significativement différent dans sa structure principale, mais sans incorporation d'oxygène dans le réseau macromoléculaire. L'absence de production de molécules ou de radicaux oxygénées pouvant entrer en compétition avec la formation d'un résidu constitué de carbone et d'azote explique cette efficacité. La reproductibilité globale des expériences précédemment conduites a pu être vérifiée et ouvre de nouvelles opportunités dans la compréhension de l'origine des micrométéorites ultracarbonées.

7.2 Perspectives

Les mesures des différents rapports isotopiques effectuées au NanoSIMS sont en cours. Les expériences visent à éclaircir le rôle des ions ou de la composition de la surface glacée concernant l'origine des enrichissements en matière isotopique mesurés dans les UCAMMs. Il est toutefois possible de conjecturer que l'irradiation par des ions lourds de glaces non marquées ne devraient pas entrainer de fractionnement isotopique important aux doses considérées, ni en deutérium, ni en azote 15. Les ions du GCR possèdent des rapports $^{15}N/^{14}N$ relativement élevés. Il n'est cependant pas réaliste de considérer que leur fractionnement isotopique puisse être à l'origine, par implantation, des enrichissements observés dans la matière extraterrestre. En effet, le GCR est riche en azote 15 mais l'implantation de ces atomes dans les manteaux glacés ne pourrait expliquer, par leur abondance, les enrichissements mesurés sur les UCAMMs. Le nombre maximum de noyaux implantés dans les objets du système solaire externe reste négligeable par rapport aux atomes d'azote 14 présent dans la matière organique.

Les mesures qui seront menées sur résidus obtenus après l'irradiation d'un "sandwich" d'azote-méthane et méthane marqué en deutérium permettront, quant à elles, d'apporter des contraintes expérimentales de la distribution d'enrichissement isotopiques dans les corps parents des UCAMMs. La question est ici de savoir si l'incorporation est homogène sur l'ensemble du résidu ou, au contraire, si elle se traduit par des "points chauds" enrichis en matière deutérée ou des "points froids" pauvres. Les UCAMMs ont en effet la particularité de présenter une phase globalement riche en deutérium avec un enrichissement δH moyen de 2400 $^0/_{00}$ mais avec parfois des inhomogénéités avec des points chauds et froids. La compréhension des mécanismes formant la matière enrichie permettra de contraindre et de quantifier plus encore le scénario de formation des corps parents des UCAMMs.

7.3 IGLIAS, un dispositif ouvert à la communauté scientifique

La partie du CIMAP installée sur le campus scientifique du GANIL est un laboratoire d'accueil pour les expérimentateurs utilisant les faisceaux du GANIL. A ce titre, le dispositif IGLIAS a vocation à être mis à la disponibilité de toutes personnes ayant besoin d'étudier les effets de l'irradiation sur des échantillons sous ultra-vide et ayant une proposition d'expériences acceptée par le comité IPAC (*GANIL Interdisciplinary Program Advisory Committee*). Un grand nombre d'expériences diverses peuvent être réalisées avec IGLIAS d'autant plus que de nouveaux appareils vont venir élargir les techniques d'analyses de glaces.

Le dispositif a été utilisé pour les premières expériences d'accueil à la suite des irradiations de glaces isotopiques. L'expérience retenue était d'étudier la réponse chimique d'une surface carbonée - polystyrène ou adénine - aux rayonnements. L'ultra-vide permet de réaliser une première étude à basse température sans contamination en eau. Nous avons ensuite déposé à la surface de ces échantillons une fine couche de glace d'eau. L'objectif était de savoir quel rôle pouvait jouer l'interface carbone-eau dans la production de molécules CO_2 ou CO et il semblerait que ce processus de formation par irradiation d'une interface eau/carbone ne soit pas efficace pour produire ces molécules (figure 7.3.1).

Le dispositif sera également amélioré en installant avant la fin de l'année un spectromètre de masse quadrupolaire pour des mesures de TPD (*Temperature Programmed Desorption*). L'analyse des molécules volatiles sublimées pendant les phases de chauffage sera alors possible et viendra compléter l'analyse par spectroscopie infrarouge et visible-ultraviolette.

Enfin, IGLIAS dispose d'un spectromètre fonctionnant dans le visible et l'ultraviolet. Ces gammes d'énergies sont utiles pour analyser des molécules absorbant dans ce domaine comme l'ozone ou les molécules soufrées. Il pourra ainsi être mis à contribution pour l'étude de systèmes joviens par exemple.

Ces capacités ne sont pas limitées à l'astrochimie, IGLIAS pourra également être utilisé par des équipes étudiant le comportement de semi-conducteurs ou de polymères à basse température sous irradiation.

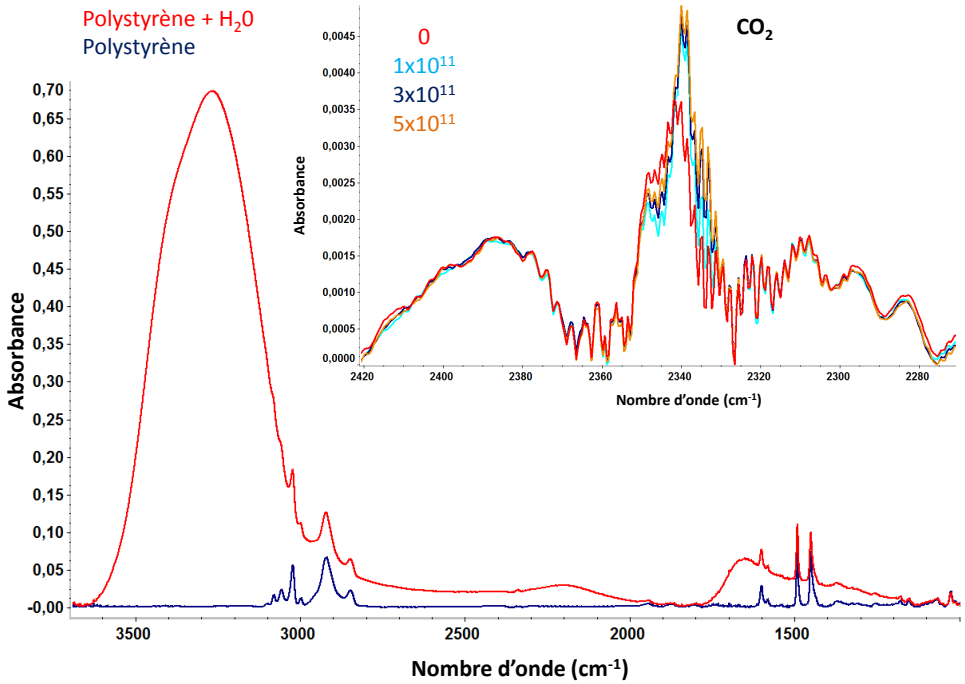


Figure 7.3.1 : *Spectres infrarouge d'un film de polystyrène avant puis après avoir été recouvert d'une fine couche de glace d'eau. L'encart est centré sur la bande d'absorption du CO_2 et montre que sa production n'est pas significative au cours de l'irradiation menée avec des ions de xénon de 88 MeV.*

Annexe

Précisions sur l'interaction ions-matière | A

La façon dont un ion chargé va céder son énergie en traversant un matériau a été brièvement décrite au chapitre 3. Deux processus mettant en jeu des interactions différentes sont à l'œuvre : le pouvoir d'arrêt nucléaire et le pouvoir d'arrêt électronique. Le premier est dominant pour des ions de basse énergie, tandis que le second l'est pour des ions de plus haute énergie. Cette annexe détaille de manière plus précise ces deux contributions.

A.1 Collisions élastiques et pouvoir d'arrêt nucléaire

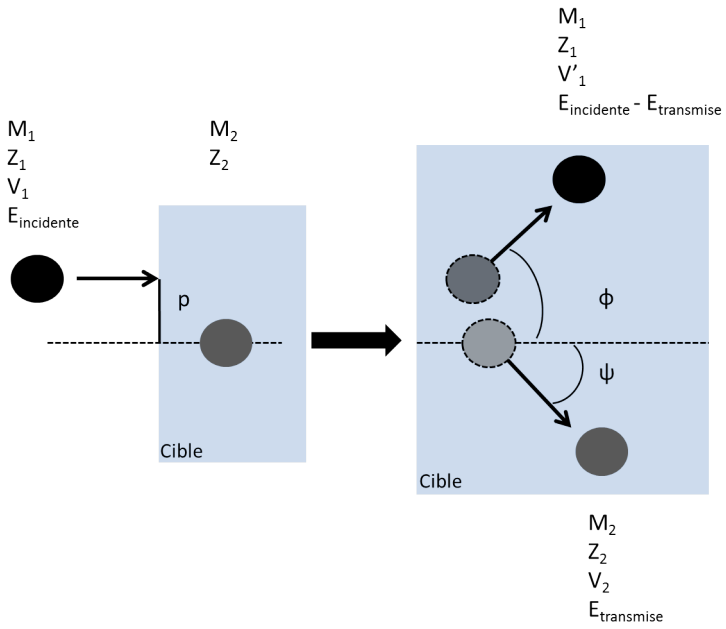


Figure A.1.1 : *Schéma représentant une collision élastique entre un ion de masse M_1, de numéro atomique Z_1, de vitesse V_1, d'énergie cinétique $E_{incident}$ et de paramètre d'impact p et un atome-cible de masse M_2, de numéro atomique Z_2 au repos dans le référentiel du laboratoire. Après l'interaction, l'atome-cible est dévié d'un angle ψ avec une énergie cinétique $E_{transmise}$. L'ion est dévié d'un angle ϕ avec une énergie cinétique diminuée de $E_{transmise}$.*

Lors d'une collision élastique, l'ion d'un faisceau incident va interagir avec un atome de la cible. Ce processus peut être décrit par un potentiel d'interaction U(R) dépendant de la distance

R entre les deux noyaux. L'ion va alors transmettre une partie de son impulsion à cet atome, provoquant ainsi son déplacement et déviant le projectile. Cette énergie transmise s'exprime de la manière suivante, avec les notations de la figure A.1.1 :

$$E_{transmise} = T(E, \phi(p)) = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}\sin^2(\frac{\phi}{2})E_{incident} \tag{A.1.1}$$

La perte en énergie en fonction de l'épaisseur de matière traversée s'exprime à partir du potentiel d'interaction éventuellement écranté U(R). Firsov [1] en se basant sur le modèle de Thomas-Fermi en a donné l'expression suivante :

$$U(R) = \frac{Z_1eZ_2e}{R}\Phi(R/a) \tag{A.1.2}$$

Où Z_1e et Z_2e sont les charges des noyaux considérés, $\Phi(R)$ la fonction de Fermi représentant le rôle du nuage électronique qui va limiter la force de répulsion coulombienne entre le projectile et le noyau de l'atome-cible. Enfin, a est le rayon d'écrantage valant [2] :

$$\frac{0.8853a_0}{(Z_1^{\frac{1}{2}}+Z_2^{\frac{1}{2}})^{\frac{2}{3}}} \tag{A.1.3}$$

La perte d'énergie par unité de longueur est donnée par :

$$-(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x})_n = \frac{< T(E,\phi(p)) >}{\lambda(E)} \tag{A.1.4}$$

Où $< T(E,\theta(p)) >$ est l'énergie moyenne transmise par collision et $\lambda(E)$ le libre parcours moyen de l'ion dans la cible. Ce dernier terme est égal à $\frac{1}{N\sigma}$ où N est la densité de noyau dans la cible et σ la section efficace de l'interaction. On a donc :

$$-(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x})_n = N\sigma < T(E,\phi(p)) >= N\sigma\int_0^{+\infty} T(E,\phi(p))\frac{2\pi p\mathrm{d}p}{\sigma} \tag{A.1.5}$$

La résolution numérique de cette intégrale passe par l'utilisation du paramètre sans dimension

$$\epsilon = \frac{aM_2}{Z_1Z_2e^2(M_1+M_2)}E \tag{A.1.6}$$

Il en découle alors l'expression analytique du pouvoir d'arrêt nucléaire suivante :

$$-(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x})_n = \frac{4\pi aNM_1Z_1Z_2e^2}{M_1+M_2}\frac{\ln\epsilon}{2\epsilon(1-\epsilon^c)} \tag{A.1.7}$$

Où c est une constante valant approximativement -$\frac{3}{2}$. Cette expression modélise fidèlement les résultats expérimentaux pour des ions de basse énergie, typiquement de l'ordre du keV par nucléons. Lorsque ces derniers sont plus énergétiques - si $\epsilon > 0,3$ - le pouvoir d'arrêt électronique n'est plus négligeable [178].

1. Firsov, O.B., Journal of Experimental and Theoretical Physics, vol : 5, 1957.
2. a_0 étant le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène et valant environ 52,9 pm.

A.2 Collisions inélastiques et pouvoir d'arrêt électronique

Contrairement aux cas des ions de basse énergie, la trajectoire d'un ion incident de haute énergie n'est pas fortement déviée lorsque qu'il pénètre dans une cible. L'interaction dominante aura lieu avec les nuages électroniques des atomes présents dans le matériau irradié. Il existe trois domaines distincts pour ces dépôts inélastiques dépendants de la vitesse de l'ion par rapport à la vitesse moyenne des électrons dans le modèle de Thomas-Fermi $V_{T-F} = Z_1^{\frac{2}{3}} v_0$ où v_0 est la vitesse de Bohr [3].

— le régime des hautes vitesses $V_1 >> V_{T-F}$
— le régime des vitesses intermédiaires $V_1 \approx V_{T-F}$
— le régime des basses vitesses $V_1 << V_{T-F}$

A.2.1 Régime des hautes vitesses

Dans ce régime de vitesse (régime perturbatif), l'ion incident est complètement épluché, c'est-à-dire qu'il a perdu l'ensemble de son cortège électronique. Il peut donc être traité comme une charge ponctuelle valant $Z_1 e$. L'interaction suit un potentiel purement coulombien et, en prenant en compte les excitations électroniques, la perte d'énergie s'exprime dans ce cas de la manière suivante [179] :

$$-(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x})_e = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_e V_1^2} N Z_2 \ln \frac{2 m_e V_1^2}{I} \tag{A.2.1}$$

Où m_e est la masse de l'électron et I le potentiel moyen d'ionisation de la cible. Le pouvoir d'arrêt est donc proportionnel au numéro atomique des atomes de la cible et inversement proportionnel à l'énergie de l'ion incident.

A.2.2 Régime des vitesses intermédiaires

Dans ce premier régime, l'ion va pouvoir capturer des électrons aux atomes de la cible, menant ainsi une compétition avec le processus d'ionisation. En effet, il progresse dans le matériau avec une vitesse dans le même ordre de grandeur que la vitesse des électrons de la cible. Sa charge va alors diminuer, tandis que le pouvoir d'arrêt associé ne va plus suivre une loi en 1/E mais en $\sqrt{E}$ après qu'il soit passé par un maximum. Il n'existe pas d'expression simple du pouvoir d'arrêt électronique dans ce domaine de vitesse en raison de cette compétition entre capture électronique et ionisation.

3. Vitesse orbitale de l'électron 1s de l'hydrogène, valant $c\alpha \approx 2.2 \times 10^6$m s^{-1}. Avec c la vitesse de la lumière et α la constante de structure fine.

A.2.3 Régime des basses vitesses

Lorsque l'ion est suffisamment ralenti, il entre alors dans le régime des basses vitesses. Son cortège électronique est presque plein, les nuages de l'ion incident et ceux des atomes de la cible se recouvrent jusqu'à former des quasi-molécules. Le pouvoir d'arrêt serait proportionnel à l'énergie dans ce régime. Les formulations disponibles à ces vitesses décrivent une évolution du pouvoir d'arrêt proportionnel à la vitesse de l'ion incident. Une d'entre elle propose l'équation suivante [180] :

$$-(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x})_e = 8NZ_1^{\frac{1}{6}}\pi e^2 a_0 Z_1 Z_2 \frac{1}{(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}})^{\frac{3}{2}}} \frac{V_1}{V_2} \tag{A.2.2}$$

A.3 Validité des calculs donnés par le logiciel SRIM

Les différents calculs de pouvoirs d'arrêt ou de parcours projetés utilisés au cours des diverses expériences menées pendant cette thèse ont été effectués par le logiciel de physique nucléaire SRIM. Ce dernier fait partie d'une offre relativement large pour réaliser ce genre de calculs avec une grande gamme d'ions, d'énergies et de cibles possibles. Comme le montre la figure A.3.1, le logiciel reproduit plutôt fidèlement les mesures expérimentales. D'importants écarts - jusqu'à 30% - entre les calculs théoriques et les données issues d'expériences demeurent pour certains ions lourds. Néanmoins, plusieurs études comparatives des différents calculateurs placent le logiciel SRIM dans les premières places pour les calculs de pouvoir d'arrêt dans un large éventail de cibles et d'énergies incidentes, justifiant ainsi son utilisation dans le cadre de nos recherches [181–183].

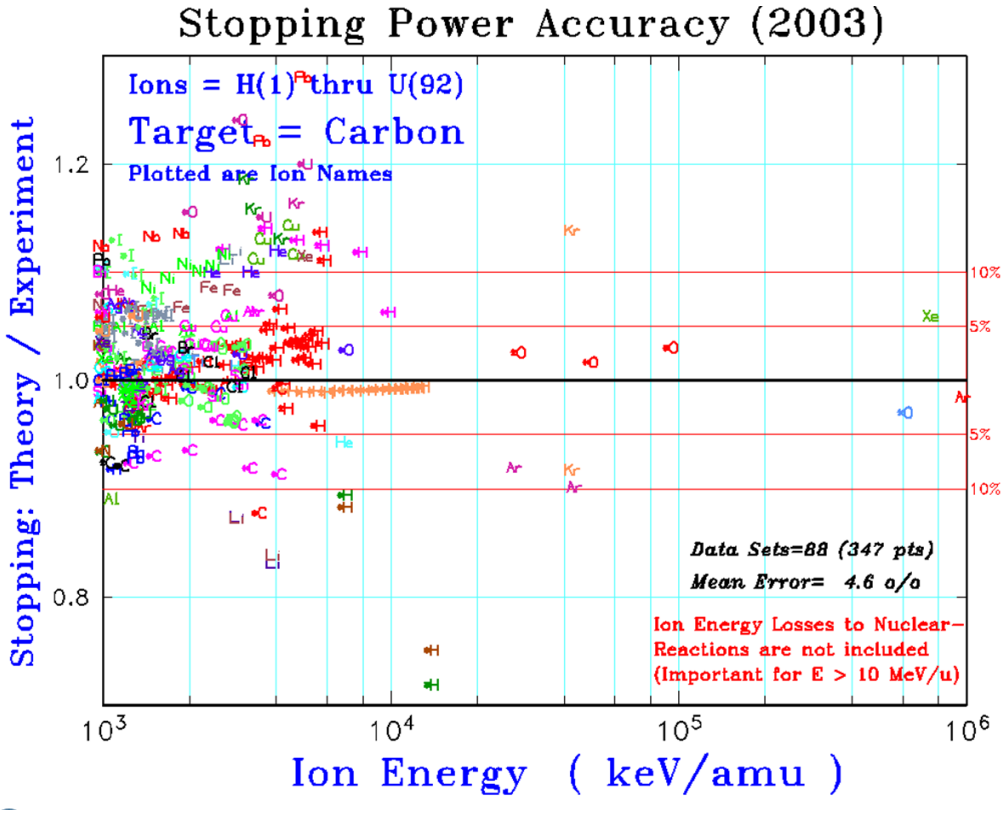


Figure A.3.1 : *Graphique extrait du site du logiciel SRIM présentant les écarts entre les calculs des pouvoirs d'arrêt et les expériences pour différents ions dans une cible de carbone. Ils peuvent être importants pour des projectiles lourds ayant une énergie de l'ordre de la dizaine de MeV nucléon^{-1}.*

Bibliographie

[1] A. Bouvier et al. The age of the Solar System redefined by the oldest Pb–Pb age of a meteoritic inclusion. *Nature Geoscience*, 3 :637–641, 2010.

[2] C. Burkhardt et al. Hf-W mineral isochron for Ca, Al-rich inclusions : Age of the solar system and the timing of core formation in planetesimals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 :6177–6197, 2008.

[3] P. Goldreich et al. Molecular clouds. *The Astrophysical Journal*, 189 :441–453, 1974.

[4] R.B. Larson. Turbulence and star formation in molecular clouds. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 194 :809–826, 1981.

[5] F.H. Shu et al. Star formation in molecular clouds : observation and theory. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 25 :23–81, 1987.

[6] C.F. Mckee et al. Theory of star formation. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 45 :565–688, 2007.

[7] Y. Aikawa et al. Molecular evolution and star formation : from prestellar cores to protostellar cores. *The Astrophysical Journal*, 674 :984–996, 2008.

[8] E.F. van Dishoeck. Astrochemistry of dust, ice and gas : introduction and overview. *Faraday Discussions*, 169, 2014.

[9] B. Reipurth. The early Sun : evolution and dynamic environment. *Chondrites and the Protoplanetary Disk ASP Conference Series*, 341 :54–77, 2005.

[10] J. P. Williams et al. Protoplanetary disks and their evolution. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 49 :67–118, 2011.

[11] G. Krasinsky. Hidden mass in the asteroid belt. *Icarus*, 158 :98–105, 2002.

[12] J. Hanus et al. Sizes of main-belt asteroids by combining shape models and Keck adaptive optics observations. *Icarus*, 226 :1045–1057, 2013.

[13] F. E. Demeo et al. Solar System evolution from compositional mapping of the asteroid belt. *Nature*, 505 :629–634, 2014.

[14] J. Wisdom. Chaotic behavior and the origin of the 3/1 Kirkwood gap. *Icarus*, 56 :51–74, 1983.

[15] M. Yoshikawa. Motions of asteroids at the Kirkwood gaps. *Icarus*, 92 :94–117, 1991.

[16] C. R. Chapman et al. Surface properties of asteroids : A synthesis of polarimetry, radiometry, and spectrophotometry. *Icarus*, 25 :104–130, 1975.

[17] M. Abe et al. Near-Infrared spectral results of asteroid Itokawa from the Hayabusa spacecraft. *Science*, 312 :1334–1339, 2006.

[18] T. G. Muller et al. Thermal infrared observations of the Hayabusa spacecraft target asteroid 25143 Itokawa. *Astronomy & Astrophysics*, 355 :347–355, 2005.

[19] T. Nakamura et al. Itokawa dust particles : a direct link between S-type asteroids and ordinary chondrites. *Science*, 333, 2011.

[20] H. Yano et al. Touchdown of the Hayabusa spacecraft at the Muses Sea on Itokawa. *Science*, 312 :1350–1353, 2006.

[21] T.G. Muller et al. Hayabusa-2 mission target asteroid 162173 Ryugu (1999 JU3) : Searching for the object's spin-axis orientation. 103 :1–25, 2017.

[22] M. Ishiguro et al. Optical properties of (162173) 1999 JU3 : in preparation for the JAXA Hayabusa 2 sample return mission. *The Astrophysical Journal*, 74, 2014.

[23] M. Nolan et al. Shape model and surface properties of the OSIRIS-REx target Asteroid (101955) Bennu from radar and lightcurve observations. *Icarus*, 226 :629–640, 2013.

[24] S. R. Chesley et al. Orbit and bulk density of the OSIRIS-REx target Asteroid (101955) Bennu. *Icarus*, 235 :5–22, 2014.

[25] G.M. Berstein et al. The size distribution of trans-Neptunian bodies. *The Astronomical Journal*, 128 :1364–1390, 2004.

[26] A. Doressoundiram et al. The Meudon Multicolor Survey (2MS) of Centaurs and trans-neptunian objects : extended dataset and status on the correlations reported. *Icarus*, 174 :90–104, 2005.

[27] J. Petit et al. The Canada-France ecliptic plane survey, full data release : the orbital structure of the Kuiper Belt. *The Astronomical Journal*, 142, 2011.

[28] B. J. Gladman et al. The structure of the Kuiper belt : size distribution and radial extent. *The Astronomical Journal*, 122 :1051, 2001.

[29] M. J. S. Belton. The size-distribution of scattered disk TNOs from that of JFCs between 0, 2 and 15 km effective radius. *Icarus*, 231 :168–182, 2014.

[30] M. E. Brown et al. The surface composition of large Kuiper belt object 2007 OR10. *The Astrophysical Journal*, 738 :L26, 2011.

[31] E. L. Schaller et al. Volatile loss and retention on Kuiper belt objects. *The Astrophysical Journal*, 659 :L61–L64, 2007.

[32] M. E. Brown et al. Methane and ethane on the bright Kuiper belt object 2005 FY9. *The Astronomical Journal*, 133 :284–289, 2007.

[33] M. E. Brown et al. The mass of dwarf planet Eris. *Science*, 316 :1585–1585, 2007.

[34] Paul R. Weissman. The mass of the Oort cloud. *Astronomy & Astrophysics*, 118 :90–94, 1983.

[35] P. R. Weissman. The Oort cloud, 1990.

[36] A. H. Delsemme. Galactic tides affect the Oort cloud - an observational confirmation. *Astronomy & Astrophysics*, 187 :913, 1987.

[37] J. A. Fernández. Evolution of comet orbits under the perturbing influence of the giant planets and nearby stars. *Icarus*, 42 :406–421, 1980.

[38] H. Scholl et al. The effect of star passages on cometary orbits in the Oort cloud. *Astronomy & Astrophysics*, 112 :157–166, 1982.

[39] J. Heisler et al. The influence of the galactic tidal field on the Oort comet cloud. *Icarus*, 65 :13–26, 1986.

[40] J. Matese et al. Periodic modulation of the Oort cloud comet flux by the adiabatically changing galactic tide, 1995.

[41] M.F. AHearn et al. The ensemble properties of comets : results from narrowband photometry of 85 comets, 1976-1992. *Icarus*, 118 :223–270, 1995.

[42] H. Alfven. On the theory of comet tails. *Tellus*, 9, 1957.

[43] H. U. Keller et al. First Halley multicolour camera imaging results from Giotto. *Nature*, 321, 1986.

[44] T. Saito et al. Interaction between comet Halley and the interplanetary magnetic field observed by Sakigake. *Nature*, 321, 1986.

[45] B. J. Buratti et al. Deep Space 1 photometry of the nucleus of Comet 19P / Borrelly. *Icarus*, 167 :16–29, 2004.

[46] L. A. Soderblom et al. Observations of Comet 19P / Borrelly by the Miniature Integrated Camera and Spectrometer Aboard Deep Space 1. *Science*, 296 :1087–1092, 2002.

[47] H. U. Keller et al. Deep Impact observations by OSIRIS onboard the Rosetta spacecraft. *Science*, 310, 2005.

[48] M. F. A. AHearn et al. Deep Impact : excavating comet Tempel 1. *Science*, 310 :258–265, 2005.

[49] D. Jacob et al. Pyroxenes microstructure in comet 81P/Wild 2 terminal Stardust particles. *Meteoritics & Planetary Science*, 44 :1475–1488, 2009.

[50] J. C. Bridges et al. Chondrule fragments from comet Wild2 : evidence for high temperature processing in the outer Solar System. *Earth and Planetary Science Letters*, 341-344 :186–194, 2012.

[51] F. Capaccioni et al. The organic-rich surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko as seen by VIRTIS/Rosetta. *Science*, 347, 2015.

[52] J. Biele et al. The landing(s) of Philae and inferences about comet surface mechanical properties. *Science*, 349 :1–7, 2015.

[53] S. M. Krimigis et al. Voyager 1 exited the solar wind at a distance of approximately 85 AU from the Sun. *Nature*, 426 :45–8, 2003.

[54] S. Abe et al. Near-ultraviolet and visible spectroscopy of Hayabusa spacecraft re-entry. *PASJ*, 63 :1011–1021, 2011.

[55] M. E. Zolensky et al. Mineralogy and petrology of comet 81P/Wild 2 nucleus samples. *Science*, 314 :1735, 2006.

[56] T. Noguchi et al. Thermal alteration of hydrated minerals during hypervelocity capture to silica aerogel at the flyby speed of Stardust. *Meteoritics & Planetary Science*, 42 :357–372, 2007.

[57] E. Anders. Origin, age and composition of meteorites. *Space Science Reviews*, 3 :583–714, 1964.

[58] A.N. Krot et al. Classification of meteorites and their genetic relationships. *Treatise on Geochemistry - Earth Systems and Environmental Sciences*, 1 :1–63, 2014.

[59] P. A. Bland. The impact rate on Earth. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 363 :2793–2810, 2005.

[60] S. G. Love et al. A direct measurement of the terrestrial mass accretion rate of cosmic dust. *Science*, 262 :550–553, 1993.

[61] B. Mason. The carbonaceous chondrites. *Space Science Reviews*, 1 :621–646, 1963.

[62] John F Kerridge. Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrites : abundances and isotopic compositions in bulk samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49 :1707–1714, 1985.

[63] M. Maurette et al. Placers of cosmic dust in the blue ice lakes of Greenland. *Science*, 233 :869–872, 1984.

[64] M. Maurette et al. Characteristics and mass distribution of extraterrestrial dust from the Greenland ice cap. *Nature*, 328 :699–702, 1987.

[65] M. Maurette et al. A collection of diverse micrometeorites recovered from 100 tonnes of Antarctic blue ice. *Nature*, page 44, 1991.

[66] E. Dobrica et al. Classic and exotic particles in the 2006 Concordia Antarctic micrometeorite collection. *Lunar and Planetary Science Conference XXXIX*, 698, 2008.

[67] J. Duprat et al. Micrometeorites from central Antarctic snow : the CONCORDIA collection. *Advances in Space Research*, 39 :605–611, 2007.

[68] J. Petit et al. A detailed study of snow accumulation and stable isotope content in Dome C (Antarctica). *Journal of Geophysical Research*, 87 :4301–4308, 1982.

[69] C. Engrand. Micrométéorites Concordia : des neiges Antarctiques aux glaces cométaires, Habilitation à diriger des recherches. 2010.

[70] N. Bardin. *Composition isotopique des éléments légers dans les micrométéorites ultra-carbonées par spectrométrie de masse à émission ionique secondaire à haute résolution en masse, contribution à la connaissance des surfaces cométaires*. PhD thesis, 2015.

[71] E. Dartois et al. UltraCarbonaceous Antarctic micrometeorites, probing the Solar System beyond the nitrogen snow-line. *Icarus*, 224 :243–252, 2013.

[72] J. Duprat et al. Extreme deuterium excesses in Ultracarbonaceous Micrometeorites from central Antarctic snow. *Science*, 328 :742–745, 2010.

[73] T. Nakamura et al. Mineralogy of ultracarbonaceous large micrometeorites. *Meteoritics & Planetary Science*, 40 supplem :5046, 2005.

[74] E. Dobrica et al. Raman characterization of carbonaceous matter in CONCORDIA Antarctic micrometeorites. *Meteoritics & Planetary Science*, 46 :1363–1375, 2011.

[75] E. Dobrica et al. Transmission Electron Microscopy of CONCORDIA ultracarbonaceous Antarctic micrometeorites (UCAMMS) : Mineralogical properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 76 :68–82, 2012.

[76] C. Lécluse et al. Hydrogen isotope exchange reaction rates : origin of water in the inner solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 :2927–2939, 1994.

[77] C. Ceccarelli et al. Deuterium fractionation : the Ariadne's thread from the precollapse phase to meteorites and comets today. *Protostars and Planets VI*, pages 859–882, 2014.

[78] C. W. Ong et al. Effects of substrate temperature on the structure and properties of reactive pulsed laser deposited CN_x films. *Thin Solid Films*, 280 :1–4, 1996.

[79] P. Hammer et al. Effects of increasing nitrogen concentration on the structure of carbon nitride films deposited by ion beam assisted deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 18 :2277, 2000.

[80] E. Quirico et al. New experimental constraints on the composition and structure of tholins. *Icarus*, 198 :218–231, 2008.

[81] P. A. Gerakines et al. Ultraviolet photolysis and proton irradiation of astrophysical ice analogs containing hydrogen cyanide. *Icarus*, 170 :202–213, 2004.

[82] S. Protopapa et al. Pluto's global surface composition through pixel-by-pixel Hapke modeling of New Horizons Ralph/LEISA data. *Icarus*, 0 :1–11, 2016.

[83] W. M. Grundy et al. Surface compositions across Pluto and Charon. *Science*, 351, 2016.

[84] R. A. Mewaldt et al. Long-term fluences of solar energetic particles from H to Fe. *Space Science Reviews*, 130 :323–328, 2007.

[85] R. E. Johnson et al. Radiation formation of a non-volatile comet crust. *Astronomy & Astrophysics*, 187 :889–890, 1987.

[86] J. F. Cooper et al. Proton irradiation of Centaur, Kuiper belt and Oort cloud objects at plasma to cosmic ray energy. *Earth, Moon and Planets*, 92 :261–277, 2003.

[87] C. J. Shen et al. Cosmic ray induced explosive chemical desorption in dense clouds. *Astronomy & Astrophysics*, 415 :203–215, 2004.

[88] M. Mélot. *Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d 'arrêt : cas du polyéthylène et des molécules de cyclohexane isolées en matrice .* PhD thesis, 2003.

[89] O. Sorlin et al. Magicity versus Superfluidity. *Physical Review Letters*, 88 :1–5, 2002.

[90] D.H. Hamdi et al. In vitro engineering of human 3D chondrosarcoma : a preclinical model relevant for investigations of radiation quality impact. *BMC Cancer*, 15 :579, 2015.

[91] F. Moisy et al. Role of electronic excitations and nuclear collisions for color center creation in $Al_xGa_{1-x}N$ semiconductors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 379 :246–250, 2016.

[92] G. Slodzian et al. Simultaneous hydrogen and heavier element isotopic ratio images with a scanning submicron ion probe and mass resolved polyatomic ions. *Microscopy and Microanalysis*, 20 :577–581, 2014.

[93] N. Bardin et al. Hydrogen isotopic fractionation in secondary ion mass spectrometry using polyatomic ions. *International Journal of Mass Spectrometry*, 393 :17–24, 2015.

[94] P Sigmund. *Particle penetration and radiation effects - General aspects and stopping of swift point charges*. 2006.

[95] J. F. Ziegler et al. SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268 :1818–1823, 2010.

[96] J. A. Simpson. Elemental and isotopic composition of the galactic cosmic rays. *Annual Review of Nuclear and Particle Science*, 33 :323–382, 1983.

[97] O. Adriani et al. PAMELA Measurements of cosmic rays proton and helium spectra. *Science*, 332, 2011.

[98] W.R. Webber et al. A measurement of the energy spectra and relative abundance of the cosmic ray H and He isotopes over a broad energy range. *The Astrophysical Journal*, 275 :391–404, 1983.

[99] E C Stone et al. Voyager 1 observes low-energy galactic cosmic rays in a region depleted of heliospheric ions. *Science*, 341, 2013.

[100] J.P. Meyer et al. A cosmic-ray composition controlled by volatility and a/q ratio. snr shock acceleration of gas and dust jean-paul meyer. *Space Science Reviews*, 86 :179–201, 1998.

[101] M. H. Moore et al. Infrared study of ion-irradiated N_2-dominated ices relevant to Triton and Pluto : Formation of HCN and HNC. *Icarus*, 161 :486–500, 2003.

[102] R. L. Hudson et al. Reactions of nitriles in ices relevant to Titan, comets, and the interstellar medium : formation of cyanate ion, ketenimines, and isonitriles. *Icarus*, 172 :466–478, 2004.

[103] A. Levi et al. Estimating the density of intermediate size KBOs from considerations of volatile retention. *Icarus*, 214 :308–315, 2011.

[104] D. P. Cruikshank et al. The surface compositions of Pluto and Charon. *Icarus*, 246 :82–92, 2015.

[105] S. C. Tegler et al. Methane and nitrogen abundances on Pluto and Eris. *The Astrophysical Journal*, 725 :1296–1305, 2010.

[106] J. Licandro et al. Visible spectroscopy of 2003 UB 313 : evidence for N_2 ice on the surface of the largest TNO ? *Astronomy & Astrophysics*, 458 :L5–L8, 2006.

[107] B. Sicardy et al. A Pluto-like radius and high albedo for the dwarf planet Eris from occultation. *Nature*, 478 :10–13, 2011.

[108] V. Lorenzi et al. Rotationally resolved spectroscopy of dwarf planet (136472) Makemake. *Astronomy & Astrophysics*, 577 :A86, 2015.

[109] D. Perna et al. The very homogeneous surface of the dwarf planet Makemake. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, pages 1–13, 2016.

[110] M. E. Brown et al. Irradiation products on dwarf planet Makemake. *The Astronomical Journal*, 149 :105, 2015.

[111] E. L. Schaller et al. Detection of methane on Kuiper belt object (50000) Quaoar. *The Astrophysical Journal*, 670 :49–51, 2007.

[112] M. A. Barucci et al. Is Sedna another Triton ? *Astronomy & Astrophysics*, 4 :2–5, 2005.

[113] S. Wyckoff et al. Nitrogen abundance in comet Halley. *The Astrophysical Journal*, 367 :641–648, 1991.

[114] M. J. Mumma et al. The chemical composition of comets - emerging taxonomies and natal heritage. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 49 :471–524, 2011.

[115] M. J. Mumma et al. Detection of abundant ethane and methane, along with carbon monoxide and water, in comet C/1996 B2 Hyakutake : evidence for interstellar origin. *Science*, 272 :1310–1314, 1996.

[116] E. L. Gibb et al. Methane in Oort cloud comets. *Icarus*, 165 :391–406, 2003.

[117] R. L. Hudson et al. The formation of cyanate ion OCN^- in interstellar ice analogs. *The Astrophysical Journal*, 550 :1140–1150, 2001.

[118] G. A. Baratta et al. Organic samples produced by ion bombardment of ices for the EXPOSE-R2 mission on the International Space Station. *Planetary and Space Science*, 118 :211–220, 2015.

[119] C. K. Materese et al. Ice chemistry on outer solar system bodies : electron radiolysis of N_2, CH_4 and CO containing ices. *The Astrophysical Journal*, 812 :150, 2015.

[120] E. Seperuelo Duarte et al. Laboratory simulation of heavy-ion cosmic-ray interaction. *Astronomy & Astrophysics*, 512 :A71, 2010.

[121] X. Y. Lv et al. Sulfur implantation in CO and CO_2 ices. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 438 :922–929, 2014.

[122] A. L. F. de Barros et al. Chemical and physical effects induced by heavy cosmic ray analogues on frozen methanol and water ice mixtures. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 443 :2733–2745, 2014.

[123] C. Mejía et al. Radiolysis and sputtering of carbon dioxide ice induced by swift Ti, Ni, and Xe ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, pages 9–13, 2015.

[124] C. Mejía et al. Compaction of porous ices rich in water by swift heavy ions. *Icarus*, 250 :222–229, 2015.

[125] A. L. F. de Barros et al. Formation of nitrogen and oxygen-bearing molecules from radiolysis of nitrous oxide ices - Implications for solar system and interstellar ices. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 465, 2016.

[126] C. Mejía et al. Cosmic ray-ice interaction studied by radiolysis of 15 K methane ice with MeV O, Fe and Zn ions. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 433 :2368–2379, 2013.

[127] P. A. Gerakines et al. The strenghts of near infrared absorption features relevant to interstellar and planetary ices. *The Astrophysical Journal*, 620 :1140–1150, 2005.

[128] C. J. Bennett et al. Laboratory studies on the irradiation of methane in interstellar, cometary, and solar system ices. *The Astrophysical Journal*, 653 :792–811, 2006.

[129] M. P. Bernstein et al. Variations in the strength of the infrared forbidden 2328.2 cm^{-1} fundamental of solid N_2 in binary mixtures. *Spectrochimica Acta - Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55 :2455–2466, 1999.

[130] F. Legay et al. High resolution near infrared spectrum of solid nitrogen, pure and doped with carbon dioxide. *Chemical Physics*, 257 :103–116, 2000.

[131] R. M. Bentwood et al. Studies of intermolecular interactions by matrix isolation vibrational spectroscopy. Self-association of water. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 84 :391–404, 1980.

[132] A. Jiménez-Escobar et al. Investigation of HNCO isomer formation in ice mantles by UV and thermal processing : an experimental approach. *The Astrophysical Journal*, 788 :19, 2014.

[133] M. A. Satorre et al. Density of CH_4, N_2 and CO_2 ices at different temperatures of deposition. *Planetary and Space Science*, 56 :1748–1752, 2008.

[134] M. Burgdorf et al. A tentative identification of HCN ice on Triton. *The Astrophysical Journal*, 718 :L53–L57, 2010.

[135] P. Theule et al. Hydrogenation of solid hydrogen cyanide HCN and methanimine CH_2NH at low temperature. *Astronomy & Astrophysics*, 534 :A64, 2011.

[136] R. L. Hudson et al. Infrared spectra and optical constants of astronomical ices : II . Ethane and ethylene. *Icarus*, 243 :148–157, 2014.

[137] S. Pilling et al. Radiolysis of ammonia-containing ices by energetic, heavy, and highly charged ions inside dense astrophysical environments. *Astronomy & Astrophysics*, 509 :A87, 2010.

[138] B. M. Giuliano et al. Interstellar ice analogs : band strengths of H_2O, CO_2, CH_3OH, and NH_3 in the far-infrared region. *Astronomy & Astrophysics*, 565 :A108, 2014.

[139] M. E. Palumbo et al. The 2140 cm^{-1} band of frozen CO. Laboratory experiments and astrophysical applications. *Astronomy & Astrophysics*, 269 :568–580, 1993.

[140] H. W. W. Spoon et al. Spitzer observations of deeply obscured galactic nuclei. *IAU Symposium*, 231, 2005.

[141] S. Jheeta et al. The irradiation of pure CH_3OH and 1 :1 mixture of NH_3 :CH_3OH ices at 30 K using low energy electrons. *Chemical Physics Letters*, 556 :359–364, 2013.

[142] M. S. Lowenthal et al. Infrared spectrum of solid isocyanic acid (HNCO) : vibrational assignments and integrated band intensities. *Spectrochimica Acta - Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58 :73–78, 2002.

[143] E. S. Moon et al. Direct evidence for ammonium ion formation in ice through ultraviolet-induced acid-base reaction of NH_3 with H_30^+. *The Astrophysical Journal*, 713 :906–911, 2010.

[144] K. Demyk et al. Laboratory identification of the 4.62 μm solid state absorption band in the ISO-SWS spectrum of RAFGL 7009S. *Astronomy & Astrophysics*, 339 :553–560, 1998.

[145] P. Hamm et al. Vibrational energy relaxation of the cyanide ion in water. *The journal of Chemical Physics*, 107 :10523, 1997.

[146] J. A. Noble et al. The thermal reactivity of HCN and NH_3 in interstellar ice analogues. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 428 :3262–3273, 2013.

[147] F. A. van Broekhuizen et al. A quantitative analysis of OCN^- formation in interstellar ice analogs. *Astronomy & Astrophysics*, 415 :425–436, 2004.

[148] M.P. Bernstein et al. The infrared spectra of nitriles and related compounds frozen in Ar and H_2O. *The Astrophysical Journal*, 476 :932–942, 1997.

[149] M.E. Jacox et al. The infrared spectrum of methyleniminel. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 56 :333–356, 1975.

[150] N. Fray et al. Sublimation of ices of astrophysical interest : a bibliographic review. *Planetary and Space Science*, 57 :2053–2080, 2009.

[151] J. Y. Bonnet et al. Formation of analogs of cometary nitrogen-rich refractory organics from thermal degradation of tholin and HCN polymer. *ICARUS*, 250 :53–63, 2015.

[152] B. Augé et al. Irradiation of nitrogen-rich ices by swift heavy ions. Clues for the formation of ultracarbonaceous micrometeorites. *Astronomy & Astrophysics*, 592 :A99, 2016.

[153] G. Briani et al. Simulations of micrometeoroid interactions with the Earth atmosphere. *Astronomy & Astrophysics*, 552 :A53, 2013.

[154] S. G. Love et al. Heating and thermal transformation of micrometeoroids entering the Earth's atmosphere. *Icarus*, 89 :26–43, 1991.

[155] A. Greshake et al. Heating experiments simulating atmospheric entry heating of micrometeorites : clues to their parent body sources. *Meteoritics & Planetary Science*, 33 :267–290, 1998.

[156] P. A. Gerakines et al. Carbonic acid production in H_2O : CO_2 ices UV photolysis vs proton bombardment. *Astronomy & Astrophysics*, 357 :793–800, 2000.

[157] W.F Huebner et al. HCN radio emission from comet Kohoutek (1973f). *Icarus*, 23 :580–584, 1974.

[158] N Biver et al. Long term evolution of the outgassing of comet Hale Bopp from radio observations. *Earth, Moon and Planets*, 78 :5–11, 1997.

[159] N. Biver et al. Spectroscopic monitoring of comet C/1996 B2 (Hyakutake) with the JCMT and IRAM radio telescopes. *The Astronomical Journal*, 118 :1850–1872, 1999.

[160] D. Bockelee-Morvan et al. Large excess of heavy nitrogen in both hydrogen cyanide and cyanogen from comet 17P/Holmes. *The Astrophysical Journal*, 679 :L49–L52, 2008.

[161] M A Cordiner et al. Mapping the release of volatiles in the inner comae of comets C/2012 F6 (Lemmon) and C/2012 S1 (ISON) using the Atacama Large Millimeter/Submillimeter Array. *The Astrophysical Journal*, 792 :L2, 2014.

[162] E. Dartois et al. Heavy ion irradiation of crystalline water ice. Cosmic ray amorphisation cross-section and sputtering yield. *Astronomy & Astrophysics*, 576 :1–7, 2015.

[163] A. L. F. de Barros et al. Radiolysis of nitrogen and water ice mixture by fast ions : implications for Kuiper belt objects. *The Astrophysical Journal*, 810 :156, 2015.

[164] J. J. Ding et al. Implantation of multiply charged sulfur ions in water ice. *Icarus*, 226 :860–864, 2013.

[165] X. Y. Lv et al. Implantation of multiply charged carbon ions in water ice. *Astronomy & Astrophysics*, 546 :A81, 2012.

[166] F. Robert. The D/H ratio in chondrites. *Space Science Reviews*, 106 :87–101, 2003.

[167] Bernard Marty. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 313-314 :56–66, 2012.

[168] H Feuchtgruber et al. Detection of HD in the atmospheres of Uranus and Neptune : a new determination of the D/H ratio. *Astronomy & Astrophysics*, 341 :L17–L21, 1999.

[169] V. Kunde et al. The tropospheric gas composition of Jupiter's north equatorial belt and the jovian D/H isotopic ratio. *The Astrophysical Journal*, 263 :443–467, 1982.

[170] C. R. Webster et al. Isotope Ratios of H, C and O in CO_2 and H_2O of the Martian Atmosphere. *Science*, 341, 2013.

[171] K. Altwegg et al. 67P / Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter family comet with a high D/H ratio. *Science*, 347, 2015.

[172] O. Mousis et al. Constraints on the formation of comets from D/H ratios measured in H_2O and HCN. *Icarus*, 148 :513–525, 2000.

[173] P. Rousselot et al. Toward a unique nitrogen isotopic ratio in cometary ices. *The Astrophysical Journal*, 780 :L17, 2014.

[174] L. Remusat et al. Enrichment of deuterium in insoluble organic matter from primitive meteorites : A solar system origin ? *Earth and Planetary Science Letters*, 243 :15–25, 2006.

[175] J.L. Linsky et al. Goddard High Resolution Spectrograph observations of the local interstellar medium and the D/H ratio along the line of sight toward Capella. *The Astrophysical Journal*, 402 :694–709, 1993.

[176] F. Robert et al. The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46 :81–95, 1982.

[177] L. Bonal et al. Highly ^{15}N-enriched chondritic clasts in the CB / CH-like meteorite Isheyevo. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 :6590–6609, 2010.

[178] J. P. Biersack. Range of recoil atoms in isotropic stopping materials. *Zeitschrift fur Physik*, 211 :495–501, 1968.

[179] H. Bethe. Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpus-kularstrahlen durch Materie. *Annalen der physik*, page 825, 1930.

[180] J. Lindhard et al. Energy Dissipation by ions in the keV region. *Physical Review Letters*, 124, 1961.

[181] P.A. Filliatre et al. Stopping power of fission fragments of ^{252}Cf in argon : a comparison between experiments and simulation with the SRIM code. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 618 :294–297, 2010.

[182] Helmut Paul. Comparing experimental stopping power data for positive ions with stopping tables using statistical analysis. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, 273 :15–17, 2012.

[183] Helmut Paul et al. A critical overview of recent stopping power programs for positive ions in solid elements. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, 312 :110–117, 2013.

Table des figures

2.1.1 Représentation de la formation d'une proto-étoile. Un nuage moléculaire se contracte autour d'une inhomogénéité jusqu'à former un cœur qui sera la future étoile. 4
2.1.2 Schéma tiré de [9] des différentes étapes de la formation stellaire, de la phase pré-stellaire jusqu'à la naissance du disque proto-planétaire. 6
2.1.3 Représentation du système solaire interne et notamment des principaux astéroïdes de la ceinture principale (blanc). Sont également représentés les astéroïdes troyens de Jupiter (vert, résonance $1:1$ avec Jupiter), les astéroïdes de la famille de Hilda (orange, résonance $3:2$ avec Jupiter) ainsi que les astéroïdes géocroiseurs (rouge). *Crédits : NASA/JPL et Minor Planet Center*. 8
2.1.4 Distribution du nombre d'astéroïdes en fonction du demi grand axe. Ce diagramme met en évidence l'existence des lacunes de Kirkwood appelées $3:1$, $5:2$, $7:3$ et $2:1$. Elles sont dues à des résonances orbitales entre Jupiter et les astéroïdes qui entrainent des modifications des paramètres orbitaux de ces objets, expliquant ainsi leur distribution en dents de scie [14, 15]. Crédits : NASA/JPL. 9
2.1.5 Représentation du système solaire interne, puis du système solaire externe, du TNO (90377) Sedna et enfin du début du nuage de Oort. *Crédits : NASA/JPL* . 10
2.1.6 Distribution d'une partie des petits corps du système solaire, dont des objets de la ceinture de Kuiper et du nuage de Oort, en fonction de leur demi grand axe ainsi que de leur période de révolution et de leur inclinaison orbitale. Les cercles sont proportionnels aux diamètres des objets. *Crédits : Minor Planet Center Orbit Database*. 12
2.1.7 Représentation de l'orbite (en bleu) d'une comète de la famille de Jupiter (en haut à gauche), d'une comète de courte période (en haut à droite), d'une comète de longue période (en bas à gauche) et d'une comète non périodique - ici hyperbolique - (en bas à droite). L'orbite (en blanc) la plus au centre est celle de la Terre, la suivante est celle de Jupiter et la dernière, lorsqu'elle est visible, est celle de Neptune. Les planètes sont indiquées par un point vert. *Crédits : JPL Small-Body Database Browser* 14

2.2.1 A gauche : flux annuel des chutes d'objets extraterrestres sur Terre en fonction de leur masse. L'axe des ordonnées donne le nombre de chutes par année sur l'ensemble du globe d'objets dont la masse dépasse la valeur m [59]. A droite : distribution en masse et en diamètre des micrométéorites [60]. 16
2.2.2 En haut : emplacement et photographie des habitations de la base Concordia en Antarctique (75° 06' S, 123° 20' E). En bas à gauche : tranchée avec les années correspondant aux chutes de neige lors de la campagne de 2014-2015. Cette estimation est possible en raison des chutes très régulières ayant lieu à cet endroit (3,5 gr cm^{-2} an^{-1}, [68]). En bas à droite : fondoir pour la neige extraite de la tranchée afin de récolter les poussières sur un filtre pendant la campagne 2015-2016. Photographies fournies par Marie Godard. 18
2.2.3 Classification des micrométéorites en fonction de leur altération thermique. FgC - *Fine-grained Compact* (MMs non fondues à grains fins compacts), FgF - *Fine-grained Fluffy* (MMs non fondues à grains fins poreux), UCAMM - *Ultracarbonaceous Antarctica MicroMeteorite* (MMs non fondues ultracarbonées), Xtal - *cristallines* (MMs non fondues à gros grains), Sc - *Scories* (MMs partiellement fondues), CS - *Cosmic Spherule* (MMs complètement fondues) [69, 70]. 19
2.2.4 En haut à gauche : image en électrons rétro-diffusés de quatre UCAMMs. En haut à droite : image en électrons secondaires (a,b) de l'UCAMM DC06-09-65 et cartes en X du carbone, du silicium, du soufre et du fer (c,f) [71]. En bas à gauche : carte de l'enrichissement isotopique en deutérium mesuré par NanoSIMS (spectrométrie de masse à ionisation secondaire) [72]. En bas à droite : mesure du rapport d'abondance atomique N/C dans deux particules UCAMMs et pour comparaison la chondrite carbonées Orgueil [71]. 20
2.2.5 Schéma des trois étapes expliquant la formation de matière enrichie en deutérium dans un environnement froid (T$<$30 K). Figure extraite de [77]. 21
2.3.1 Distribution en énergie de différents éléments du vent solaire, intégrée sur l'année 2002. Figure extraite de [84]. 23
2.3.2 Distribution en énergie du rayonnement cosmique pour des protons, des alphas et différents éléments lourds. Crédits : Juan A. Aguilar, Universidad de Granada. 24
2.3.3 Comparaison entre le flux de protons à 40 UA (à gauche) et à 85 UA (à droite) en fonction de leur énergie. GCR : *galactic cosmic rays*, SEP : *solar energetic particles* et ACR : *anomalous cosmic ray*. Les premiers proviennent de sources interstellaires, les seconds du Soleil et les derniers sont des rayons cosmiques accélérés par ondes de choc au niveau de l'héliopause. Figure issue de [86]. . . 25
2.4.1 Schéma du système solaire externe et du début du milieu interstellaire. Le scénario étudié dans le cadre de cette thèse correspond à un objet glacé qui orbite dans le système solaire externe pour arriver ensuite dans le système solaire interne sous la forme d'une comète qui y injectera de la matière, dont une fraction tombera sur Terre. 26

3.1.1 Photographie du dispositif CASIMIR. La rampe de mélange est visible au premier plan, tandis que la tête froide et le spectromètre infrarouge le sont au second plan. 31

3.1.2 Photographies de la tête froide de CASIMIR (a), du porte échantillon avec le bouclier (b) et du porte échantillon sans bouclier avec une fenêtre de ZnSe (c). 32

3.1.3 Schéma du dispositif CASIMIR laissant apparaitre le porte échantillon et son bouclier, l'aiguille d'injection des gaz et le faisceau infrarouge du spectromètre. Le faisceau d'ions est en rouge, tandis que le gaz injecté est en bleu. 33

3.1.4 Différents modes de vibration pour une molécule d'eau. Crédits : Martin Chaplin. 33

3.1.5 Plan du GANIL comprenant notamment les sources couplées aux cyclotrons C01 et C02, la ligne à basse énergie IRRSUD, les cyclotrons à secteurs séparés CSS1 et CSS2 ainsi que la sortie à moyenne énergie SME. Les autres installations visibles sont essentiellement exploitées pour la physique nucléaire. 35

3.2.1 Schéma du NanoSIMS. Le faisceau de césium est préparé au niveau de la source (cercle rouge), les ions produits sont dirigés vers la cible (cercle vert). Les ions secondaires sont alors extraits vers le spectromètre de masse (flèche verte). *Crédits : Cameca*. 37

3.2.2 Schéma fonctionnel de la microsonde électronique CAMECA SX-100. *Crédits : CAMPARIS*. 38

3.3.1 Calculs effectués par le logiciel SRIM2008 donnant les contributions nucléaire et électronique dans une glace d'azote (90%) et de méthane (10%) en fonction de l'énergie d'un projectile d'argon. Cela confirme qu'il est tout à fait possible de négliger le pouvoir d'arrêt nucléaire pour les énergies des lignes IRRSUD et SME. 39

3.3.2 Calculs effectués par le logiciel SRIM-2008 pour un ion de xénon dans une glace d'azote (90%) et de méthane (10%). Le logiciel permet d'avoir accès aux pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire, au parcours projeté ainsi qu'aux déviations longitudinale et latérale. 40

3.4.1 Flux différentiel de différents éléments présents dans le GCR et en particulier des ions utilisés au cours des différentes expériences. Le flux de proton et de fer sont également présentés. Les données ont été obtenues en utilisant la distribution des protons dans le GCR corrigée des abondances des éléments considérés. . . 42

3.4.2 Contribution du pouvoir d'arrêt total (pouvoirs d'arrêts électronique et nucléaire) pour différents composants du GCR dans une glace représentative de la surface d'objets transneptuniens. Les ions d'argon, de nickel et de xénon ont été utilisés au cours de nos expériences, tandis que les ions de fer et d'hydrogène sont donnés à titre de comparaison. La partie colorée correspond à la zone où le flux des particules est maximal. 43

4.0.1 En haut : ligne des glaces pour les molécules de N_2, CH_4 et CO en fonction de la température et du diamètre des objets du système solaire externe. Les objets à gauche de ces lignes ne peuvent pas retenir ces molécules volatiles à leur surface, contrairement aux objets indiqués à leur droite qui présentent tous, à l'exception d'Hauméa, des glaces de méthane [30]. En bas : Carte de Pluton obtenue avec l'instrument LESIA sur la sonde New Horizons. Elle y indique la présence de glace de méthane, d'azote et de monoxyde de carbone à la surface de la planète naine [83]. 46

4.1.1 Détail du spectre infrarouge d'un échantillon d'azote-méthane (90 :10). Les bandes du méthane sont indiquées par leurs modes de vibration ν_i correspondant. Le dépôt laisse également apparaitre une absorption liée au CO_2 ainsi qu'au N_2 (glace majoritaire). Les bandes liées à une contamination du dépôt par des molécules d'eau ou de dioxyde de carbone sont indiquées avec une étoile. . . . 48

4.2.1 Spectres infrarouges de l'échantillon [a] pris aux fluences (doses) suivantes : 0 (0), 8×10^{10} (<1), 1.6×10^{11} (<1), 3.2×10^{11} (<1), 6.4×10^{11} (1), 1.13×10^{12} (2), 2×10^{12} (4), 3×10^{12} (5), 5×10^{12} (9), 7.5×10^{12} (14) et 1×10^{13} ions cm^{-2} (18 eV $molécule^{-1}$). 52

4.2.2 Spectres infrarouges de l'échantillon [b] pris aux fluences (doses) suivantes : 0 (0), 3.2×10^{11} (<1), 1.25×10^{12} (2), 5×10^{12} (9), 1×10^{13} (18), 1.7×10^{13} (31), 2.25×10^{13} (40), 2.75×10^{13} (49) et 3×10^{13} ions cm^{-2} (54 eV $molécule^{-1}$). . . 52

4.2.3 Spectres infrarouges de l'échantillon [c] pris aux fluences (doses) suivantes : 0 (0), 3.5×10^{11} (<1), 1.4×10^{12} (1), 2.4×10^{12} (2) et 3.4×10^{12} ions cm^{-2} (3 eV $molécule^{-1}$). 53

4.2.4 Spectres infrarouges de l'échantillon [d] pris aux fluences (doses) suivantes : 0 (0), 7.4×10^{9} (<1), 1.7×10^{11} (<1), 3.5×10^{11} (<1) et 2.2×10^{13} ions cm^{-2} (18 eV $molécule^{-1}$). 53

4.2.5 Evolution de la densité de colonne de différentes molécules en fonction de la dose déposée dans les glaces des échantillons [a], [b], [c] et [d]. 54

4.2.6 Spectres infrarouges entre 2300 et 2000 cm^{-1} pris à différentes températures au cours du recuit des quatre échantillons. 56

4.2.7 Superposition des spectres infrarouges de quatre résidus (en bleu), de deux spectres de polymère de HCN extrait de [151], d'un spectre d'une UCAMM et d'un spectre d'un résidu d'une glace de HCN pur irradiée par des protons de 0.8 MeV extrait de [81]. Figure extraite de [152]. 57

5.1.1 Schéma du dispositif IGLIAS laissant apparaître les trois fenêtres, la buse d'injection des gaz, le spectromètre infrarouge, l'entrée et la sortie des fibres du spectromètre visible-ultraviolet, ainsi que la chambre secondaire assurant un pompage différentiel, par laquelle transite le faisceau d'ions avant de pénétrer dans l'enceinte principale. Les angles indiqués correspondent aux différentes positions données dans la table 5.2.1 pour fenêtre positionnée en face du faisceau d'ions. 62

5.1.2 Photographie du dispositif IGLIAS dont différents éléments sont visibles. Vert : enceinte principale et tête froide rotative. Jaune : chambre secondaire. Bleu ciel : buse d'injection des gaz et moteur permettant sa translation. Rose : rampe de mélange de gaz. Rouge : commande électronique de la rotation de la tête froide et de la translation de la buse d'injection des gaz. Bleu marine : spectromètre infrarouge. Orange : spectromètre visible-ultraviolet. Marron : compresseur de la pompe cryogénique et compresseur de la tête froide (non visible). 63

5.2.1 Schéma de la rampe de mélange des gaz. Les quatre volumes sont séparés par des vannes (en noir) et peuvent tous être vidés indépendamment par la ligne d'évacuation (en gris foncé). Deux jauges BaroCell (en rouge) permettent une lecture de la pression dans les différents volumes et d'ajuster les mélanges. L'injection dans la chambre se fait par l'intermédiaire d'une buse (en bleu) après avoir ouvert une vanne micrométrique (en orange). 65

5.2.2 A gauche : spectres infrarouges de la condensation à 10 K du vide résiduel de l'enceinte principale d'IGLIAS centrés sur la bande d'absorption de l'eau autour de 3200 cm^{-1} à différents temps. A droite : évolution du nombre de monocouches d'eau condensées à la surface de la fenêtre en fonction du temps. Un ajustement linéaire permet d'estimer la vitesse de condensation. 66

5.2.3 Photographie des trois porte-échantillons sur lesquels se fixent des fenêtres en ZnSe, CsI, SiO_2 ou MgF_2. 67

5.2.4 En haut à gauche : dispositif assurant la translation de la buse d'injection des gaz (visible après les vannes micrométriques). En haut à droite : dispositif assurant la rotation de la tête froide. En bas : télécommande permettant de piloter la translation de la buse. 68

5.2.5 Interface LabVIEW du pilotage d'IGLIAS depuis laquelle tous les déplacements motorisés s'effectuent manuellement. L'image montre que la tête rotative est en position B_2 correspondant à un angle de 74,5° par rapport à l'origine A_1, c'est-à-dire que la seconde fenêtre est placée en face de l'entrée du faisceau du spectromètre visible-ultraviolet. 70

5.3.1 Spectres obtenus avec CASIMIR (rouge) et IGLIAS (bleu) d'une glace issue de la condensation d'un mélange N_2-CH_4 (98 :2). L'effet du meilleur vide dans la rampe de mélange d'IGLIAS se traduit par l'absence de molécules d'eau piégées dans une matrice d'azote, tandis que celui du pompage du spectromètre infrarouge se constate en observant clairement - sans les bandes du CO_2 gazeux - la bande liée à la présence d'azote moléculaire solide. 72

5.3.2 Photographie montrant l'arrière d'IGLIAS par rapport à la figure 5.1.2. Jaune : sphère intégrante du spectromètre visible-ultraviolet. Rouge : détecteur MCT du spectromètre infrarouge. 73

6.0.1 Représentation du rapport $^{15}N/^{14}N$ en fonction du rapport D/H pour différents objets du système solaire comme des planètes, des comètes ou des chondrites carbonées (CI, CM, CO, CV, CR et CB-CK). Figure extraite de [167]. Le faible D/H du Soleil s'explique par les réactions thermonucléaires qui convertissent le D en ^{3}He. 76

6.1.1 Spectres infrarouges de la fenêtre W_1 pris aux fluences (doses) suivantes : 0 (0), 5×10^{10} (<1), 1×10^{11} (<1), 2×10^{11} (<1), 5×10^{11} (1), 1×10^{12} (2), 2×10^{12} (5), 3×10^{12} (7), 5×10^{12} (12), 6×10^{12} (14), 7×10^{12} (16) et 8×10^{12} ions cm^{-2} (18 eV $molécule^{-1}$). Le spectre le plus en haut est celui de l'échantillon [b] obtenu avec CASIMIR. 78

6.1.2 Spectres infrarouges centrés autour de 3000 cm^{-1} montrant la destruction du méthane et montrant la formation de molécule de HCN autour de 2100 cm^{-1}. Les fluences des spectres sont celles de la figure 6.1.1. 79

6.1.3 Superposition de spectres à différentes températures montrant l'augmentation de la bande liée au HCN (2100 cm^{-1}) en parallèle à la diminution de celle du CN^- (2090 cm^{-1}). 81

6.1.4 Superposition de spectres à différentes températures montrant la diminution de la bande liée au HCN. 81

6.1.5 Superposition de spectres à différentes températures montrant l'évolution de la structure entre 1500 et 1400 cm^{-1}. Elle n'est pour le moment pas encore clairement comprise et expliquée. 82

6.1.6 Superposition de spectres à différentes températures montrant l'évolution de la structure responsable de la bande associée aux nitriles et isonitriles des résidus. 82

6.1.7 Photographies des différents résidus obtenus au cours de l'expérience. 83

6.1.8 Spectres infrarouges des résidus des fenêtres 1 (rouge), 2 (vert) et de celui provenant de l'échantillon [b] (bleu). 84

6.1.9 Photographie de deux navettes préparées pour l'analyse au NanoSIMS. Le premier est monté avec un résidu obtenu sur une fenêtre en CsI obtenu en octobre 2016 avec une glace d'azote et de méthane à 10%. Le second l'est avec un résidu sur une fenêtre en ZnSe obtenu en juin 2017 avec une glace d'azote et de méthane à 10% ainsi que de méthane marqué isotopiquement. 85

6.2.1 Schéma des deux types de dépôt réalisés et de l'objectif de l'expérience. Un "sandwich" a été condensé sur les fenêtres W_1 et W_3, tandis qu'une fine couche de méthane isotopique recouverte par une épaisse couche du mélange non marqué a été condensée sur la fenêtre W_2. Le but de l'expérience est d'irradier puis de chauffer ces différents échantillons pour obtenir des résidus. Ces derniers seront analysés par NanoSIMS afin de déterminer si, et comment, la matière isotopique s'est incorporée dans le résidu. 86

6.2.2 En vert : spectre infrarouge de la première couche d'azote et de méthane déposée sur la fenêtre W_1. En rouge : spectre infrarouge après l'ajout d'une fine couche de méthane lourd. Les bandes d'absorptions indiquées par une flèche correspondent aux absorptions des molécules de CD_4. 87

6.2.3 Spectres infrarouges de la fenêtre W_1 pris aux fluences (doses) suivantes : 0 (0), 8×10^{10} (<1), 5×10^{11} (1), 1×10^{12} (2), 2×10^{12} (5), 4×10^{12} (9), 6×10^{12} (14), 8×10^{12} (19) et 1×10^{13} ions cm^{-2} (23 eV $molécule^{-1}$). 88

6.2.4 En rouge : spectre d'une glace d'azote et de méthane lors de la première expérience conduite avec IGLIAS à une dose de 18 eV $molécule^{-1}$. En vert : spectre à la dose finale de l'échantillon W_2. En violet : spectre à la dose finale de l'échantillon sur W_3. En orange : spectre à la dose finale de l'échantillon sur W_1. Les flèches indiquent les trois bandes n'apparaissant qu'avec l'irradiation sur les fenêtres avec un dépôt "sandwich". Le triangle pointe sur une des bandes du CD_4, dont la structure est différente pour l'échantillon porté par W_2. 89

6.2.5 Superposition des spectres infrarouges des résidus obtenus sur les fenêtres W_1 et W_3 au cours de cette expérience. Le spectre du résidu de la fenêtre W_1 de la première expérience est également affiché sous le nom W'_1. 90

7.3.1 Spectres infrarouge d'un film de polystyrène avant puis après avoir été recouvert d'une fine couche de glace d'eau. L'encart est centré sur la bande d'absorption du CO_2 et montre que sa production n'est pas significative au cours de l'irradiation menée avec des ions de xénon de 88 MeV. 94

A.1.1 Schéma représentant une collision élastique entre un ion de masse M_1, de numéro atomique Z_1, de vitesse V_1, d'énergie cinétique $E_{incident}$ et de paramètre d'impact p et un atome-cible de masse M_2, de numéro atomique Z_2 au repos dans le référentiel du laboratoire. Après l'interaction, l'atome-cible est dévié d'un angle ψ avec une énergie cinétique $E_{transmise}$. L'ion est dévié d'un angle ϕ avec une énergie cinétique diminuée de $E_{transmise}$. 97

A.3.1 Graphique extrait du site du logiciel SRIM présentant les écarts entre les calculs des pouvoirs d'arrêt et les expériences pour différents ions dans une cible de carbone. Ils peuvent être importants pour des projectiles lourds ayant une énergie de l'ordre de la dizaine de MeV nucléon^{-1}. 101

Liste des tableaux

3.4.1 Abondance normalisée à $H = 1.0 \times 10^6$ de quelques ions du GCR : 42

4.1.1 Expériences réalisées avec un faisceau de $^{58}Ni^{11+}$ à une énergie de 44 MeV sur une glace N_2-CH_4 avec 10% de méthane dont les abondances ont été calculées avant irradiation : 49
4.1.2 Expériences réalisées avec un faisceau de $^{40}Ar^{15+}$ à une énergie de 160 MeV sur une glace N_2-CH_4 avec 2% de méthane dont les abondances ont été calculées avant irradiation : 49
4.2.1 Caractéristique des faisceaux utilisés : 50
4.2.2 Dose déposée dans les échantillons : 50
4.2.3 Sélection de molécules formées pendant l'irradiation. Celles présentées dans la seconde partie ne sont pas formellement identifiées : 51
4.2.4 Attribution des différentes absorptions visibles dans le spectre infrarouge des résidus : 57

5.2.1 Tableau des angles indiqués sur la figure 5.1.1 des différentes positions accessibles aux trois fenêtres : 68
5.2.2 Tableau récapitulatif des interrupteurs de sécurité de la rotation et de la translation : 71

6.1.1 Caractéristique du faisceau utilisé : 77
6.1.2 Résumé des trois irradiations : 77
6.2.1 Correspondance des deux absortions les plus intenses entre le méthane marqué ou non : 87
6.2.2 Résumé des trois irradiations : 88

Publication et communications

A&A 592, A99 (2016)
DOI: 10.1051/0004-6361/201527650
© ESO 2016

Astronomy & Astrophysics

Irradiation of nitrogen-rich ices by swift heavy ions

Clues for the formation of ultracarbonaceous micrometeorites

B. Augé[1,2], E. Dartois[2], C. Engrand[3], J. Duprat[3], M. Godard[3], L. Delauche[3], N. Bardin[3], C. Mejía[1,4], R. Martinez[1,5], G. Muniz[1], A. Domaracka[1], P. Boduch[1], and H. Rothard[1]

[1] Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique CIMAP (CEA/CNRS/ENSICAEN/Université de Caen Normandie), Boulevard Henri Becquerel, BP 5133, 14070 Caen Cedex 05, France
e-mail: auge@ganil.fr
[2] Institut d'Astrophysique Spatiale, UMR 8617 CNRS-Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, Bâtiment 121, Univ. Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France
[3] Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière, UMR 8609 CNRS/IN2P3-Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, Bâtiment 104, 91405 Orsay Campus, France
[4] Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente 225, 22453-900 Rio de Janeiro, RJ, Brazil
[5] Departamento de Física, Universidade Federal do Amapá, Rod. JK Km. 02, Jardim Marco Zero, 22453-900 Macapá, Brazil

Received 27 October 2015 / Accepted 27 May 2016

ABSTRACT

Context. Extraterrestrial materials, such as meteorites and interplanetary dust particles, provide constraints on the formation and evolution of organic matter in the young solar system. Micrometeorites represent the dominant source of extraterrestrial matter at the Earth's surface, some of them originating from large heliocentric distances. Recent analyses of ultracarbonaceous micrometeorites recovered from Antarctica (UCAMMs) reveal an unusually nitrogen-rich organic matter. Such nitrogen-rich carbonaceous material could be formed in a N_2-rich environment, at very low temperature, triggered by energetic processes.
Aims. Several formation scenarios have been proposed for the formation of the N-rich organic matter observed in UCAMMs. We experimentally evaluate the scenario involving high energy irradiation of icy bodies subsurface orbiting at large heliocentric distances.
Methods. The effect of Galactic cosmic ray (GCR) irradiation of ices containing N_2 and CH_4 was studied in the laboratory. The N_2-CH_4 (90:10 and 98:2) ice mixtures were irradiated at 14 K by 44 MeV Ni^{11+} and 160 MeV Ar^{15+} swift heavy ion beams. The evolution of the samples was monitored using in-situ Fourier transform infrared spectroscopy. The evolution of the initial ice molecules and new species formed were followed as a function of projectile fluence. After irradiation, the target was annealed to room temperature. The solid residue of the whole process left after ice sublimation was characterized in-situ by infrared spectroscopy, and the elemental composition was measured ex-situ.
Results. The infrared bands that appear during irradiation allow us to identify molecules and radicals (HCN, CN^-, NH_3, ...). The infrared spectra of the solid residues measured at room temperature show similarities with that of UCAMMs. The results point towards the efficient production of a poly-HCN-like residue from the irradiation of N_2-CH_4 rich surfaces of icy bodies. The room temperature residue provides a viable precursor for the N-rich organic matter found in UCAMMs.

Key words. astrochemistry – Oort Cloud – cosmic rays – meteorites, meteors, meteoroids – methods: laboratory: solid state

1. Introduction

Interplanetary dust particles (IDPs) and meteorites provide information about primitive solar system matter and its chemical evolution. Micrometeorites recovered in Antarctic snow (AMMs) near the CONCORDIA station (Duprat et al. 2007) or near Dome Fuji (Nakamura et al. 1999; Ebihara et al. 2013) provide a unique source of pristine interplanetary dust particles. Among the fraction of AMMs that underwent a minimal weathering at atmospheric entry, a few percent are characterized by a very large carbon content (Nakamura et al. 2005; Duprat et al. 2010). The carbonaceous phase of these so-called ultracarbonaceous Antarctic micrometeorites (UCAMMs) is an organic matter that exhibits extreme deuterium excesses (Duprat et al. 2010). These particles are different from classical IDPs and AMMs and represent a new class of interplanetary material (Nakamura et al. 2005; Duprat et al. 2010; Dobrică et al. 2011, 2012; Yabuta et al. 2012; Engrand et al. 2015). Analysis by Raman and infrared absorption spectroscopy of these UCAMMs revealed that they contain nitrogen-rich organic matter with atomic N/C up to ~0.15 (Dartois et al. 2013; Dobrică et al. 2011).

An important issue is how organic matter of meteorites, in general, and of UCAMMs, in particular, is formed. The first infrared spectroscopy studies of insoluble organic matter (IOM), extracted from primitive carbonaceous chondrite meteorites suggested that their chemical composition was similar to that observed in interstellar medium (e.g. Ehrenfreund et al. 1991 and onwards citations). However, these first studies were limited to the 3.4 μm spectral window. The extension to the full infrared spectral domain, covered later on by space telescopes, showed that the spectroscopic signatures of the meteorite organic extract is not fully similar to that of interstellar medium (ISM) carbonaceous matter. In particular, studies in the atmosphere-free mid-infrared region showed that many spectroscopic signatures of the IOM in the 5 to 10 μm window are different from that of hydrogenated carbon dust observed in the ISM

(Kebukawa et al. 2011; Orthous-Daunay et al. 2013, lower spectrum in Fig. 1). The IOM structure in the Orgueil meteorite and the labile fraction in CM chondrites (Kitajima et al. 2002; Remusat et al. 2007, right structure Fig. 1; Derenne & Robert 2010) both possess a chemical network that is different from that of ISM components. The IOM absorption features absent in the spectra observed in diffuse ISM dust are mainly related to the presence of oxygen heteroatoms in the organic network. In the ISM dust, there is no evidence for the incorporation of such oxygen or nitrogen heteroatoms. In contrast, the UCAMM infrared spectra are characterized by absorption bands related to nitrogen heteroatoms (Dartois et al. 2013). The evolution of the carbonaceous phase from diffuse to dense medium is still poorly constrained. It is possible that the ISM carbonaceous matter contains early precursors that were subsequently modified at various stages during evolution from the dense molecular cloud core to the protoplanetary disk and, eventually, later on during the meteorite formation process. Laboratory experiments allow the replication of space energetic environments to which the ices are exposed and to produce residues after slow sublimation of the ice. However, residues both obtained at room temperature (e.g. Muñoz Caro et al. 2004; Nuevo et al. 2006) and exposed directly to cosmic radiation in space (e.g. EURECA experiment, Greenberg et al. 1995) do not match the residues of the IOM from meteorites. Moreover, the macromolecular organics expected to be formed from ice mantles processed in the laboratory under simulated dense cloud conditions are distinct from that of IOM. Such laboratory residues may be considered a possible starting (or precursor) material, provided that the subsequent evolutionary pathways, such as thermal metamorphism or strong post-formation irradiation, can lead to further evolution (Muñoz Caro & Dartois 2013). Such an evolution may eventually produce the IOM found in carbonaceous chondrites meteorites, however, it is clearly different from the N-rich organic matter with lower O content found in UCAMMs and some IDPs. The UCAMM organic matter may have formed early in the history of the solar system from the protosolar cloud dust grains. Alternatively, this organic matter may have endured more recent evolution on its parent body. Nevertheless, the mere formation of an organic material with spectral characteristics close to that observed in UCAMMs, i.e. in which up to several tens of percent of N have been incorporated and with low amounts of oxygen, requires the presence of a carbonaceous precursor and energetic processes in a N-dominated environment (Dartois et al. 2013; Ong et al. 1996; Hammer et al. 2000; Rodil et al. 2001; Quirico et al. 2008; Gerakines et al. 2004; Moore et al. 2003; Hudson et al. 2001). Such conditions are gathered at the surface of some objects, which are orbiting at large heliocentric distances, beyond the trans-Neptunian region, with N_2-rich icy surfaces (Schaller & Brown 2007; Levi & Podolak 2011). The energetic process can indeed be provided by irradiation with cosmic rays and/or visible-ultraviolet (VUV) photons (Cooper et al. 2003). Three different scenarios have been proposed to explain the formation of UCAMMs in Dartois et al. (2013). We provide hereafter a brief summary of these scenarios and implications; see this article and the references therein for further details.

Thus UCAMMs may be (1) a heritage from the protoplanetary disk; (2) a fragment from a large Kuiper belt object (KBO); or (3) a residue of irradiated ices formed on a comet-parent body in the Oort cloud. However, the macromolecular residues formed according to the first irradiation scenario should be different in composition from that found in UCAMMs (Dartois et al. 2013). Indeed because of the presence of abundant water ice in protoplanetary disk and dense interstellar environments, the matter recovered should present some features related to a higher amount of incorporated oxygen atoms in the solid network, whereas the organic matter of UCAMMs exhibits a low O/C ratio. In the last two scenarios, the formation of nitrogen-rich organic matter in the outermost regions of the solar system can be explained, since nitrogen and methane rich ices are condensed at the surface of icy bodies (Protopapa et al. 2016; Grundy et al. 2016; Licandro et al. 2006; Lorenzi et al. 2015; Cruikshank et al. 2015), and water ice is buried and protected from the ambient radiation fields. These scenarios are favoured to explain the formation of N-rich organic matter because of the expected final organic matter composition and the volume of irradiated material. However, experimental constraints on irradiation times corresponding to these locations in the solar system (e.g. Cooper et al. 2003) and on the volume of matter affected are needed to better distinguish the most fitting scenario. The third scenario permits the largest affected volume, combining a region where icy bodies are exposed to higher energy cosmic rays penetrating deeper in the subsurface, with potentially more small icy bodies with a N_2-CH_4 rich subsurface than in the second scenario.

Several publications have reported experimental studies on ion bombardment of interplanetary ice analogues with N_2 and CH_4 included in the mixture (e.g. Gerakines et al. 2004; Moore et al. 2003; Hudson et al. 2001; Barrata et al. 2015). These experiments were mainly performed at low ion energies, less than a few MeV. Here, we report on the effect of swift heavy ions corresponding to GCR (Galactic cosmic ray) irradiation of a typical large KBO or Oort cloud icy body surface. We thus evaluate experimentally UCAMM formation scenarios proposed in Dartois et al. (2013) and discuss the astrophysical implications for the formation and evolution of the organic matter observed in UCAMMs

2. Experiments and methods

2.1. Experiments

The irradiation experiments were performed at the heavy ion accelerator Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL; Caen, France) with Ni^{11+} (44 MeV) at the IRRSUD beam line and Ar^{15+} (160 MeV) at the SME beam line. The experimental procedures have been reported before (Pilling et al. 2010; Seperuelo Duarte et al. 2009). The CASIMIR set-up (Chambre d'Analyse par Spectroscopie Infrarouge des Molécules IRadiées, Fig. 1), which can be mounted on both of these beam lines, is a high vacuum chamber ($\sim 10^{-8}$ mbar) with a rotatory platform holding an infrared (IR) transparent ZnSe substrate. This substrate can be cooled down with a closed-cycle helium cryostat to a temperature of about 14 K, allowing a controlled substrate temperature from 14 K to 300 K. The irradiation beam lines are equipped with a beam sweeping device, which provides a homogeneously irradiated surface. In the present experiments, we condensed a gaseous mixture of N_2 and CH_4 onto the ZnSe substrate at 14 K. We used two N_2-CH_4 mixtures, the first with a nominal concentration of 1.99% of methane (98:2) and the second with 9.98% of methane (90:10). Both were acquired from Air Liquide and used as received (see Table 1). Such mixtures are representative of the main composition for methane and nitrogen-rich surfaces of the dwarf planet Pluto (Cruikshank et al. 2015; Grundy et al. 2016) and are also relevant for some surfaces on other dwarf planets (e.g. Eris, Makemake, see Licandro et al. 2006; Lorenzi et al. 2015). Thousands of smaller objects in the Kuiper belt and Oort cloud regions should possess the same kind

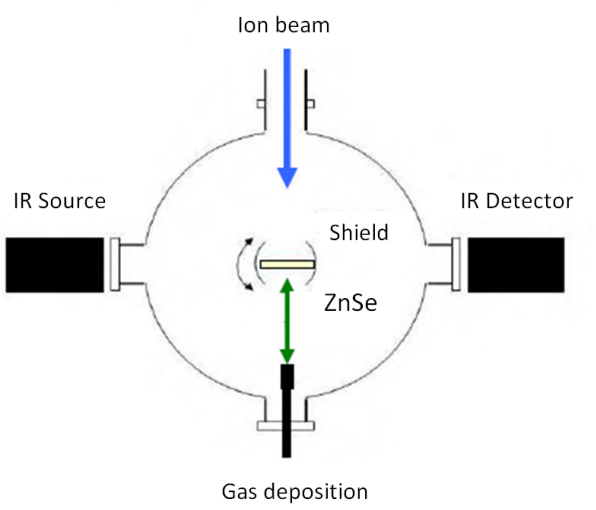


Fig. 1. Experimental CASIMIR set-up. The gas is injected and condensed on a ZnSe window. This window can be rotated to be exposed to the ion beam or to the Fourier Transformed Infrared (FTIR) beam.

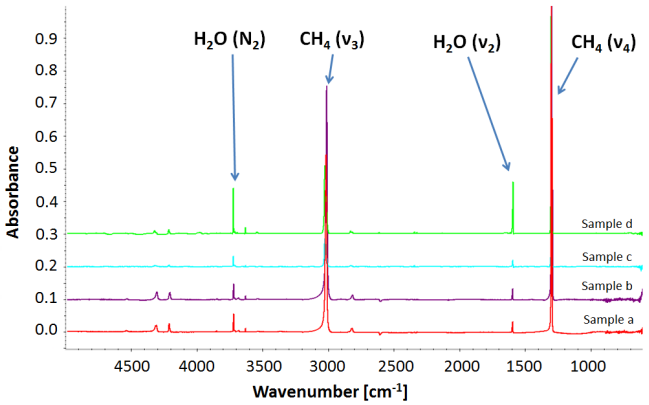


Fig. 2. Infrared spectra of samples a to d. Samples a and b were deposited using a (90:10) N_2-CH_4 mixture, and samples c and d using a (98:2) mixture. Spectra were shifted for clarity. Small amounts of water contamination are present in the spectra. The major bands are identified, see text and Table 1 for details.

of surface composition, but their spectra are not yet accessible owing to their magnitudes that are too low.

The substrate on the cold head can be rotated into three positions: to deposit the ice, to irradiate it, or to record IR spectra at normal incidence in transmission. Spectra were recorded in-situ with a FTIR spectrometer (Nicolet Magna 750) before and during irradiation at different fluences, and at different temperature steps during heating. The slow warming up was performed from 14 K to 300 K with a ramp at ~0.2 K min^{-1} for $T \leq 70$ K (to allow a gentle non-processed N_2 and CH_4 sublimation) and with a 1−1.5 K min^{-1} ramp for $T > 70$ K. When the sample reached 300 K, a final IR spectrum was recorded. The chamber was then opened to dismount the ZnSe window covered with the residue. The residue was kept under primary dry vacuum for further ex-situ analysis. Electron microprobe measurements (Cameca SX100) were performed at the Pierre and Marie Curie University (Paris VI, CAMPARIS) at 10 kV to measure the atomic N/C ratio of the residues. One of the residues was also post-annealed under primary vacuum up to 600 K to observe the evolution of the organic matter composition, as monitored by FTIR. The residue was placed under dynamic primary vacuum in an evacuated quartz tube placed into an oven, and the temperature increased to 600 K at 5 K min^{-1}. The sample was maintained at 600 K during 30 min and then removed from the oven. The sample was allowed to cool down under vacuum at room temperature before any further measurement.

2.2. Ice samples

Figure 2 presents the spectra of four different deposited N_2-CH_4 ices. Two of these (sample a and sample b) were prepared with a (90:10) mixture with a thickness of 8.4 and 9.9 μm, respectively. The others (sample c and sample d) were prepared with a (98:2) mixture with a thickness of 10 and 20 μm, respectively. The thickness was determined using residual interference fringes measured on the IR spectra as summarized in Table 1. The IR spectra of freshly deposited ice films (Fig. 2) reveal different absorption bands at 4550, 4310, 4210, 3010, 2820, and 1305 cm^{-1}, which can all be assigned to the CH_4 molecule (Gerakines et al. 2005). Other bands observed at 3720, 3635, and 1600 cm^{-1} correspond to small amounts of water residual pollution trapped into the N_2 matrix (Bentwood et al. 1980) whereas N_2 is IR inactive. This water comes from a residual gas contamination in the injection chamber.

The deposited ice column density can be calculated from

$$N = \frac{1}{A} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \tau(\nu)\, \mathrm{d}\nu \qquad (1)$$

where N is the column density in molecules cm^{-2}, $\tau(\nu)$ the frequency dependent optical depth of the considered infrared band and A the integrated band strength in cm molecule^{-1}. The band strengths we adopted for the different molecules can be found in Escobar et al. (2014), Moore et al. (2003) and Gerakines et al. (2005). The effective initial composition was obtained using the methane band at 3010 cm^{-1} and the water band at 1600 cm^{-1} as reference. The adopted band strength values are $A_{CH_4} = 6{\times}10^{-18}$ and $A_{H_2O} = 1.2 \times 10^{-17}$ cm molecule^{-1}, respectively. Table 1 summarizes the mixtures composition for the deposited ice films, estimated sample thickness, and molecule column densities, taking the presence of H_2O into account.

The two ice films with 10% of methane (samples a and b) were irradiated with Ni^{11+} at 44 MeV and the ice films with 2% of methane (samples c and d) with Ar^{15+} at 160 MeV. The beam parameters are given in Table 1. The samples were irradiated until a total fluence of 1.0×10^{13}, 3×10^{13}, 3.4×10^{12}, and 2.2×10^{13} ions cm^{-2}, for samples a to d, respectively. The total dose deposited in the ices (given in Table 1) was calculated using the SRIM code (Ziegler et al. 2010), assuming an ice density of 0.94 g cm^{-3} (Satorre et al. 2008).

3. Results

3.1. Irradiation of the ice mixtures

Infrared spectra taken before, during and at the end of the irradiation for the four samples are shown in Figs. 3–6. These spectra clearly show the decrease of the CH_4 bands related to the destruction of this molecule under irradiation. Figure 6 exhibits a strong water ice contamination at the end of the experiment as shown by the broad water ice bands around 3280 cm^{-1} and 1600 cm^{-1}. For this particular sample (sample d), the beam was

Table 1. Deposited molecules.

Sample	Conc.[a] N_2:CH_4	Thickness[b] [μm]	Molecule[c]	N[d] [cm^{-2}]	Beam	Energy [MeV]	S_e[e] [keV μm^{-1}]	Fluence [ions cm^{-2}]	Dose[f] [eV molecule^{-1}]
a	90:10	8.4 ± 0.4	CH_4	1.7×10^{18}	$^{58}Ni^{11+}$	44	3794	1.0×10^{13}	18
			H_2O	1.6×10^{16}					
b	90:10	9.9 ± 0.5	CH_4	1.5×10^{18}	$^{58}Ni^{11+}$	44	3794	3.0×10^{13}	54
			H_2O	1.6×10^{16}					
c	98:2	10.0 ± 0.6	CH_4	2.6×10^{17}	$^{40}Ar^{15+}$	160	1617	3.4×10^{12}	3
			H_2O	8.3×10^{15}					
d	98:2	20 ± 2	CH_4	6.3×10^{17}	$^{40}Ar^{15+}$	160	1617	2.2×10^{13}	18
			H_2O	4.4×10^{16}					

Notes. [(a)] Concentration given by Air Liquide. [(b)] The thickness is estimated from the interference fringes period via the formula $e \approx 1/2n\Delta\nu$, where e is the thickness, n the refractive index of the ice film, and $\Delta\nu$ the period of interference fringes. [(c)] Taking into account the water pollution. [(d)] The calculated water contamination is about 1−7% with respect to CH_4. [(e)] Calculated with SRIM (Ziegler et al. 2010), assuming an ice density of 0.94 g cm^{-3} (Satorre et al. 2008). [(f)] $D = F \times S_e/\rho$, where F is the ion fluence, S_e its electronic stopping power, and ρ the target density.

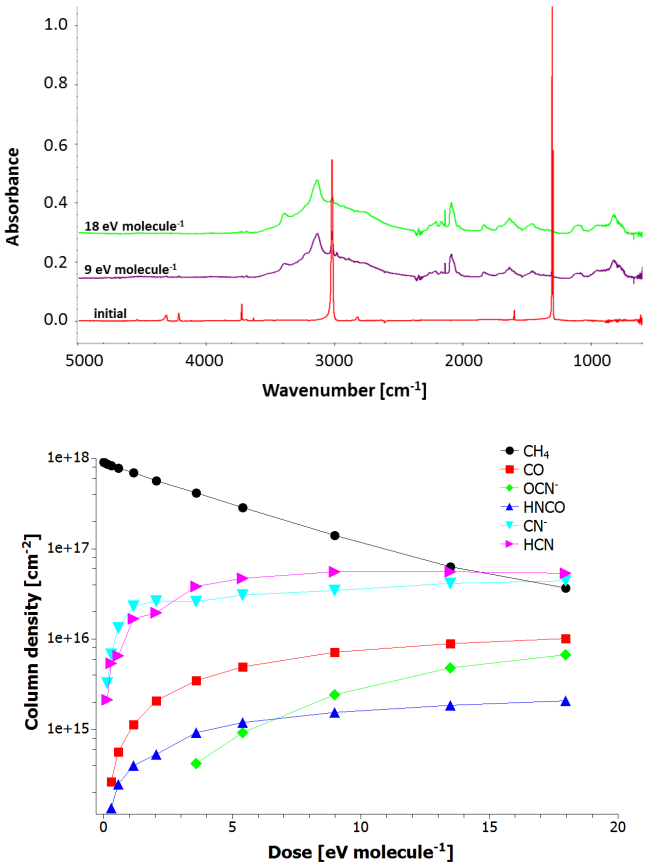


Fig. 3. Sample a: IR spectrum from 5000 to 600 cm^{-1} of N_2:CH_4; 9.4 μm thickness (*top*). *From bottom to top*, initial deposited ice sample (red), after a fluence of 5×10^{12} ions cm^{-2} (purple) and 1×10^{13} ions cm^{-2} (green). The final dose is 18 eV molecule^{-1}. Spectra were shifted for clarity. Evolution of the column density of selected molecules in the sample during the irradiation as a function of the deposited dose (*bottom*).

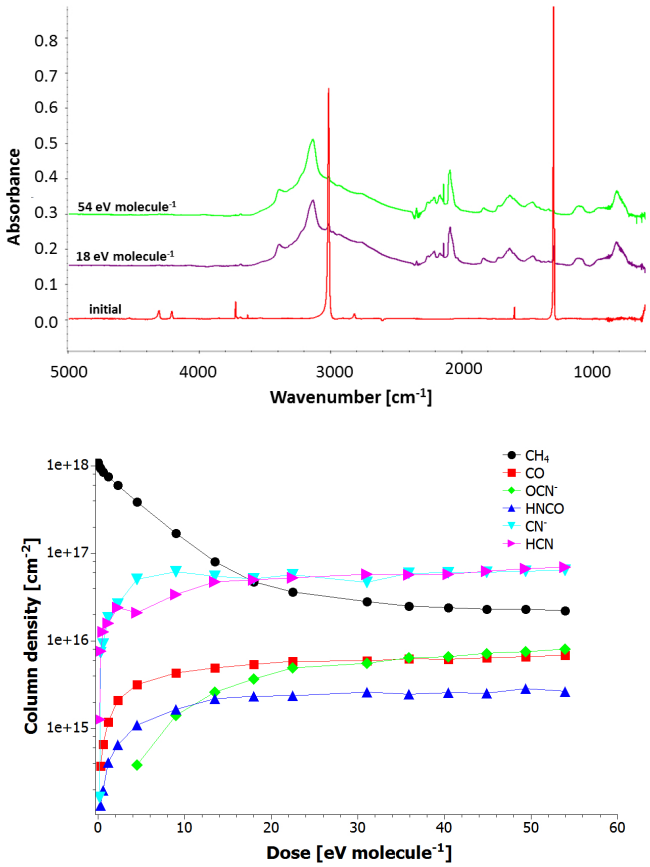


Fig. 4. Sample b: IR spectrum from 5000 to 600 cm^{-1} of N_2:CH_4; 9.2 μm thickness (*top*). *From bottom to top*, initial deposited ice sample (red), after a fluence of 1×10^{13} ions cm^{-2} (purple) and 3×10^{13} ions cm^{-2} (green). The final dose is 54 eV molecule^{-1}. Spectra were shifted for clarity. Evolution of the column density of selected molecules in the sample during the irradiation as a function of the deposited dose (*bottom*).

stopped during 12 h as a result of a technical incident, and an important layering of water ice, accreted from the residual vacuum gas, occurred on top of the N_2-CH_4 film. Nevertheless the experiment was pursued immediately up to the final fluence when the beam was recovered. The water-ice deposition occurred at the surface of the ice mixture only, whereas the irradiation affected the whole bulk sample. Indeed, the range of the projectile (87 μm) is much larger than the target thickness (23 μm)

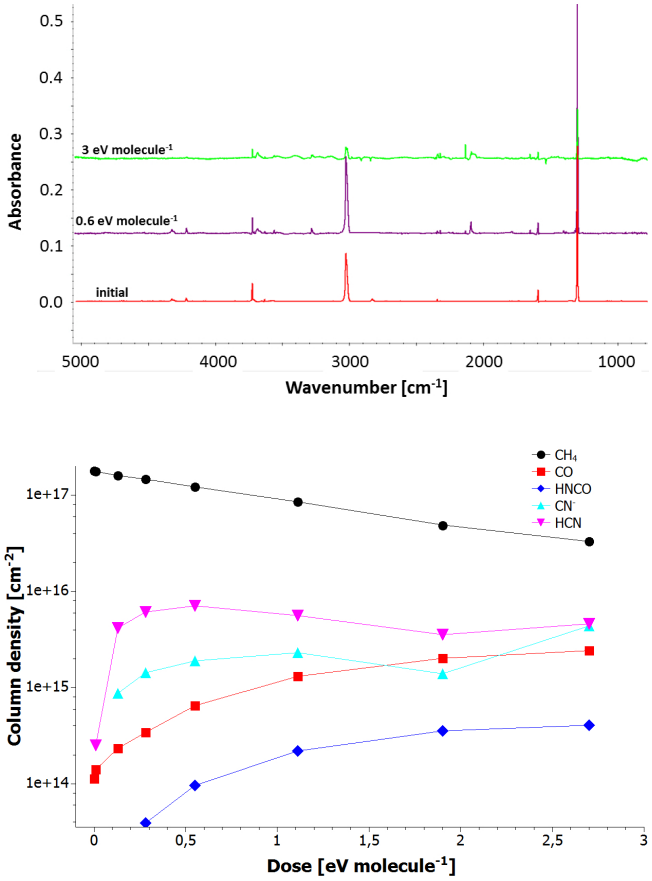


Fig. 5. Sample c: IR spectrum from 5000 to 600 cm^{-1} of N_2:CH_4; 9.3 μm thickness (*top*). *From bottom to top*, initial deposited ice sample (red), after a fluence of 6.9×10^{11} ions cm^{-2} (purple) and 3.4×10^{12} ions cm^{-2} (green). The final dose is 3 eV $molecule^{-1}$, which is not enough to obtain a final spectra equivalent to those of other samples irradiated with higher doses. Spectra were shifted for clarity. Evolution of the column density of selected molecules in the sample during the irradiation as a function of the deposited dose (*bottom*).

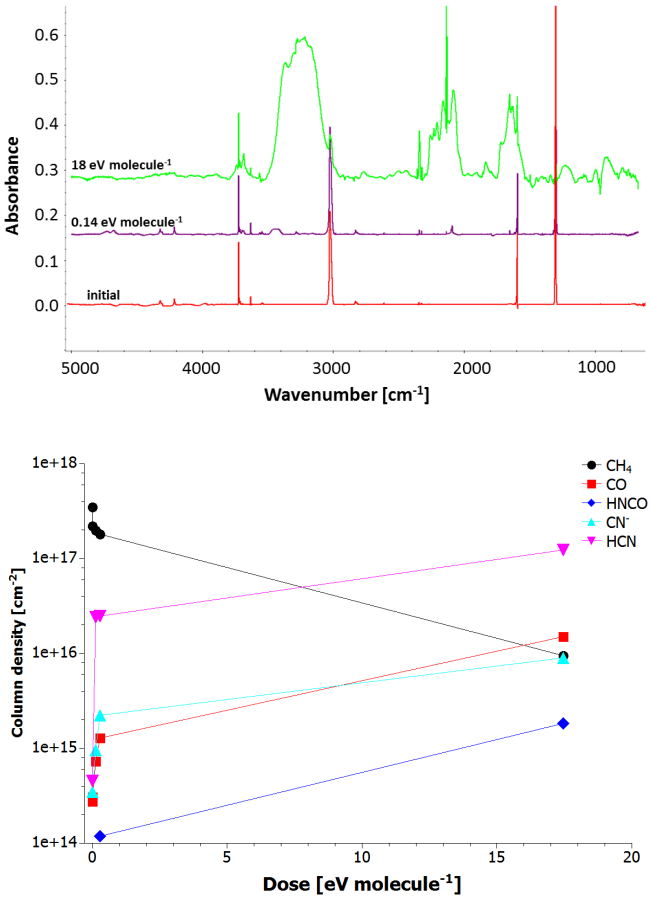


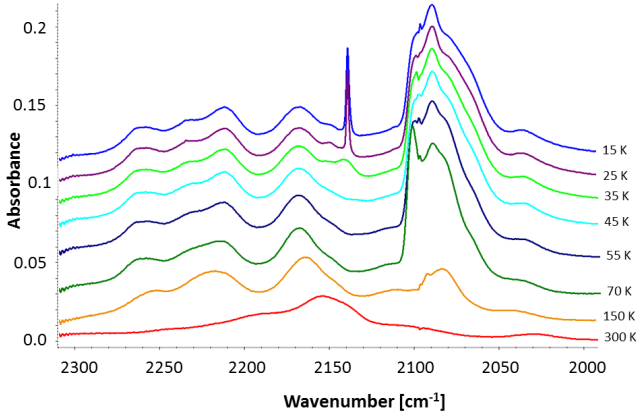
Fig. 6. Sample d: IR spectrum from 5000 to 600 cm^{-1} of N_2:CH_4; 23 μm thickness (*top*). *From bottom to top*, initial deposited ice sample (red), after a fluence of 1.7×10^{11} ions cm^{-2} (purple) and 2.2×10^{13} ions cm^{-2} (green). The final dose is 18 eV $molecule^{-1}$. The final spectra indicates the presence of solid water. Spectra were shifted for clarity. Evolution of the column density of selected molecules in the sample during the irradiation as a function of the deposited dose (*bottom*). As a result of a technical incident, there is no point between 1 and 18 eV $molecule^{-1}$.

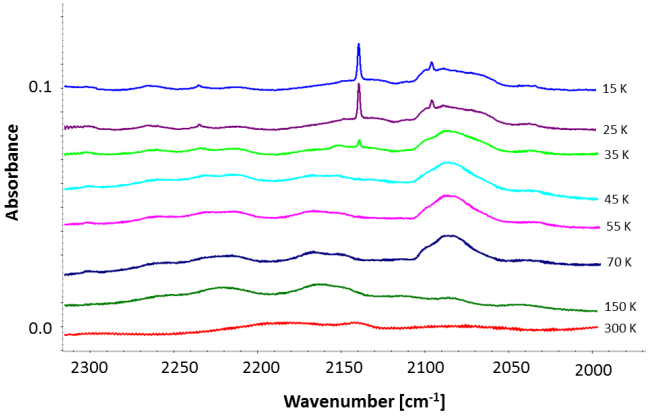
Numerous molecules can be formed as a result of the radiolysis of CH_4, N_2 (and H_2O). For high CH_4 concentration, molecules such as C_2H_6 are formed, as demonstrated by the features at 2975, 2950, and 2890 cm^{-1}. The production of NH_3 (1640 and 1100 cm^{-1}) or NH_4^+ (1470 cm^{-1}) is due to the destruction of N_2 combined with hydrogen coming from CH_4 or H_2O. The production of small amounts of CO (2140 cm^{-1}), CO_2 (2345 cm^{-1}), HNCO (2260 cm^{-1}), and OCN^- (2170 cm^{-1}) results from the small water ice contamination, which is the only source of atomic oxygen in the ice mixtures. The feature around 2100 cm^{-1} can be assigned to the formation of the CN^- anion (2090 cm^{-1}) and HCN (2100 cm^{-1}). This molecule is also present at 3130, 1730, and 820 cm^{-1}.

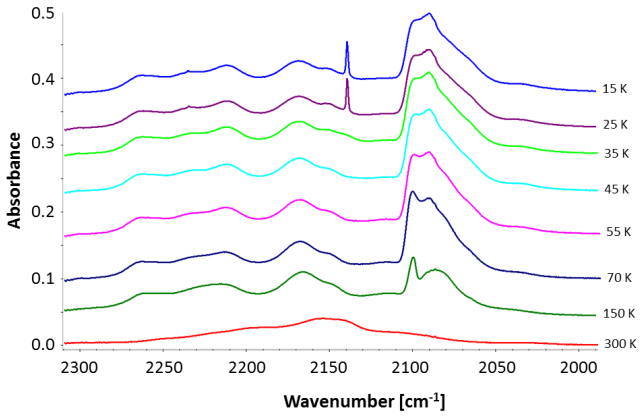
The evolution of the column density of the most relevant molecules as a function of the deposited dose is reported in Figs. 3–6, and the infrared bands used to evaluate the column densities are listed in Table 2. After about 10 eV $molecule^{-1}$, the column densities of the main species do not further evolve substantially. This suggests that after such a dose the abundances of the irradiation-induced molecules reach a plateau, although the sample still evolves towards a refractory residue as seen through the presence of broad bands in the IR spectra. Also, we note that the initial composition does not significantly change the overall chemical evolution (Figs. 3, 4, and 6). The final spectra for irradiations starting with a 2% or a 10% methane ices are similar (see samples a, b, and d in Figs. 3, 4, and 6). To infer the relevance of the dose deposited in the ices, we exposed samples c to a total dose of only about 3 eV $molecule^{-1}$ (Fig. 5). The final spectra shows that the complex features around 3010 cm^{-1} and 2200–2000 cm^{-1} are much weaker than in other experiments, i.e. that the final dose is not sufficient to radiolyse enough CH_4 and N_2 to produce higher molecular weight species (see Fig. 5). Indeed at the end of the irradiation a substantial fraction of the initial methane is still present in the ice.

3.2. Annealing of irradiated ices to 300 K: Formation of organic residues

While transferring to the internal solar system, Oort cloud objects are heated. During this period, solar radiations sublimate particles from the surface of the object, allowing chemical







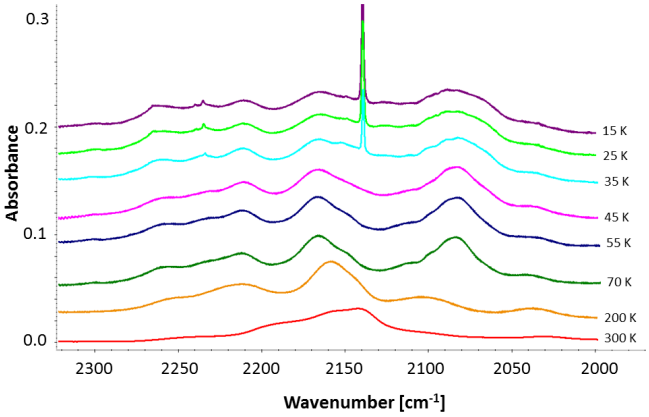


Fig. 7. Evolution of IR spectra between 2300 and 2000 cm^{-1} during annealing of sample a to 300 K (*top*). Evolution of IR spectra between 2300 and 2000 cm^{-1} during annealing of sample b to 300 K (*bottom*). Spectra were shifted for clarity.

Fig. 8. Evolution of IR spectra between 2300 and 2000 cm^{-1} during annealing of sample c to 300 K (*top*). Evolution of IR spectra between 2300 and 2000 cm^{-1} during annealing of sample d to 300 K (*bottom*). Spectra were shifted for clarity.

Table 2. Formed molecules or radical ions, only the most intense band is given for each species.

Molecule	Band (cm^{-1})	Reference
HCN	2100	Burgdorf et al. (2010)
C_2H_6	2975	Bennett et al. (2006)
$C_2H_4N_4$	2210	Gerakines et al. (2004)
NH_3	1100	Pilling et al. (2010)
CO	2140	Palumbo & Strazzulla (1993)
HNCO	2260	Jheeta et al. (2013)
NH_4^+	1470	Moon et al. (2010)
CN^-	2090	Moore et al. (2003)
OCN^-	2170	van Broekhuizen et al. (2004)

modifications. This is the reason why, after each irradiation, the samples were slowly heated from 14 K to 300 K (annealing).

At the beginning, the temperature ramp was chosen to be slow enough (0.2 K min^{-1}) to allow for gentle diffusion and sublimation of the matrix and avoid explosive desorption of the ice matrix when nitrogen and methane sublimate (volcano effect).

For $T \geq 70$ K, the ramp was increased to 1 or 1.5 K min^{-1}. During annealing, infrared spectra were recorded to monitor the chemical evolution of the sample. The corresponding spectra in the 2300−2000 cm^{-1} region are shown in Figs. 7 and 8 for the four samples.

The first species that sublimates is CO, as demonstrated by the disappearance of the 2140 cm^{-1} band beyond 35 K. CH_4 and N_2 also sublimate around this temperature. Once the most volatile molecules have evaporated, as the temperature increases, strong modifications related to the band complex between 2200 and 2050 cm^{-1} are still observed. The CN^- and HCN bands disappear progressively and the band complex evolves towards higher frequencies corresponding to nitrile and isonitrile transitions in a solid residue.

The absorbance of the N-H feature between 3500 cm^{-1} and 2400 cm^{-1} increases with the final dose deposited during the irradiation. The same evolution is observed in the nitrile region at 2200 cm^{-1}, however, in the region of C=C, C=N, and C-N (at 1650 cm^{-1}, 1600 cm^{-1}, and 1350 cm^{-1}), the most intense spectra are that of samples b and d followed by samples a and c.

The spectra of the room temperature residues of samples a–d are shown in Fig. 9. The spectrum of residue d, after heating to 600 K under primary vacuum, is shown in the same figure. This second annealing was an attempt to reproduce the atmospheric

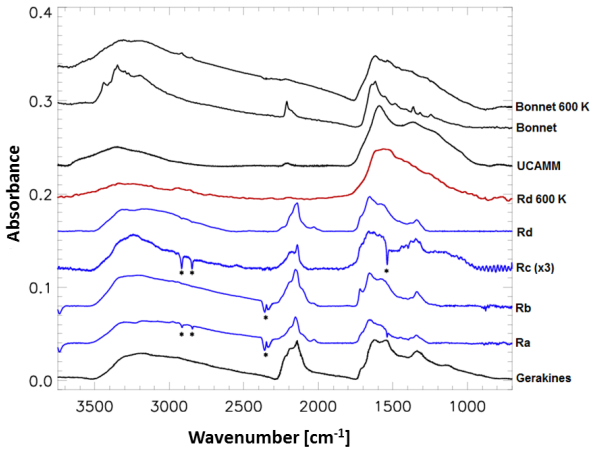


Fig. 9. Superposition of FTIR spectra of different residues compared to the spectrum of an UCAMM. *From top to bottom*: poly-HCN before and after annealing to 600 K (Bonnet et al. 2015); spectrum of a UCAMM (Dartois et al. 2013); spectrum of residue "d" of this work, post-annealed to 600 K (in red), spectra of residues "a" to "d" produced in this work after irradiation and annealing to 300 K (in blue); spectrum of pure HCN ice after irradiation with 0.8 MeV protons (Gerakines et al. 2004).

Table 3. Infrared absorption bands observed in the residue formed after irradiation, and their attribution.

Bands	Attribution
3500–2400 cm^{-1}	N-H
2200 cm^{-1}	C≡N
1650 cm^{-1}	C=C
1600 cm^{-1}	C=N
1350 cm^{-1}	C-N

entry. The main bands identified in the residue are reported in Table 3.

Although sample c was irradiated at a lower total dose (3 eV $molecule^{-1}$), the residue IR spectrum is similar to those obtained for higher doses. The final spectra indicate that even if the evolution of the spectra are different and even if the initial composition are slightly different, the residues are similar.

These results suggest that the raw matter needed to process the residue during annealing is formed starting at the very beginning of the irradiation. The formation process seems to continue during the whole irradiation period. Further experiments will investigate this hypothesis by processing a more important part of the ice, by irradiating the ice at much higher doses. We constrained the minimum and typical required irradiation dose, and cthe corresponding astrophysical timescale, to form a meaningful residue.

4. Discussion

4.1. Residue formation

Although starting with different initial concentrations and depositing different final doses, the produced residues share similar spectral signatures. If the initial conditions for the starting ice mixtures are different, they all contain CH_4 in a N_2 dominated matrix, but in varying proportions reflecting the expected chemical diversity of the subsurface of outer solar system bodies (e.g. as mapped on Pluto; Protopapa et al. 2016). As shown in Figs. 3 to 6, the same main molecules and radicals are produced upon ion irradiation, but their amount and the saturation dose change as a result of both the initial molecule concentration and the total deposited doses. The irradiation process produces mainly CN-related species, which are reactive species and easily polymerizable. Consequently, this leads to the synthesis of a rather common residue within the dose regime explored here. At the end of the process, once the nitrogen-rich polyaromatic material is formed, it is expected to stay more resilient to further irradiation. This will be explored in future experiments.

Figure 9 shows the similarity between a spectrum from Gerakines et al. (2004) obtained after low energy proton irradiation of pure HCN ice, two poly-HCN spectra from (Bonnet et al. 2015) and the four residue spectra of this work. The pure HCN residue and both poly-HCN present the same features as listed in Table 3. Moreover, the nitrile band presents a similar relative intensity compared to the C=N region as that of the residues obtained in this work. This indicates that, as stated above, one of the most abundant molecules formed during irradiation is HCN and CN^- and that other molecules present before annealing are contributing less significantly to the residue. Swift heavy ions transform an N_2-CH_4 ice into a poly-HCN like polymer compound. This is confirmed by ex-situ electron microprobe measurements performed on the residues maintained under primary vacuum, show atomic N/(N+C) ratio of the order of 0.5, supporting the hypothesis of formation of a HCN-like polymer.

The four residues can also be compared to tholins spectra, such as those presented in Bonnet et al. (2015). Such experiments are performed from gaseous products in laboratory reactors at room temperature aimed at produceing nitrogen-rich cometary dust and/or Titan atmosphere analogues. These spectra, produced from N_2-CH_4 (90:10) starting gas mixtures, are relevant to compare the structure and chemical signatures of analogues with extraterrestrial materials and are a means to to synthesize analogues with the foreseen spectral signatures. These experiments show that the formation of a HCN-like polymer is a stable chemical pathway also expected in a plasma polymerization. Beyond the mere structure of an irradiation-induced analogue, the experiments described in this work are simulating solar system environments and processes that are directly relevant for the formation of the organic compound observed in UCAMMs. Therefore, the starting bricks are simple and elementary, such as relatively ubiquitous simple ices, and processed at low temperature and under high vacuum relevant for outer solar system environments. In the same way, the spectra of the residues shown in Gerakines et al. (2004) are similar, although they are obtained starting with different initial ices. This suggests that a similar residue is obtained when a molecular mixture containing C, N and H is processed by an energetic source. However, the purpose of the present work is to reproduce a realistic astrophysical scenario, leading us to use the simplest possible ices as starting point. A constraint on the irradiation environment is set by the need for energetic processes to make it possible for large amounts of N to be incorporated in the final residue. We emphasize again that a lower volume is affected by UV photons than by energetic ions for large icy bodies. Even if CO is observed in a small amount in the astrophysically targeted object ices and H_2O is present as a contaminant in our experiments leading to small carbonyl contributions, the residues obtained from the irradiations that match the nitrogen-rich organic matter found in UCAMMs imply the absence of large amounts of O or co-mixed H_2O in the starting ices. Much larger initial O content would

lead to very different organic residues and final chemical compositions. All together, these points show that heavy ions are able to process N_2-CH_4 ices and that annealing of the irradiated ices provides a stable poly-HCN-like residue, in a reasonable astrophysical scenario.

The residues obtained by irradiation of the above ice samples can also be compared with the spectra of an UCAMM (Fig. 9). The similarity between the spectra is striking, as the five major bands observed in the residues are also present in the UCAMM spectrum. There are still differences, such as the intensity of the nitrile and isonitrile region of the spectrum (2250−2100 cm^{-1}), which is more important in the residues. As shown in Fig. 1 of Bonnet et al. (2015) and following the vacuum annealing at 600 K of our residue from sample d, however, slight thermal evolution of the poly-HCN and residue at T above 300 K (up to 600 K in our case) produces a better match to UCAMM spectra. This second annealing is performed to simulate the entry of micrometeroites into the atmosphere. Thus the as-produced residues appear as meaningful precursors to UCAMMs.

4.2. Timescale

The present work allows us to obtain constraints on the ability to produce the organic matter of UCAMMs or their precursors using simple processes occurring in the solar system. Furthermore, this work also allows us to evaluate the associated timescales to form a precursor of the N-rich UCAMM organic matter from the starting ice material. The cosmic ray dose experienced at large distances in the solar system can be evaluated by modelling their distribution and fluences (Shen et al. 2004).

The ice composition does not significantly change after a dose of 10−20 eV $molecule^{-1}$ (see Fig. 4). The time corresponding to the deposition of this dose may therefore be considered as the time needed to produce a precursor of the N-rich UCAMM organic matter.

In the study reported by Shen et al. (2004) exploring cosmic ray (and secondary UV photons) interactions with icy grains, the mean rate of energy deposition to the ice mantles is on the order of 6×10^{-15} eV $molecule^{-1}$ s^{-1}. The equivalent timescale to reach an irradiation dose of about 10 eV $molecule^{-1}$ corresponds to about 53 million years, a dose at which an organic residue is already efficiently produced in the experiments presented in this work. This value represents a lower limit to the time needed to produce a solid organic matter precursor. Irradiating for longer times would produce more residues of similar nature (54 eV $molecule^{-1}$, the dose reached for sample b, corresponds to 270 millions years). At large heliocentric distances, interstellar UV photons add their contribution to the formation of a residue, lowering the required timescale at the very near surface. The volume affected by UV photons is much lower for planetesimals or bodies with sizes exceeding their penetration depth (hundreds of nm) as compared to heavy ions, unless they act in the very early stages of the protosolar nebula disk. Typically hundreds of millions year are required to produce a significant amount of residues. The irradiation process can be effective as soon as the N-rich ice mantles were formed. It may have started as soon as the planetesimals were formed, but it can still be ongoing today for bodies at large heliocentric distances, i.e. beyond the "nitrogen snow-line", as discussed in Dartois et al. (2013).

According to Cooper et al. (2003, Table 5), within this timescale, at large heliocentric distances and in the local ISM a radiolytically significant dose can be deposited and affect up to several μm of ice layer. Although affecting only the top layer, such a process may produce substantial amounts of organic matter in particular for small-to-intermediate size icy bodies in the Oort cloud.

5. Conclusion

We irradiated nitrogen-dominated ice mixtures of N_2-CH_4 (90:10 and 98:2) at 14 K with swift heavy ions. This allows us to simulate modifications induced by cosmic rays on transneptunian to Oort cloud object surfaces. During the irradiation, numerous intermediate species were produced, including predominantly HCN and CN^-, but also including HNCO, CO, or OCN^- from traces of water in the matrix. Starting from simple ice mixtures representative of icy surfaces of outer solar system objects, we effectively produce complex molecules and radicals. During the annealing of the irradiated ices to room temperature, these species recombine and react to produce a solid residue. The analysis of the residue confirms the formation of a poly-HCN-like material, which is stable at room temperature. These poly-HCN-like materials are potential precursors of organic material observed in ultracarbonaceaous micrometeorites collected in Antarctica. The associated formation timescales are compatible with an irradiation of icy bodies orbiting in the outer solar system. Further studies should explore in detail the post-irradiation history of such residues when travelling to the internal parts of the solar system.

Acknowledgements. This work was supported by the ANR IGLIAS project, grant ANR-13-BS05-0004 of the French Agence Nationale de la Recherche, by the CAPES-COFECUP French-Brazilian exchange programme. M.G., C.E. and J.D. acknowledge financial support from the ANR project OGRESSE (11-BS56-026-01) and DIM-ACAV. E.D. acknowledge financial support by the French INSU-CNRS programme "Physique et Chimie du Milieu Interstellaire" (PCMI). The Brazilian agencies CNPq (INEspaço and Science without Borders) and FAPERJ are also acknowledged. We thank T. Been, C. Grygiel, T. Madi, I. Monnet, F. Ropars and J.M. Ramillion for their invaluable support. We also thank the anonymous reviewer for constructive remarks on this work.

References

Baratta G. A., Chaput. D., Cottin. H., et al. 2015, Planet. Space Sci., 118, 211
Bennett, C. J., Jamieson, C. S., Osamura, Y., & Kaiser, R. I. 2006, ApJ, 653, 792
Bentwood, R. M., Barnes, A. J., & Orville-Thomas, W. J. 1980, J. Mol. Spectr., 84, 391
Bonnet, J. Y., Quirico, E., Buch, A., et al. 2015, Icarus, 250, 53
van Broekhuizen, F. A., Keane, J. V., & Schutte, W. A. 2004, A&A, 415, 425
Burgdorf, M., Cruikshank, D. P., Dalle Ore, C. M., & Sekiguchi, T. 2010, ApJ, 718, L53
Cooper, J. F., Christian, E. R., Richardson, J. D., & Wang, C. 2003, Earth Moon and Planets, 92, 261
Cruikshank, D. P., Grundy, W. M., DeMeo, F. E., et al. 2015, Icarus, 246, 82
Dartois, E., Engrand, C., Brunetto, R., et al. 2013, Icarus, 224, 243
Derenne, S., & Robert, F. 2010, Meteoritics and Planetary Science, 45, 1461
Dobrică, E., Engrand, C., Leroux, H., Rouzaud, J. N., & Duprat, J. 2012, Geochim. Cosmochim, 76, 68
Dobrică, E., Engrand, C., Quirico, E., Montagnac, G., & Duprat, J. 2011, Meteoritics and Planetary Science, 46, 1363
Duprat, J., Dobrică, E., Engrand, C., et al. 2010, Science, 328, 742
Duprat, J., Engrand, C., Maurette, M., et al. 2007, Adv. Space Res., 39, 605
Ebihara, M., Sekimoto, S., Shirai, N., et al. 2013, Lunar and Planetary Science Conference, 44, 2086
Ehrenfreund, P., Robert, F., d'Hendecourt, L., & Behar, F. 1991, A&A, 252, 712
Engrand, C., Benzerara, K., Leroux, H., et al. 2015, Lunar and Planetary Science, 46, 1902
Escobar, A., Giuliano, B. M., Muñoz Caro, G. M., Cernicharo, J., & Marcelino, N. 2014, ApJ, 788, 19
Gerakines, P. A., Bray, J. J., Davis, A., & Richey, C. R. 2005, ApJ, 620, 2240
Gerakines, P. A., Moore, M. H., & Hudson, R. L. 2004, Icarus, 170, 202
Greenberg, J. M., Li, A., Mendoza-Gomez, C. X., et al. 1995, ApJ, 455, L177
Grundy, W. M., Binzel, R. P., Buratti, B. J., et al. 2016, Science, 351, 9189

Hammer, P., Victoria, N. M., & Alvarez, F. 2000, Journal of Vacuum Science and Technology A, 18, 2277
Hudson, R. L., Moore, M. H., & Gerakines, P. A. 2001, ApJ, 550, 1140
Jheeta, S., Domaracka, A., Ptasinska, S., Sivaraman, B., & Mason, N. J. 2013, Chem. Phys. Lett., 556, 359
Kebukawa, Y., Alexander, C. M. O. D., & Cody, G. 2010, Geochim. Cosmochimi. Acta, 75, 3530
Kitajima, F., Nakamura, T., Takaoka, N., & Murae, T. 2002, Geochim. Cosmochimi. Acta, 66, 163
Levi, A., & Podolak, M. 2011, Icarus, 214, 308
Licandro, J., Grundy, W. M., Pinilla-Alonso, N., & Leisy, P. 2006, A&A, 458, L5
Lorenzi, V., Pinilla-Alonso, N., & Licandro, J. 2015, A&A, 577, A86
Moon, E. S., Kang, H., Oba, Y., Watanabe, N., & Kouchi, A. 2010, ApJ, 713, 906
Moore, M. H., & Hudson, R. L. 2003, Icarus, 161, 486
Muñoz Caro, G. M., & Dartois, E. 2013, Chem. Soc. Rev., 42, 2173
Muñoz Caro, G. M., Meierhenrich, U., Schutte, W. A., Thiemann, W. H. P., & Greenber, J. M. 2004, A&A, 413, 209
Nakamura, T., Imae, N., Nakai, I., et al. 1999, Antarctic Meteorite Research, 12, 183
Nakamura, T., Noguchi, T., Ozono, Y., Osawa, T., & Nagao, K. 2005, Meteoritics and Planetary Science Supplement, 40, 5046
Nuevo, M., Meierhenrich, U., Muñoz Caro, G. M., & Dartois, E 2006, A&A, 457, 741
Ong, C. W., Zhao, X. A., Tsang, Y. C., Choy, C. L., & Chan, P. W. 1996, Appl. Phys. A, 280, 1
Orthous-Daunay, F. R., Quirico, E., Beck, P., et al. 2013, Icarus, 223, 534
Palumbo, M. E., & Strazzulla, G. 1993, A&A, 269, 568
Pilling, S., Seperuelo Duarte, E., da Silveira, E. F., et al. 2010, A&A, 509, A87
Protopapa, S., Berry, K. L., Binzel, R. P., et al. 2016, 47th Lunar and Planetary Science Conf., 47, 2815
Quirico, E., Montagnac, G., Lees, V., McMillan, P. F., et al. 2008, Icarus, 198, 218
Remusat, L., Robert, F., & Derenne, S. 2007, Comptes rendus Géosiences, 339, 895
Rodil, S. E., Ferrari, A. C., Robertson, J., & Milne, W. I. 2001, J. Appl. Phys., 89, 5425
Satorre, M. Á., Domingo, M., Millán, C., et al. 2008, Planetary and Space Science, 46, 1748
Seperuelo Duarte, E., Boduch, P., Rothard, H., et al. 2009, A&A, 502, 599
Schaller, E. L., & Brown, M. E. 2007, ApJ, 659, L61
Shen, C. J., Greenberg, J. M., Schutte, W. A., & van Dishoeck, E. F. 2004, A&A, 415, 203
Yabuta, H., Itoh, S., Noguchi, T., et al. 2012, Lunar and Planetary Science Conf., 43, 2239
Ziegler, J. F., Ziegler, M. D., & Biersack, J. P. 2010, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 268, 1818

Communications

2016 **ECLA 2016**. *European Conference on Laboratory Astrophysics, Madrid. Poster sélectionné par le SOC pour être interviewé*
Swift heavy ion induced modifications of nitrogen-rich ices relevant to surfaces of Oort Cloud objects

2016 **EMIR 2016**. *Etude des Matériaux sous Irradiation, Saclay. Oral*
Swift heavy ion irradiation on nitrogen-rich ices : toward understanding formation of ultracarbonaceous Antarctic micrometeorites

2016 **CPLT 2016**. *Chemistry and Physics at Low Temperature, Biarritz. Oral*
Swift heavy ion irradiation on frozen nitrogen/methane ices : toward understanding formation of ultracarbonaceous Antarctic micrometeorites

2016 **IMAMPC 2016**. *International Meeting in Atomic and Molecular Physics, Le Havre. Oral*
Swift heavy ion induced modifications of nitrogen-rich ices relevant to surfaces of Oort Cloud objects

2015 **SHIM 2015**. *Swift Heavy Ions in Matter, Darmstadt. Poster*
Irradiation of nitrogen rich ices by swift heavy ions : clues for the formation of ultracarbonaceous micrometeorites

Publications

[1] **Radioresistance of Adenine to Cosmic Rays.**
G.S. Vignoli Muniz , C.F. Mejia, R. Martinez, **B. Augé**, et al. Astrobiology, 17, 298-308, 2017

[2] **Irradiation of nitrogen-rich ices by swift heavy ions, clues for the formation of ultracarbonaceous micrometeorites.**
B. Augé et al. Astronomy and Astrophysics, 599, A99, 2016

[3] **Heavy ion irradiation of crystalline water ice - Cosmic ray amorphisation cross-section and sputtering yield.**
E. Dartois, **B. Augé** et al. Astronomy and Astrophysics, 576, A125, 2015

[4] **Swift heavy ion modifications of astrophysical water ice.**
E. Dartois , **B. Augé** et al. NIMB, 365, 472-476, 2015

Effets du rayonnement cosmique galactique sur les petits corps glacés du système solaire externe : indices pour la formation de la matière organique des micrométéorites antarctiques ultracarbonées

Les météorites et particules de poussière interplanétaire apportent des contraintes sur la formation et l'évolution de la matière dans le système solaire. Les micrométéorites, dont certaines proviennent des régions externes du système solaire, représentent la source dominante de matière extraterrestre arrivant sur Terre. Les micrométéorites collectées dans les neiges antarctiques sont dans un excellent état de conservation du fait de conditions géographiques et météorologiques favorables à leur préservation. La collection CONCORDIA/CSNSM de micrométéorites contient en particulier des micrométéorites peu altérées thermiquement lors de leur entrée atmosphérique. Certaines sont caractérisées par une très haute teneur en matière organique, dépassant 50% en volume, très largement au dessus des valeurs habituelles trouvées dans les météorites. Cette matière organique présente de plus la spécificité d'être fortement enrichie en deutérium et contient jusqu'à cinq fois plus d'azote celle extraite des météorites. Les différents scénarios proposés pour expliquer la formation de cette matière et satisfaisant à l'ensemble des caractéristiques de ces micrométéorites impliquent des corps parents orbitant au-delà de Neptune, dans la ceinture de Kuiper ou dans le nuage de Oort. La température y est suffisamment basse pour condenser à leur surface les molécules volatiles comme l'azote et le méthane tandis qu'ils sont exposés à l'action radiochimique du rayonnement cosmique galactique. Afin de contraindre ces scénarios, des expériences ont été conduites en exposant différentes glaces N_2-CH_4 aux faisceaux d'ions du GANIL simulant ce rayonnement. L'évolution chimique des glaces au cours de l'irradiation et pendant le recuit des échantillons a été suivie au moyen de deux dispositifs disponibles au CIMAP : la chambre CASIMIR et le nouvel appareil IGLIAS. Des analyses complémentaires *ex situ* ont été menées par spectrométrie de masse. Les résultats apportant des éléments de réponse à l'origine de la matière organique des micrométéorites ultracarbonées ainsi que sur l'origine de leur enrichissement isotopique seront présentés et discutés.

Effects of Galactic Cosmic Rays on the surface of icy bodies from the outer solar system. Clues for the formation of organic matter found in ultracarbonaceous Antarctica micrometeorites

Extraterrestrial materials, such as meteorites and interplanetary dust particles, provide constraints on the formation and evolution of organic matter in the young solar system. Micrometeorites represent the dominant source of extraterrestrial matter at the Earth's surface, some of them originating from large heliocentric distances. Micrometeorites recovered from Antarctica snows provide a unique source of pristine interplanetary dust particles, which underwent a minimal weathering at atmospheric entry. A few percent are characterized by very large carbon content with at least 50% in volume, much higher than the value found in meteorites. This organic matter exhibits extreme deuterium excesses and is unusually nitrogen-rich. Several formation scenarios have been proposed for the formation of the N-rich organic matter observed in UCAMMs, suggesting that these particles come from a parent body orbiting beyond the nitrogen snow line, in the outer Solar System where they are exposed to ions from the galactic cosmic rays. We experimentally evaluate the scenario involving high energy irradiation of icy bodies subsurface orbiting at large heliocentric distances by irradiating N_2-CH_4 ices with swift heavy ions provided by the GANIL facility. Chemical evolution was monitored by Fourier transform infrared spectroscopy with two experimental set-up : CASIMIR and IGLIAS. *Ex situ* mass spectroscopy measurement where also conducted. Results concerning the origin of the organic matter found in ultracarbonaceous micrometeorites and the origin of its deuterium enrichment will be presented and discussed.

Laboratoires

Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique, CIMAP, Caen
Institut d'astrophysique spatiale, IAS, Orsay