

N° d'ordre : 41606

Université de Lille 1  
UMR CNRS 8207 Unité Matériaux Et Transformations

## THÈSE

présentée pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université  
Spécialité : Science des Matériaux

par

Boris LAURENT

### **Fractionnement isotopique de l'hydrogène induit par irradiation ionisante sur des analogues de poussières protoplanétaires**

Date de soutenance : le 4 Décembre 2014

Présentée devant la commission d'examen composée de :

Monsieur	Jérôme ALÉON	Rapporteur
Monsieur	Éric QUIRICO	Rapporteur
Monsieur	Emmanuel DARTOIS	Examineur
Monsieur	Jean DUPRAT	Examineur
Monsieur	Laurent RÉMUSAT	Invité
Monsieur	Hugues LEROUX	Directeur de thèse
Monsieur	Mathieu ROSKOSZ	Directeur de thèse



## Remerciements

Sir Adrian Carton de Wiart, célèbre soldat britannique qui participa aux plus grandes boucheries du 20ème Siècle (au cours desquelles il fut touché à la tête deux fois, perdit un œil, une main, prit plusieurs balles dans le corps, survécut deux fois au crash de son avion et mourut finalement à l'âge respectable de 83 ans) écrivait dans ses mémoires : "Franchement, j'ai adoré la guerre". À l'heure d'écrire mes remerciements, je crois que cette phrase trouve chez moi un certain écho.

Je remercie grandement en premier lieu Éric Quirico, Jérôme Aléon et Emmanuel Dartois d'avoir accepté de rapporter et d'examiner ce travail, et à Jean Duprat pour avoir accepté de présider et d'animer ce jury.

Ma gratitude revient en second lieu à mes directeurs de thèse. En tant que tandem, je dirais d'abord c'est une équipe qui marche, et je crois sincèrement qu'ils ne sont jamais aussi bons que quand ils travaillent de concert. J'espère donc qu'ils continueront encore longtemps à encadrer des thèses (courage Hugues). Si les traits de caractère qui les opposent sont légions, il demeure des points sur lesquels ils sont très largement semblables. Que ce soit une certaine idée de la science, intelligible, honnête, originale, mais également une rigueur morale et intellectuelle du plus haut point. Si l'heure de l'otium a sonné pour moi et que l'appel de la forêt semble avoir gagné, qu'ils soient tous les deux assurés que les enseignements prodigués au cours de cette thèse m'ont ouvert des horizons intellectuels insoupçonnés.

Je voudrais également ajouter quelques mots sur chacun d'eux. Point n'est besoin pour toi jeune thésard de gravir la montagne en espérant y trouver un hypothétique *Lao-Tseu*, car tapi au fond du bureau 216 demeure un maître zen, dont la sagesse se perd dans les volutes de cigarette électronique. Car ne peut être que sage le chercheur qui ne convoite pas le pouvoir et n'est pas étouffé par l'égo. Merci Hugues de m'avoir fait découvrir la physico-chimie des irradiations, et donné les clés qui permettent de travailler dans les meilleures conditions avec le plus grand nombre. Je retiendrais notamment "un laboratoire c'est un asile de fous". Merci également pour tes nombreux conseils égrainés au cours de ces trois ans et pour avoir fait de ton bureau un espace de libre-dialogue.

Quittons les odeurs de propylène glycol et autres encens synthétiques pour redescendre dans la vallée (bureau 105) et rencontrer le *Miyamoto Musashi* de la géochimie isotopique. Ici point de méditation, mais de l'énergie pure nourrie à la révolte permanente et à une adolescence pas tout à fait finie. Un esprit affûté comme une lame et le palais aussi sûr que l'oreille est défaillante (non mais franchement, comment peut-on aduler le mec qui a commis "quand la musique est bonne" ou "je te donne"). Ici jeune thésard, tu feras l'expérience que la thèse c'est avant tout un coup de pied au cul permanent. Mais si tu passes les épreuves avec succès, alors tu pourras te vanter d'avoir fait de la vraie science. Et si tu cherches bien, tu verras également que derrière le masque kabuki se cache un homme généreux avec qui il fait bon échanger et festoyer. Merci Mathieu de m'avoir permis de participer à ce projet passionnant qu'est l'ANR FrIHIDDA et de m'avoir fait découvrir la recherche dans toute sa richesse (et sa complexité). Merci également de m'avoir permis de profiter pleinement de cette expérience et d'avoir été attentif à mes idées et fulgurances, même quand celles-ci étaient foireuses.

Entre le maître contemplatif et le samouraï errant, il reste encore une figure à présenter ici. Le co-encadrant de cœur, sans qui cette thèse n'aurait jamais abouti. Pour le rencontrer jeune thésard, il te faudra parcourir de nombreuses lieues car celui-ci exerce à Paris, au feu Laboratoire de Minéralogie et de Cosmochimie du Museum. Dans ce lieu le plus souvent désert exerce le *Nicky Larson* de la cosmochimie. Un Nicky Larson qui aurait troqué son 357-Magnum contre une NanoSIMS et son pote Mammouth contre un Sylvain Bernard. Toujours prêt à défouailler devant la tyrannie (ou les poubelles récalcitrantes) et aussi professionnel dans le travail que déviant dans... bah dans tout le reste en fait. Tu trouveras là un collaborateur précieux, un chercheur curieux et un homme attentif aux autres. Merci Laurent pour ton accueil au LMCM, le temps investit dans ce projet et les conseils toujours judicieux. Nos nombreuses discussions ont servi de terreau et d'articulations à une grande partie de ce travail de thèse. Je remercie également l'ensemble des membres du laboratoire (Adriana, Rémi, Agnieszka, Julien, Sylvain, Jean-Jacques, Alice) pour leur aide et leur accueil pendant les longues sessions de NanoSIMS.

Revenons maintenant à Lille. J'aimerais grandement remercier l'ensemble des collaborateurs qui ont permis par leur savoir et leur savoir-faire de mener à bien ce projet. Je pense à Ahmed, Christophe, Adeline, Anne-Marie, Nicolas, Hervé (ou pas), Jean-Marc, et j'en oublie certainement (qu'ils veuillent bien m'excuser). Plus généralement, j'aimerais remercier l'ensemble des membres du laboratoire qui m'ont fait bon accueil et ont permis de braver la routine ou la difficulté par quelques mots échangés, de longues discussions métaphysiques et/ou quelques bières vidées (*ce Science...*). J'ai évidemment une pensée émue pour tous mes chers comparses du **Picnic Astro** en faisant mienne cette citation de Zooey Deschanel : *"Nothing's better than a picnic"*.

Dans cette aventure, il est des personnages que je n'ai pas encore présenté. Ils rôdent parfois le week-end au labo, hantent les couloirs, ou collent des photos obscènes sous les tables. Certains disent qu'ils n'existent pas (ou qu'ils se plaignent tout le temps) mais moi je sais qu'ils sont réels et que ce sont eux la force vive d'un laboratoire. Ce sont évidemment les doctorants, et j'aimerais remercier ceux que j'ai eu le plaisir de cotoyer au cours de cette thèse. À tout seigneur, tout honneur, et je commencerais donc par le lieu où tout a démarré. Là, dans les méandres de l'UMET, où la Nécessité et la Science ont engendré le panthéon du bureau 210. Dans ce lieu, Royaume des doctorants, on ne trouve qu'un seul Titan, Nils l'Hypérion. Tout ce qu'il touche se transforme en article, en poster ou en oral. Il se présente aux simples mortels sous la forme d'un dandy chic et barbu. Il règne sur les Voyageurs, les Plaisirs de la Table et la Bogossitude. On trouve ensuite François le Bricoleur, fils d'Héphaïstos et de MacGyver. On raconte qu'il a vaincu à mains nues une hydre de métal appelée la Francine au court d'un combat qui dura un an et demi. Il a beaucoup de disciples mortels (appelés "stagiaires") qui ne servent à rien. Il règne sur l'Acharnement, les Entreprises Risquées et les Pâtes au Poulet. On trouve également Lise la Patience, fille de Déméter et de Loïc Raison. Amenant le bon sens Normand aux âmes perdues, elle est la seule capable de supporter les multiples turpitudes causées par les autres co-bureaux. Certains racontent que si un jour elle s'angoisse, alors tous les continents seront engloutis sous un océan de lave. Elle règne sur les Desserts et l'Amidon. Enfin, on trouve le fils de Zeus et de Xéna la Guerrière, Guillaume le Champion. Certains pensent que c'est juste un robot possédant un programme d'imitation très perfectionné.

Ignorant le stress et l'égoïsme, une seule chose peut le rendre inoffensif : Roger Federer. Il est le dieu de la Gagne (et du Gravier).

Les spécialistes racontent qu'il existe un dernier résident au 210, mais les archives ne sont pas claires. Il serait une entité maléfique, ou l'Archange du Chaos. On le connaît sous de nombreux noms, comme "Bernard Bismuth", "Hateman", "Antoine Kraych" ou bien encore "Rise like a Phoenix". Il n'oublie pas de châtier les gens du 210 quand ceux-ci se prennent trop au sérieux. Il n'a pas de pied fonctionnel mais est capable d'exécuter des roulades de feu. On peut le révoquer en criant "Patrick!" ou "Philippe!".

Au milieu de tout ça, il existe également des doctorants et postdocs sains d'esprit, et je voudrais donc également remercier Saadia et Juliette pour leur fraîcheur et leur générosité, Éric pour sa force tranquille, les Rheomen pour nous ouvrir de nouveaux horizons culturels et culinaires (sisi Pierre, je compte la Bretagne dans le lot), Julie pour m'avoir autorisé à lui piquer sa colocatrice en cours de route et enfin les petits nouveaux (Christopher, Adélina, Yvan, Audrey) qui ne manqueront pas eux aussi de créer leur propre mythologie au cours de leur thèse.

Merci également à la famille pour son soutien au cours de ces années. Ils ont été des spectateurs et des acteurs attentifs de la transformation qui m'a mené de nulle part au doctorat. Merci notamment à mon oncle Christian pour nous avoir abonné il y a fort longtemps à *Science et Vie Junior*, nous donnant ainsi le goût de comprendre le monde. Je n'oublie pas non plus les amis qui ont accompagné cette aventure ( bien que ces quelques lignes ne sauraient leur rendre l'hommage qu'ils méritent) : Clara, Mathias, Caro, Claire, Olivier, Mohamed, Phlau, Élixa, Seb, Éric, Émilien, Thomas, Yann, Juliette et les quelques autres que j'oublie, qu'ils habitent ici ou très loin. Promis, pour la prochaine thèse, je me disperserais moins et je donnerais plus souvent des nouvelles.

Si la thèse est finie, il me reste encore un long chapitre à écrire. Il pourrait commencer comme cela :

*"In a hole in the ground there lived a hobbit. Not a nasty, dirty, wet hole, filled with the ends of worms and an oozy smell, nor yet a dry, bare, sandy hole with nothing in it to sit down on or to eat : it was a hobbit-hole, and that means **comfort**".*

C'est bien dans ce genre d'endroit que je t'imagine Priscille, et tu l'auras compris, ce chapitre c'est celui de notre vie, tout les deux. Il évoquerait ta patience (car je suis un peu le Prince du Chaos), ta détermination à toute épreuve (en mithril même), ton combat pour l'égalité homme-femme et de ta grande générosité. Il y aurait sans doute de grands dangers et de monstrueux reptiles volants assoiffés d'or et de pouvoir. Mais à la fin, tout finit bien. Et non, il n'oublierait pas de parler de Iggy et de Gemini. En tout cas j'ai vraiment hâte de l'écrire, ce dernier chapitre.

Pour finir, je dédis ce manuscrit à mon grand-père Paul, petit réparateur télévisuels du Pas-de-Calais qui construisit sa lunette astronomique dans son jardin et passer des nuits à s'interroger sur l'Univers et ses mystères. Ce manuscrit l'aurait sûrement intéressé.

”Énergie, matière, particules sont des petites réifications commodes. Ce qui émerge : des équations. Les mathématiques rendent compte du réel, mais ne le fondent pas.”

*Edgar Morin*

”Cease, Man, to mourn, to weep, to wail ; enjoy thy shining hour of sun ; We dance along  
Death’s icy brink, but is the dance less full of fun ?”

*Sir Richard Francis Burton*

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>1 Contexte Scientifique</b>	<b>9</b>
1.1 Évolution du disque . . . . .	10
1.2 Irradiations dans la nébuleuse solaire . . . . .	12
1.2.1 Irradiation photonique . . . . .	15
1.2.2 Irradiation ionique . . . . .	17
1.2.3 Irradiations par les électrons . . . . .	19
1.3 La matière organique dans le disque . . . . .	22
1.3.1 Matière organique des chondrites carbonées . . . . .	22
1.3.2 Matière organique des comètes . . . . .	25
1.3.3 Matière organique des poussières interplanétaires . . . . .	27
1.3.4 Micro-météorites antarctiques . . . . .	29
1.4 Les silicates hydratés dans le disque protoplanétaire . . . . .	30
1.5 Problématique . . . . .	33
<b>2 Concepts géochimiques et physiques</b>	<b>37</b>
2.1 Le fractionnement isotopique . . . . .	38
2.2 Fractionnement isotopique à l'équilibre . . . . .	39
2.2.1 Échanges isotopiques à l'équilibre en système fermé . . . . .	42
2.2.2 Échanges isotopiques à l'équilibre en système ouvert . . . . .	43
2.3 Fractionnement isotopique cinétique . . . . .	44
2.4 Interactions particules-matière . . . . .	46
2.4.1 Interactions ions-matière . . . . .	46
2.4.2 Interactions électrons-matière . . . . .	50

2.4.3	Dégâts produits lors de collisions inélastiques . . . . .	55
<b>3</b>	<b>Dispositifs expérimentaux et méthodes analytiques</b>	<b>59</b>
3.1	Choix des échantillons . . . . .	60
3.2	Synthèse et préparation des échantillons . . . . .	63
3.2.1	Films polymères . . . . .	63
3.2.2	Analogues de silicates hydratés . . . . .	66
3.3	Séquences d'irradiations . . . . .	69
3.3.1	Mesure du courant . . . . .	69
3.3.2	Calcul de la fluence et de la dose . . . . .	70
3.3.3	Platine basse température . . . . .	71
3.4	Techniques spectroscopiques . . . . .	72
3.4.1	Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier – IRTF . . . . .	72
3.4.2	Résonnance paramagnétique électronique – RPE . . . . .	73
3.4.3	Techniques de spectroscopies de masse à ionisation secondaire . . . . .	74
<b>4</b>	<b>Évolution des signatures isotopique et structurale d'un analogue chimique de MOI sous rayonnements ionisants</b>	<b>79</b>
4.1	Conditions expérimentales . . . . .	81
4.2	Résultats . . . . .	82
4.2.1	Évolution structurale des films irradiés . . . . .	82
4.2.2	Production de radicaux organiques sous irradiation . . . . .	87
4.2.3	Signature isotopique de l'hydrogène des films irradiés . . . . .	88
4.2.4	Effets de la température sur l'évolution structurale et isotopique . . . . .	89
4.3	Discussion . . . . .	92
4.3.1	Importance de la dose comme variable d'étude principal . . . . .	92
4.3.2	Incertitudes quant à l'attribution de la bande infrarouge détectée à 1610 et 1600 cm <sup>-1</sup> . . . . .	94
4.3.3	Nature et importance des radicaux produits sous irradiation . . . . .	95
4.3.4	Évolutions corrélées de la structure et de la signature isotopique de matière organique sous irradiation électronique . . . . .	96
4.3.5	Origine structurale de la signature isotopique des analogues irradiés . . . . .	98
4.3.6	Durées d'exposition des poussières de matière organique irradiées dans le disque protoplanétaire . . . . .	101

4.3.7	Durées d'exposition des poussières irradiées par des protons dans le disque protoplanétaire . . . . .	106
4.3.8	Comparaisons avec les précédentes études d'irradiations ionisantes de matière organique . . . . .	108
4.4	Conclusion . . . . .	110
<b>5</b>	<b>Conséquences de l'irradiation ionisante sur la signature D/H de la MOI des chondrites CI</b>	<b>111</b>
5.1	Rappel des conditions expérimentales . . . . .	112
5.2	Résultats . . . . .	114
5.2.1	Évolution structurale et chimique des films irradiés . . . . .	114
5.2.2	Évolution isotopique des films irradiés . . . . .	119
5.3	Discussion . . . . .	121
5.3.1	Évolutions corrélées entre structure et isotopie . . . . .	121
5.3.2	Détermination des facteurs de fractionnements intramoléculaires . . . . .	122
5.3.3	Signature isotopique du précurseur de la MOI des chondrites CI et CM . . . . .	125
5.3.4	Modifications de la signature isotopiques de la MOI sur le corps-parent	126
5.3.5	Évolution de la MO des CI et CM dans le disque protoplanétaire . . . . .	127
5.4	Conclusion . . . . .	129
<b>6</b>	<b>Effets des irradiations ionisantes sur la signature D/H de silicates hydratés</b>	<b>131</b>
6.1	Rappels des conditions expérimentales . . . . .	133
6.2	Résultats . . . . .	135
6.2.1	Silice amorphe . . . . .	135
6.2.2	Serpentine amorphe . . . . .	136
6.2.3	Muscovite cristalline . . . . .	137
6.3	Discussion . . . . .	141
6.3.1	Influence de la profondeur de pénétration des électrons sur les modifications structurales et isotopiques . . . . .	141
6.3.2	Effet de la température lors de l'irradiation des analogues de silicates hydratés . . . . .	143
6.3.3	Évolution de la signature isotopique des silicates en fonction du dépôt d'énergie . . . . .	144
6.3.4	Influence de la profondeur des profils D/H sur la signature isotopique	146

6.3.5	Distillation de Rayleigh . . . . .	147
6.3.6	Évolution découplée des silicates et de la MOI irradiés dans le disque protoplanétaire . . . . .	150
6.4	Conclusion . . . . .	152
	<b>Conclusion générale</b>	<b>153</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>161</b>

# Introduction

Il y a quelques quatre milliards et demi d'années, la contraction et l'effondrement d'une région dense d'un nuage moléculaire a donné naissance à une jeune étoile, notre Soleil. Les débris n'ayant pas été accrétés par l'étoile ont alors formé un disque, reliquat de la matière issue du nuage. C'est dans cet environnement qu'évoluent les premiers solides du système solaire, poussières primitives qui formeront les futurs corps planétaires.

Les progrès des techniques modernes de spectroscopies infrarouges embarquées (ISO et Spitzer) ou au sol (notamment le spectromètre infrarouge VISIR, sur le site du Very Large Telescope VLT), ont permis de mettre en lumière une vraie dichotomie entre les poussières des disques protoplanétaires, fortement cristallisées et leur contrepartie des milieux interstellaires, quasi-exclusivement amorphes. Les phases solides du Système Solaire, avant même leur accrétion dans les corps astéroïdaux et planétaires, ont donc été fortement modifiées dans l'environnement formé par la jeune étoile et son disque protoplanétaire. Dans ce contexte, comprendre l'évolution de la poussière est un enjeu scientifique majeur. En particulier, une question centrale est l'évolution des phases porteuses de l'eau et de la matière organique. Ces phases sont autant de briques essentielles au développement de la vie sur Terre. En effet, la chimie abiotique terrestre a nécessité un apport massif d'eau ainsi que la présence d'une chimie du carbone complexe. Cependant, si l'eau et les composés organiques ont montré leur ubiquité à l'échelle du système solaire, leur(s) origine(s) et leur histoire pré-accrétionnelle demeurent largement méconnues.

A cette révolution cristalline est venue s'ajouter une autre révolution qui concerne la nature et la dynamique du disque. La modélisation de sa structure, les observations d'autres disques protoplanétaires ou les études des échantillons de la mission Stardust ont révélé que celui-ci est largement turbulent et que cette turbulence serait le principal moteur de son évolution, dont la dernière étape est la formation de corps planétaires. Le disque est donc un environnement instable par nature, et son évolution est étroitement liée à celle de la jeune étoile. Cette dernière, très active, émet de grandes quantités d'énergies sous forme de rayonnement (UV, rayons X, protons, électrons). Ces rayonnements ionisent une partie de la matière du disque et contribuent ainsi à sa transformation structurale, chimique et isotopique. Dans ces conditions, il apparaît important d'étudier les interactions entre la matière finement divisée et les rayonnements issus de l'activité de l'étoile en formation.

Dans ce contexte, une des questions les plus durables de la cosmochimie est sans doute l'enrichissement en deutérium très important mesurés dans la matière organique d'objets primitifs (comètes, météorites ou poussières interplanétaires) par rapport à la signature

du jeune Soleil. Plusieurs modèles ont été proposés au cours des dernières décennies, de réactions ions-molécules à basse température dans le milieu interstellaire à des processus d'interactions avec un fluide circulant dans le corps-parent. Cependant, l'ensemble de ces modèles n'a pu rendre compte quantitativement de l'ensemble de signatures isotopiques mesurées dans les premiers objets du système solaire. Parmi les processus invoqués pour expliquer les enrichissements en deutérium très importants, l'irradiation ionisante représente un candidat potentiel qui n'a été que peu étudié d'un point de vue expérimental. Nous proposons donc ici d'étudier les mécanismes d'un possible fractionnement induit par l'irradiation, et de relier l'amplitude de ce fractionnement aux conditions régnant dans le disque protoplanétaire.

Cette thèse s'inscrit donc dans une démarche de compréhension des phénomènes d'irradiation de la matière finement divisée, porteuse d'hydrogène. Cette démarche passe par une étude approfondie des mécanismes physico-chimiques et par la détermination des paramètres clés qui régissent l'évolution de la matière irradiée. Pour se faire, ce travail s'appuie principalement sur des outils géochimiques et de science des matériaux.

La géochimie offre des outils de tout premier ordre dans l'étude des échanges de matière et d'énergie dans un système. Le rapport des isotopes de l'hydrogène, à ce titre, montre une dichotomie très nette entre le réservoir protosolaire primordial et les premiers solides (qu'on peut étudier aujourd'hui par les comètes, météorites ou poussières interplanétaires). L'origine de ces différences de rapport deutérium-hydrogène est encore très largement sujette à débats. Plus précisément, la signature isotopique de ces objets reflète-elle la présence et la diversité des réservoirs d'hydrogène au sein du Système Solaire en formation, où est-elle le résultat de modifications par des agents physico-chimiques encore mal contraints ?

Afin de répondre aux questions posées notamment par les analyses géochimiques de ces objets complexes, une approche expérimentale utilisant la science des matériaux a été développée au cours de cette thèse. Cette approche passe notamment par l'utilisation d'irradiations ionisantes visant à simuler l'évolution de la matière finement divisée dans les environnements naturels. La science des matériaux fournit une réelle expertise dans les étapes d'élaboration, de caractérisation et d'analyses de matériaux analogues. Les échantillons sélectionnés sont des analogues chimiques simples qui permettent d'étudier l'effet de la spéciation de l'hydrogène sur la signature isotopique. Ceci se traduit par la présence de plusieurs types de liaisons C-H dans les polymères, ou celle à la fois d'eau moléculaire et de groupement OH dans les analogues de silicates synthétisés. De plus, la structure de départ et des propriétés physico-chimiques de ces analogues sont bien contraintes, ce que n'offrent généralement pas les objets naturels.

L'ionisation est obtenue lors du bombardement de la cible par un faisceau d'électrons, généré dans des conditions de vide poussé au microscope électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET). Les électrons possèdent à la fois une forte capacité d'ionisation et une profondeur de pénétration importante, autorisant de nombreuses analyses par les techniques spectroscopiques conventionnelles. Une telle approche permet d'étudier les effets d'une irradiation ionisante sur l'évolution structurale, chimique et isotopique de la matière.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous présenterons le panorama constitué par le disque protoplanétaire, les objets primitifs porteurs d'hydrogène, et les particules ionisantes présentes dans le disque. De façon plus générale, ce chapitre servira à identifier les grandes questions auxquelles ce travail tente d'apporter des réponses.

Le chapitre deux présentera les concepts physiques et géochimiques qui serviront de socle scientifique à ce travail de thèse. Le fractionnement isotopique, les interactions particules-matière et les dégâts structuraux produits sous irradiation seront ainsi développés.

Le chapitre trois décrira le protocole expérimental qui a été mis en place pour cette étude. Le choix des analogues, leur synthèse et les configurations d'irradiations seront expliqués. Nous détaillerons également les techniques instrumentales utilisées pour les études des évolutions structurales, chimiques et isotopiques des échantillons sous irradiation.

Le chapitre quatre sera consacré à l'étude détaillée d'un analogue chimique simple présentant des groupes fonctionnels C-H identiques à ceux de la matière organique extraterrestre, le polyéthylène téréphtalate (PET). L'évolution structurale, supportée par les données IR, ToF-SIMS, et RPE ainsi que l'évolution de la signature isotopique seront détaillées. Le concept de dose, et l'importance de la température sur la cinétique d'irradiation seront discutés. Une loi d'évolution simple, tenant compte à la fois de la structure de l'analogue et de l'enrichissement en deutérium, sera proposée. Enfin, des temps caractéristiques d'irradiations, tenant compte à la fois des conditions expérimentales et du flux solaire d'une étoile T-Tauri seront discutés.

Le chapitre 5 se concentrera sur le lien entre l'enrichissement en D mis précédemment en évidence pour le PET, et la nature de la liaison C-H. Pour ce faire, deux autres analogues de matière organique, le polystyrène (PS) et le polyéthylène (PE) ont été synthétisés et analysés. Un lien entre les différents enrichissements en deutérium et l'énergie des liaisons C-H sera discuté, et les résultats obtenus sont comparés quantitativement à la signature isotopique intramoléculaire de la chondrite Orgueil.

Dans le dernier chapitre, la démarche développée pour la matière organique sera adaptée à des analogues de silicates hydratés. Deux types d'analogues (amorphe/cristallin) seront étudiés. Cette étude partira d'un amorphe très simple (silice), puis complexe (serpentine), et enfin abordera une structure cristalline complexe (muscovite).

En fin de mémoire, une ouverture prospective sera proposée, à partir des possibilités offertes par ce travail, autour notamment du fractionnement isotopique de l'hydrogène sous irradiation ionique. L'irradiation par des particules chargées plus lourdes que les électrons (comme  $\text{He}^+$ ), possédant à la fois une masse non négligeable et une composante ionisante, constitue une approche à la fois complémentaire aux travaux menés avec les électrons mais aussi plus complexe.



# Chapitre 1

## Contexte Scientifique

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Évolution du disque . . . . .</b>	<b>10</b>
<b>1.2</b>	<b>Irradiations dans la nébuleuse solaire . . . . .</b>	<b>12</b>
1.2.1	Irradiation photonique . . . . .	15
1.2.1.1	Cas de l'irradiation UV . . . . .	15
1.2.1.2	Cas de l'irradiation par les rayons X . . . . .	17
1.2.2	Irradiation ionique . . . . .	17
1.2.3	Irradiations par les électrons . . . . .	19
<b>1.3</b>	<b>La matière organique dans le disque . . . . .</b>	<b>22</b>
1.3.1	Matière organique des chondrites carbonées . . . . .	22
1.3.2	Matière organique des comètes . . . . .	25
1.3.3	Matière organique des poussières interplanétaires . . . . .	27
1.3.4	Micro-météorites antarctiques . . . . .	29
<b>1.4</b>	<b>Les silicates hydratés dans le disque protoplanétaire . . . . .</b>	<b>30</b>
<b>1.5</b>	<b>Problématique . . . . .</b>	<b>33</b>

---

Ce chapitre est consacré à la présentation du contexte de l'étude, à la fois astrophysique (pour la formation du disque protoplanétaire) et physico-chimique (pour les premiers solides évoluant dans ce disque). En premier lieu, l'évolution de l'ensemble disque-étoile, qui constitue l'environnement de formation des premiers solides, sera évoquée. Les différents rayonnements ionisants (UV, rayons-X, protons et électrons) provenant de l'étoile centrale et susceptibles d'interagir avec la matière du disque seront également décrits. La deuxième grande partie de ce chapitre sera consacrée aux objets présents dans le disque, et porteurs d'hydrogène, et qui ont potentiellement interagi au cours de leur histoire avec les rayonnements ionisants provenant de l'étoile. L'hydrogène est majoritairement présente dans la matière organique ou d'eau piégée dans les silicates. La composition, la structure et la signature isotopique de ces objets seront discutées. Enfin, dans la dernière partie du chapitre, qui constitue la problématique de l'étude, le possible rôle des irradiations ionisantes dans la signature isotopique de ces objets, ainsi que la démarche développée lors de ce travail de thèse seront détaillées.

## 1.1 Évolution du disque

Notre Système Solaire s'est formé à partir de l'effondrement gravitationnel d'un cœur de nuage moléculaire dense. Ce modèle de formation a été proposé pour la première fois par Kant (histoire naturelle générale et théorie des cieux, 1755) qui évoque "Une masse primitive de matière à centre plus dense", dont une partie "tombe vers le centre d'attraction" (le Soleil). Dans cet ouvrage, Kant y développe aussi l'idée d'un disque de matière autour de l'étoile "Par la suite, tous les matériaux situés dans l'axe commun [...] tendent à se réunir dans le plan du grand cercle engendré par la rotation autour du centre d'attraction". Cette origine nébulaire est reprise plus tard par Laplace, qui propose une contraction sous l'effet des forces de gravitation. Ce scénario se voit renforcé au 18ème siècle par les nombreuses observations d'Herschel, et confirmé depuis par les observations menées par les télescopes modernes.

Dans le milieu interstellaire (MIS), les nuages moléculaires denses sont invisibles dans la gamme des longueurs d'onde du visible (400-800 nm), du fait de la présence de poussières finement divisées. À de plus grandes longueurs d'onde, comme le millimètre, les observations ont montré des nuages composés principalement d'hydrogène et d'hélium. Des molécules plus complexes comme le CO (et plus de 100 autres molécules) ont aussi été détectées dans ces nuages denses (voir par exemple Henning et Salam 1998). La taille des particules solides dans ces environnements serait majoritairement submicrométrique. Elles sont amorphes à plus de 99% (Gail 1998 ; Kemper et al. 2004). L'effondrement gravitationnel qui contracte progressivement le nuage dense pourrait avoir été déclenché par une onde de choc, à la suite de l'explosion d'une supernova (Preibisch et Zinnecker 1999) ou par une décharge électrique à grande échelle, résultant d'un phénomène de diffusion de charges, appelée diffusion ambipolaire (Mouschovias 1991). L'évolution de la nébuleuse proto-stellaire peut-être découpée en quatre étapes ou classes. Ces classes correspondent à la signature infrarouge de l'ensemble disque-étoile. Ces étapes d'évolution sont représentées figure 1.1 :

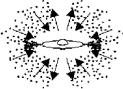
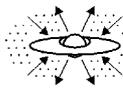
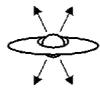
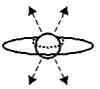
PROPERTIES	<i>Infalling Protostar</i>	<i>Evolved Protostar</i>	<i>Classical T Tauri Star</i>	<i>Weak-lined T Tauri Star</i>	<i>Main Sequence Star</i>
SKETCH					
AGE (YEARS)	$10^4$	$10^5$	$10^6 - 10^7$	$10^6 - 10^7$	$> 10^7$
mm/INFRARED CLASS	Class 0	Class I	Class II	Class III	(Class III)
DISK	Yes	Thick	Thick	Thin or Non-existent	Possible Planetary System
X-RAY	?	Yes	Strong	Strong	Weak
THERMAL RADIO	Yes	Yes	Yes	No	No
NON-THERMAL RADIO	No	Yes	No ?	Yes	Yes

FIG. 1.1 – Etapes d'évolution d'un système stellaire (extrait de Fiegelson et Montmerle, 1999).

- Classe 0. Cette étape se caractérise par l'effondrement du nuage dense. Le nuage est massif et froid (30K).
- Classe 1. A cette étape, le disque contient beaucoup de poussières (mise en évidence par une émission dans l'infrarouge). Cette poussière est en grande partie en accrétion autour de la protoétoile. La masse de gaz est estimée à 0.1 masse solaire.
- Classe 2. Cette étape de l'étoile est appelée phase T-Tauri. Elle se caractérise par une signature moins importante de la poussière. On détecte la signature de silicates cristallins dans le disque, avec la prédominance d'olivine et de pyroxène (Honda et al. 2003). La masse de gaz est maintenant égale à 0.01 masse solaire. Le disque protoplanétaire a une structure complexe et s'évase régulièrement lorsque l'on s'éloigne de l'étoile (figure 1.2, Henning et Semonov 2004). Les températures peuvent être supérieures à 1000 K dans les zones les plus internes (Ciesla et Lauretta 2005) et jusqu'à 10-30 K dans les régions les plus externes. De nombreuses molécules (comme CO, HCN ou H<sub>2</sub>D<sub>2</sub>) y sont également détectées (Markwickan et Charnley 2004).
- Classe 3. L'étoile a la signature infrarouge d'un corps noir. Le disque a une forme maintenant très aplatie témoignant de la faible présence de gaz et de poussières autour de l'étoile.

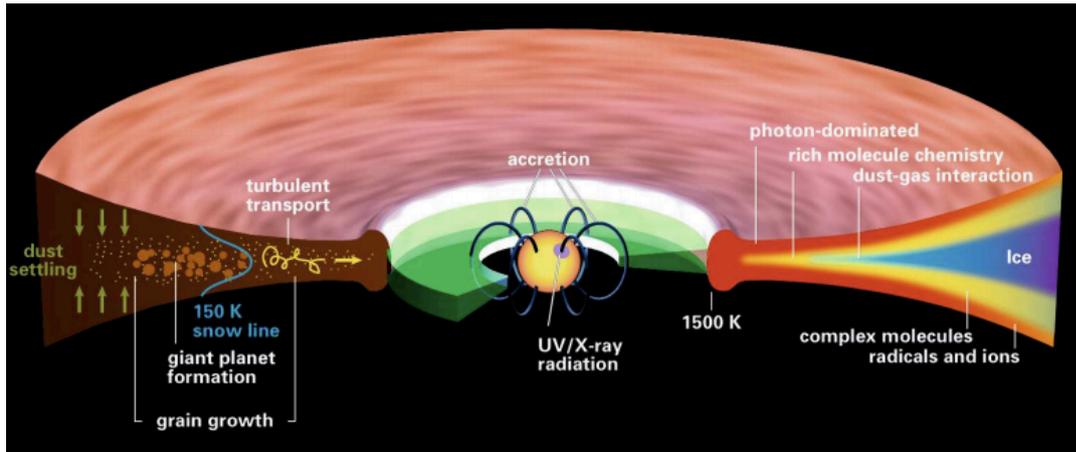


FIG. 1.2 – Schéma représentant la possible structure d'un disque protoplanétaire, autour d'une étoile en phase T-Tauri. Le disque s'évase avec la distance à l'étoile et les surfaces externes du disque sont chauffées et exposées aux rayonnements ionisants (notamment les rayons X) (extrait de Henning et Semenov 2013).

La durée de vie du disque protoplanétaire (constitué de gaz et de poussières) peut être estimée à partir d'observations astronomiques. Elles montrent que la signature infrarouge du disque disparaît après  $10^6$  ans (Briceño et al. 2001). En moins de quelques millions d'années, la matière a donc été accrétée au centre de l'étoile ou dans des corps planétaires.

Ces étapes d'évolution du disque imposent à la fois un transport de matière vers le centre lors de l'accrétion de l'étoile et un transfert de moment angulaire du centre vers les régions les plus externes. La viscosité du gaz (principalement du  $H_2$ ) ne permet pas d'expliquer le transfert de ce moment angulaire. Des modèles théoriques faisant appel à la convection (Lin et Papaloizou 1980) ou à des instabilités gravitationnelles (Balbus et Hawley 1991) ont été proposés. Ces derniers travaux ont permis de mettre en évidence que la turbulence agissait comme moteur de l'accrétion et du transfert de moment angulaire. À ce titre, les auteurs ont montré que l'instabilité magnéto-rotationnelle (MRI) constituait une piste sérieuse comme déclencheur de ces turbulences.

Le disque est donc un objet complexe, fortement dynamique. Il est le lieu d'une élévation de température et de pression, ce qui induit des modifications importantes de la matière solide. Nous allons voir dans la partie suivante que ce disque est également en interaction avec l'environnement radiatif de l'étoile en formation et la matière du disque peut donc subir également des modifications suite à l'exposition à des rayonnements.

## 1.2 Irradiations dans la nébuleuse solaire

Pendant la phase T-Tauri (dénommée classe 2 dans la section précédente), l'accrétion de matière vers l'étoile n'est pas terminée. En effet, son activité interne est largement dominée par des phénomènes de contractions gravitationnelles, plutôt que par des

réactions nucléaires, comme c'est le cas pour notre Soleil (Hayashi 1966). La masse de l'étoile est donc inférieure à celle de notre soleil (entre 0.5 et 2 masses solaires) pour une température de surface de 3000-4000K. La phase T-Tauri correspond également à une phase très active de l'étoile. Cette activité est mise en évidence la fois par les observations astrophysiques de l'irradiation de disque mais également dans les enregistrements des conditions physico-chimiques du disque dans les objets primitifs. Pour étudier le flux stellaire, il est courant d'utiliser la mesure du spectre de l'étoile en formation. Les observations récentes de spectres UV et rayons X d'étoiles T-Tauri ont montré une activité en moyenne  $10^3$  à  $10_4$  fois supérieure à celle de notre Soleil, comme sur la figure 1.3 (Feigelson et Montmerle 1999; Brooks et al. 1999). Une partie de l'activité détectée correspond à des événements transitoires, comme les éruptions stellaires. Lors de tels événements, le flux de rayons X ou de protons augmente temporairement d'un facteur  $10^5$  par rapport à notre Soleil (Wolk et al, 2005). Une partie de ce rayonnement rayonnement X provenant de disque circum-stellaire a été interprété comme la conséquence de l'ionisation d'au moins une partie du disque (Feigelson et Montmerle 1999; Woods et al. 2002). Le principal moteur de cette ionisation serait l'irradiation par l'étoile, l'ionisation par les rayons cosmiques étant trop faible pour expliquer l'excès de rayonnement (Igea et Glassgold 1999). L'excès de rayonnements X mesuré correspondrait à la signature d'un plasma dense et chaud ( $10^7$  K) (Glassgold 2000) produit par des rayonnements X couvrants une large gamme d'énergie, avec des composantes de basse énergie (inférieur au keV) et des composantes allant jusque 5 keV (Skinner et Güdel 2013). Un rayonnement aussi énergétique suppose des particules stellaires accélérées. Il a donc été proposé sur la base d'observations et de modèles que l'origine de irradiations serait des jets provenant de l'étoile pour des vitesses pouvant dépasser les  $400 \text{ km.s}^{-1}$  (voir Bally et al. 2007). Ces jets pourraient avoir été émis par des éruptions stellaire, d'une ampleur 10 à  $10^6$  fois supérieurs à celles observés pour le soleil (Feigelson et Montmerle, 1999). La grande variabilité de l'ampleur de ces éruptions se justifie par la variabilité de l'émission des rayons X de l'étoile T-Tauri, avec une variation d'un facteur de 2 à 10 de l'activité de l'étoile à l'échelle de plusieurs mois (Montmerle et al. 1983). L'ionisation du disque permettrait également d'expliquer la détection dans l'infrarouge lointain d'ions comme  $\text{CH}^+$  autour d'étoile en formation. La formation d'ions  $\text{CH}^+$ , à partir de  $\text{H}_2$  et de  $\text{C}^+$  pourrait résulter de l'irradiation de composés aromatiques polycycliques (HAP) par étoile centrale (Henning et Semenov 2013).

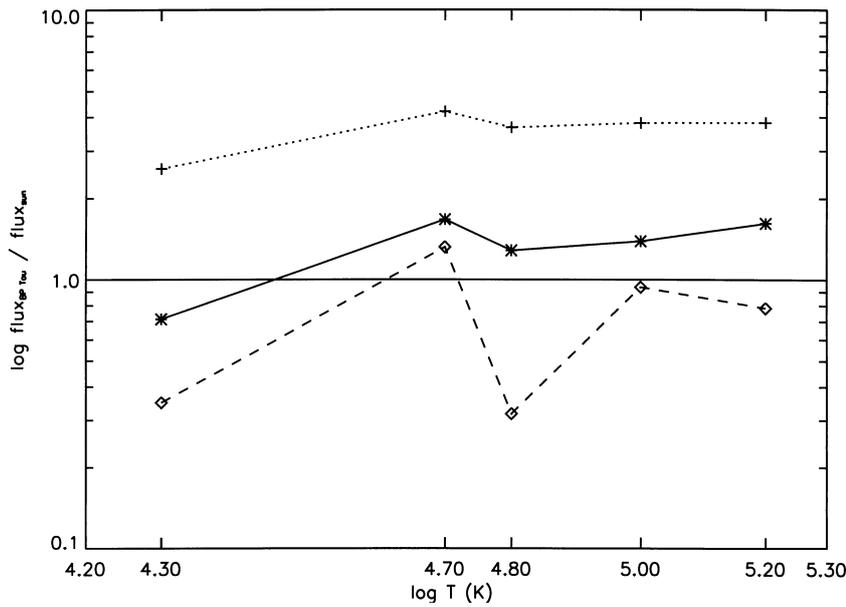


FIG. 1.3 – Rapport des flux mesurés entre l'étoile T-Tauri (BP Tau) et le Soleil. Les croix (+) correspondent l'activité de BP Tau comparée à une période solaire quiescente, les étoiles (\*) à une période d'activité solaire plus intense et les lozanges (◇) à l'activité de BP Tau comparée à une éruption solaire (extrait de Brooks et al. 1999).

En plus des observations astronomiques, les premiers solides témoignent également de l'intense activité stellaire et de l'irradiation régnant à l'époque de leur accré- tion. Un des traceurs est la décroissance de radio-isotopes à vie courte, comme le  $d^7\text{Be}$  et  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ , le  $^{41}\text{Ca}$  ou le  $^{53}\text{Mn}$  (avec des demi-vies de l'ordre de  $10^6$  ans) et détectés dans des inclusions réfractaires des chondrites (Mc Keegan et al. 2000 ; Chaussidon et al. 2006). Ces inclusions réfractaires (CAIs) se sont formées très tôt, à haute température et sont riches en  $^{41}\text{Ca}$  et  $^{26}\text{Al}$ . Les radio-isotopes ne sont pas mesurés directement, du fait de leur demi-vie courte. Ils sont déduits de la présence de leurs isotopes-fils, dans des abondances supérieures aux abondances galactiques. Les mêmes observations ont été faites pour les gaz rares, avec par exemple des excès de  $^{21}\text{Ne}$  dans des chondrites CM (Caffe et al. 1987). De tels excès par rapports aux valeurs canoniques résulteraient de la production d'éléments radiogéniques par des processus de spallation et donc d'irradiation. En effet, sous l'effet d'un bombarde- ment ionique à haute énergie et à forte composante nucléaire, des isotopes instables peuvent être produits pour des énergies incidentes de l'ordre du MeV. S'il n'est pas exclu que certains de ces radio-isotopes aient été formés par processus de nu- cléosynthèse, des éléments comme le  $^{10}\text{Be}$  ou  $^7\text{Be}$  ne peuvent pas être produits par nucléosynthèse (Reeves 1994). Leur présence en excès est un signe clair d'irradiation de la matière primitive dans le disque.

Le disque est donc un environnement où la poussière interagit fortement avec le flux de particules issues de l'étoile. Sur l'ensemble du spectre électromagnétique émis par l'étoile, il convient de différencier deux types de rayonnements :

- Les rayonnements non ionisants. Ces rayonnements sont caractérisés par de grandes

longueurs d'onde et des énergies faibles et regroupent les ondes radio, les micro-ondes, les rayonnements infrarouges et une partie des rayonnements ultraviolets (UV) (figure 1.4). Ils ne sont pas suffisamment énergétiques pour permettre une ionisation directe de la matière. Ces rayonnements participent au chauffage du disque, mais du fait de leur faible énergie, ils n'induisent pas de transformation majeure de la matière avec laquelle ils interagissent.

- Les rayonnements ionisants. Ceux-ci correspondent à l'ensemble des rayonnements énergétiques capables d'arracher un électron aux atomes de la cible. Cette ionisation a des effets très importants sur la structure ou la réactivité de la matière. Ces effets seront détaillés dans le chapitre 2 de ce mémoire. On distingue quatre sources de rayonnements ionisants majeurs dans le disque : les UV, les rayons X, les protons et les électrons, ces deux derniers formant les composants principaux du vent solaire.

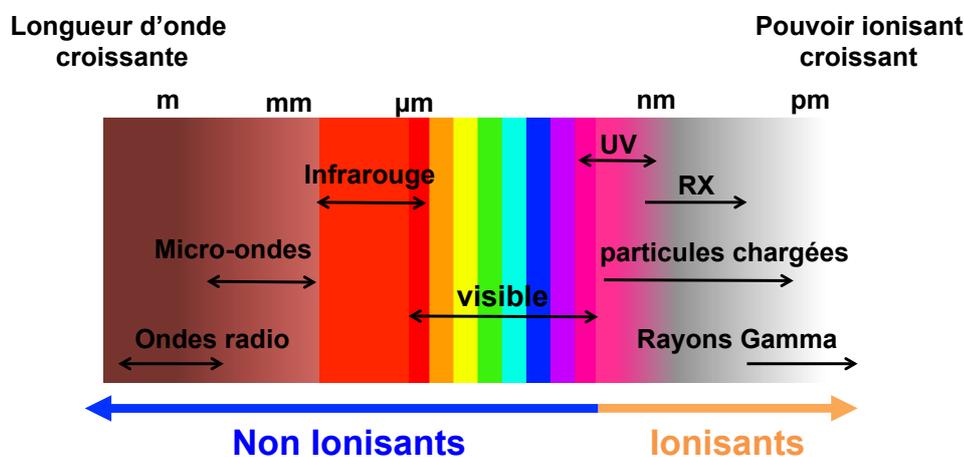


FIG. 1.4 – Schéma du spectre électromagnétique émis par une étoile, avec les composantes ionisantes et non-ionisantes, en fonction du pouvoir ionisant et de la longueur d'onde.

## 1.2.1 Irradiation photonique

### 1.2.1.1 Cas de l'irradiation UV

Les UV regroupent l'ensemble du rayonnement électromagnétique compris entre 10 et 380 nm. Les photons UV provenant de l'étoile peuvent irradier les couches les plus externes du disque de poussière. Les rayonnements UV lointains pourraient même être suffisamment énergétiques pour pénétrer dans une couche intermédiaire (Bethell et Bergin 2011). Les photons UV peuvent aussi résulter d'une ionisation dite indirecte. En effet, ils sont générés à l'intérieur même du disque, lors de la désexcitation produit par ionisation locale de  $\text{H}_2$  dans le disque (Prasad et Tarafdar 1983). De nombreuses expériences d'irradiation UV à basse température (10-30K) ont été menées pour comprendre l'effet des rayonnements UV sur des analogues de molécules organiques des milieux astrophysiques. Ces expériences de laboratoire ont montré la possibilité de produire des molécules organiques complexes par irradiation d'analogues de glace de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  ou  $\text{NH}_3$  notamment (Bernstein et al. 1999 ; Men-

nella et al. 2001 ; Munoz Caro et al. 2006 ; Nuevo et al. 2011). L'irradiation UV de mélanges glace-composés organiques agissant comme un moteur pour la production de composés complexes comme les acides aminés (molécules complexes composées de protéines) ou de molécules organiques.

Les UV ne sont pas uniquement un moteur de production d'organiques. Ils peuvent aussi les détruire. Une partie de ces études d'irradiation ionisante de matière carbonée ont pour contexte le milieu interstellaire. Une question importante rattachée à ces milieux froids et diffus est de comprendre la disparition de la bande à 3.4 microns, témoignage de la présence d'un matériau carboné finement divisé dans le milieu interstellaire diffus, et qui n'est plus observé dans le disque protoplanétaire (e.g., Godard et al. 2011). Ces travaux ont montré la diminution de la bande à 3.4  $\mu\text{m}$  et donc la destruction des carbones hydrogénés avec l'augmentation de la fluence UV (Mennella et al. 2001, figure 1.5). Dans le MIS diffus, la destruction des bandes C-H des aliphatiques par le rayonnement UV est compensé par leur formation du à l'exposition aux atomes d'hydrogènes des rayons cosmiques. En revanche, dans le MIS dense, le flux d'hydrogène est réduit, et la température est significativement plus basse. Les grains sont donc recouverts d'un manteau de glace, empêchant la pénétration du flux d'hydrogène. La destruction par les UV n'est alors plus compensé par l'hydrogénation des grains. Toujours d'un point de vue expérimental, l'exposition d'un résidu organique riche en carbone, azote et glace aux radiations UV à bord du satellite EURECA pendant 4 mois a abouti à la synthèse de composés organiques comme des hydrocarbures (Greenberg et al. 1995).

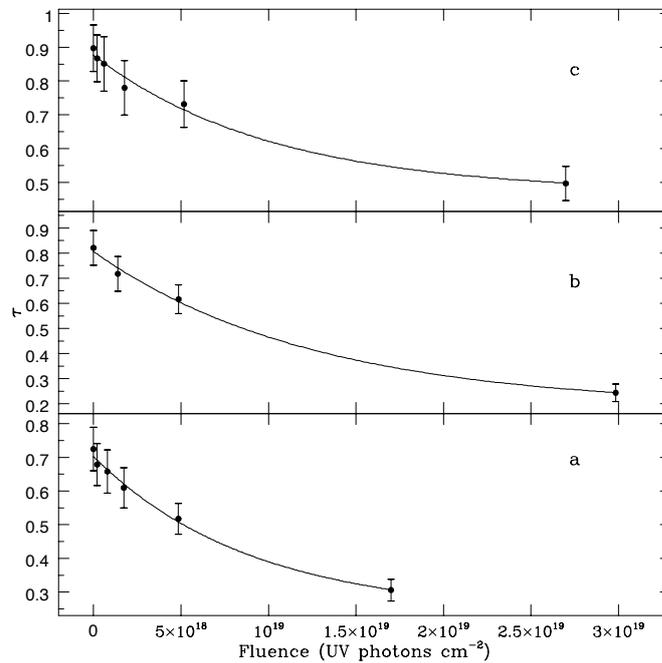


FIG. 1.5 – Evolution de la bande infrarouge à 3.4  $\mu\text{m}$  en fonction de la fluence UV, pour des particules hydrogénées carbonées avec de la glace d'eau (a), un mélange glace d'eau, CO et NH3 (b), et de la glace d'argon (c) (extrait de Mennella et al. 2001).

Enfin, les UV pourraient être responsables des anomalies isotopiques en oxygène et azote mesurées dans les objets primitifs. Le rayonnement UV est capable de dissocier préférentiellement le CO possédant l'isotope lourd de l'oxygène ( $^{18}\text{O}$ ), mais pas celui avec l'oxygène léger ( $^{16}\text{O}$ ) (voir notamment Thiemens et Heidenreich, 1983). Ce phénomène de "self-shielding" pourrait également s'appliquer aux anomalies isotopiques en  $^{15}\text{N}$  mesurées dans certains objets comme les comètes et les chondrites CR (Clayton 2002).

### 1.2.1.2 Cas de l'irradiation par les rayons X

Les rayons X (RX) correspondent au domaine du spectre électromagnétique compris entre 0.01 to 10 nm, donc avec des longueurs d'ondes inférieures aux UV (figure 1.4). Les rayons X sont regroupés en RX mous (entre 0.4 et 4 keV environ) et RX durs, plus énergétiques (entre 4 et 12 keV). Les rayons X sont mesurés de façon récurrente dans les étoiles de classe II avec des énergies de l'ordre du keV (Preibisch et Feigelson 2005). Lors d'éruptions solaires, des vents X (assimilables aux vents solaires) avec une plus grande proportion de RX durs, sont générés (Shu et al. 1997). Ces vents X proviennent de la surface de l'étoile, suite à des événements de décharges d'énergies magnétiques (reconnexion magnétique). Lors de ces événements, des plasmas confinés dans des boucles du champ magnétique solaire sont chauffés (jusque  $10^7$  K) et expulsés à grande vitesse et interagissent avec le disque (Feigelson et Montmerle 1999). Du fait de leur énergie importante, les RX durs sont moins absorbés et sont capables de pénétrer profondément dans le disque.

Il a été proposé que le fort enrichissement en deutérium mesuré dans la matière organique insoluble (MOI) des chondrites pourrait résulter d'une ionisation par des rayons X à l'intérieur du disque (Robert 2002). Cette ionisation favoriserait les réactions gaz-grains entre les poussières de matière organique et un gaz ionisé riche en deutérium (Robert 2002). Cependant, ce modèle demeure spéculatif. En effet, quand un atome absorbe un photon-X, un photo-électron est éjecté et si celui-ci est suffisamment rapide, il peut alors ioniser la matière à son tour. Il est alors difficile d'isoler la composante ionisante principale, les rayons-X ou les photoélectrons ? De plus, la capacité d'ionisation des rayons X est très faible comparée aux protons ou aux électrons (figure 1.4). Ainsi, même en pénétrant profondément dans le disque, leur capacité à ioniser de grande quantité de matière est très limitée. D'autre part, même si un modèle d'irradiation favorisant les réactions gaz-grains est pertinent, aucun modèle quantitatif ni aucune observation directe n'a pour l'instant permis de prouver son existence.

## 1.2.2 Irradiation ionique

Dans l'environnement de la nébuleuse solaire, la source principale de protons est l'étoile en formation, plutôt que les rayons cosmiques (Dullemond et al. 2007). Les protons représentent en effet 90% des ions du vent solaire, les autres ions étant beaucoup moins abondants (Simpson, 1983). La figure 1.5 montre les flux d'électrons et d'ions pour des intervalles de basse et moyenne énergie enregistrés par l'instrument ACE (NASA-NOAA) pour la dernière semaine de l'année 2013. Cette sonde, placée à 1 million de km entre la

Terre et le Soleil, enregistre en temps réel les flux d'ions (5 capteurs) et d'électrons (2 capteurs). Pour des énergies comparables, les flux de protons et d'électrons sont comparables (figure 1.5). Par ailleurs, le flux des particules est d'autant plus grand que l'énergie est basse, selon une loi puissance. Si les électrons et les protons sont présents en flux équivalents dans le vent solaire, la proportion entre particules peut toutefois varier lors d'évènements transitoires. Lors de tels évènements, des particules solaires énergétiques sont émises, pour des énergies allant jusqu'à plusieurs dizaines de keV. Les évènements les plus intenses, provenant d'ondes de choc liées à des éjections de masse coronale, accélèrent préférentiellement les protons jusque plusieurs MeV (Reames 1999, figure 1.6).

De nombreuses études expérimentales se sont penchées sur la dichotomie existant entre la signature infrarouge de la matière carbonées dans le milieu interstellaire dans le milieu interstellaire diffus est dense. Ces études sont en grande partie basées sur l'évolution de la signature infrarouge de carbones amorphes hydrogénés (a-CH), qui sont les analogues de matière carbonée les plus proches de ces environnements (Dartois et al. 2005) Si la présence de cette matière carbonée est largement attestée dans l'ISM diffus (Dartois et al. 2007), elle n'est plus détectée dans l'ISM dense (Munoz Caro et al. 2001). Dans ces deux milieux interstellaires, les conditions comme la température ou les rayonnements ionisants prédominants sont différents. Dans l'ISM diffus, la température est plus élevée (environ 80K contre 10-30K dans l'ISM dense) et les UV et  $H^+$  prédominent (voir notamment Mennella et al. 2001). Dans ces conditions, des expériences d'irradiations ont montré que la progressive destruction des carbones hydrogénés sous irradiation UV est compensée par l'implantation d'hydrogène, avec une section efficace d'hydrogénation plus grande que la section efficace de destruction sous UV. Dans les régions de l'ISM dense, les rayons cosmiques (principalement  $H^+$  et  $He^{2+}$ ) entraînent également une déshydrogénation des grains (voir notamment Mennella et al. 2003, pour des irradiations d' $He^{2+}$  à 30 keV). Mais contrairement à l'ISM diffus, la présence d'un manteau de glace sur les grains empêche la recombinaison de l'hydrogène implanté avec les carbones amorphes (Mennella 2006). Cette destruction est dépendante de l'énergie déposée, et les résultats sont comparables à ceux observés pour des ions plus lourds (jusque  $I^{12+}$  à 160 MeV, Godard et al. 2011). A partir d'une certaine énergie déposée, les auteurs remarquent que le résidu irradié n'évolue plus. Un tel comportement résulterait d'un contenu en hydrogène trop bas. La distance entre les atomes d'hydrogène est trop grande, et empêche l'hydrogène de se recombiner ( $H_2$ ) et de diffuser.

Pour les silicates, les irradiations d'olivines par des ions légers ( $He^{2+}$ , à basse énergie (entre 4 et 10 keV) et à moyenne énergie (50 keV) ont mis en évidence des modifications structurales et chimiques très marquées (Demyk et al. 2001; Carrez et al. 2002a). Parmi ces modifications, les plus notables sont l'amorphisation, la pulvérisation préférentielle de certains éléments chimiques avec une baisse des rapports O/Si et Mg/Si dans les zones irradiées, et la réduction du fer.

Les ions, et en premier lieu les protons, sont donc des particules très représentées dans le milieu interplanétaire. Leurs interactions avec les poussières du disque ont des effets mesurables sur la structure et la chimie de la matière, à la fois carbonée et silicatée.

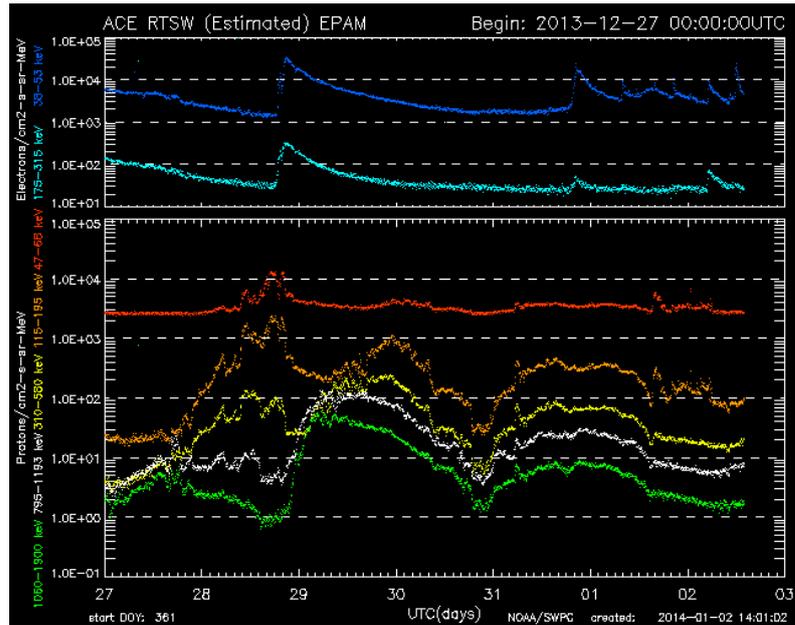


FIG. 1.6 – Flux solaire mesuré pour les électrons et les ions de faibles et de moyennes énergies entre le 27/12/2013 et le 3/01/2014, à l'aide de l'instrument ACE ([http : //www.swpc.noaa.gov/ace/index.html](http://www.swpc.noaa.gov/ace/index.html)).

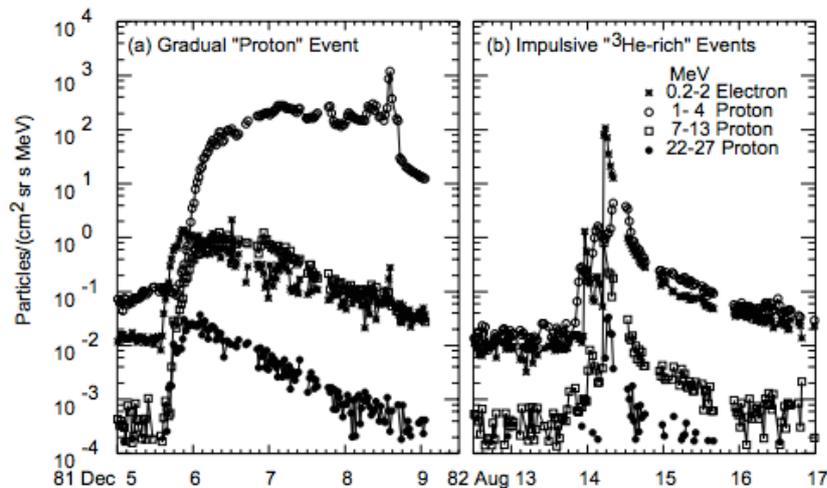


FIG. 1.7 – Variations temporelles des flux de protons et d'électrons pour différentes énergies lors (a) d'événements solaires transitoires de type éjection de masse coronale ou (b) éruption solaire (extrait de Reames, 1999).

### 1.2.3 Irradiations par les électrons

La source principale des électrons dans la nébuleuse est l'étoile en formation. Les protons et les électrons de même énergie sont en proportions égales dans le vent solaire. Ceci revient alors à considérer que les protons et les électrons n'ont pas des vitesses

équivalentes dans le vent solaire. En effet, si l'énergie est directement liée à la vitesse et la masse de la particule, alors les protons et les électrons doivent nécessairement avoir des vitesses différentes (la masse d'un électron étant 2000 fois inférieure à celle du proton). Sur ce point, l'étude de la distribution des vitesses des protons et des électrons montrent une vitesse moyenne des électrons entre 4 et  $8 \cdot 10^3 \text{ km.s}^{-1}$  (Philip et al. 1987b). Ceci n'inclut pas les électrons les plus rapides, appelés électrons suprathermiques. Les protons sont clairement plus lents que les électrons. Dans un vent solaire se propageant à  $470 \text{ km.s}^{-1}$ , la vitesse moyenne des protons est entre 100 et  $200 \text{ km.s}^{-1}$  (Marsch et al. 1982c). Si on prend en compte le fait que l'énergie varie comme le carré de la vitesse, alors la différence significative de vitesse permet d'expliquer la présence de protons et d'électrons de même énergie dans des proportions équivalentes.

Comme nous l'avons vu précédemment, cette proportion peut varier lors d'événements transitoires et hautement énergétiques. Lors d'éruptions solaires, la proportion d'électrons augmente très nettement et est souvent associée à un enrichissement en  $\text{He}^3$  par rapport à la valeur mesurée dans le vent solaire (figure 1.7).

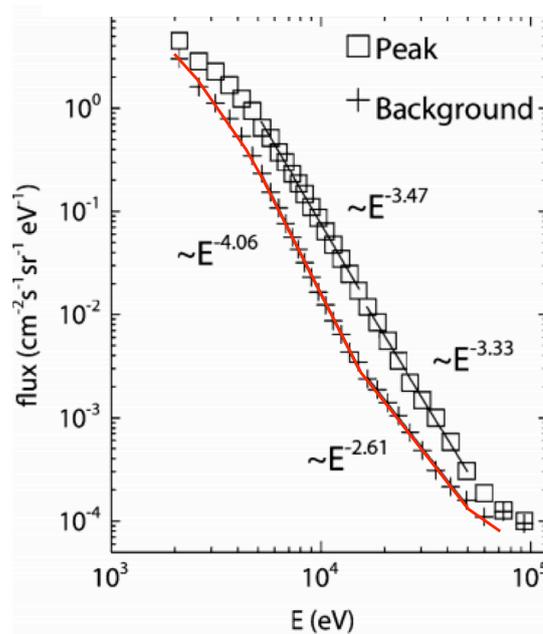


FIG. 1.8 – Spectres d'énergie des électrons du vent solaire, en période quiescente (trait plein rouge) et lors d'une éruption solaire (carrés), mesurés par l'instrument WiND 3D (adapté de Lin et al, 2008).

D'un point de vue général, pour pouvoir être accélérées dans le milieu interplanétaire, les particules (électrons et protons) doivent atteindre la vitesse de libération et s'extraire à l'attraction du Soleil. Les électrons, du fait de leur faible masse, atteignent plus facilement cette vitesse. Les électrons sont alors accélérés le long de lignes de champs magnétiques et échappent à l'attraction solaire avant d'avoir perdu leur énergie. Les électrons génèrent alors un champ électrique qui accélère progressivement les ions, ce qui leur permet d'atteindre à leur tour la vitesse de libération (Marsch, 2006). Les électrons sont, à ce titre,

un composant important du vent solaire. Comme pour les protons, le flux d'électrons en fonction de l'énergie suit une loi puissance. Ainsi, plus l'énergie est basse, plus la densité de particules est élevée (figure 1.8). Des irradiations expérimentales à haute énergie ont été menées sur des analogues de matières organiques ou de silicates. Des dégâts structuraux (amorphisation) et des enrichissements en deutérium très importants ont été mesurés, jusque 1000‰ pour des résines (De Gregorio et al. 2010) ou  $1300 \pm 200$ ‰ pour la matière organique d'origine terrestre irradiées à haute énergie (Le Guillou et al. 2013, figure 1.9). Pour les silicates, des effets allant de la perte d'oxygène substantielle dans de la silice amorphe irradiée à 100 keV (Chen et al. 1998), jusqu'à des modifications structurales lors d'irradiations d'olivine et de  $\text{MgSiO}_3$  amorphes (Carrez et al. 2001; Carrez et al. 2002b) ont été observés en laboratoire. En ce qui concerne la perte d'hydrogène sous irradiation électronique, plusieurs études expérimentales d'irradiations de phyllosilicates et de silicates hydratés à haute énergie (200 keV) ont montré une perte de l'hydrogène (Humphreys et al. 2006) pouvant aboutir à la déshydratation totale des phyllosilicates (chlorite, serpentine), lors d'irradiation dans des gammes d'énergie allant de 20 keV à 200 keV (Chen et al. 1990; Fukuda et Satoh 1990).

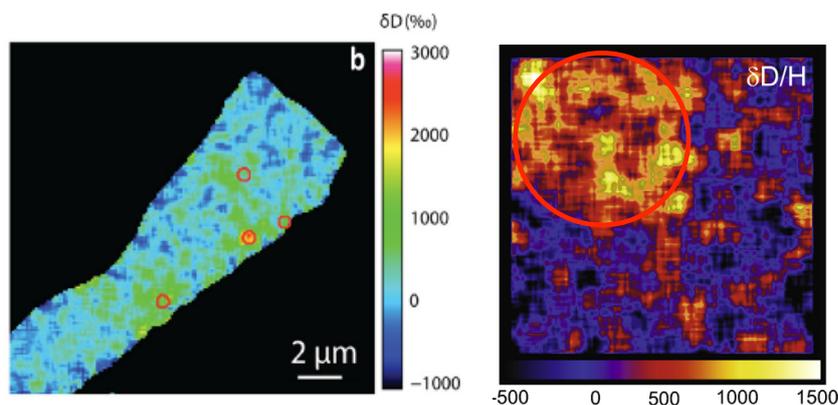


FIG. 1.9 – Images nanoSIMS du rapport D/H pour un kérogène de type III (à gauche) et de la cyanoacrylate (à droite) irradiés aux électrons à 200 keV. Les zones irradiées sont cerclées en rouge et montrent un fort enrichissement en deutérium (adapté respectivement de Le Guillou et al. 2013 et De Gregorio et al. 2010).

De nombreuses observations montrent donc l'ubiquité des rayonnements ionisants dans le disque. Les expérimentations de laboratoire permettent d'explorer les effets de ces rayonnements sur des matériaux carbonés ou silicatés et mettent en évidence la capacité des rayonnements ionisants à modifier de façon significative la matière. Cependant, l'effet de ces rayonnements ionisants sur la signature isotopique de l'hydrogène est quant à lui largement inexploré.

Si la nature et l'énergie du rayonnement influencent l'étendu des modifications physico-chimiques sur la matière, il convient de s'intéresser à la nature de cette matière.

## 1.3 La matière organique dans le disque

La matière organique primitive dans le disque se présente sous forme de poussière finement divisée et témoigne des premiers moments du système solaire. Les reliques de cette matière organique sont communément détectées et quantifiées dans des objets primitifs très divers. Nous allons ici évoquer trois catégories d'objets : les chondrites carbonées, les grains cométaires et les poussières interplanétaires.

### 1.3.1 Matière organique des chondrites carbonées

Les météorites sont des fragments de matière extraterrestre tombés à la surface de la Terre. Il en tombe entre 100 et 1000 tonnes par an. Parmi elles, les météorites carbonées sont considérées comme les plus primitives. Ces chondrites carbonées sont donc, comme leur nom l'indique, riches en carbone. Ce carbone est principalement concentré dans la matrice sous forme de matière organique.

Les chondrites carbonées sont classées d'abord en fonction de leur chimie et minéralogie globale (CI, CM, CR, CO, CV, CK, voir figure 1.10). À cette classification principale se superpose une seconde classification, en fonction de l'intensité de l'altération aqueuse (entre 1 et 3) et du métamorphisme thermique (entre 4 et 6) subit lors du séjour dans le corps parent (astéroïde). Parmi les chondrites carbonées, ce sont les CI, CM et CR qui présentent la plus grande proportion de MO avec jusque 4% pour CI et les CM (Alexander et al. 2007), principalement sous forme d'une fraction insoluble appelée MOI (matière organique insoluble). Cette MOI diffère de la fraction dite soluble, moins abondante dans les chondrites carbonées et majoritairement composée d'acides carboxyliques, d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques et de cétones (e.g. Pizarello et al. 2006). La MOI est très riche en carbone, jusque 65% dans la CI Orgueil (Rémusat et al. 2006). Une partie de ce carbone est largement amorphe dans ces chondrites (Wopenka, 1988).

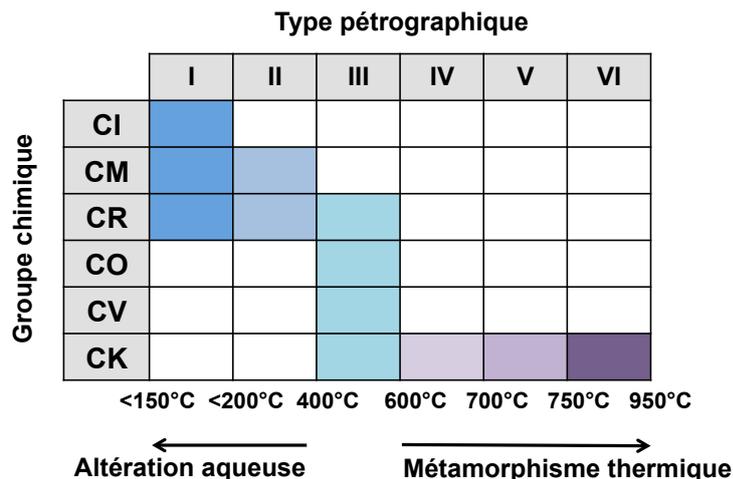


FIG. 1.10 – Classification des chondrites carbonées en fonction de leur type pétrographique et de leur groupe chimique (adapté de Sephton et al. 2002).

D'un point de vue structural, la MOI se présente sous forme de petites unités aromatiques (2 ou 3 en moyenne), reliées entre elles par des chaînes courtes et ramifiées, c'est à dire présentant beaucoup d'interconnexions (figure 1.11). En position d'hétéroatome (située entre les cycles), on retrouve principalement de l'oxygène (Rémusat et al. 2005 ; Derenne et Robert 2010). L'analogue terrestre le plus proche de cet IOM est le kérogène de type III. Le kérogène est la fraction de matière organique présente dans les roches sédimentaires et insoluble dans les solvants classiques.

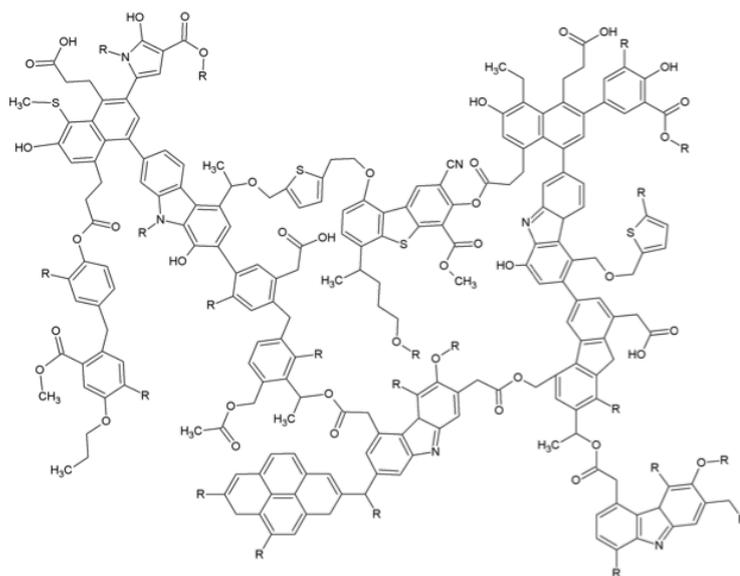


FIG. 1.11 – Modèle de la structure moléculaire de la fraction insoluble de la matière organique de la chondrite Murchison (CM) (extrait de Derenne et Robert, 2010).

La structure de la MO dans les chondrites carbonées résulte pour partie de processus post-accrétionnels. La matière organique dans ces chondrites a enduré, à des degrés divers, des phénomènes de métamorphisme thermique, dont le pic peut être estimé à partir de données spectroscopiques Raman (bandes G et D ; Bonal et al. 2006a, Buseman et al. 2007). L'évolution de la bande G ( $1582\text{ cm}^{-1}$ ) témoigne de la graphitisation, tandis que la bande D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) témoigne de la présence de désordre dans les structures carbonées. Le rapport de ces bandes, ainsi que la largeur à mi-hauteur, sont des indicateurs de la structure de la matière organique et de l'intensité du pic métamorphique. Ces données montrent que le pic de température ne serait pas plus important que  $300^\circ\text{C}$  pour les CI, CM et CR (Buseman et al. 2007). Le rôle de l'altération par les fluides est encore mal connu. Il se pourrait que ceux-ci n'aient pas modifié significativement la composition chimique de la matière organique (Orthous-Daunay et al. 2013). De plus, certaines signatures chimiques semblent communes, même pour des chondrites carbonées très différentes. Ainsi, des chondrites telles que Orgueil (CI, type I) et Allende (CV, type 3) peuvent présenter certains composés organiques en commun. Cette signature commune est mise en évidence notamment par spectrométrie de masse laser (L-MS), avec certaines signatures similaires entre les masses 180 et 250 uma (figure 1.12). Ces pics correspondent à des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) composés de 2 à 3 cycles. Enfin, en plus des phénomènes

post-accrétionnels, la présence d'un précurseur hétérogène pourrait aussi constituer une source de différence chimique de la matière organique des chondrites (Quirico et al. 2009; Rémusat et al. 2010; Orthous-Daunay et al. 2013).

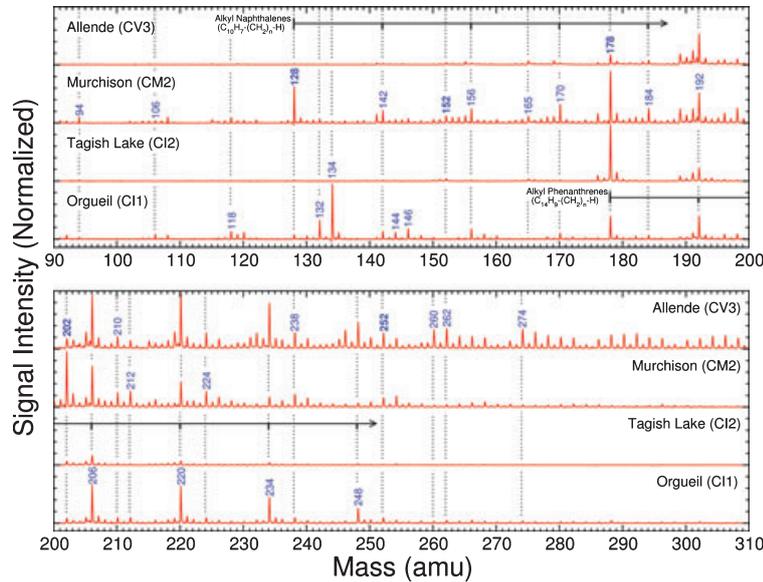


FIG. 1.12 – Spectres issus de la spectroscopie de masse laser (L-MS) des chondrites CI, CM et CV entre les masses 130 et 310 uma. Les 4 chondrites montrent des molécules complexes communes, associées à des masses entre 130 et 180 (naphtalènes) et entre 180 et 250 (phénanthrènes) (extrait de Clemett et al. 2010).

D'un point de vue isotopique, la matière organique insoluble des chondrites carbonées est très enrichie en deutérium par rapport aux abondances protosolaire  $D/H=25 \times 10^{-6}$  (Geiss and Reeves, 1981). La majorité des MOI de chondrites mesurées montrent une signature entre la valeur terrestre (SMOW,  $D/H=1.5575 \times 10^{-4}$ ) et  $3 \cdot 10^{-4}$ , soit  $\delta D=926\text{‰}$ , (figure 1.13). Cependant, des signatures en  $D/H$  allant jusque  $6.7 \times 10^{-4}$  ( $\delta D=3300\text{‰}$ ) ont été mesurées dans les chondrites CR (Alexander et al. 2007). Ces objets se placent donc très loin du réservoir formé par le Soleil en formation et les géantes gazeuses (Jupiter et Saturne). L'origine de cet enrichissement est très largement débattue. Un temps, il a été envisagé qu'un tel enrichissement soit l'héritage direct de la matière carbonée de l'ISM, avec un  $D/H$  estimé à  $10^{-2}$  (Robert 2002). Cependant, la valeur prise comme référence ne se base que sur la détection de certaines molécules organiques. Elle appelle donc à quelque prudence, car elle ne saurait donc représenter la possible étendue du  $D/H$  à l'échelle de l'ISM. Un tel enrichissement serait le résultat de réactions ions-molécules ou gaz-grains à basse température ( $T < 50\text{K}$ ) dans le nuage moléculaire (Geiss and Reeves, 1981, Sandford et al. 2001; Busemann et al. 2006). La signature mesurée dans les chondrites résulterait d'un mélange entre ce produit de l'ISM et un gaz solaire pauvre en deutérium.

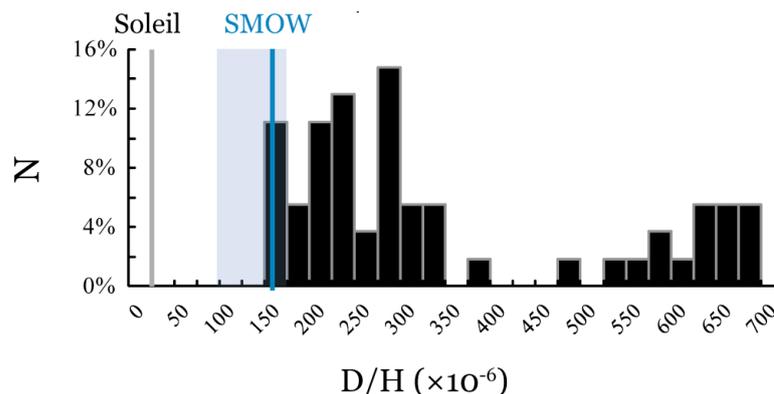


FIG. 1.13 – Distribution des rapports isotopiques dans 55 échantillons d’IOM de chondrites (adapté de Alexander et al. 2010 par Piani, 2011).

Cependant, un tel mélange aboutit à des valeurs en D/H bien trop hautes par rapport à celles des chondrites. De plus, la distribution de tailles des unités aromatiques de l’IOM des chondrites n’est pas compatible avec la structure des hydrocarbures aromatiques polycycliques détectés dans l’ISM (Derenne et al. 2005). Plus généralement, la matière organique dans le milieu interstellaire est très différente de la structure de l’IOM (Dartois et al. 2005). Plus récemment, l’enrichissement en D plus important des CR a été interprété comme un signe d’une plus grande primitivité des CR. Les chondrites CI et CM auraient été, quant à elles, appauvries suite au passage d’un fluide pauvre en deutérium (Cody et al. 2011). Mais cet enrichissement plus important des CR pourrait aussi provenir de l’hétérogénéité du précurseur organique, possiblement après son irradiation dans les zones externes du disque (Rémusat et al. 2010).

L’origine de la signature isotopique des chondrites est donc complexe. Les variations observées pourraient résulter d’un mélange entre plusieurs réservoirs, et (ou) de processus physico-chimiques dans le disque protoplanétaire.

### 1.3.2 Matière organique des comètes

Les comètes sont des corps kilométriques orbitant loin du Soleil, dans la ceinture de Kuiper, derrière l’orbite de Neptune. Elles sont aussi présentes dans le nuage d’Oort, dont la limite externe correspond à celle de notre système solaire. Les comètes peuvent être observées lorsqu’elles sont déstabilisées et progressivement entraînées vers le Soleil. On a répertorié environ 3000 de ces objets dans notre Système Solaire interne. Les comètes représentent des réservoirs potentiels pour l’eau et la matière organique, qu’elles ont ”figé” dans la glace depuis leur formation, quelques centaines de milliers d’années après l’effondrement du nuage moléculaire (Nuth et al. 2000).

Historiquement, les composés organiques présents dans les comètes ont d’abord été détectés par des moyens spectroscopiques. Les premières détections par l’observatoire Infrared Space Observatory (ISO) dans les années 90 et le survol de la comète Hale Bopp,

quelques années avant (Kissel et Krueger 1987) ont permis de déterminer que la surface de la comète contient environ 30% de particules appelées CHON (formées de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote). Ces observations ont été complétées par la détection de composés plus complexes, comme des hydrocarbures ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) et des composés azotés ( $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  et  $\text{H}_3\text{CN}$ ) (voir notamment Crovisier et al. 1997 ; Bockelee Morvan et al. 2000).

Il a fallu attendre les retours d'échantillons de missions in-situ pour avoir une cartographie plus complète des composés organiques cométaires. C'est chose faite en 2006 avec la mission Stardust (NASA). Cette mission a permis de collecter des échantillons dans la queue de la comète 81P/Wild2. La sonde avait également à son bord un spectromètre de masse, le Cometary and Interstellar Dust Analyzer (CIDA) et un collecteur de particules, fait d'aérogel de silice (Brownlee et al. 2006). Ces poussières récoltées ne sont cependant pas issues du cœur de la comète, mais ont été éjectées par des jets lors du passage en périphérie du Soleil. Les résultats de la mission Stardust ont montré une grande hétérogénéité de composés organiques entre et à l'intérieur même des grains collectés (Brownlee et al. 2006 ; Sandford et al. 2006). Des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont été détectés, ainsi que des composés carbonés présentant un désordre structural important. Dans ces particules, le carbone est largement amorphe et les analyses en microscopie en transmission haute résolution (HRTEM) n'ont pas montré de signe de chauffage intense (Matrajt et al. 2008). Toujours d'un point de vue structural, ces poussières ont montré la présence d'une bande très marquée à  $3.4 \mu\text{m}$  avec la présence d'une forte bande des groupes méthyles ( $\text{CH}_2$ ) à  $2925 \text{ cm}^{-1}$  et une plus faible correspondant au méthylène ( $\text{CH}_3$ ) à  $2960 \text{ cm}^{-1}$  (Sandford et al. 2006). Il en résulte un rapport  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  moyen de 2.5. Un tel rapport indique que les chaînes de matière carbonée sont plutôt longues, ce qui les éloignent de la matière issue du MIS diffus et les rapprochent de l'IOM chondrites carbonées et des IDPs (Matrajt et al. 2013).

Certains des grains analysés présentent aussi une signature comparable à certaines poussières interplanétaires (IDPs) et aux chondrites carbonées. On observe notamment la présence, lors d'analyse de pics similaires entre les masses 100 et 170, et entre les masses 200 et 250 uma (Clemett et al. 2010). Ces masses peuvent correspondre à des HAP complexes, comme la glycine ou la naphthalène, et apportent une preuve formelle que les comètes ont piégé une grande variété de composés organiques.

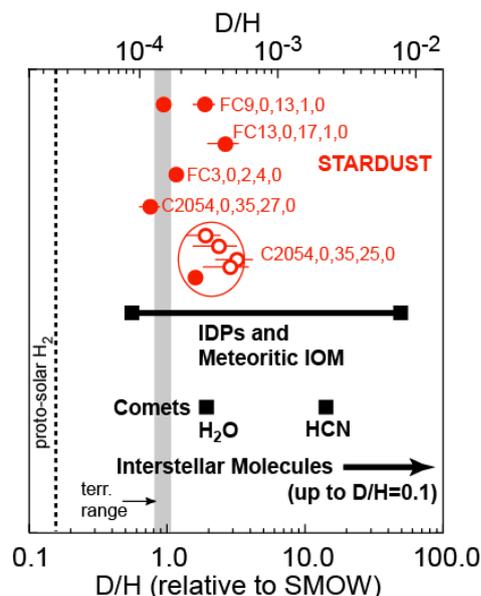


FIG. 1.14 – Fractionnements isotopiques D/H par rapport à la valeur moyenne des océans (SMOW) pour des grains collectés lors de la mission Stardust (en rouge), comparé aux IDPs et aux comètes. La signature des grains Stardust est plus riche en deutérium que la valeur terrestre, mais considérablement moins enrichie que la matière organique d’une partie des chondrites (extrait de McKeegan et al. 2006).

D’un point de vue isotopique, la matière organique des comètes présente des valeurs en D/H comprises entre les abondances terrestres et un enrichissement significatif (jusque 400‰, figure 1.14, McKeegan et al. 2006). Cependant, ces résultats demeurent entachés d’incertitude. En effet, l’impact dans le collecteur a pu induire des modifications, comme la volatilisation préférentielle du deutérium lors de l’impact dans les collecteurs en aérogel (Mimura et al. 2007). De plus lors de la collecte, un possible dégazage des particules exposées aux UV solaires a pu avoir lieu entre l’éjection de la comète et la collecte. Ce dégazage pourrait avoir entraîné le fractionnement des isotopes de l’hydrogène.

### 1.3.3 Matière organique des poussières interplanétaires

Les IDPs, ou poussières interplanétaires, sont des grains micrométriques collectés dans la stratosphère terrestre. Une partie de ces poussières, peu altérées, est considérée comme étant primitive (Bradley et al. 1988) et provenant de comètes. Certaines IDPs sont très riches en carbone, jusque 12% (Schramm et al. 1989). Une classification Raman des IDPs a aussi été proposée, en fonction de six degrés de désordre observés dans la matière organique (Wopenka 1988). Ces poussières ont, en tout état de cause, subi des températures supérieures à 500 °C pendant quelques secondes, durant leur entrée dans les couches les plus externes de l’atmosphère (Flynn 1989). Malgré l’entrée atmosphérique, la préservation de la matière carbonée a été observée pour certains IDPs (Matrajt et al. 2006).

L’hélium concentré par l’implantation du vent solaire permet de déterminer l’origine de ces poussières (Brownlee et al. 1993). En estimant la température d’échauffement lors de

l'entrée atmosphérique (qui dépend directement de la température à laquelle l'hélium est relâché), les auteurs déduisent la vitesse d'entrée atmosphérique, qui dépend directement de l'origine de des poussières (12 et 19 km.s<sup>-1</sup> respectivement pour les IDPs cométaires et astéroïdales). Ainsi, 20% des IDPs mesurées montrent une origine cométaire (et non astéroïdale). La plupart de ces IDPs "cométaires" appartiennent à la classe des IDPs chondritiques anhydre poreux. De plus, une partie de la signature des IDPs est comparable à la comète 81/PWild2 et aux chondrites carbonées CM et CI (figure 1.15). On observe notamment sur cette figure une similarité du spectre XANES, et plus particulièrement la présence commune de pics à 288,5 et 285 eV correspondant aux HAP aromatiques (Matrajt et al. 2006). La bande à 292 eV reste, quant à elle, très différente entre les CM et les IDPs. L'analyse des spectres Raman a montré que certaines IDPs étaient comparables au kérogène terrestre de type II (Wopencka 1988). Cette similitude renforce l'idée d'un continuum entre comètes, certains IDPs et les chondrites carbonées.

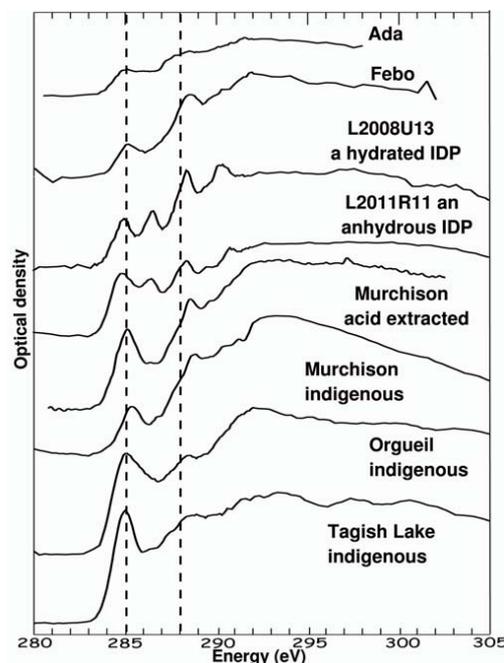


FIG. 1.15 – Spectres C-XANES (seuil du carbone) de particules de Stardust (Febo et Ada), de deux IDPs et des chondrites Murchison (CM), Tagish Lake (C) et Orgueil (CI). L'ensemble des spectres montrent la présence de composés à 285 eV et 288,5 eV correspondant à des HAP aromatiques (extrait de Matrajt et al. 2008).

Concernant la signature isotopique des IDPs, et plus particulièrement les isotopes de l'hydrogène, des enrichissements jusque 11000‰ ont été mesurés dans certaines poussières (Messenger 2000). Les auteurs interprètent ces valeurs comme la préservation d'un matériel interstellaire très riche en D. Les plus forts enrichissements en deutérium sont accompagnés de forts enrichissements en <sup>15</sup>N, jusque 400‰ (Aléon et al. 2003). L'origine d'un tel excès en <sup>15</sup>N est pour l'instant inconnu. La signature isotopique de l'azote dans l'ISM n'étant pas connue, il est pour l'instant impossible de relier les enrichissements en D et en <sup>15</sup>N. De même, la spallation par les rayons cosmiques n'est pas suffisante pour

expliquer un tel enrichissement en  $^{15}\text{N}$  (Aléon et al. 2003).

### 1.3.4 Micro-météorites antarctiques

Par opposition aux IDPs qui sont collectées en altitude, les micrométéorites antarctiques (AMMs) sont des poussières extraterrestres (d'une taille comprise entre 20–500  $\mu\text{m}$ ) récoltées au sol. Ces récoltes ont donné lieu à quatre campagnes de collectes à la station franco-italienne de Concordia Dôme C en 2000, 2002, 2006 et 2013. Ces micrométéorites montrent un certain degré de désordre structural. La plupart de ces grains ont une structure désorganisée, nanoporeuse, avec une proportion variable de carbone (entre 22% et 58%). Une petite fraction ( $\leq 3\%$ ) de ces AMMs est extrêmement riche en carbone ( $\geq 50\%$  en volume, Dobrica et al. 2008). Ces AMMs sont appelées micrométéorites antarctiques ultra carbonées (UCAMM)s. D'un point de vue structural, les AMMs peuvent être regroupées suivant quatre morphologies distinctes : à grains fins (Fg), scoriacées (Sc), intermédiaires (Fg-Sc) et ultra-carbonées (UCAAMs). La plupart de ces poussières ont montré des indices Raman de chauffage rapide, résultant de l'entrée et de l'oxydation atmosphérique (Dobrica et al. 2011). Ces composés carbonés montrent également une certaine continuité de texture et de composition avec les chondrites carbonées (Dobrica et al. 2011). Une certaine proportion d'AMMs (15%) contient des molécules solubles complexes comme des acides aminés, en proportion plus importants que dans les chondrites carbonés CM (Matrajt et al. 2004). Plus généralement, les analyses menées sur les micrométéorites (voir notamment Dobrica et al. 2009) ont permis de mettre en évidence un continuum de composition (présence de molécules organiques complexes comme PAH et des acides aminées) et de structure (matière carbonée amorphe) entre les grains cométaires et la matière fine (IDPs, AMMs) issu d'astéroïdes, malgré des scénarii et des lieux de formations différents de ces types d'objets.

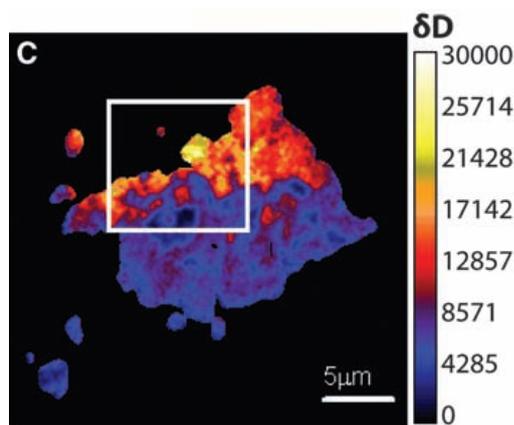


FIG. 1.16 – Image nanoSIMS du rapport D/H dans une micrométéorite antarctique ultra carbonée (UCAMM). On remarque la présence de zones micrométriques très enrichies en deutérium (extrait de Duprat et al. 2010).

De même que pour les IDPs, de très forts enrichissements en deutérium ont été mesurés

dans les UCAMMs, jusque 30000‰ (Figure 1.16, Duprat et al. 2010). Cette signature très enrichie en deutérium n'est pas mesurée dans les micrométéorites Fg ou Sc (Engrand et al. 1999). Récemment, il a été proposé que leur très fort enrichissement en deutérium (jusque  $5400 \pm 2200$  ‰) et jusque  $\delta D > 20,000$ ‰ dans certaines zones micrométriques et en  $^{15}\text{N}$  (jusque  $d^{15}\text{N} = 95 \pm 30$  ‰) pourrait être expliqués par l'irradiation ionisante dans les zones très externes du disque (et donc très froides) de glace formée sur le corps parents des comètes et riche en azote et carbone, pour des durées d'expositions aux rayonnements stellaires allant jusque plusieurs milliards d'années (Dartois et al. 2013).

## 1.4 Les silicates hydratés dans le disque protoplanétaire

La question des silicates hydratés dans le disque est avant tout celle de l'origine de l'eau terrestre. En effet, d'après les multiples scénarii existants, l'eau proviendrait soit d'un apport endogène au moment de l'accrétion du corps planétaire (voir Drake 2005), soit d'un apport tardif, par l'intermédiaire des comètes ou de matériel chondritique (voir Albarède 2009). Cependant, si les comètes semblent constituer des candidates idéales, elles pourraient ne pas avoir participé pour plus que 10% au budget total de l'eau terrestre comme le montre l'étude de Dauphas and Marty (2002) à partir des calculs de bilans de masses des gaz rares entre la Terre et les possibles impacteurs (comètes et astéroïdes). La Terre pourrait également avoir acquis une majorité de son eau lors de son accrétion, les poussières l'ayant formé pouvant contenir jusque 4 océans, en fonction de la température régnant dans la zone où s'est formée la Terre (King et al. 2010). La question est alors : Est-ce que des silicates hydratés sont aptes à se former dans le disque, avant l'accrétion, et demeure-t-il une trace de leur présence passée ?

Les calculs théoriques de Prinn et Feigley (1989) ont montré que la condensation d'un phyllosilicate dans des conditions de la nébuleuse solaire était un processus trop long au regard de la durée de vie du disque. Pour expliquer la présence de phyllosilicates dans les chondrites carbonée, les auteurs ont donc proposé une altération dans le corps parent à partir d'enstatite et de forstérite. Cette altération est possible pour des planétésimaux suffisamment gros pour avoir de l'eau circulant sous forme liquide. Des phyllosilicates comme la serpentine, la brucite et le talc seraient alors aptes à se former (Fegley, 2000). Cependant, les énergies d'activation des réactions entre minéraux primaires et secondaires sont possiblement surestimées (Bose et Ganguly 1995). De plus, les auteurs ne s'intéressent qu'à des phases cristallisées. Or il a été montré depuis que les silicates nourrissant le disque protoplanétaire, issus du milieu interstellaire, sont très majoritairement amorphes et leur possible hydratation dans le disque, est très peu étudiée. La possibilité d'une origine pré-accrétionnelle est renforcée par la présence autour de certains chondres d'une couronne de grains riches en phyllosilicates (Metzler et al. 1992). La présence de cette couronne pourrait résulter d'une altération pré-accrétionnelle. Une condensation de phyllosilicates dans la nébuleuse solaire à partir d'ondes de chocs dans le disque a été proposée pour expliquer ces couronnes (Ciesla et al. 2003). De tels évènements, augmentant localement les conditions P,T, seraient à-même d'expliquer également la formation des chondres. En

effet, les chondres montrent des indices minéralogiques d'épisodes de chauffages éclairs et de refroidissements rapides, jusqu'à 1000 K/heure (e.g., Boss et al. 1996).

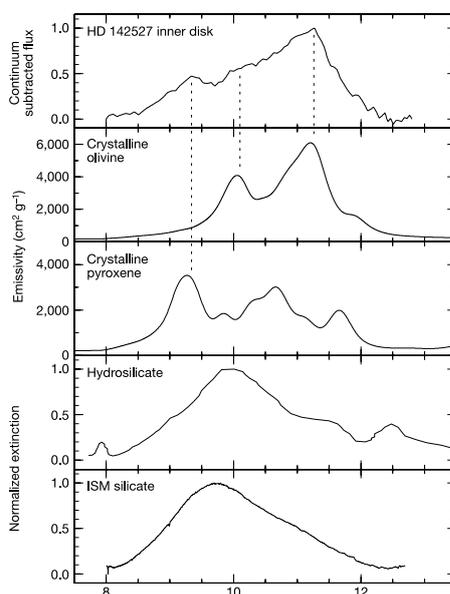


FIG. 1.17 – Spectre infrarouge des régions internes du disque associée à l'étoile HD 142527, ainsi que notamment les spectres obtenus en laboratoire pour des silicates comme l'olivine et le pyroxène cristallin et le spectre d'un silicate hydraté (tiré de Van Boekel et al. 2004).

Si une hydratation des poussières peut se produire dans le disque, il devrait donc être possible de détecter ces phases hydratées. Les premières détections de silicates dans des environnements astrophysiques ont commencé dans les années 1970, avec la détection de bandes larges entre à 9.8 et 18  $\mu\text{m}$  (Gammon et al. 1972), correspondant aux liaisons Si-O et O-Si-O. L'ubiquité des silicates dans le disque et le MIS a été mise en évidence grâce au satellite IRAS (InfraRed Astronomical Satellite) dans les années 80. La détection de silicates de disque protoplanétaire a grandement bénéficiée du développement de l'Infrared Space Observatory (ISO) dans les années 90, et plus tard du lancement des télescopes Spitzer et Herschel. Cependant, et même si l'émission de vapeur d'eau a été détectée dans la zone interne d'un disque protoplanétaire (Carr et Najita 2008), la détection de silicates hydratés, est un défi en soi. En effet, les bandes d'émissions des silicates hydratés (2.7, 2.9 et 6  $\mu\text{m}$ ), correspondant aux groupements Si-OH (Knacke 1980) sont très peu marquées et se chevauchent (figure 1.17). Le développement apporté par Spitzer et le futur Stratospheric Observatory for Infrared Astronomy (SOFIA), ainsi que la modélisation des spectres de poussières de phyllosilicates astrophysiques (Morris et al. 2009) pourraient permettre à terme la détection directe de phases hydratées dans les disques de poussières. Des phyllosilicates ont néanmoins été détectés sur des corps du système solaire lors de la mission Deep Impact sur la comète 9P/Tempel, et représentant jusque 8% de l'abondance des silicates (Lisse et al. 2007).

Si la détection directe demeure compliquée, il est possible d'étudier les objets primitifs à la recherche de ces silicates hydratés. Les chondrites carbonées sont très riches en eau

(environ 10% en poids) tandis que les chondrites ordinaires sont très peu hydratées, avec 0.5 et 0,1% en poids (Morbidelli et al. 2000). Dans les chondrites carbonées, les phases hydratées sont majoritairement des amorphes et des phyllosilicates. Des silicates amorphes hydratés ont été identifiés dans la matrice fine de chondrites notamment dans les chondrites carbonées CR (Abreu et Brearley 2010 ; Le Guillou et Brearley 2014). Les silicates amorphes sont aussi présents sous la forme de GEMS, acronyme de glass with embedded metal and sulfides. Ces GEMS sont des inclusions d'un diamètre typique de 0.1–0.5  $\mu\text{m}$  riches en sulfures et en kamacite (alliage Fe-Ni). La complémentarité entre leur composition (en Mg, Fe, Ca, and S) des GEMS et celles des IDPs indique que ces objets pourraient provenir du même réservoir, et avoir été formés dans la nébuleuse solaire, plutôt que dans l'ISM (Keller et Messenger 2011). Cette origine nébulaire a été précédemment proposée par Davoisne et al. (2006). Dans cette étude expérimentale de recuits d'un film de silicate ferro-magnésien reposant sur un substrat de carbone (diamant). La microstructure obtenue après recuit (sous vide et pour des températures inférieures à 1000K), est très proche de celles des GEMS et suggère une origine nébulaire à partir du recuit (associé à une réduction du fer) d'un précurseur interstellaire dans les régions internes du disque.

Les phyllosilicates n'ont pas été identifiés lors de la mission Stardust, sur la comète 81/PWild2 (Zolensky et al. 2006). Ceci n'exclut pas pour autant la présence de phyllosilicates dans la comète 81/PWild2. En effet, les hautes températures générées lors de la collecte des particules ont pu détruire les phases hydratées (Zolensky et al. 2006 ; Leroux et al. 2008 ; Roskosz et al. 2008). Les phyllosilicates ont également été mesurés dans les IDPs, où certains agrégats chondritiques poreux ont montré des signatures typiques de silicates en feuillets, similaires à la serpentine et à la chamosite terrestre (Brownlee, 1978). Dans certains grains, les phyllosilicates représenteraient jusque 50% des silicates.

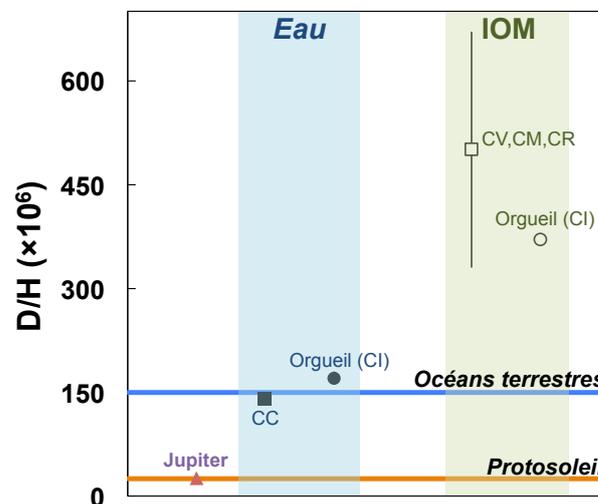


FIG. 1.18 – Rapports D/H de l'eau dans les chondrites carbonées (moyenne) et dans Orgueil (CI), reportés avec le D/H de la fraction insoluble de matière organique (MOI dans les chondrites CV, CR, CM (moyenne) et dans Orgueil (CI). Les signatures des océans terrestres et du protosoleil sont également représentées. Les D/H proviennent de Robert, 2002.

D'un point de vue isotopique, l'eau dans les chondrites, principalement présente sous forme d'hydroxyles dans les phyllosilicates (Robert, 2003), est moins enrichie en D que la matière organique, avec une signature globale de l'eau des chondrites carbonées comparable aux abondances terrestres et enrichie par rapport à la signature protosolaire (Figure 1.18). Cette proximité entre la signature terrestre et celle des chondrites éloigne un peu plus la possibilité d'un apport massif par les comètes. Les signatures isotopiques D/H de l'eau des comètes Haley-Bopp, Hyakutake et Halley, originaires du nuage d'Oort, montrent des signatures très enrichies en D, jusque  $D/H = 330 \times 10^{-6}$  pour Haley-Bopp (Meier et al. 1998). Ces mesures semblent exclure de fait ces objets comme sources principales de l'eau terrestre. Cependant, la récente mesure du rapport D/H dans un objet cométaire, 103P/Hartley 2, provenant de la ceinture de Kuiper (au-delà de l'orbite de Neptune), a montré une valeur proche de l'abondance terrestre (Hartogh et al. 2011). Toutefois, il est important de faire remarquer que les mesures spectroscopiques ont généralement lieu lors du passage de la comète près du Soleil. L'irradiation (notamment UV) a pu modifier la composition ou ioniser préférentiellement certains composés. Ainsi, ce qui est mesuré n'est pas le D/H du cœur de la comète, mais bien de la couche la plus externe, ionisée (et donc possiblement fractionné) lors du passage de la comète au voisinage du Soleil.

## 1.5 Problématique

L'étude des premiers solides du système solaire montre donc une grande diversité de la signature isotopique de l'hydrogène. Si une continuité structurale et chimique existent entre les grains d'origine cométaires et la matière fine issu d'astéroïdes, la signature en D/H présente elle de grandes variations. Cette hétérogénéité est présente entre les objets mais également à l'échelle moléculaire, avec des enrichissements en deutérium d'autant plus important que l'énergie de liaison est faible (Rémusat et al. 2006). L'ensemble de la matière organique, de même que les silicates hydratés montre une signature très enrichie par rapport à la signature protosolaire.

Pour expliquer ces enrichissements par rapport au réservoir protosolaire, plusieurs modèles ont été proposés allant de processus primaires (réactions ions-molécules à basse température) se déroulant dans le milieu interstellaire à des processus secondaires (circulation de fluide) dans le corps-parent. Une origine nébulaire a également été proposée (Rémusat et al. 2006 ; Rémusat et al. 2010), à partir de précurseurs possiblement hétérogènes (Qurico et al. 2009). Dans ce contexte, l'irradiation par l'étoile centrale représente un processus de premier intérêt. Les observations astronomiques supportent une ionisation au moins partielle des disques entourant des étoiles jeunes, suggérant une irradiation directe du disque. Cette irradiation par l'étoile est également supportée par des indices minéralogiques dans les premiers solides témoignant de la production d'éléments radio-géniques par des processus d'irradiation. L'irradiation a donc pu jouer un rôle dans la modification de la signature isotopique de la matière pré-accrétionnelle.

À ce titre, la composante ionisante des particules émises de l'étoile, par son habilité à casser les liaisons chimiques, est un formidable moteur de modifications physico-chimiques dans la matière. Les irradiations expérimentales menées en laboratoires sur des analogues

ont également démontré l'efficacité des rayonnements ionisants à modifier la structure, la chimie, et la répartition des volatiles, induisant à la fois fractionnement chimique et amorphisation. Mais ces travaux se heurtent à un certain nombre de difficultés. Les objets naturels sont complexes, et la nature chimique et structurale des précurseurs demeure encore largement inconnue. La plupart des études d'irradiations expérimentales qui ont été menées concernent en premier lieu le milieu interstellaire. Or, dans le MIS, les conditions comme la température ou la nature du flux de particules diffèrent des conditions régnant dans le disque protoplanétaire. Même si une partie de ces résultats peuvent être exportés aux zones externes et froides du disque, ils ne sauraient se substituer à des travaux où la nature des poussières et celle du rayonnement régnant dans la nébuleuse solaire du disque seraient prises en compte. Récemment, un fractionnement important a été mesuré dans des analogues de MOI irradiés par des électrons de haute énergie (De Gregorio et al. 2010; Le Guillou et al. 2013). Cependant ces enrichissements ont été obtenus après irradiation à haute énergie, ce qui correspond à un flux d'électrons solaire faible. De plus, les analogues utilisés (des kérogènes) sont trop complexes pour permettre une mise en évidence des mécanismes moléculaires aboutissant à la modification de la signature isotopique de la matière irradiée.

C'est donc dans ce contexte que s'inscrit cette thèse. Elle consiste en un travail expérimental visant à mieux comprendre l'influence d'une irradiation ionisante sur la signature D/H d'analogues protoplanétaires. Dans le cadre de ce travail, les électrons constituent un agent ionisant de premier intérêt, et les dispositifs comme les microscopes électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET) permettent de travailler en routine dans des conditions d'irradiations où les paramètres comme l'énergie du faisceau, la fluence ou le vide sont contrôlées. Les électrons constituent donc la source ionisante que nous utiliserons pour irradier nos échantillons.

Les échantillons doivent permettre d'isoler les paramètres physico-chimiques régissant l'évolution de la matière organique et des silicates hydratés sous irradiation. L'irradiation étant par nature un phénomène de surface, il est impératif de choisir des échantillons qui maximisent la surface d'interaction avec le faisceau. Une géométrie de film mince, à ce titre, autorise des analyses chimiques et structurales par des méthodes conventionnelles. Notre choix pour les analogues de matière organique se porte sur des analogues chimiques pouvant fournir différents types de liaisons C-H. De ce point de vue, les films polymères fournissent un matériau de départ structuré, homogène qui répond à l'ensemble de nos critères. En ce qui concerne les minéraux hydratés, si les détections dans des disques protoplanétaires demeurent infructueuses, ces phases sont communément mesurées dans un certain nombre d'objets primitifs. Ces silicates sont en majorité des amorphes et des phyllosilicates. Il convient, au préalable, d'étudier les effets de rayonnements ionisants sur un matériau amorphe modèle, avant d'exporter cette démarche à un analogue chimiquement plus complexe (phyllosilicate). En complément de ce travail sur des silicates amorphes, une série d'irradiation est menée sur la structure plus complexe d'un phyllosilicate cristallin, qui représente une fraction non négligeable des silicates du disque.

Les phénomènes d'irradiation et le fractionnement isotopique sont donc au cœur de ce travail de thèse. Dans ce chapitre, nous avons présenté ces deux phénomènes dans le contexte du disque protoplanétaire et des premiers objets formés dans cet environnement.

Il convient maintenant de présenter les concepts physiques et géochimiques en lien avec l'étude expérimentale développée dans ce mémoire.



# Chapitre 2

## Concepts géochimiques et physiques

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Le fractionnement isotopique . . . . .</b>	<b>38</b>
<b>2.2</b>	<b>Fractionnement isotopique à l'équilibre . . . . .</b>	<b>39</b>
2.2.1	Échanges isotopiques à l'équilibre en système fermé . . . . .	42
2.2.2	Échanges isotopiques à l'équilibre en système ouvert . . . . .	43
<b>2.3</b>	<b>Fractionnement isotopique cinétique . . . . .</b>	<b>44</b>
<b>2.4</b>	<b>Interactions particules-matière . . . . .</b>	<b>46</b>
2.4.1	Interactions ions-matière . . . . .	46
2.4.2	Interactions électrons-matière . . . . .	50
2.4.2.1	Collisions élastiques . . . . .	50
2.4.2.2	Collisions inélastiques . . . . .	52
2.4.3	Dégâts produits lors de collisions inélastiques . . . . .	55
2.4.3.1	Transfert des charges dans un matériau isolant . . . . .	55
2.4.3.2	Endommagement des isolants organiques sous irradiations ionisantes . . . . .	55

---

Ce chapitre est dédié à la présentation des concepts, à la fois physiques et géochimiques, qui sous-tendent ce mémoire. Ces concepts serviront d'outils pour la compréhension des échanges de matière et d'énergie mises en jeu au cours de l'irradiation ionisante de la matière. Le fractionnement isotopique de l'hydrogène étant au centre de cette étude, nous allons donc l'évoquer dans la première section de ce chapitre. La nature du fractionnement isotopique et son calcul seront développés. Dans une seconde section, les interactions particule-matière, qui conditionnent à la fois la nature et la cinétique des dégâts produits, seront passées en revue. Cette section se concentrera sur les interactions entre les particules chargées et la matière. Nous traiterons plus particulièrement le cas du proton et de l'électron.

## 2.1 Le fractionnement isotopique

La géochimie des isotopes stables a pour but de caractériser les échanges de matière et d'énergie entre les différents réservoirs qui constituent des unités de lieu (ou de temps) possédant une composition (chimique, isotopique) constante. La géochimie des éléments stables démarre réellement en 1947 avec la publication des articles "Thermodynamic properties of isotopic substances" (Urey et al. 1947) et "calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions" (Bigeleisen et Mayer 1947). Ces publications, et les calculs thermodynamiques qui en découlent, serviront de point de départ aux travaux menés au cours des dernières décennies, des expériences de laboratoire aux analyses d'échantillons naturels (terrestres et extraterrestres) en passant par la modélisation des réservoirs géochimiques.

On appelle isotopes les atomes possédant un nombre de protons identiques, mais un nombre différent de neutrons. En conséquence, chacun des isotopes a une masse différente. Dans le cas de l'hydrogène, il existe trois isotopes (figure 2.1). Le protium, constitué d'un proton et d'un électron, représente l'isotope le plus abondant de l'hydrogène (99,985% pour l'abondance terrestre). Le deutérium possède un proton et un neutron. Il est suffisamment abondant pour être détecté (0,015%). Enfin le tritium, avec un neutron de plus, qui n'est détecté qu'à l'état de trace dans la nature. À la différence des deux premiers isotopes, le tritium n'est pas stable, avec une période de 12,32 ans.

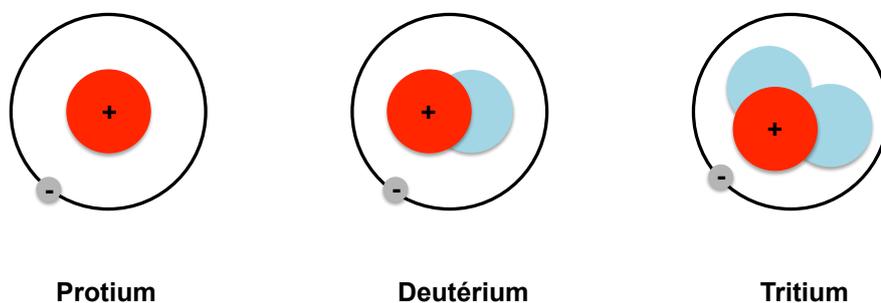


FIG. 2.1 – Représentation schématique des isotopes de l'hydrogène. L'atome d'hydrogène est en rouge, les neutrons en bleu et l'électron en gris.

Les isotopes stables, au contraire des isotopes radiogéniques, possèdent un noyau qui demeure stable (en l'absence d'apport extérieur d'énergie). Dans le cas de l'hydrogène, les différences relatives de masses sont très grandes entre ses isotopes. Cette différence de masse est de 100% entre le protium et le deutérium. C'est une des propriétés les plus importantes. En effet, de cette différence de masse engendre des différences de propriétés physico-chimiques (température de fusion, énergie de liaisons, viscosité).

Dans ce cadre, on définit le fractionnement isotopique pour décrire la répartition des isotopes d'un élément chimique entre plusieurs réservoirs. Pour l'hydrogène, ce rapport correspond donc au rapport deutérium sur protium, que l'on écrit communément D/H. L'abondance des isotopes stables dans la nature n'est pas homogène et varie en fonction des phases en présence et des paramètres du milieu comme la température. Les isotopes stables sont donc de bons traceurs de la nature et de l'évolution du milieu.

Les variations dans les rapports isotopiques sont généralement inférieures à  $\leq 1\%$ , ce qui implique une notation adaptée. Le fractionnement isotopique est souvent reporté en termes de delta ( $\delta$ ), exprimé en pour mille ( $\text{‰}$ ) :

$$\delta D = \left( \frac{D/H_{\text{chantillon}}}{D/H_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2.1)$$

avec D/H les rapports isotopiques deutérium-hydrogène pour un échantillon donné et un standard. Pour l'hydrogène, le standard est la valeur moyenne des océans (SMOW) pour lequel  $D/H = 1,5575 \cdot 10^{-4}$ . L'amplitude du fractionnement isotopique entre deux phases A et B (solide, liquide ou vapeur) est appelée facteur de fractionnement ( $\alpha_{A/B}$ ), et s'écrit :

$$\alpha = \frac{R_A}{R_B} = \frac{(1000 + \delta_A)}{(1000 + \delta_B)} \quad (2.2)$$

Comme nous allons le voir dans les sous-sections suivantes, Les variations dans les rapports isotopiques peuvent résulter de réactions à l'équilibre et être liées uniquement aux énergies de vibrations des molécules, ou être la conséquence d'effets cinétiques lors de réactions irréversibles.

## 2.2 Fractionnement isotopique à l'équilibre

D'après les travaux de Urey et al. (1947) et de Bigeleisen et Mayer (1947), on peut définir une réaction isotopique comme une réaction chimique entre une phase A et B. Dans le cas de l'hydrogène, cette réaction s'écrit :



avec H désignant l'isotope léger (le protium) et D le deutérium. La constante de cette réaction s'écrit :

$$K = \left[ \frac{Q_{AD}^a}{Q_{AH}} \right] \quad (2.4)$$

avec Q la fonction de partition (sans dimension).

Une fonction de partition est la représentation mathématique de la répartition de l'énergie dans un système constitué de molécules. Sa valeur dépend des variables intensives du système (température, volume moléculaire par exemple) mais aussi des mouvements intramoléculaires. En effet, dans une molécule diatomique, les atomes ne restent pas à distance fixe l'un de l'autre, ils oscillent continuellement, en réponses aux interactions faibles. Les énergies potentielles des molécules varient à mesure de l'oscillation, L'énergie associée sera ainsi maximale quand la distance interatomique est maximale, ou minimale. Ces états d'énergies sont quantifiés, tel que :

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

avec h la constante de Planck et  $\nu$  est la fréquence de vibration de la molécule. Cette fréquence présente une dépendance à la température, tel que :

$$\nu = 1/2\pi\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.6)$$

avec k la constante de force et  $\mu$  la masse réduite :

$$\mu = \frac{m_D \times m_H}{m_D + m_H} \quad (2.7)$$

L'énergie sera d'autant plus importante que la masse de l'isotope est faible.

Le niveau d'énergie potentielle le plus faible, et donc le plus stable pour une liaison, est appelé énergie du point zéro (EPZ) (figure 2.2). Comme E dépend directement de  $\mu$ , la fréquence de vibration de la liaison varie en fonction de la masse. Plus l'énergie est faible, plus la liaison sera stable. Il sera ainsi plus difficile de dissocier les liaisons D<sub>2</sub> que H<sub>2</sub>, qui ont des énergies respectives de 440 et 431,8 KJ.mol<sup>-1</sup>. C'est cette différence d'énergie, induite par les différences de masses, qui entraîne des propriétés physiques différentes et cause des fractionnements lors d'échanges isotopiques à l'équilibre. Plusieurs propriétés notables en découlent :

- Le fractionnement à l'équilibre sera maximal à basse température, là où  $\Delta E$  sera maximal c'est à dire quand  $\Delta E = \Delta EPZ$  (figure II-2). Le fractionnement à l'équilibre diminue à mesure que la température augmente, tel que entre 0 et 100°C (d'après Urey et al. 1947) :

$$\ln(\alpha) = \frac{A}{T^2} + C \quad (2.8)$$

avec A et C des constantes. Il en résulte un facteur de fractionnement  $\alpha$  qui diminue quand T augmente, comme présenté figure 2.3, pour des échanges à l'équilibre dans

les systèmes  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  et  $\text{CH}_4-\text{H}_2$  (Horibe et Craig 1995).

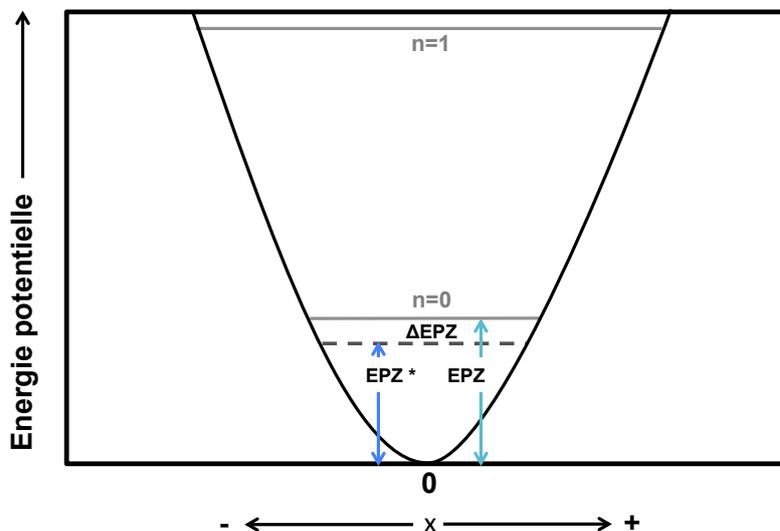


FIG. 2.2 – Schéma de la variation de l'énergie potentielle (pour un oscillateur harmonique).  $x=0$  correspond à la position d'équilibre. Les  $n$  sont les niveaux d'énergies accessibles. L'énergie de point zéro (EPZ) est plus haut pour une molécule issue de l'isotope léger (EPZ) que celle issue de l'isotope lourd (EPZ\*).

- Le fractionnement à l'équilibre est d'autant plus important que la différence relative de masses entre isotopes est grande (100% dans le cas du deutérium/protium).
- Les isotopes lourds, lors de fractionnement à l'équilibre, tendent à se concentrer généralement dans la phase où l'énergie de la liaison est la plus grande, avec solide > liquide > gaz.

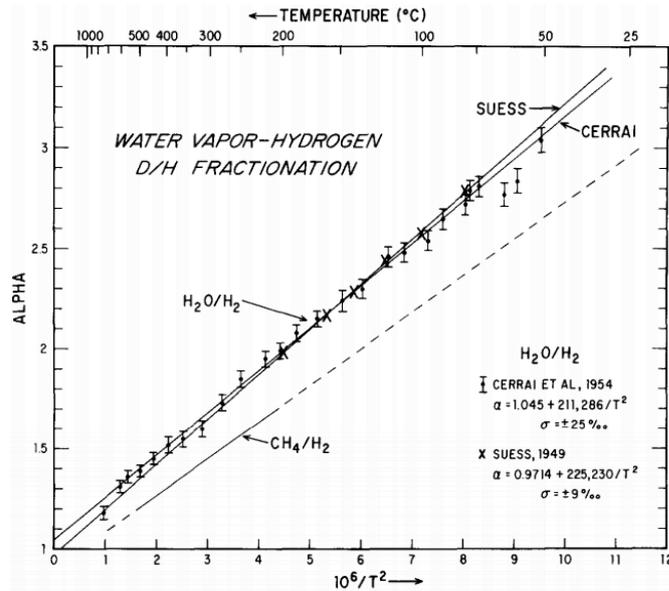


FIG. 2.3 – Fractionnement à l'équilibre dans le système H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> en fonction de la température et de 1/T<sup>2</sup> (extrait de Horibe et Craig 1995). Le fractionnement est d'autant plus important que la température est basse.

A l'équilibre, le fractionnement dépend donc des propriétés thermodynamiques des atomes et molécules. Enfin, le type de système (ouvert ou fermé) influence le fractionnement à l'équilibre.

### 2.2.1 Échanges isotopiques à l'équilibre en système fermé

Dans un système fermé, il n'y a pas d'échange de matière avec les systèmes voisins (l'environnement). Dans un tel système, il y a conservation de la masse, et donc du nombre d'atomes. La figure 2.4 présente un exemple pour une phase A et B, avec A le produit et B le réactif. En système fermé, le réactif et le produit reste en contact. Le facteur de fractionnement  $\alpha_{A/B}$  s'écrit alors :

$$\alpha_{A/B} = \frac{\delta_A}{\delta_B - 1} \quad (2.9)$$

Epsilon  $\epsilon$  ( $=\alpha-1$ ) décrit la différence de composition isotopique entre le produit formé (appelé produit instantané) et le résidu lors de la réaction. Dans un système fermé, cette différence est toujours constante, car le produit ne quitte pas le réservoir (figure 2.4). De plus, le bilan de masse à l'équilibre impose que la valeur du totale produit soit identique la composition initiale du réactif :

$$\delta B_0 = \delta A_1 \quad (2.10)$$

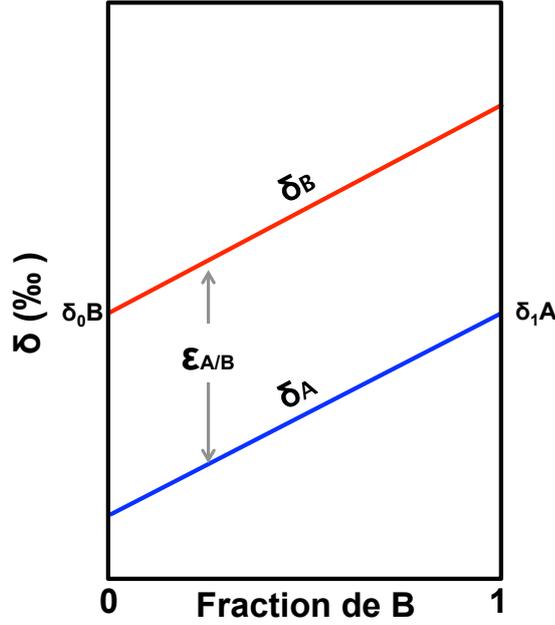


FIG. 2.4 – Evolution de l'enrichissement en deutérium en fonction de la fraction du produit (B, en rouge) dans le cas d'une réaction réversible en système fermé. Les produits et réactifs sont toujours en contact et leur signature isotopique diffère toujours d'un facteur  $\epsilon$  (d'après Kendall et McDonnell, 1998).

### 2.2.2 Échanges isotopiques à l'équilibre en système ouvert

En système ouvert lors d'une réaction à l'équilibre entre une phase A et B, le produit formé (produit instantané, figure 2.5) est en équilibre avec le résidu, mais quitte immédiatement le système (système ouvert). Le produit s'accumule alors dans un système voisin (produit cumulé) et n'est alors plus en équilibre avec le résidu. La signature isotopique de la phase A (le produit instantané) s'écrit alors :

$$R_A = R_{A0} f^{\alpha_{A/B}-1} \quad (2.11)$$

De plus, d'après l'équation (3-1) :

$$\delta D = \left( \frac{R_{chantillon}}{R_{standard}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2.12)$$

$$R_{chantillon} = \left( \frac{\delta + 1000}{1000} \right) \times R_{standard} \quad (2.13)$$

En combinant les équations (13) et (16) :

$$\frac{\delta_A + 1000}{\delta_{A0} + 1000} = f^{\alpha_{A/B}-1} \quad (2.14)$$

On déduit finalement les valeurs de  $\delta_A$  et  $\delta_B$  :

$$\delta_A = ((1000 + \delta_{A0}) \times f^{\alpha_{A/B}-1}) - 1000 \quad (2.15)$$

$$\delta_B = \left( \frac{1000 + \delta_{A0}}{\alpha_{A/B}} \right) - 1000 \quad (2.16)$$

Avec  $R_A$  et  $R_A$  les rapports isotopiques dans la phase A à t et  $t_0$ , et f la fraction de B. Contrairement au système fermé,  $\epsilon$  n'est pas constant ici. Le bilan de masse à l'équilibre (quand la distillation est complète) impose que le produit cumulé soit égale à la valeur de la signature de départ du résidu. Ce type d'échange est typique d'une distillation de Rayleigh. Ce procédé a été décrit pour la première fois par Lord Rayleigh au 19eme siècle, pour la distillation de l'air liquide.

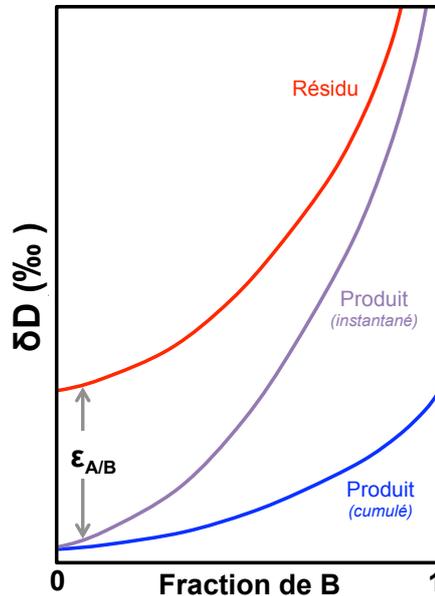


FIG. 2.5 – Evolution de l'enrichissement en deutérium en fonction de la fraction du produit (B, en rouge) dans le cas d'une réaction réversible en système ouvert. Le résidu (en rouge) est enrichi par rapport au produit cumulé en bleu (d'après Kendall et McDonnell, 1998).

## 2.3 Fractionnement isotopique cinétique

Les fractionnements cinétiques sont généralement associés à des processus physico-chimiques rapides, incomplets ou unidirectionnels, comme lors de diffusion à l'état solide ou de photodissociation (Chakraborty et al. 2003). Dans ce type de réactions déséquilibrées, les constantes de réactions associées ne sont pas les mêmes suivant le sens de la réaction (figure 2.6). De plus, les liaisons impliquant les isotopes légers et lourd ne réagissent pas à la même vitesse (présence de constante de réactions différentes) qui se

traduisent également par une répartition différente des isotopes entre le produit et le réactif.

En effet, pour "activer" la réaction, le réactif doit franchir une barrière énergétique (comme dans le cas d'une réaction à l'équilibre). Cependant, dans le cas d'un fractionnement cinétique, la réaction d'échange isotopique peut devenir unidirectionnelle. En effet, plus l'énergie potentielle est faible, plus la liaison sera stable, et donc moins il sera facile de franchir la barrière.

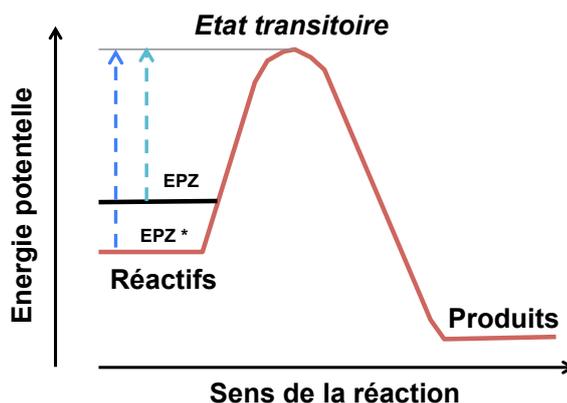


FIG. 2.6 – Schéma illustrant l'énergie nécessaire à franchir dans le cas d'une réaction irréversible. L'énergie d'activation est d'autant plus grande que l'énergie du point zéro (EPZ) est basse. Ainsi, il est plus aisé pour l'isotope léger de franchir cette barrière (d'après Albarède, 2004).

Cette énergie dépend de la fréquence de vibration de la molécule (équation) et varie en  $1/\sqrt{\mu}$  (avec  $\mu$  la masse réduite). La fréquence de vibration étant plus haute pour les liaisons impliquant l'isotope léger, ces liaisons sont plus facilement brisées, laissant le produit enrichi en deutérium. On parle alors d'effet isotopique cinétique normal ("normal kinetic isotope effect"). Le fractionnement cinétique est donc lié à l'effet de la différence de masse sur la vitesse de réaction des isotopes. Dans le cas d'un gaz, l'énergie cinétique moyenne d'une molécule  $\bar{K}$  vaut :

$$\bar{K} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.17)$$

La vitesse moyenne relative à la distribution de Maxwell, qui quantifie la répartition des molécules pour les différentes vitesses dans un gaz à l'équilibre thermodynamique et à température uniforme, vaut quant à elle :

$$\bar{V}_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (2.18)$$

Avec  $T$  la température du gaz et  $m$  la masse moléculaire. En considérant la loi des gaz parfait ( $PV=nRT$ ), la même expression devient :

$$\bar{V}_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{2}} \quad (2.19)$$

Avec  $k$  la constante de Boltzmann. En combinant les expressions 2-18 et 2-19, on obtient :

$$\bar{K} = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 \quad (2.20)$$

avec  $\bar{K}$  l'énergie cinétique moyenne de l'ensemble des molécules du gaz. Les molécules possédant des compositions isotopiques différentes ont des vitesses différentes, et le rapport des vitesses moyennes entre l'isotope lourd (D) et léger (H) vaut (Schauble 2004) :

$$\frac{\bar{v}_D^2}{\bar{v}_H^2} = \frac{m_H}{m_D} \quad (2.21)$$

Le facteur de fractionnement alpha associé vaut quand à lui :

$$\alpha = \sqrt{\frac{m_D}{m_H}} \quad (2.22)$$

Dans le cas d'un solide, ce n'est pas aussi simple, car les atomes ne peuvent plus être considérés comme isolés. Ceci entraîne des complications dans la détermination du facteur de fractionnement alpha , principalement du fait des interactions entre les atomes. Il est cependant possible de généraliser l'expression 2.22 pour un solide ou un liquide, tel que :

$$\alpha = \frac{m_D}{m_H}^{\beta_{H/D}} \quad (2.23)$$

Avec  $\beta$  une constante empirique. Dans le cas idéal d'un gaz composé d'atomes individuels,  $\beta$  prend une valeur de 0,5.

## 2.4 Interactions particules-matière

Cette section est dédiée aux interactions entre les particules (ici les protons et les électrons) avec la matière. Le cas des rayons X et des UV, ne présentant qu'une faible capacité à ioniser le milieu, ne sera pas abordé ici.

### 2.4.1 Interactions ions-matière

Les ions sont des particules chargées lourdes. L'ion, en pénétrant dans le solide, perd son énergie (et donc ralentit) suivant des interactions élastiques et inélastiques. Les interactions élastiques concernent l'ensemble des collisions avec les noyaux des atomes du solide et le terme inélastique regroupe les collisions entre la particule incidente et les électrons de l'atome cible. Dans le cas de collisions élastiques, il y a transfert d'énergie avec conservation de l'énergie ( $E$ ) et de la quantité de mouvement  $p$  ( $p=mv$ ). L'énergie maxi-

l'énergie transférée ( $T_{max}$ ) dépend de l'angle d'incidence  $\theta$ . Si l'angle d'incidence est faible, alors l'énergie transférée ( $T$ ) vaut :

$$T = T_{max} \sin^2 \theta \quad (2.24)$$

Dans le cas d'un choc "frontal" (angle d'incidence proche de  $90^\circ$ , figure 2.7), l'énergie maximale transférée ( $T_{max}$ ), à l'atome cible, est exprimée par :

$$T_{max} = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} E \quad (2.25)$$

Avec  $m_1$  et  $m_2$  respectivement la masse de la particule incidente et de la cible. De façon générale, ce type de collision arrive en fin de parcours de l'ion dans la matière (figure 2.8).

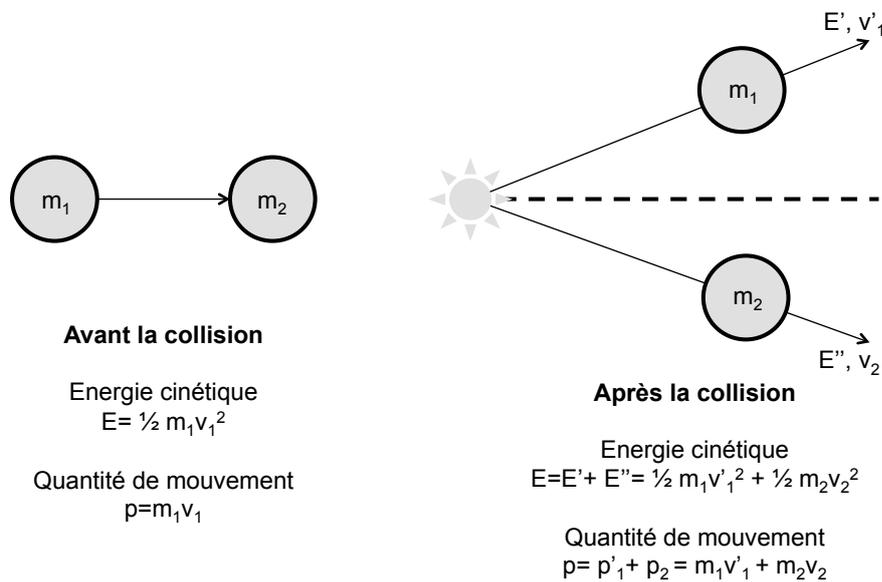


FIG. 2.7 – Schéma présentant le principe du choc élastique, lors de l'interaction entre une particule chargée (ici un proton) et l'atome cible. Lors d'une telle collision, l'énergie cinétique et la quantité de mouvement sont conservées.

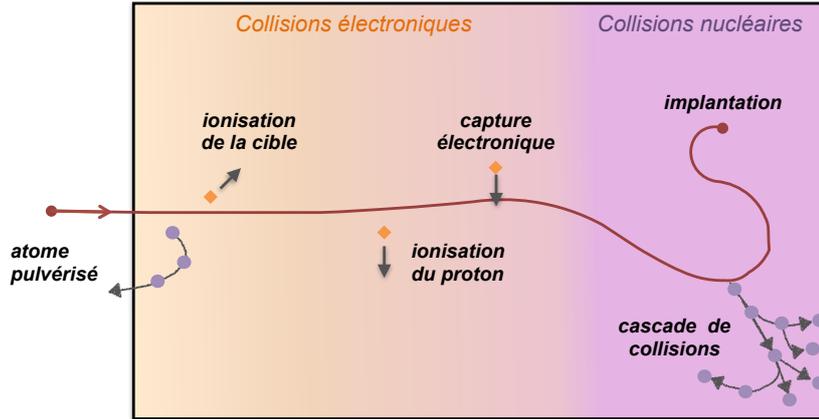


FIG. 2.8 – Parcours schématique d’un ion dans la matière. La première partie du parcours est dominé par les collisions avec les électrons de la cible (losanges oranges). Le reste du parcours est dominé par les collisions avec les atomes de la cible (ronds mauves). Quand la vitesse du proton est nulle, celui-ci s’implante.

Lors de la collision, la section efficace représente la probabilité de déplacement de l’atome cible, lors d’un choc. Lors d’un choc élastique, les électrons présents dans le cortège de la cible jouent un rôle d’écrantage lors de la collision élastique. Everhart et al. (1955) décrivent le potentiel d’interaction ( $V$ ) entre deux atomes, tel que :

$$V = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} e^{\left(\frac{-r}{a}\right)} \quad (2.26)$$

Avec  $Z_1$  et  $Z_2$  les numéros atomiques,  $r$  le rayon et  $e$  la charge élémentaire ( $e=1.6 \cdot 10^{-19}$  C). L’écrantage est ici représenté par le rapport  $r/a$ , où  $a$  est la longueur d’écrantage. Cette longueur dépend de la masse des deux noyaux impliqués dans la collision, tel que :

$$a = \frac{a_0}{(Z_1^{3/2} + Z_2^{3/2})^{1/2}} \quad (2.27)$$

Avec  $a_0$  la distance entre le noyau et l’électron (sur la couche K). A faible vitesse ( $\leq 10$  keV typiquement), il est devient très complexe de modéliser l’interaction atome-atome. Dans le cas d’un ion léger et d’une faible distance d’approche lors du choc frontal, la section efficace  $\sigma_n$  peut s’écrire :

$$d\sigma_n = 2\pi \frac{Z_1 Z_2 e^4}{M_2 v^2} \frac{dE_t}{E_t} \quad (2.28)$$

Avec  $E_t$  l’énergie transmise lors du choc ( $E_t \leq T_{max}$ ),  $v$  la vitesse de l’ion,  $Z_1$  et  $Z_2$  les numéros atomiques de la particule incidente et de la cible,  $M_2$  la masse de l’atome cible et  $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$ .

À partir de la section efficace, il est possible de déterminer la perte d'énergie au fur et à mesure de sa pénétration dans un solide. La perte d'énergie totale est la somme des deux composantes, représentant les interactions nucléaires (élastiques) et électroniques (inélastique) telle que :

$$\frac{dE}{dx} = S_{nucl} + S_{elect}$$

Dans le cas d'un proton incident, la très grande majorité du dépôt d'énergie ne provient pas de collisions nucléaires. Du fait de la faible masse du proton, l'énergie cinétique du proton est principalement perdue sous forme d'interactions avec les électrons du milieu, avec un déplacement en ligne droite du proton (figure 2.8). Entre 10 et plusieurs centaines de keV, plus l'énergie de la particule incidente est grande, plus la perte d'énergie linéique est faible (figure 2.9).

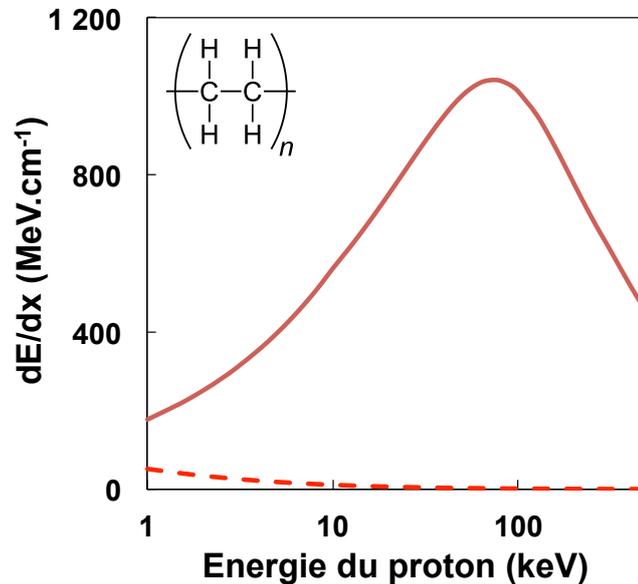


FIG. 2.9 – Perte d'énergie électronique (traits pleins) et collisionnelle (traits pointillés) en fonction de l'énergie du proton incident pour un polyéthylène  $(C_2 H_4)_n$ . Les données sont extraites de la base de données ESTAR (Berger et al. 2008).

La perte d'énergie est donc dominée dans le cas du proton par les interactions inélastiques. Or, si la mécanique classique offre une approche satisfaisante à la compréhension des interactions protons/noyaux (collisions élastiques), les interactions entre les protons et les électrons des atomes de la cible sont beaucoup plus complexes et requièrent un traitement propre à la mécanique quantique. Une approche plus simple de la question consiste à considérer le cas où les électrons de la cible sont fixes, et sont donc des particules qui peuvent être collisionnées de façon élastique. Dans ce cas, le transfert d'énergie maximale ( $T_{max}$ ) vaut :

$$T_{max} = \frac{4M_1 m_e}{M_1 m_e^2} \quad (2.29)$$

Comme dans le cas de collisions élastiques, les sections efficaces et la perte d'énergie associée évolue en  $1/E$  et est donc d'autant plus faible que la vitesse est grande. Pour des énergies inférieures à la centaine de keV, une telle approche n'est plus valide. On peut citer notamment le modèle de Firsov (1959), dans lequel la perte d'énergie inélastique est proportionnelle à la vitesse du proton (figure 2.9). Enfin, l'intégration de la perte d'énergie totale le long du parcours du proton (de son entrée jusqu'à son implantation) nous renseigne sur la distance maximale que peut parcourir la particule et correspond à sa profondeur d'implantation. Dans le cas du parcours d'un proton implanté dans le polyéthylène (figure 2.10), plus la vitesse (et donc l'énergie de la particule) est grande, plus son implantation aura lieu loin de la surface.

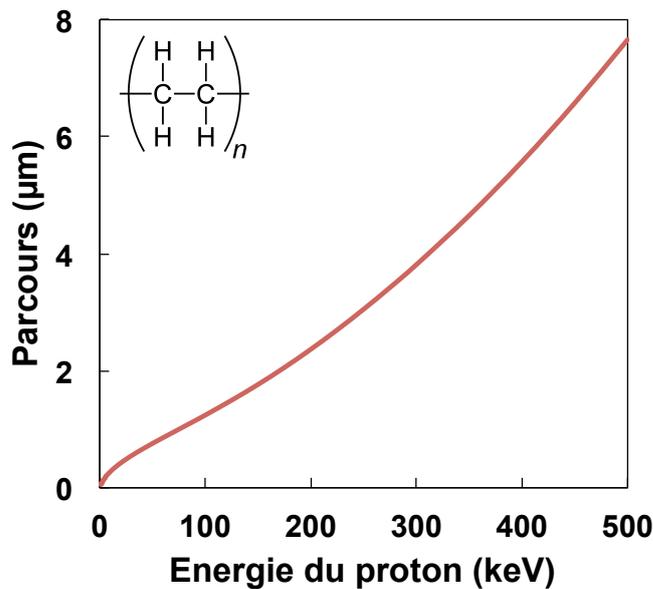


FIG. 2.10 – Parcours moyen du proton incident dans un polyéthylène  $(C_2H_4)_n$  en fonction de l'énergie. Les données sont extraites de la base de données ESTAR (Berger et al. 2008).

Le proton est donc un ion qui présente un comportement intermédiaire, avec une composante nucléaire liée à une masse non négligeable, et une composante électronique très forte lors de l'interaction avec la matière.

## 2.4.2 Interactions électrons-matière

De même que pour les protons, les électrons, qui sont eux des particules chargées légères, ionisent de façon directe la matière traversée. Comme pour le proton, une partie des collisions possède une nature élastique (nucléaire) et une autre inélastique (électronique).

### 2.4.2.1 Collisions élastiques

La masse de l'électron étant trois ordres de grandeurs inférieures à celle des protons ou des neutrons, les collisions élastiques (électron-noyaux) nécessitent des grandes vitesses

d'impact, et donc des énergies très grandes. En conservant l'énergie cinétique et la quantité de mouvement, l'énergie maximale transmise est :

$$E_{max} = 2 \frac{m_e}{M} \frac{E + 2m_e c^2}{m_e c^2} E \quad (2.30)$$

Avec  $M$  la masse de l'atome cible,  $m_e$  la masse de l'électron,  $E$  l'énergie de l'électron incident et  $c$  la célérité de la lumière. La perte d'énergie d'un électron dans la matière est donnée par la formule de Bethe (Meldrum et al. 1997), et n'est valable que pour des collisions à grande vitesse :

$$\frac{-dE}{dx} = \frac{5.09 \times 10^{-25} n}{\beta^2} \left[ \ln \left( \frac{3.61 \times 10^5 \tau \sqrt{\tau + 2}}{I_{tot}} \right) + F(\beta) \right] \quad (2.31)$$

avec  $n$  le nombre d'électrons par  $\text{cm}^{-3}$  de la cible,  $I_{eV}$  l'énergie moyenne d'excitation électronique du matériau,  $\beta=v/c$  (vitesse relative des électrons par rapport à la célérité de la lumière) et  $\tau = (1 - \beta)^2$ . La composante  $F(\beta)$  vaut quant à elle :

$$F\beta = \frac{1 - \beta^2}{2} + \frac{1}{2(\tau + 1)^2} \left[ \frac{\tau^2}{8} - (2\tau + 1) \ln 2 \right] \quad (2.32)$$

Dans le cas de collisions élastiques, le déplacement atomique permanent nécessite de franchir un seuil de déplacement. Certaines de ces valeurs, connues pour des matériaux simples, sont reportées figure 2.11 (données extraites des travaux de Hobbs, 1987). On remarque que plus le numéro atomique est important, ou la structure compacte (diamant vs. carbone), plus le seuil de déplacement est élevé. Il est ainsi possible de déterminer le nombre total de déplacements atomiques directs induits par collisions nucléaires. Ce nombre est appelé déplacement par atome (dpa) et vaut :

$$dpa = F \times (d\sigma_n) \quad (2.33)$$

avec  $F$  la fluence électronique, correspondant au nombre d'électrons par unité de surface, et  $d\sigma_{nu}$  la section efficace. Le taux de création de défauts par interactions nucléaire lors d'irradiation ionisante, dans le cas d'un solide organique irradié par des électrons (300 keV) est très faible, de l'ordre de  $10^{-2}$  déplacement par atome (Le Guillou et al, 2013). Cet effet est donc négligeable dans les gammes d'énergies concernées par notre étude, et ne rend pas compte des modifications observées. Lors d'un tel choc, si l'atome cible est proche de la surface, il peut alors être éjecté. On parle alors de pulvérisation ("sputtering" en anglais). Pour des vitesses faibles, les collisions élastiques n'influencent plus que la trajectoire de l'électron incident dans la matière, sans créer de défauts directs. Ainsi, lors du ralentissement de la particule incidente, les interactions coulombiennes à basses vitesses entraînent de brusques changements de direction. En conséquence, et contrairement au proton, l'électron ne se déplace pas en ligne droite.

Matériau	$E_d$ (eV)	$E_0$ (eV)
Carbone (graphite)	30	140
Carbone (diamant)	80	330
Aluminium	17	180
Cuivre	20	420
Or	34	1320

FIG. 2.11 – Seuil de Déplacement  $E_d$  et l'énergie incidente correspondante  $E_0$  pour différents matériaux (d'après Hobbs, 1987).

De façon générale, on peut considérer que les interactions élastiques, ne constituent pas le mécanisme de création de défauts et d'endommagement principal.

#### 2.4.2.2 Collisions inélastiques

Dans le cas de chocs inélastiques, l'électron incident entre en collision avec un électron de la cible, cède une partie de son énergie cinétique et est dévié de sa trajectoire. Ceci peut provoquer l'éjection d'un électron du cortège électronique de l'atome cible. L'électron éjecté est appelé électron secondaire (figure 2.12). Ce type d'électrons est utilisé pour l'imagerie dans un microscope électronique à balayage.

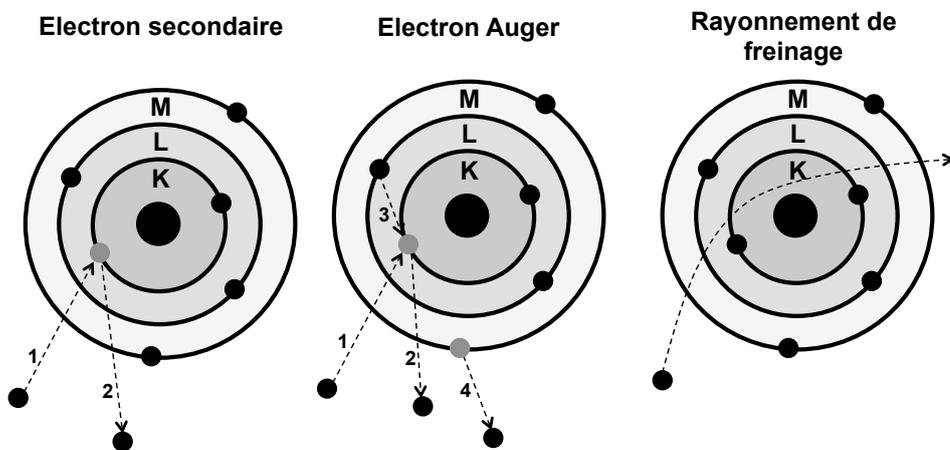


FIG. 2.12 – Principales interactions entre l'électron incident et le cortège électronique de l'atome cible, du moins énergétique (production d'un électron Auger) au plus énergétique (rayonnement de freinage).

Si l'électron incident éjecte un électron du cortège électronique de la cible, l'atome est alors ionisé. Dans le cas d'une ionisation affectant une couche profonde, la désexcitation se fera par le comblement de l'orbitale vacante par un électron conduit à l'émission d'un photon X d'une énergie caractéristique de l'atome excité. Ces rayons X sont utilisés pour la microanalyse EDS en microscopie électronique ou WDS en microsonde électronique

pour la détermination de la composition chimique d'un échantillon. Le réarrangement énergétique peut aussi provoquer l'éjection d'un ou plusieurs électrons de valence (électron Auger, figure 2.12).

La perte d'énergie électronique, calculée à partir de la formule de Bethe est reportée figure 2.13 entre 10 et 500 keV pour du polyéthylène téréphtalate (PET). Cette perte d'énergie évolue en  $1/E^2$  et atteint un plateau à haute énergie. A faible vitesse, la trajectoire erratique rend les calculs de sections efficaces et de pertes d'énergies plus complexes. A grande vitesse, du fait des interactions coulombiennes électron-noyau, l'électron peut être également dévié de sa trajectoire par l'atome cible, sans provoquer de perturbation. Cela génère un rayonnement de freinage constitué d'un fond continu de rayons X. Ce rayonnement de freinage a deux conséquences à l'échelle du réseau. En premier lieu, il provoque des phénomènes d'excitations collectives des noyaux et des électrons de valence (qu'on peut assimiler à un gaz) dans la matière (respectivement phonons et plasmons). Ces excitations collectives ont lieu pour des durées très courtes. On peut notamment citer les phonons qui correspondent à une vibration du réseau des noyaux, ou les plasmons (de vibration du cortège électronique).

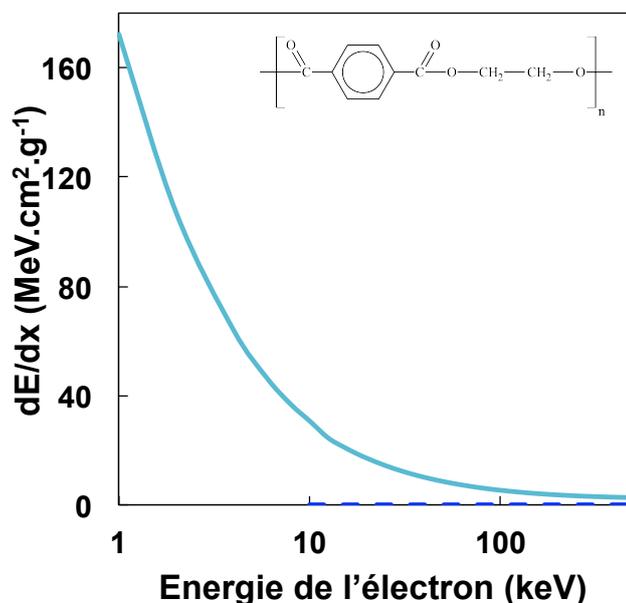


FIG. 2.13 – Perte d'énergie électronique (traits pleins) et radiative (traits pointillés) en fonction de l'énergie de l'électron incident dans un polyéthylène Téréphtalate  $(C_{10}H_8O_4)_n$ . Les données sont extraites de la base de données ESTAR (Berger et al. 2008).

En second lieu, si ces phénomènes d'excitations collectives ne sont pas à l'origine de dommages significatifs, l'agitation créée par ceux-ci se traduit par une augmentation de la température dans le milieu traversé. La connaissance de cette température est cruciale lorsque les particules chargées sont utilisées pour l'observation à très petite échelle (cas de la microscopie électronique). Cette variation de température, notée  $\Delta T$ , peut être calculée (Egerton et al. 2004) et montre une dépendance par rapport, à la valeur du courant, et à la conductivité thermique,  $\kappa$  (exprime la capacité d'un matériau à faire circuler la chaleur).

La prise de température en fonction du courant et des conductivités thermiques pour est représentée figure 2.14 (Williams et Carter, 2009) pour quatre classes de matériaux (isolants, céramiques, métalloïdes, et métaux). Pour des énergies inférieures ou égales à la centaine de keV, on peut estimer la part de la perte d'énergie radiative ( $S_r$ ) par rapport à la perte d'énergie totale ( $S$ ) tel que :

$$\frac{S_r}{S} = \frac{Z}{137} \times \left(\frac{v}{c}\right)^2 \quad (2.34)$$

On observe donc que pour des vitesses relativistes ( $v \simeq c$ ), la perte d'énergie radiative augmente avec l'énergie de l'électron, mais reste largement négligeable entre 1 et 500 keV. L'augmentation de la température est donc logiquement dépendante de la nature du matériau.

En ce qui concerne la profondeur de pénétration des électrons dans la matière, le calcul du parcours des électrons est aussi plus complexe que pour les protons. Cependant, il est possible de le déterminer (pour  $E \geq 10$  keV), à partir de la formule empirique (Castaing, 1960) :

$$R = \frac{0.07}{\rho} \times E^{1.7} \quad (2.35)$$

avec  $\rho$  la densité de la cible (en  $\text{g.cm}^{-3}$ ) et  $E$  l'énergie de l'électron incident. On remarque qu'à énergie équivalente, les électrons s'implantent plus profondément que les protons, pour des matériaux comparables (respectivement figures 2.15 et 2.10).

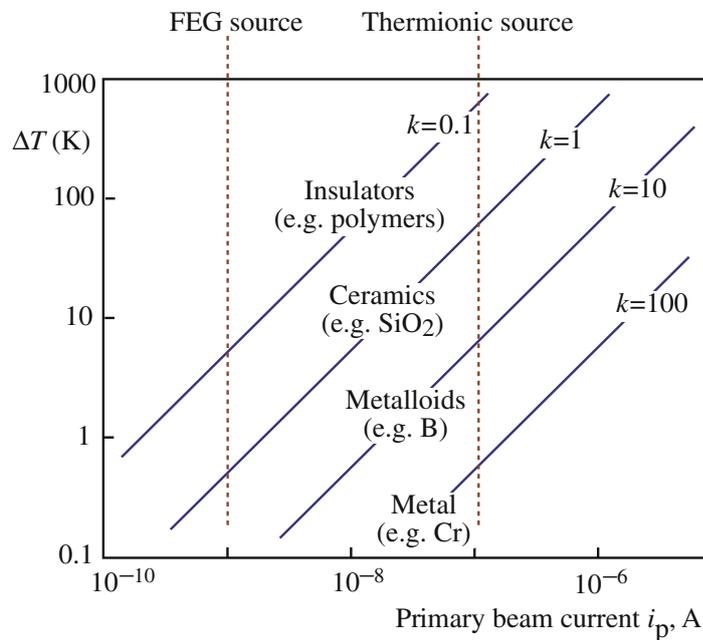


FIG. 2.14 – Prise de température sous le faisceau électronique en fonction du courant et de la conductivité thermique ( $\kappa$ ) des matériaux (extrait de Williams et Carter 2009).

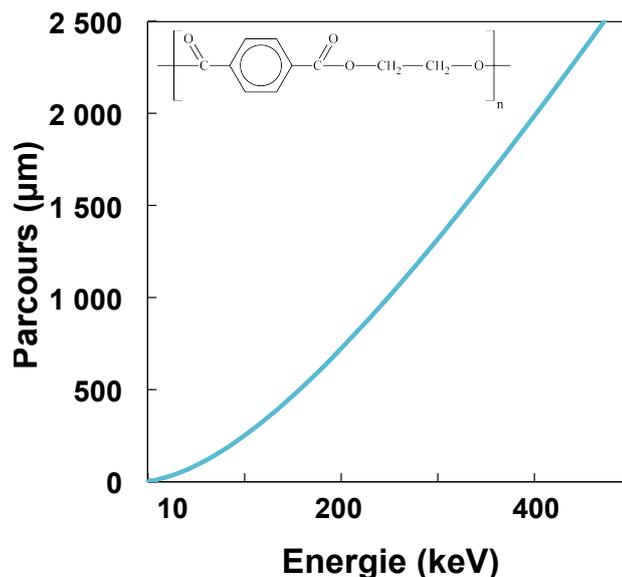


FIG. 2.15 – Parcours moyen de l'électron incident dans un Polyéthylène Téréphtalate  $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$  en fonction de l'énergie. Les données sont extraites de la base de données ESTAR (Berger et al. 2008).

## 2.4.3 Dégâts produits lors de collisions inélastiques

### 2.4.3.1 Transfert des charges dans un matériau isolant

La conduction des charges dépend la nature des matériaux (isolants ou conducteurs). Dans les métaux, quand un atome est ionisé, sa durée de vie dans un état excité est très courte car le trou électronique est comblé très rapidement. En revanche, dans les matériaux isolants, la conductivité électronique est alors beaucoup plus faible que dans les métaux. Quand un défaut électronique est créé par ionisation, sa durée de vie est alors beaucoup plus longue. Cette conduction sera rendue d'autant plus compliquée que la distance entre les sites est grande, que la température est basse ou que le gap d'énergie entre la bande de valence et de conduction est important. Enfin, la présence d'impuretés dans l'isolant facilite le piégeage des charges. Pour une revue plus exhaustive de la conduction des charges dans des isolants, se reporter notamment aux travaux de Mott (1974b).

### 2.4.3.2 Endommagement des isolants organiques sous irradiations ionisantes

Les polymères sont des isolants organiques. Lors d'irradiations ionisantes, la nature peu énergétique des liaisons entre les éléments aboutit le plus souvent à la rupture des liaisons. Certaines études ont mis en lien le contenu en carbone important (nombre d'atomes de carbone) et une sensibilité moindre des polymères à l'irradiation ionisante, notamment aux électrons (Misell 1977). Ainsi, le polyéthylène  $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$  serait plus sensible à l'irradiation que le polystyrène  $(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ . L'ionisation du solide organique entraîne une rupture des liaisons chimiques. Cette rupture est associée soit à de la scission de chaînes, et donc à

une baisse de la masse moléculaire (on parle alors de dégradation), soit à la formation de liaisons covalentes entre les chaînes (réticulation). Quand la quantité d'énergie déposée est trop grande (on parle de dose critique), la réticulation aboutit à la formation d'un gel insoluble. Plus largement, la dose critique décrit la quantité d'énergie déposée à partir de laquelle l'endommagement est maximal et pour laquelle il n'y a plus d'évolution structurale.

Dans les polymères, la scission de chaînes ou la réticulation peuvent prédominer. Dans le cas d'une irradiation à basse énergie par les rayons X à 315 eV, tous les polymères ne réagissent pas de la même façon, avec une perte de masse limitée sur le Polyéthylène Téréphtalate (Coffey et al. 2002), alors que la scission de chaînes domine dans le cadre d'une irradiation à 2 MeV (Burillo et al. 2002). Dans le cas d'un PET irradié à haute énergie (2 MeV), la présence d'un atmosphère riche en oxygène ralentit l'amorphisation (le taux de cristallinité reste plus élevé) et la production d'une espèce carbonée (cétones aromatiques) est plus importante (Burillo et al. 2002). Dans le cas de nombreux polymères aromatiques, la présence d'un vide poussé (colonne d'un microscope par exemple) peut aussi aboutir à l'augmentation du degré de réticulation (Burnay 1980). S'il demeure compliqué de classer les polymères en fonction de leur tendance à induire scission ou réticulation sous le faisceau, certains polymères possèdent une propension plus marquée à l'un ou l'autre phénomène. Ainsi, le PE et le PS tendent principalement à réticuler sous irradiation (Balanzat et al. 1996). Le polypropylène ou le PET adopte des comportements intermédiaires, avec réticulation et dégradation, dans des proportions variables.

Des radicaux sont produits pendant l'irradiation, lors de coupures homolytiques (rupture d'une liaison covalente avec partage des électrons) et les radicaux tendent à se recombiner. La recombinaison des radicaux peut aboutir à la production de gaz. En fonction du type de polymère, les gaz produits sont le plus souvent du H<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> (Sudoh et al. 1996). Lors d'irradiations aux rayons gamma de plusieurs polymères aromatiques, les auteurs (Hegazy et al. 1992b) ont observé que les polymères dominés par la scission de chaînes rejettent du méthane et du CO, alors que le gaz produit est principalement H<sub>2</sub> pour les polymères qui réticulent.

Enfin, la basse température (azote liquide ou hélium liquide) joue un rôle de protection (on parle de cryoprotection) lors d'irradiations. La mobilité élémentaire est ralentie à basse température, la perte de masse est plus limitée, et l'amorphisation est ralentie (Dorset et Zemin, 1985). Les mêmes résultats ont été observés lors de l'irradiation aux rayons gamma (rayonnements ionisants très énergétiques produits lors de la désintégration de <sup>60</sup>Co en <sup>60</sup>Ni) du polyméthyle acrylate (PPMA, (C<sub>5</sub>O<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>) à 77K et à température ambiante (Kudoh et al. 1996), où la perte de matière totale est plus importante à température ambiante, avec un rendement plus important de molécules CO, CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>. Ces fragments moléculaires proviennent de la scission des chaînes, avec un taux de scission de chaînes sept fois plus élevé à température ambiante. Toujours selon cette étude, la faible mobilité des espèces à 77K serait la conséquence d'une probabilité de recombinaison plus grande à très basse température.

L'hydrogène est donc perdu lors d'irradiation de polymères. C'est également le cas lors d'irradiation d'analogues astrophysiques. En effet, l'irradiation de carbones amorphe hydrogénés dans l'étude de la matière carbonée finement divisée dans le milieu interstellaire, a montré que la perte d'hydrogène (sous forme de H<sub>2</sub>) induit par irradiation ionisante (He<sup>+</sup>

à 3 keV) agit comme un moteur de la modification structurale des grains (Mennella et al. 1997). Si l'hydrogène est perdu lors de l'irradiation ionisante de matière carbonée, alors un fractionnement isotopique devient possible. L'irradiation ionisante à haute énergie de résine riche en composés organiques (De Gregorio et al. 2010) ou de kérogènes terrestres (Le Guillou et al. 2013) a montré un enrichissement en deutérium significatif sous le faisceau (jusque  $\delta D=1300\pm 290\%$ , Le Guillou et al. 2013). L'enrichissement a montré également une dépendance à la température d'irradiation. En effet, les irradiations menées à 77K ont montré un enrichissement jusque 2.5 fois moins important qu'à température ambiante pour des fluences équivalentes.



# Chapitre 3

## Dispositifs expérimentaux et méthodes analytiques

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Choix des échantillons</b>	<b>60</b>
<b>3.2</b>	<b>Synthèse et préparation des échantillons</b>	<b>63</b>
3.2.1	Films polymères	63
3.2.2	Analogues de silicates hydratés	66
<b>3.3</b>	<b>Séquences d'irradiations</b>	<b>69</b>
3.3.1	Mesure du courant	69
3.3.2	Calcul de la fluence et de la dose	70
3.3.3	Platine basse température	71
<b>3.4</b>	<b>Techniques spectroscopiques</b>	<b>72</b>
3.4.1	Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier – IRTF	72
3.4.2	Résonance paramagnétique électronique – RPE	73
3.4.3	Techniques de spectroscopies de masse à ionisation secondaire	74
3.4.3.1	Cas de l'analyseur en temps de vol (ToF SIMS)	75
3.4.3.2	Spectroscopie de masse à ionisation secondaire – Cas de la NanoSIMS	76

---

Ce chapitre est dédié au choix des matériaux utilisés pour cette étude, à la configuration des irradiations et à leur caractérisation post-irradiation.

### 3.1 Choix des échantillons

Dans cette partie, nous expliquons comment nous avons opéré le choix des échantillons. L'irradiation ionisante est un processus de surface qui ne concerne ainsi qu'un faible volume de matière. Il est donc important de privilégier une géométrie qui maximise la surface disponible, à la fois pour l'irradiation et les caractérisations post-irradiation. D'autre part, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, une grande partie de la matière la plus primitive dans des environnements comme le MIS ou le disque protoplanétaire, se présente sous la forme de matériaux finement divisés. Une caractéristique de cette matière finement divisée est sa surface spécifique très importante et donc son rapport surface/volume très grand. C'est un paramètre physique important, car plus cette surface est importante, plus certaines interactions avec le milieu (irradiation, adsorption de liquide ou de gaz notamment) sont facilitées. Si on considère le cas de poussières sphériques, le rapport surface/volume vaut :

$$\frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3}$$

Plus le rayon de la particule est petit, plus le rapport est grand. Nos échantillons doivent donc respecter cette première condition de géométrie, qui est de posséder un rapport S/V élevé. Des films minces (entre quelques centaines de nm et quelques microns) permettent de se rapprocher de la géométrie des poussières. C'est donc ce type de géométrie que nous avons privilégié au cours de ce travail.

Un autre critère important concerne spécifiquement la matière organique. Dans le chapitre 1, nous avons positionné le caractère complexe de la fraction insoluble de la matière organique des objets primitifs comme les chondrites carbonées, les comètes ou bien encore les IDPs. La structure de la MOI est complexe, et il est très compliqué d'en isoler une structure moyenne. Il s'agit d'un matériau très hétérogène. Cependant, dans la matière organique, l'hydrogène est principalement porté par trois types de liaisons C-H (benzyliques, aliphatiques, aromatiques, figure 3.1) qui possèdent des énergies de liaisons chimiques différentes et donc une propension plus ou moins grande à être brisées sous rayonnement ionisant. C'est un paramètre important car la rupture des liaisons C-H peut entraîner de la mobilité atomique, et donc favoriser la désorption d'hydrogène si une surface est proche, comme c'est le cas pour des poussières. Nous avons donc fait le choix de nous concentrer sur ces groupes fonctionnels C-H. Les analogues de matière organique doivent donc posséder, en proportions variées, un ou plusieurs de ces trois types de liaisons C-H.

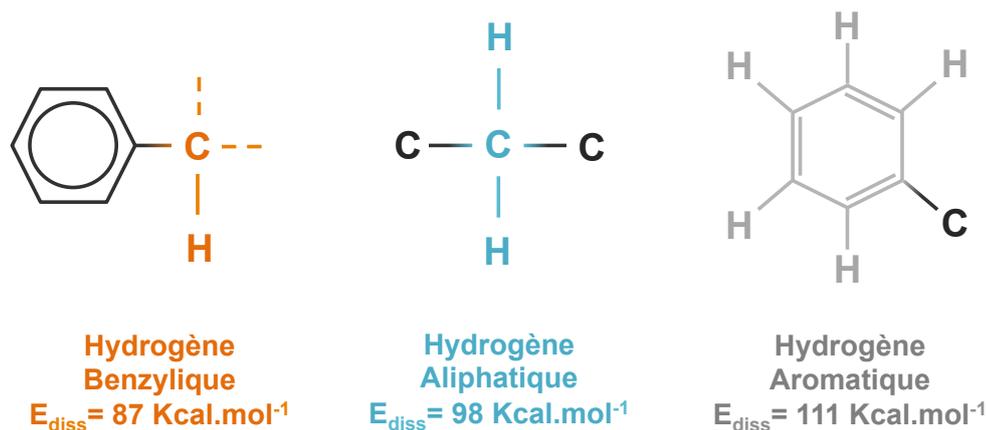


FIG. 3.1 – Formules structurales des différents groupes C-H étudiés au cours de ce travail de thèse, et l'énergie de liaison correspondante.

Cette démarche suppose d'écartier certains analogues naturels, tel que les kérogènes. En effet, même si les kérogènes (notamment de type III) possèdent certaines caractéristiques chimiques très proches de la MOI (rapport H/C et O/C), ce sont avant tout des matériaux très complexes dont l'état structural et chimique est le résultat de multiples dégradations (chimique, biologique, thermique). Cette complexité est peu propice à l'étude détaillée des mécanismes moléculaires entraînant modifications structurales et isotopiques sous irradiation.

La nécessité de respecter les conditions de géométrie des échantillons et de chimie nous a conduit à privilégier des films minces de polymères comme analogues de MOI. Les polymères constituent une classe de matériaux organiques (naturels ou synthétiques), utilisés pour de nombreuses applications industrielles. Les polymères sont formés par la combinaison d'unités structurales répétées, appelés motifs. Le motif d'un polymère est le maillon de la chaîne. Le motif dérive du monomère, mais les deux ne sont pas équivalents. L'assemblage de motifs aboutit à la formation d'une chaîne, appelée macromolécule, lors d'une réaction chimique (la polymérisation). Le degré de polymérisation, noté  $n$  correspond au nombre de répétition du motif, et donc à la longueur de la macromolécule. La longueur caractéristique de la macromolécule est de l'ordre du micron. Les polymères sont formés d'éléments légers (C, H, O, N principalement) et possèdent une masse moléculaire très importante (généralement supérieure à  $100000 \text{ g.mol}^{-1}$ ). L'utilisation de films polymères permet de travailler avec des matériaux dont l'épaisseur de départ est contrôlée. Cette configuration est particulièrement bien adaptée pour l'irradiation car les films minces ont une grande surface spécifique tout en ayant une surface plane (contrairement aux grains sphériques agglomérés).

Dans le cadre de ce travail de thèse, trois polymères ont été utilisés : le polyéthylène (PE,  $\text{C}_2\text{H}_4)_n$ , le polyéthylène téréphtalate (PET,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$  et le polystyrène (PS,  $(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ ). La formule structurale de chacun des polymères est reportée figure 3.2. On remarque que pour le PE, 100% de l'hydrogène est porté par des aliphatiques. Pour le PET, 50% de l'hydrogène est porté par des aliphatiques, et 50% par des aromatiques. Enfin, les trois groupes fonctionnels sont présents dans le PS avec 12,5% de l'hydrogène

porté par des benzyliques, 25% par les aliphatiques et 62,5% par les aromatiques. Les trois analogues présentent des structures de départ différentes, avec des polymères très cristallins (PE), peu cristallins (PET) et amorphes (PS).

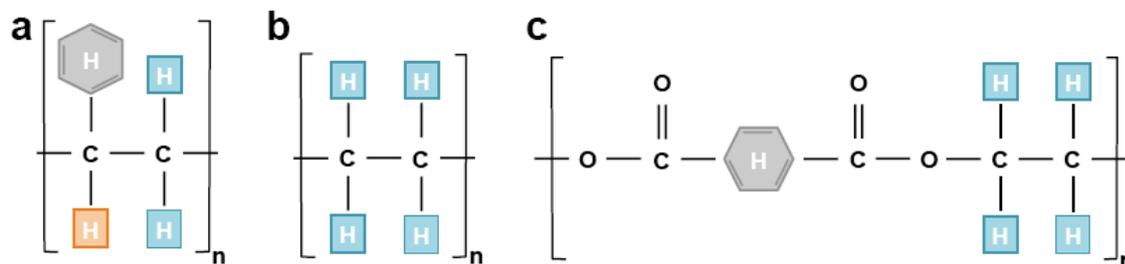


FIG. 3.2 – Motifs des trois polymères étudiés dans le cadre de ce travail, avec le polystyrène (a), le Polyéthylène (b) et le Polyéthylène Téréphtalate (c). Les groupes fonctionnels C-H sont en proportion différentes dans les trois polymères, avec 100% d'hydrogène est porté par des aliphatiques (PE), 50% d' l'hydrogène porté par des aliphatiques et 50% par des aromatiques (PET) et 12,5% de l'hydrogène porté par des benzyliques, 25% par les aliphatiques et 62,5% par les aromatique dans le PS.

Concernant les silicates, le choix d'analogues pour cette étude s'est porté principalement vers des phases amorphes. En effet, les silicates amorphes sont prédominants dans le système solaire primitif et très abondants (à plus de 99%) dans le milieu interstellaire. Nous avons également pu constater que les phyllosilicates sont les silicates hydratés les plus communément observés dans les chondrites carbonées. D'un point de vue géométrie, le même choix de films minces maximisant la surface d'analyse et d'échange a été fait. Pour les compositions de ses silicates, le choix s'est porté vers la silice riche en eau et un amorphe de composition serpentine. La silice représente un matériau modèle, simple, et une première approche pour comprendre l'évolution des silicates sous irradiation. La serpentine, qui est une phase d'altération de l'olivine (le minéral le plus présent dans le système solaire primitif), avec des rapports Fe/Mg proche des abondances chondritiques, fournit un analogue plus complexe, et plus proche des objets naturels.

Une partie des silicates du disque est également cristallisée. Il apparaît donc nécessaire d'explorer les effets d'irradiations ionisantes sur un silicate hydraté et cristallin. Une série d'irradiation a donc été menée sur un phyllosilicate cristallisé (muscovite). Les principales caractéristiques physiques des polymères et silicates utilisés dans ce travail sont reportées tableau 1.

	PET	PE	PS	SiO <sub>2</sub>	Mica	Serpentine
<b>Formule</b>	(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub>	SiO <sub>2</sub>	KAl <sub>2</sub> [(OH,F) <sub>2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ]	(Mg,Fe) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
<b>Densité (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1,4	0,95	1,05	2,2	2,8	2,5
<b>Épaisseur (µm)</b>	0,9	10	1,3	0,38	25	0,21
<b>crystallinité</b>	Semi-cristallin (30% max)	Semi-cristallin (70% max)	amorphe	amorphe	cristallin	amorphe
<b>Résistance aux radiations</b>	Bonne	Bonne	Passable			

Tableau 1. Principales caractéristiques physiques des échantillons utilisés (la résistance aux radiations est indicative, et provient des données du constructeur des films commerciaux, Good Fellow).

## 3.2 Synthèse et préparation des échantillons

### 3.2.1 Films polymères

Concernant la préparation des films minces, deux des polymères utilisés sont des films minces commerciaux vendus par Good Fellow (PE et PET). Le terme PE ici se réfère plus particulièrement à un polyéthylène haute densité (PE-HD). En effet, celui-ci est moins ramifié, avec moins d'embranchements sur le motif principal, au contraire d'un polyéthylène basse densité. Ainsi, un PE-HD assure d'avoir quasi uniquement des hydrogènes en position aliphatiques. Le troisième analogue (PS) a nécessité une synthèse en laboratoire, par la méthode de "spin-coating" afin de préparer des films minces adaptés à notre étude.

Le spin-coating (appelé l'enduction centrifuge en français) est une méthode de dépôt de couches minces sur surface plane (substrat). Le substrat est ici un wafer de silicium de 2 cm de diamètre. La procédure de synthèse peut être découpée en quatre étapes successives :

1. Le dépôt. Le polymère est solubilisé dans un solvant. Pour le PS, nous avons choisi d'utiliser du toluène. Une goutte du mélange solvant-polymère est déposée au centre du substrat.
2. L'accélération. L'échantillon est mis en rotation, passant d'une vitesse nulle à la vitesse maximale de rotation (2000 rpm) en quelques secondes. Cette étape permet d'éliminer l'excès de matière sur le substrat.
3. La rotation à vitesse constante. La vitesse maximale de rotation est maintenue (pendant 1 minute). La surface du film est aplanie par centrifugation. L'épaisseur du film mince est fonction de la vitesse de rotation.
4. L'évaporation. Arrivée à cette étape, l'épaisseur du film est l'épaisseur finale, mais le solvant n'est pas complètement évaporé. La durée d'évaporation dépend de la

nature du solvant. Dans notre cas, l'échantillon a été laissé dans un vide secondaire ( $5 \cdot 10^{-6}$  atm) pendant plusieurs heures pour accélérer l'évaporation du toluène.

A partir de la vitesse de rotation du dispositif, de la concentration de PS solubilisé et de la nature du solvant, il est possible de contrôler l'épaisseur finale du dépôt (Hall et al. 1998, figure 3.3). Pour 10%wt de PS solubilisé, nous avons obtenu une épaisseur de  $1,3 \mu\text{m}$ , mesurée ensuite par AFM. L'épaisseur mesurée présente une erreur de moins de 10% par rapport à la valeur prédite par les auteurs.

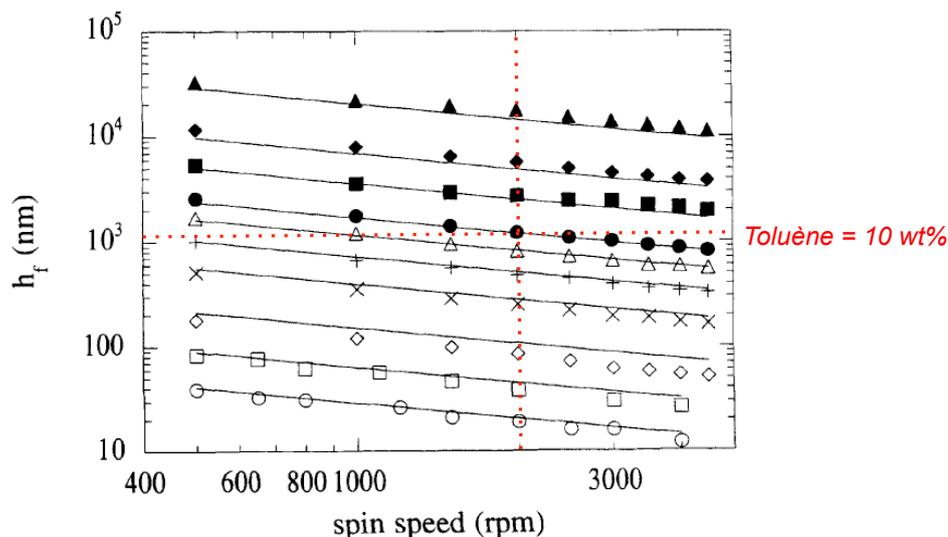


FIG. 3.3 – Épaisseur finale du film de polystyrène en fonction de la vitesse de rotation du dispositif, avec le toluène comme solvant pour différentes concentrations en toluène (extrait de Hall et al. 1998).

Les films commerciaux ont, quant à eux, nécessité le développement de porte-échantillons adaptés. En effet, les porte-échantillons doivent permettre d'effectuer irradiations et analyses post-irradiation (chimiques, structurales et isotopiques) sans manipulation du film (figure 3.4). Le premier porte-échantillon comportait un masque fait d'une fine feuille d'inox (de  $25 \mu\text{m}$  d'épais) avec une série de trous, chaque trou correspondant à des conditions d'irradiations différentes. Ce dispositif a été ensuite modifié, en raison des perturbations électrostatiques qu'engendrait la feuille d'inox lors des analyses isotopiques. Le deuxième dispositif a consisté à fixer le film sur adhésif double-faces cuivre, reposant lui-même sur un plot conducteur en laiton. Lors d'irradiation à haute énergie (MET) une grille de microscopie en cuivre à clapet a été utilisée comme porte-échantillon (figure 3.4).

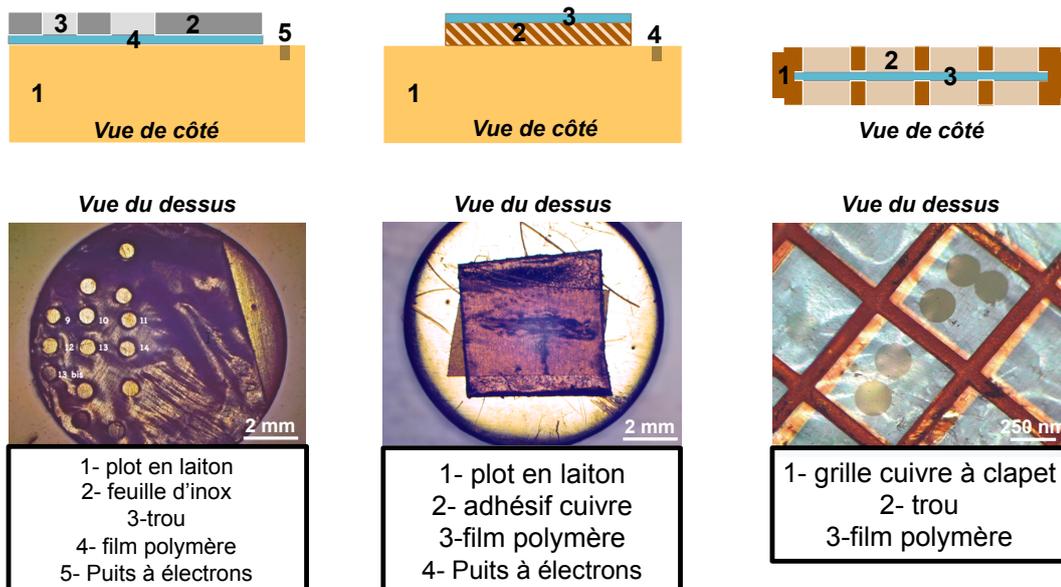


FIG. 3.4 – Vue générale (vue de haut) et schéma (vue de côté) des différents porte-échantillons utilisés pour l'irradiation de films polymères irradiés au MEB (à gauche et au centre) et au MET (à droite).

L'utilisation de films synthétisés (PS) et d'autres commerciaux (PE, PET) a permis de comparer leurs avantages et inconvénients respectifs. L'avantage le plus net des films déposés par spin-coating est le gain de précision sur les mesures SIMS, du fait d'un substrat (wafer de silicium) aux faces bien parallèles. En effet, les films commerciaux, même aplanis, peuvent garder une certaine rugosité, du fait de leur caractère fortement électrostatique. Or, les techniques de spectrométrie de masse en ions secondaires sont très sensibles à l'état de surface de l'échantillon. Un film obtenu par spin-coating est donc plus adapté. Le repérage des zones irradiées pour l'ensemble des analyses est également facilité (figure 3.5).

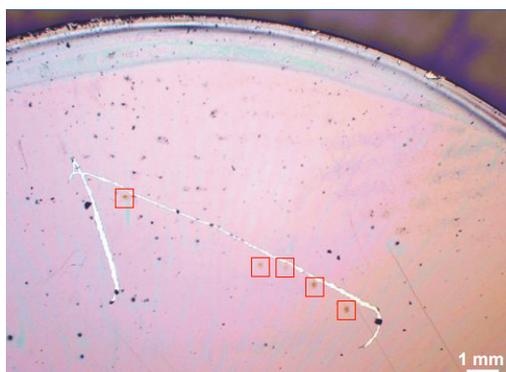


FIG. 3.5 – Vue partielle en microscopie optique d'un film de polystyrène déposé par spin-coating. Les carrés rouges montrent l'emplacement des spots d'irradiation.

En revanche, l'inconvénient le plus net de films synthétisés par spin-coating est la présence de franges d'interférences observées à l'infrarouge. Ces interférences sont le résultat de réflexions multiples du faisceau infrarouge entre les faces parallèles du film. En résumé, le dépôt par spin-coating est très dépendant de la solubilité du polymère (et donc de la nature du solvant) et facilite les analyses SIMS, au détriment de la spectroscopie infrarouge.

### 3.2.2 Analogues de silicates hydratés

En ce qui concerne les analogues de silicates hydratés, les films minces de silicates ne sont pas commercialisés. Il a donc été nécessaire de les synthétiser. Pour cette synthèse, nous avons utilisé un dispositif de dépôt par pulvérisation ionique, le Precision Etching Coating System (PECS) appartenant au centre commun de microscopie (CCM). Celui-ci est habituellement utilisé pour métalliser (au carbone ou au chrome) les échantillons de microscopie, afin d'assurer une bonne conduction des charges. Les dépôts se font par ablation ionique d'une cible (ici des ions argons). Les atomes ainsi arrachés à la cible se déposent sur un substrat et forment le film mince. L'opération est répétée afin d'obtenir l'épaisseur désirée, cette dernière étant contrôlée par un cristal piézoélectrique. L'énergie du faisceau ionique d'argon est comprise entre 1 et 10 keV, pour une taille de faisceau comprise entre 1 et 5 mm. Le dépôt se fait en condition de vide primaire (environ  $10^{-7}$  bar).

Un des enjeux consistait à adapter des cibles compatibles avec notre étude. De nombreuses conditions de dépôts ont été testées (énergie, courant, nature du substrat) afin d'obtenir les échantillons homogènes en composition et uniforme en structure. Les conditions de dépôt sont regroupées dans le tableau 2. Cette méthode permet de déposer un film de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. L'épaisseur déposée est contrôlée par mesure de différence de marche, à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Le dépôt est réussi quand la texture du film est homogène sur l'échantillon (figure 3.6). Après calibration du cristal piézoélectrique, l'erreur est de moins de 10% entre l'épaisseur demandée et l'épaisseur mesurée à l'AFM. La composition du film est aussi contrôlée par microanalyse chimique EDS (pour analyse spectroscopique en dispersion d'énergie des RX) au MET. Les résultats (reportés tableau 3) montre un dépôt proche de la stœchiométrie attendue, avec cependant la présence mineure de zinc et de nickel. Ces deux éléments correspondent au support de cible en laiton.

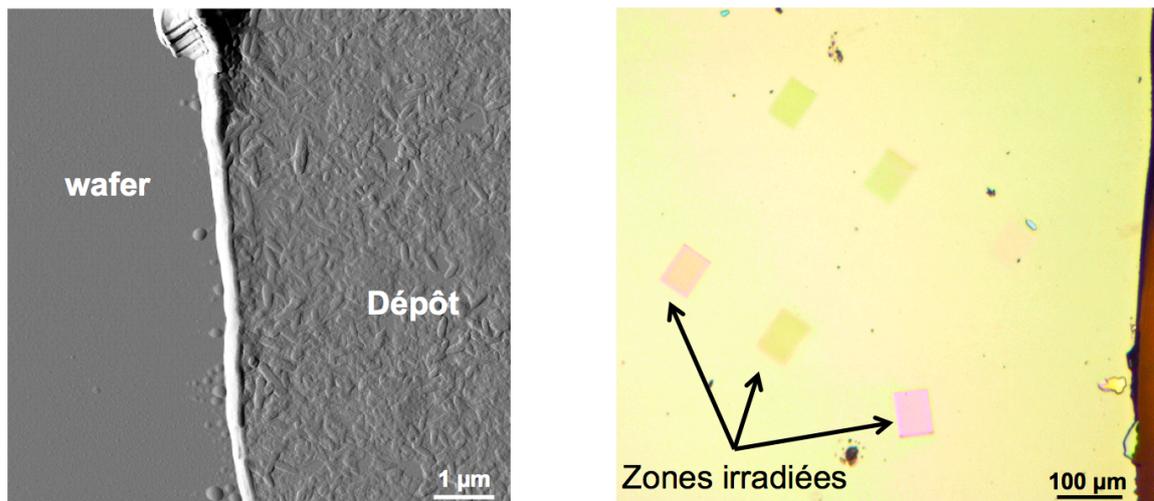


FIG. 3.6 – A gauche, vue AFM de la texture d'un dépôt de  $\text{SiO}_2$  sur wafer de silicium. A droite, vue en microscopie optique du film irradié à 4 keV.

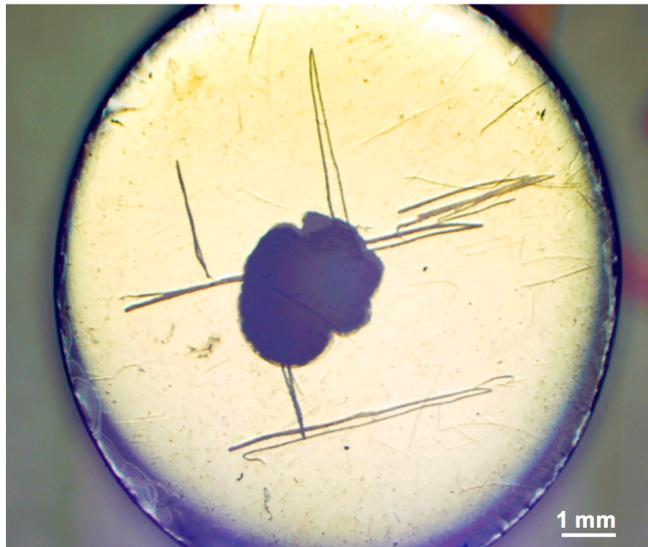
Il n'y a, a priori, aucun moyen de savoir si les atomes d'hydrogène sont déposés de façon stœchiométrique sur le film. Il est envisageable qu'une fraction de l'hydrogène ne se dépose pas sur la cible. Il est donc nécessaire de partir de cible riche en  $\text{H}_2\text{O}$ . Deux types d'échantillons ont été synthétisés à partir de cette technique de dépôt, avec un film mince de  $\text{SiO}_2$ , avec 200 ppm d'eau, et un film mince de serpentine (antigorite) contenant 11% d'eau. La teneur en eau des films non irradiés a été mesurée à partir du spectre infrarouge et de l'aire de la région associée à l'eau moléculaire et aux groupements OH, entre 3100 et 3800  $\text{cm}^{-1}$ .

Paramètre	Réglage
Energie (keV)	5
Courant ( $\mu\text{A}$ )	250
Epaisseur déposée par cycle (nm)	500
Temps entre chaque cycle (min)	5
Vitesse de dépôt optimale ( $\text{Å/s}$ )	0.2 - 0.3

Tableau 2. Réglages des principaux paramètres de dépôt au PECS de films de silicates amorphes hydratés.

Si cette méthode de dépôt permet la synthèse de films avec des compositions des plus simples aux très complexes, il demeure une limitation importante : il n'est possible de synthétiser que des silicates amorphes, peu importe la nature cristalline de la cible. Pour étudier les effets d'irradiations ionisantes sur un silicate hydraté et cristallin, notre choix

s'est porté sur un phyllosilicate industriel (mica). Ce mica, de type muscovite, se présente sous forme d'une pellette ronde d'1 cm de diamètre et de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ce type d'échantillon est habituellement utilisé pour la calibration de microscope à force atomique (AFM), et possède une composition homogène (reportée figure 3.7), des surfaces parallèles et lisses. Le disque de mica a été placé sur un plot en laiton gravé afin de permettre un meilleur repérage des zones irradiées. Cette série d'irradiation a également donné lieu à l'extraction d'une lame FIB pour une étude en MET, pour une irradiation à 30 keV.



<b>Muscovite</b>	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	45,57%
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	33,10%
<b>K<sub>2</sub>O</b>	9,87%
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,48%
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,62%
<b>CaO</b>	0,21%
<b>MgO</b>	0,38%
<b>C</b>	0,44%
<b>P</b>	0,03%
<b>Perte au feu</b>	2,74%

FIG. 3.7 – A gauche, vue général du disque de mica reposant sur un plot de laiton gravé. Le tâche sombre au centre correspond au ciment graphite utilisé pour fixer le disque de mica sur le porte-échantillon. A droite, composition en poids d'oxyde du même disque (données fabricant).

Elément	Amorphe de composition silice déposé	composition initiale	Amorphe de composition serpentine déposé	composition initiale
<b>O</b>	46,2%	46,7%	44,6%	52,1%
<b>Si</b>	51,1%	53,3%	20,2%	18,7%
<b>Mg</b>			26,4%	24,7%
<b>Fe</b>	1,7%		2,9%	2,7%
<b>Al</b>			1,82%	1,8%
<b>Ni</b>	0,4%		0,17%	
<b>Zn</b>	0,1%		3,93%	

Tableau 3. Composition chimique, % en poids, des films de silicates amorphes hydratés synthétisés au PECS analysés au MET par microanalyse chimique EDS.

### 3.3 Séquences d'irradiations

Une grande partie des irradiations ont été conduites au microscope électronique à balayage (MEB). Un tel dispositif présente plusieurs avantages. Il permet de travailler avec certaines variables (fluence, énergie) comparables aux zones du disque exposées aux rayonnements. En effet, le MEB permet de travailler à basse et moyenne énergie (entre 1 et 30 keV), qui correspond aux flux d'électrons solaires les plus importants (voir chapitre 1). Les irradiations ont été menées sur le MEB Hitachi S4700 appartenant au centre commun de microscopie (CCM) de la fédération Chevreul, installé dans les locaux de l'UMET. En complément à ces irradiations à basse et moyenne énergie, une série d'irradiation sur du PET a été conduite au microscope électronique en transmission (MET), à 300 keV. Cette série d'irradiation a été conduite sur le Philips CM30 du CCM. Le fonctionnement de ces deux microscopes ne sera pas détaillé ici. En effet, nous avons utilisé ces deux microscopes (MEB et MET) non pas comme moyen de caractérisation mais comme une source d'électrons. Seules les mesures du courant (et flux associés) et les dispositifs d'irradiations à température cryogénique sont détaillées plus avant.

#### 3.3.1 Mesure du courant

La mesure du courant est un paramètre crucial. En effet, ce courant permet d'accéder à la mesure de la fluence (quantité d'électrons par unité de surface qui interagit avec la matière). Au MEB, ce courant a été mesuré à l'aide d'un puits à électron (figure 3.7). Ce puits à électrons, creusé sur le porte-échantillon et profond de plusieurs microns, piège les électrons et permet une mesure du courant avec une précision typiquement de l'ordre de  $\pm 15\%$ . Lors des sessions d'irradiation au MET, la mesure du courant est obtenue à partir de la mesure du courant d'écran (calibré par le constructeur du microscope, et prenant en compte le taux d'électrons rétrodiffusés).

### 3.3.2 Calcul de la fluence et de la dose

A partir du courant déposé sur l'échantillon, nous avons calculé la fluence électronique associée. La fluence est la quantité d'électrons incidents par unité de surface. La fluence est déterminée à partir de la mesure du courant et de la surface irradiée :

$$F = \frac{i \times t \times A}{\pi r^2} \quad (3.1)$$

avec F la fluence (en  $e.cm^{-2}$ ), i le courant (en A), r le rayon de la surface irradiée dans le cas d'un faisceau circulaire, t le temps et A l'équivalence ampère-électron par seconde, qui vaut  $1A=6,24 \cdot 10^{18} e.s^{-1}$ .

En ce qui concerne la profondeur de pénétration des électrons, une large gamme d'énergie a été explorée (de 4 à 300 keV). Pour les basses énergies (4 et 8 keV), les électrons ne traversent pas le film de 900 nm, et s'implantent (figure 3.8). Les profondeurs de pénétration maximale des électrons présentés en figure 8 ont été obtenues pour  $10^6$  électrons incidents, à partir d'une simulation Monte-Carlo et le logiciel Win X-Ray. Ce programme est une extension du programme CASINO (Drouin et al. 2007). On remarque également que pour les irradiations à 30 keV et plus, une grande partie des électrons traverse le film. Ainsi donc, à ces énergies, une partie de l'énergie n'est pas déposée dans l'échantillon. Pour estimer l'énergie réellement déposée dans le film, il est nécessaire de prendre en compte le pouvoir d'arrêt électronique. La notion de pouvoir d'arrêt a été détaillée dans le chapitre 2 et décrit la perte d'énergie cinétique d'un électron lors de son interaction avec la matière (exprimée en J/m ou souvent en eV/nm). La connaissance de ce pouvoir d'arrêt permet de calculer l'énergie déposée pour un électron dans un solide :

$$E_d = \sigma \times d \quad (3.2)$$

Avec  $\sigma$  le pouvoir d'arrêt (en eV/nm) et d la distance parcourue (en nm) pour une énergie donnée. Les valeurs de pouvoir d'arrêts pour l'ensemble des matériaux de ce mémoire ont été prises dans la base de données ESTAR du National Institute of Standards and Technologies (Berger et al. 2005) et sont reportées dans les chapitres de résultats. Il est intéressant de rappeler (comme évoqué dans le chapitre 2) que le pouvoir d'arrêt augmente quand l'énergie des électrons incidents diminue. Cela signifie que ce sont les électrons peu énergétiques qui interagissent le plus fortement avec la matière. Par exemple, la quantité d'énergie linéique déposée est quatre fois plus grande à 30 keV qu'à 300 keV.

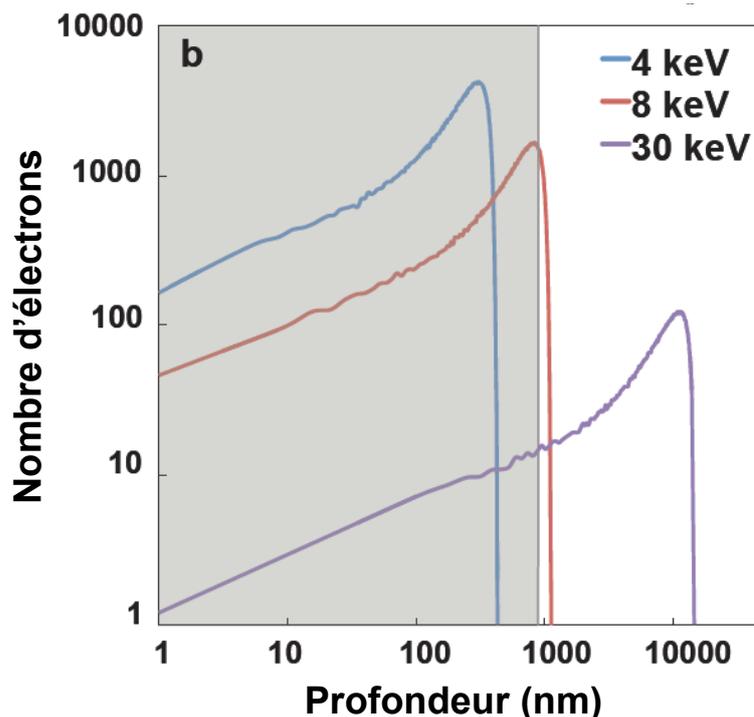


FIG. 3.8 – Profondeur maximale de pénétration des électrons dans un film de PET de 900 nm, en fonction de l'énergie des électrons incidents, et calculé à partir du logiciel Win X-Rays.

Afin de prendre à la fois en compte la durée de l'irradiation et le dépôt d'énergie, la dose apparaît comme le paramètre clé lors de l'irradiation. Cette dose est la quantité d'énergie déposée dans un volume irradié. Elle est calculée cette fois-ci pour une population d'électrons donnée par la formule :

$$E = \sigma \times F \quad (3.3)$$

avec  $E$  la dose (en  $\text{eV}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $\sigma$  le pouvoir d'arrêt et  $F$  la fluence.

### 3.3.3 Platine basse température

Une série d'irradiation à basse température et moyenne énergie (30 keV) a été menée au MEB, à l'aide d'une platine cryogénique. Le dispositif utilisé est une platine Gatan C1002 consistant en un échangeur thermique entre de l'azote pulsé et un Dewar d'échange. Ce type de dispositif permet d'atteindre des basses températures ( $-187^\circ\text{C}$ ), ou de hautes températures ( $+200^\circ\text{C}$ ). Dans le cas de la basse température, l'échange se fait entre azote gazeux et azote liquide. En détail, le dispositif se compose d'un flux entrant d'azote sous pression (entre 1 et 5 bars), progressivement refroidi dans un Dewar d'échange rempli d'azote liquide à 87 K. Le gaz ainsi refroidi est ensuite injecté, toujours sous pression, dans l'enceinte du MEB jusqu'au porte-échantillon par l'intermédiaire d'une interface

MEB/platine. Cette interface permet des mouvements en x, y, z de la platine et intègre un thermocouple relié au porte-échantillon. Le thermocouple est relié à un contrôleur analogique de type Oxford ITC 1502. La précision de mesure de température est de  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Enfin, le flux d'azote est ensuite expulsé de la platine. Au MET, les températures les plus basses ont été obtenues à l'aide d'un porte échantillon cryogénique. Ce type de porte-échantillon est dit à refroidissement externe, à l'aide d'un Dewar d'azote liquide. Ce type de dispositif est moins efficace qu'une platine cryogénique comme celle utilisée au MEB, ou qu'un cryo-MET, où les échantillons sont entourés d'un système de refroidissement interne, à l'azote ou à l'hélium liquide. Dans le cas du porte-échantillon cryogénique utilisé au CM30, on peut estimer une précision sur la mesure de la température entre  $\pm 20/30^\circ\text{C}$ .

## 3.4 Techniques spectroscopiques

### 3.4.1 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier – IRTF

La spectroscopie infrarouge peut être décrite comme une technique de spectroscopie vibrationnelle dédiée à l'étude de la structure moléculaire de la matière, qu'elle soit solide, liquide ou gazeuse. En réponse à l'absorption d'un rayonnement infrarouge, les molécules sont excitées selon certaines longueurs d'ondes spécifiques aboutissant à une modification du moment dipolaire de la molécule. Cette modification du moment dipolaire et le degré de liberté de la vibration moléculaire contraignent directement les intensités et les positions des pics correspondants aux interactions.

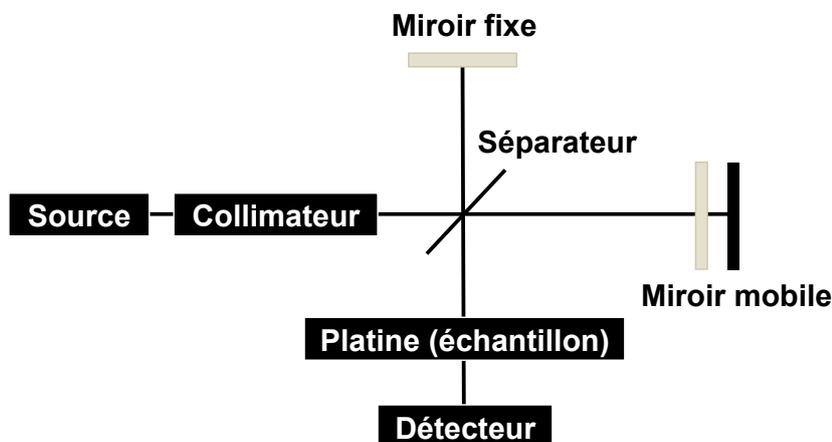


FIG. 3.9 – Schéma représentant les principaux composants d'un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier (IRTTF).

D'un point de vue matériel, le rayonnement infrarouge généré est d'abord dirigé vers un collimateur (appelé interféromètre, figure 3.9). L'interféromètre se compose de miroir (un fixe, et un mobile) et d'un séparateur de faisceau. Le séparateur, comme son nom l'indique, sépare le faisceau en deux moitiés, l'une étant reflétée vers le miroir fixe, et l'autre étant transmise vers le miroir mobile. Ce dernier faisceau est ensuite envoyé vers le

détecteur, alors que le premier aboutit dans la source. Le signal entrant dans le détecteur est appelé interférogramme. L'interférogramme correspond à l'intégrale des interférences (constructives et destructives) produites pour chaque longueur d'onde mesurée. Cet interférogramme est ensuite amplifié et converti en signal digital. C'est la procédure de traitement du signal qui fait intervenir une transformée de Fourier.

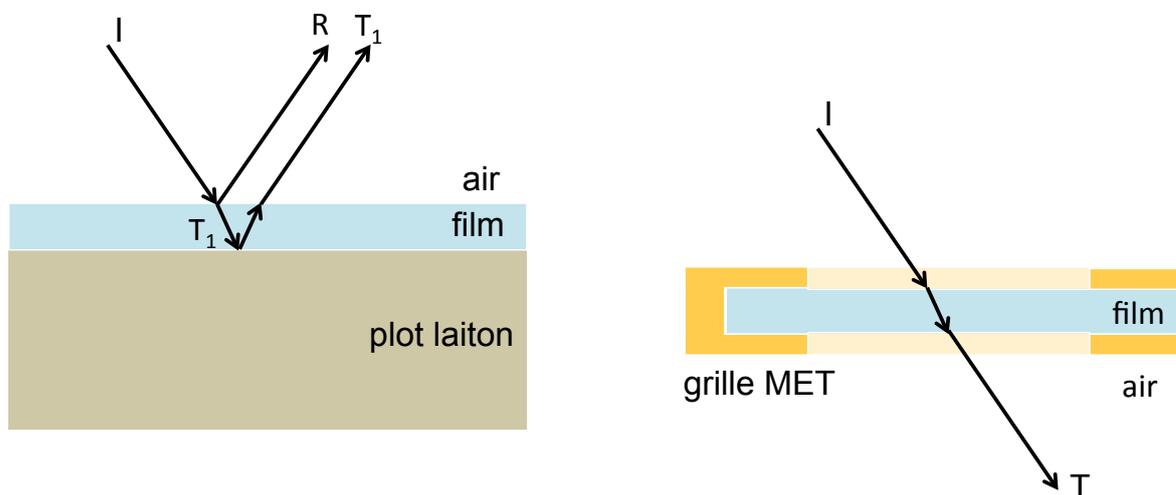


FIG. 3.10 – Schéma représentant les deux modes d'analyses (réflexion absorption et transmission) utilisées lors de l'analyse IRTF des échantillons irradiés.

Les études structurales présentées dans cette étude ont été menées à l'aide d'un spectromètre Spotlight 300 de Perkin-Elmer, au sein de l'UMET. Les spectres transmis ont été collectés avec une moyenne de 32 scans dans l'intervalle entre  $750\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . Une correction linéaire en ligne de base, entre  $750$  and  $3500\text{ cm}^{-1}$ , a été appliquée à l'ensemble des spectres. La procédure de seuil des spectres, de même que le calcul de l'aire des pics, a été réalisée avec le logiciel Peakfit. Il n'y a pas de préparation particulière pour les échantillons pour la caractérisation par spectroscopie IR. Dans le cas des films irradiés au MEB, les analyses s'effectuent donc suivant le principe de réflexion absorption (figure 3-10). Ce type de réflexion s'applique dans le cas où le signal est reflété sur une surface lisse et réfléchissante (c'est le cas du plot en laiton). Dans ce cas uniquement, l'angle d'incidence ( $I$ ) et de réflexion ( $R$ ) est identique. Dans le cas d'analyses d'irradiations MET, le recours aux grilles à clapet permet une transmission directe du signal, pour une analyse en mode transmission (figure 3.10).

### 3.4.2 Résonance paramagnétique électronique – RPE

La résonance paramagnétique électronique est une technique spectroscopique qui permet l'étude à l'échelle des interactions électroniques de composés paramagnétiques. Ces composés peuvent être solides, liquides ou gazeux. Cette méthode est particulièrement utilisée dans le cas de composés présentant des électrons non appariés (comme dans le cas de radicaux organiques). Cette technique repose en partie sur un effet physique

appelé l'Effet Zeeman (Zeeman, 1897). Lorsqu'un gaz est excité, en présence d'un champ magnétique statiques, les niveaux d'énergie se subdivisent, chaque niveau possédant un nombre quantique de spin ( $m_s$ ) différent. Le spin est un nombre quantique qui peut être vu comme le moment angulaire intrinsèque de l'électron. Dans le cas d'un électron, le spin à l'état fondamental est dit semi-entier ( $m_s = \pm 1/2$ ). De plus, dans une molécule, les électrons s'apparient et leurs spins s'annulent ( $m_s = 0$ ). Ceci n'est plus vrai dans le cas de radicaux organiques. Quand un électron non apparié est mis en contact avec un champ magnétique, il donne lieu à deux états possibles de spins ( $m_s = \pm 1/2$ ). Pour induire un phénomène de résonance, et donc rendre directement détectable la présence de spins  $m_s = \pm 1/2$ , il est nécessaire d'appliquer une onde électromagnétique dans la direction perpendiculaire au champs magnétique.

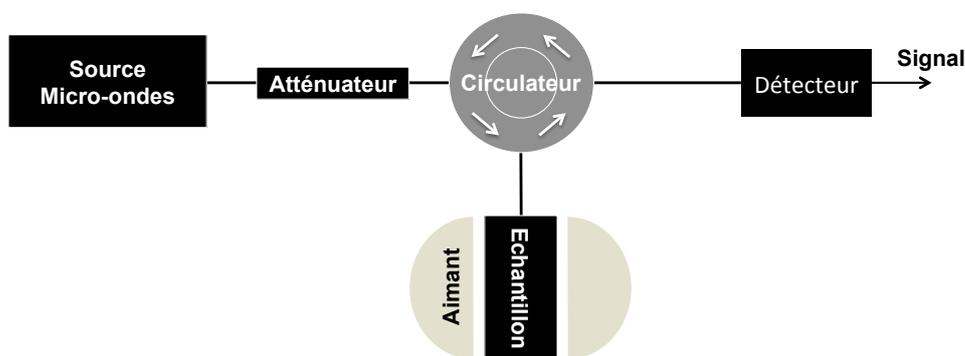


FIG. 3.11 – Schéma représentant les principaux composants d'un spectromètre RPE.

En pratique, une micro-onde est générée depuis une source et ensuite atténuée (figure 3.11). L'onde est ensuite envoyée sur l'échantillon, après avoir été déviée de  $90^\circ$  à l'aide d'un circulateur. Le signal repart finalement vers un détecteur. Il est à noter que seule la dérivée du signal est détectée, car la sensibilité de détection d'un tel dispositif est très importante.

Lors des mesures effectuées sur du PET irradié, la concentration des radicaux a été mesurée dans la bande X (8-10 GHz) en utilisant un spectromètre Brüker ELEXSYS E500, au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR). La puissance micro-onde utilisée est de 10 mW et l'amplitude de modulation de 2G. L'ensemble des spectres a été mesuré à basse température (100 K). L'erreur attendue sur ce type de mesure est de  $\pm 5\%$  ( $1\sigma$ ). Lors des analyses RPE, aucune préparation préalable n'est nécessaire.

### 3.4.3 Techniques de spectroscopies de masse à ionisation secondaire

La spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS) est une technique d'analyse chimique et isotopique qui s'appuie sur le bombardement par des ions primaires de la cible à analyser. Ces ions primaires, lourds, entraînent l'émission d'électrons secondaires,

de particules neutres (atomes et molécules) et d'ions secondaires (positifs et négatifs) provenant des couches les plus externes.

Les techniques d'analyses en ions secondaires reposent sur le principe de pulvérisation, qui est une propriété des interactions élastiques entre un ion et la matière. Lors du choc entre un ion incident de plusieurs dizaines de keV et le solide, les atomes de reculs entraînent une cascade de collisions, dans les premières couches atomiques. Lorsqu'un ion secondaire possédant une énergie suffisante intercepte la surface de l'échantillon, il est éjecté. Ces ions secondaires sont ensuite extraits et discriminés en fonction de leur masse ( $m$ ) et leur charge  $z$ . Ce type de spectroscopie permet d'accéder à l'analyse élémentaire, moléculaire, isotopique de solides, notamment par des profils en profondeur, ou de l'imagerie ionique, et impose des conditions de vide poussées.

### 3.4.3.1 Cas de l'analyseur en temps de vol (ToF SIMS)

La ToF-SIMS est une technique d'extrême surface (1nm). Elle repose sur la mesure du temps de vol des espèces secondaires éjectées par le bombardement ionique incident. En effet, le temps de parcours des éléments pulvérisés est proportionnel à la masse et au numéro atomique de la particule, tel que :

$$t_i = a \times \sqrt{\frac{m}{z}} \times b$$

avec  $t_i$  le temps de parcours de l'ion  $i$ ,  $a$  le coefficient caractéristique de l'analyseur et  $b$  un coefficient correcteur. Ainsi, la résolution de masse est directement proportionnelle au temps de vol. Plus celui-ci est long, plus la résolution de masse est grande.

Après avoir été bombardés par le faisceau primaire, les ions secondaires sont extraits en appliquant une différence de potentiel, suivant la polarité (positive ou négative) des ions que l'on cherche à mesurer. Les ions sont ensuite focalisés et accélérés vers le tube d'analyse et viennent frapper le miroir électrostatique (figure 3.12). Ce miroir sert à repousser les ions vers le détecteur. De plus, il permet aux ions de même rapport  $m/z$  mais de vitesses initiales différentes d'arriver en même temps au détecteur, ce qui améliore la résolution en masse. Ce type de dispositif permet de travailler en analyse élémentaire (C, H) mais aussi de détecter les masses très importantes, correspondant à des fragments de chaîne carbonée. Il est possible de travailler sous forme d'analyse de surface (1 nm), de profil en profondeur (en utilisant des canons à abrasion), et sous forme d'imagerie chimique de surface.

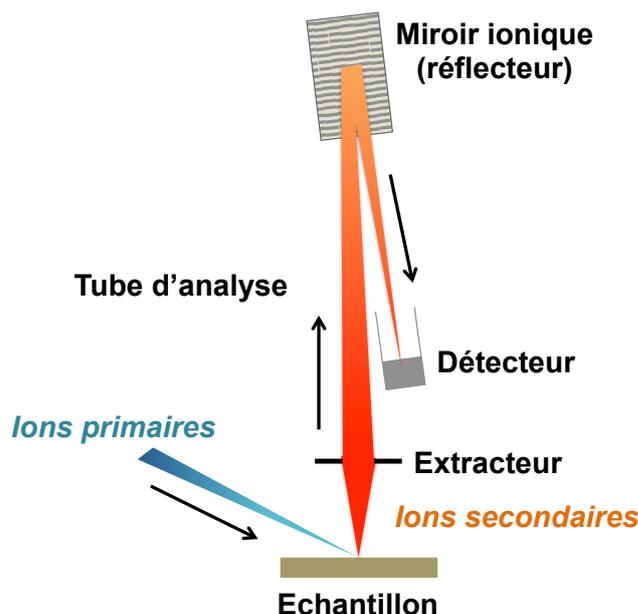


FIG. 3.12 – Schéma représentant les principaux composants d'un spectromètre de masse à ionisation secondaire de type ToF-SIMS (modifié à partir de Stephan, 2001).

Les analyses ToF-SIMS présentées dans ce mémoire ont été effectuées avec une TOF-SIMS 5 (ION-TOF) à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), de l'université de Lille 1. Les analyses ont porté sur la mesure des rapports H/C d'échantillons irradiés à 30 keV, pour le PE, PET et PS. Des ions  $\text{Bi}^+$  pulsés ont été utilisés comme source primaire (à 25 keV et 0,4 pA). Les spectres ont été acquis en polarité négative afin d'empêcher la saturation du détecteur pour l'hydrogène. Les analyses ont été menées sur des zones de  $500 \times 500 \mu\text{m}$  pendant 4000 secondes (avec une surface balayée de  $256 \times 256$  pixels). Les effets de charges causés par la nature isolante des échantillons ont été compensés par des électrons pulsés de basse énergie (20 eV). Le traitement des spectres a nécessité l'utilisation du logiciel SurfaceLab6.3. Une erreur de Poisson a été appliquée à l'ensemble des données brutes. Les barres d'erreur de nos données sont présentées en  $1\sigma$ .

### 3.4.3.2 Spectroscopie de masse à ionisation secondaire – Cas de la NanoSIMS

La NanoSIMS est une sonde ionique qui permet l'analyse isotopique, même pour des isotopes présentant des masses relatives très proches. La NanoSIMS présente une résolution latérale très fine (de 1 à  $20 \mu\text{m}$ ) et de l'ordre de 10 nm en profondeur. Il est possible d'utiliser deux sources primaires : une source au césium, pour des ions primaires  $\text{Cs}^+$ , et un duo plasmatron pour les ions  $\text{O}^-$ . Les deux sources produisent des ions primaires d'une énergie de 16 keV. La NanoSIMS possède une géométrie très différente des sondes ioniques traditionnelles. Son originalité, d'un point de vue design, est son faisceau primaire à incidence normale par rapport à la colonne centrale (figure 3.13). De plus, la distance de travail entre le faisceau et l'échantillon est très courte, ce qui permet de travailler avec une taille de faisceau primaire réduite, ainsi qu'un taux d'ions secondaires collectés élevé. Une

autre différence par rapports aux sondes conventionnelles est que les faisceaux primaires et secondaires sont en configuration dite coaxiale : ainsi, les deux faisceaux circulent dans le même axe dans la même colonne, mais suivant des sens opposés. Le principal intérêt est de permettre une focalisation plus fine du faisceau d'ions primaires.

Un élément essentiel de la NanoSIMS est sa colonne primaire qui produit des ions primaires, les accélère et les focalise sur l'échantillon. Les ions secondaires sont extraits, accélérés et focalisés dans la colonne secondaire. Des lentilles électrostatiques permettent de collimater le faisceau d'ions secondaires et de corriger certaines aberrations. Les aberrations (angulaires ou chromatiques notamment) tendent à déformer le faisceau ou à le disperser, empêchant la bonne séparation des masses à analyser. C'est dans cette colonne secondaire que les ions sont triés en masse et en énergie. Des fentes permettent de sélectionner une bande d'énergie. La présence d'un aimant assure la séparation des masses. Les masses séparées sont enfin collectées par un ensemble de cinq détecteurs, dont quatre mobiles (appelés chariots). La position des détecteurs varie en fonction du rapport  $m/z$  (masse et numéro atomique) des ions à analyser. Il est donc possible d'analyser jusque cinq ions simultanément. On parle alors de multi-collection. Comme pour la TOF SIMS, il est possible ici de travailler en mode analyse de surface ou sous forme de profils en profondeur.

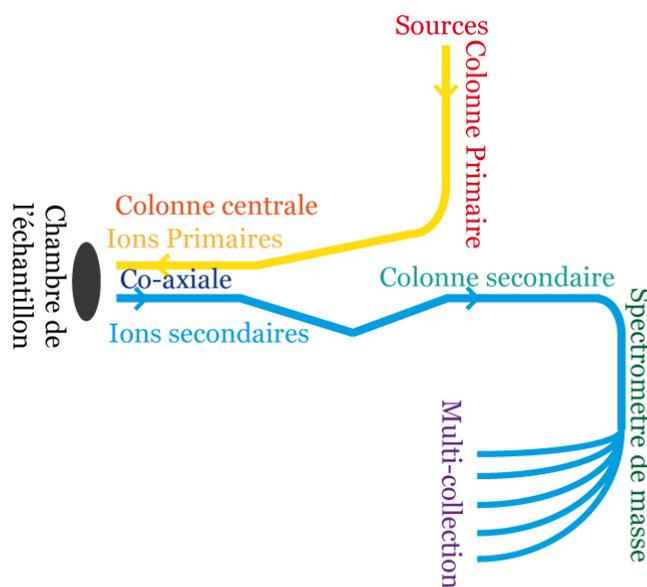


FIG. 3.13 – . Schéma représentant les grands ensembles composant d'un spectromètre de masse à ionisation secondaire de type NanoSIMS (image tirée de Piani, 2012).

Les analyses D/H présentées dans ce manuscrit ont été réalisées sur la NanoSIMS Cameca 50, du Laboratoire de Minéralogie et de Cosmochimie du Museum, du Museum d'Histoire Naturelle de Paris (MNHN). Lors des analyses de matières organiques, les ions secondaires ont été extraits en utilisant un faisceau d'ions Césium ( $\text{Cs}^+$ ) sur une surface de  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  divisé en  $64 \times 64$  pixels, à une vitesse de 2 ms/pixel. Le courant de faisceau secondaire était de 16 pA, et de même que lors des analyses ToF-SIMS, un canon à électron

a été utilisé afin de compenser les charges. Les zones analysées sont singulièrement réduites, avec une surface de collection d'ions secondaires de  $5.6 \times 5.6 \mu\text{m}^2$ , après une implantation d'ions secondaires sur  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ , pendant 50 s et pour un courant de 400 pA. La dérive instrumentale a été contrôlée en mesurant, chaque jour, le rapport D/H d'un kérogène terrestre. Les mesures sur ce kérogène montrent un écart maximal entre les mesures de 30‰. Il existe, sur ce type de dispositif, une différence entre les rapports isotopiques mesurés et ceux des échantillons. Cette différence constitue le fractionnement de masse instrumentale. Le fractionnement instrumental a été corrigé en mesurant plusieurs fois par jour le D/H de zones non irradiées sur le PE, PET et PS. L'analyse par spectrométrie de masses en phase gazeuse de ces échantillons non irradiés, réalisé au CRPG à Nancy par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS) par l'équipe de Christian France-Lanord et a montré des signatures isotopiques en D/H très proches de SMOW, avec PET =  $-33\text{‰}$ , PE =  $-76 \pm 7\text{‰}$  et PS =  $-30 \pm 3\text{‰}$ .

Pour les analyses de silicates irradiés ( $\text{SiO}_2$ , serpentine et mica), l'implantation s'est faite sur une surface plus grande ( $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ ) pour un courant primaire de 350 pA. De même, les ions secondaires ont été extraits sur une surface de  $12 \times 12 \mu\text{m}^2$  divisé en  $64 \times 64$  pixels, à une vitesse de 2 ms/pixel. Pour les silicates, les mesures ont été effectuées en relatif, en comparant le rapport D/H des zones irradiées à des blancs, correspondants aux zones non irradiées des films. Les barres d'erreurs reportées dans ce travail sont en  $1\theta$  et combinent les sommes quadratiques de la statistique de comptage des isotopes et la reproductibilité externe.

# Chapitre 4

## Évolution des signatures isotopique et structurale d'un analogue chimique de MOI sous rayonnements ionisants

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Conditions expérimentales</b>	<b>81</b>
<b>4.2</b>	<b>Résultats</b>	<b>82</b>
4.2.1	Évolution structurale des films irradiés	82
4.2.2	Production de radicaux organiques sous irradiation	87
4.2.3	Signature isotopique de l'hydrogène des films irradiés	88
4.2.4	Effets de la température sur l'évolution structurale et isotopique	89
<b>4.3</b>	<b>Discussion</b>	<b>92</b>
4.3.1	Importance de la dose comme variable d'étude principal	92
4.3.2	Incertitudes quant à l'attribution de la bande infrarouge détectée à 1610 et 1600 $\text{cm}^{-1}$	94
4.3.3	Nature et importance des radicaux produits sous irradiation	95
4.3.4	Évolutions corrélées de la structure et de la signature isotopique de matière organique sous irradiation électronique	96
4.3.5	Origine structurale de la signature isotopique des analogues irradiés	98
4.3.6	Durées d'exposition des poussières de matière organique irradiées dans le disque protoplanétaire	101
4.3.7	Durées d'exposition des poussières irradiées par des protons dans le disque protoplanétaire	106
4.3.8	Comparaisons avec les précédentes études d'irradiations ionisantes de matière organique	108
<b>4.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>110</b>

---

Dans les chapitres précédents, nous avons vu que la fraction insoluble de la matière organique (MOI) des chondrites carbonées est fortement enrichie en deutérium, à la fois par rapport aux abondances protosolaires, mais également par rapport au D/H de l'eau dans les silicates hydratés présents dans la matrice. Un tel enrichissement pourrait être le résultat d'un processus physico-chimique opérant dans le disque protoplanétaire opérant avant l'incorporation dans le corps-parent. C'est cette hypothèse qui va être explorée dans ce chapitre par l'évaluation du rôle d'une irradiation ionisante induite par le protosoleil sur l'évolution de la MOI dans le disque de poussière protoplanétaire.

L'irradiation par des rayonnements ionisants est un processus de premier intérêt. D'une part, les rayonnements ionisants possèdent une forte habilité à casser les liaisons chimiques dans les solides organiques, aboutissant à la création de radicaux mais aussi en induisant une mobilité des éléments chimiques et des modifications structurales importantes (en particulier une amorphisation). D'autre part, les expériences d'irradiation par des électrons de haute énergie (200 keV) sur des matériaux carbonés naturels et de synthèse ont montré des enrichissements en D significatifs (De Gregorio et al. 2010 ; Le Guillou et al. 2013). Ces études montrent clairement qu'une irradiation ionisante peut modifier de façon importante le rapport D/H.

Cependant, si les analogues utilisés lors de ces études sont proches des caractéristiques chimiques et structurales de la MOI, ils sont également trop complexes pour permettre une étude détaillée des mécanismes moléculaires aboutissant à la modification de la composition isotopique de la MOI. Dans le cadre de cette thèse, nous avons donc choisi de conduire des expériences d'irradiation électronique sur des analogues chimiques plus simples. Le choix s'est porté sur des films en polymères. En effet, les polymères présentent un motif répété et composé de groupements fonctionnels C-H. Ces groupements C-H sont très proches de ceux présents dans la MOI des chondrites. Par ailleurs, la composition chimique de départ des films polymères, au même titre que leur structure, est homogène et contrainte. Dans le cadre de ce chapitre, nous présentons les résultats sur le polyéthylène téréphtalate (PET).

Pour les irradiations, nous avons choisi de travailler dans une gamme d'énergie large (entre 4 et 300 keV). En effet, nous l'avons vu dans le chapitre 2, les électrons interagissent différemment avec la matière selon leur vitesse (et donc leur énergie). Nous avons toutefois privilégié les études sur des gammes d'énergies modérées (quelques keV à quelques dizaines de keV). Ces gammes d'énergies correspondent à des flux importants dans les environnements naturels. D'autre part, l'effet des basses énergies sur l'évolution du rapport D/H n'a pas encore été étudié. Il nous apparaît donc important d'explorer les effets structuraux et isotopiques d'irradiations électroniques à basse et moyenne énergie, pour lesquelles la profondeur de pénétration des électrons est moins importante qu'à haute énergie, mais avec un dépôt d'énergie volumique plus important.

Ce chapitre ambitionne une compréhension des mécanismes mis en jeu lors des transformations de la matière sous irradiation (évolution structurale, chimique et isotopique) d'un analogue chimique simple, le polyéthylène téréphtalate (PET). L'accent est mis ici sur la détermination des mécanismes moléculaires mobilisés lors de l'irradiation, de même que leur relation avec le fractionnement isotopique D/H. Une telle approche nécessite une caractérisation par différentes techniques afin de suivre l'évolution des groupes fonction-

nels, du squelette carboné ou encore la détection de radicaux. Pour réaliser ces objectifs, nous avons utilisé ici la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la NanoSIMS. Dans la deuxième partie de ce chapitre, les résultats sont mis en perspective, en comparant nos conditions expérimentales et celles régnant dans certaines régions du disque protoplanétaire.

## 4.1 Conditions expérimentales

Nous avons choisi comme analogue le polyéthylène téréphtalate (PET) de formule  $(C_{10}H_8O_4)_n$ . L'hydrogène dans le PET est présent à moitié sur les chaînes (aliphatiques) et sur les noyaux aromatiques, avec l'oxygène en position hétéroatomique (figure 4.1). Il y a donc deux environnements différents pour l'hydrogène. La géométrie choisie est celle d'un film mince de 900 nm d'épaisseur, reposant sur un porte-échantillon conducteur (chapitre III, figure 4). Les irradiations ont été menées à température ambiante sur une large gamme d'énergie entre 4 et 300 keV. Les irradiations à faibles énergies (4 à 30 keV) ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage. Pour les hautes énergies, nous avons utilisé un microscope électronique en transmission avec une tension d'accélération de 300 keV. L'énergie est un paramètre important car, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, un électron de faible énergie interagit avec le solide dans un volume réduit (quelques centaines de nm) mais y dépose beaucoup d'énergie car son pouvoir d'arrêt est important. Au contraire, à 300 keV, les électrons traversent le film mince et interagissent peu avec le cortège électronique des atomes du matériau (pouvoir d'arrêt faible). En complément, et afin d'explorer l'effet de la température sur la signature isotopique, une série d'irradiation à température cryogénique (87K) a été menée à 30 keV.

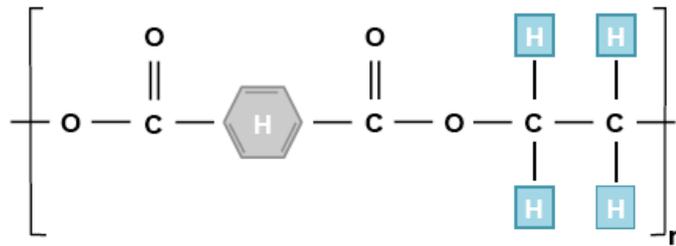


FIG. 4.1 – Représentation schématique de la structure du Polyéthylène Téréphtalate (PET) utilisée lors de cette étude. Les hydrogènes portés par les chaînes sont en bleu, et ceux portés par le noyau aromatique en gris.

Les conditions des expériences d'irradiation sont reportées dans le tableau 1. Le film de PET a donc été irradié à plusieurs énergies, pour des durées allant de 300 à 5400 secondes. La connaissance du pouvoir d'arrêt électronique, associé à la fluence, permet de déterminer la dose électronique. Cette dose correspond à l'énergie déposée dans le volume (en  $eV \cdot cm^{-3}$ ). L'ensemble des résultats de ce chapitre est présenté en fonction de la dose. La pertinence de ce choix est discutée dans la section 3.1, en confrontant notamment les

résultats obtenus par IRTF et par NanoSIMS en fonction de paramètres expérimentaux comme la durée d'irradiation, le flux, la fluence et la dose.

Les films de polymère irradiés ont donné lieu à des analyses spectroscopiques afin de contraindre l'évolution des groupements fonctionnels (par IRTF) et la présence de radicaux organiques (par RPE). Des analyses NanoSIMS ont permis de mesurer la signature en D/H et l'évolution du rapport C/H a été mesurée par ToF-SIMS.

Energie (keV)	Durée (s)	Fluence (e.cm <sup>-2</sup> )	Flux (e.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Perte d'énergie (MeV.cm <sup>-1</sup> )	Dose (eV.cm <sup>-3</sup> )
4	5400	1.1 10 <sup>17</sup> (± 2.10 <sup>16</sup> )	1.9 10 <sup>13</sup> (± 3.10 <sup>12</sup> )	64	7.10 <sup>24</sup> (± 1.10 <sup>24</sup> )
8	1800	8.110 <sup>16</sup> (± 1.10 <sup>16</sup> )	4.4 10 <sup>13</sup> (± 7.10 <sup>12</sup> )	37	3.0 10 <sup>24</sup> (± 5.10 <sup>23</sup> )
	3600	1.6 10 <sup>17</sup> (± 2.10 <sup>16</sup> )	4.4 10 <sup>13</sup> (± 7.10 <sup>12</sup> )		5.9 10 <sup>24</sup> (± 9.10 <sup>23</sup> )
	5400	2.2 10 <sup>17</sup> (± 3.10 <sup>16</sup> )	4.1 10 <sup>13</sup> (± 6.10 <sup>12</sup> )		8.1 10 <sup>24</sup> (± 1.10 <sup>24</sup> )
30	300	6.1 10 <sup>16</sup> (± 9.10 <sup>15</sup> )	2.0 10 <sup>14</sup> (± 3.10 <sup>13</sup> )	13	7.9 10 <sup>23</sup> (± 1.10 <sup>23</sup> )
	900	1.8 10 <sup>17</sup> (± 3.10 <sup>16</sup> )	2.0 10 <sup>14</sup> (± 3.10 <sup>13</sup> )		2.3 10 <sup>24</sup> (± 3.10 <sup>23</sup> )
	1800	3.4 10 <sup>17</sup> (± 5.10 <sup>16</sup> )	1.9 10 <sup>14</sup> (± 3.10 <sup>13</sup> )		4.4 10 <sup>24</sup> (± 7.10 <sup>23</sup> )
	3600	7.1 10 <sup>17</sup> (± 1.10 <sup>17</sup> )	2.0 10 <sup>14</sup> (± 3.10 <sup>13</sup> )		9.2 10 <sup>24</sup> (± 1.10 <sup>24</sup> )
	5400	1.3 10 <sup>18</sup> (± 2.10 <sup>17</sup> )	2.4 10 <sup>14</sup> (± 4.10 <sup>13</sup> )		1.7 10 <sup>25</sup> (± 3.10 <sup>24</sup> )
300	240	5.8 10 <sup>17</sup> (± 9.10 <sup>16</sup> )	2.4 10 <sup>15</sup> (± 4.10 <sup>14</sup> )	3	1.8 10 <sup>24</sup> (± 3.10 <sup>23</sup> )
	480	9.7 10 <sup>17</sup> (± 1.10 <sup>17</sup> )	2.0 10 <sup>15</sup> (± 3.10 <sup>14</sup> )		3.0 10 <sup>24</sup> (± 5.10 <sup>23</sup> )
	240	5.8 10 <sup>17</sup> (± 9.10 <sup>16</sup> )	2.4 10 <sup>15</sup> (± 4.10 <sup>14</sup> )		1.8 10 <sup>24</sup> (± 3.10 <sup>23</sup> )
	480	9.7 10 <sup>17</sup> (± 1.10 <sup>17</sup> )	2.0 10 <sup>15</sup> (± 3.10 <sup>14</sup> )		3.0 10 <sup>24</sup> (± 5.10 <sup>23</sup> )
	960	1.9 10 <sup>18</sup> (± 3.10 <sup>17</sup> )	2.0 10 <sup>15</sup> (± 3.10 <sup>14</sup> )		6.0 10 <sup>24</sup> (± 9.10 <sup>23</sup> )
	3600	7.7 10 <sup>18</sup> (± 1.10 <sup>18</sup> )	2.1 10 <sup>15</sup> (± 3.10 <sup>14</sup> )		2.410 <sup>25</sup> (± 4.10 <sup>24</sup> )

Tableau1- Résumé des conditions d'irradiations lors des sessions MEB et MET utilisées dans cette étude.

## 4.2 Résultats

### 4.2.1 Évolution structurale des films irradiés

L'évolution en fonction de la dose d'irradiation du spectre infrarouge du PET irradié à 30 keV est reportée figure 4.2. Le PET ayant une nature semi-cristalline, le spectre IR de départ a des bandes fines bien définies. L'attribution des bandes se base sur les études de Zhu et al. (2005) et Cole et al. (2002). Dans la région correspondant aux groupements insaturés (entre 750 et 2000 cm<sup>-1</sup>), les signatures les plus intenses sont celles de l'étirement des carbonyles (1720 cm<sup>-1</sup>), des C-O relatifs aux esters (1250 and 1120 cm<sup>-1</sup>) ou des C-O stretch d'alcools tertiaires (1100 cm<sup>-1</sup>). D'autres bandes moins intenses sont détectées à 1400, 1350 and 1010 cm<sup>-1</sup> et correspondent aux deux positions des unités aromatiques C-H et au groupe méthylène (CH<sub>2</sub>). Au cours de l'irradiation, pour toutes les énergies testées, ces pics deviennent progressivement plus larges. Cette augmentation de la largeur des pics est très marquée à 1720, 1250 and 1100 cm<sup>-1</sup> et résulte de la progressive amorphisation du PET sous le faisceau électronique. Le changement d'intensité relative du doublet à 1120 et 1100 cm<sup>-1</sup> est aussi le résultat de la perte progressive de la structure ordonnée du PET (Zhu et al. 2005). Un tel comportement pour du PET irradié par des électrons a déjà été observé, à 80 keV (Wang et al. 2009) et à 2 MeV (Burillo et al. 2007).

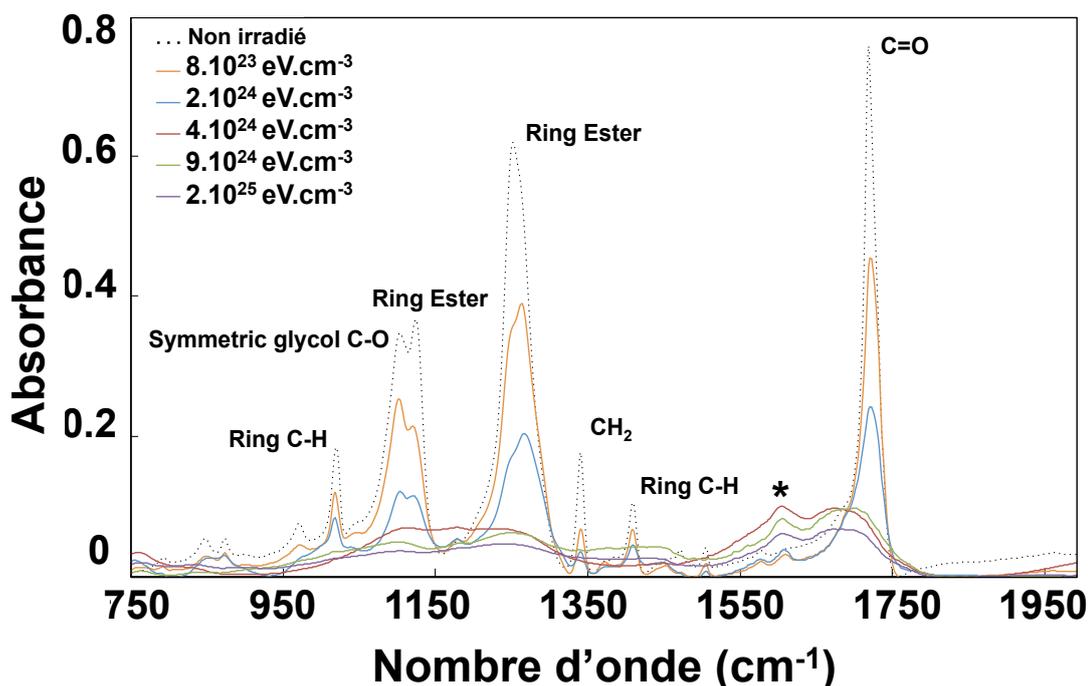


FIG. 4.2 – Spectres infrarouges IRTF du PET irradié à 30 keV et 293K pour différentes doses. Les principaux groupes fonctionnels sont reportés et l'étoile montre la position des quinones.

La région entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux groupements dits “saturés”, c'est-à-dire des groupements pour lesquels tous les atomes de carbone sont reliés par une liaison simple (type carbone-carbone). Les groupes les plus présents correspondent à l'étirement asymétrique des groupements méthyles  $\text{CH}_3$  et méthylènes  $\text{CH}_2$  (2968  $\text{cm}^{-1}$ ) et (2925  $\text{cm}^{-1}$ , figure 4.3). Les groupes méthyles sont dits terminaux car ils sont placés aux extrémités des chaînes carbonées, alors que les groupes méthylènes sont eux situés dans les chaînes. C'est une information importante car le rapport  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  renseigne sur la longueur des chaînes et du degré de ramification (d'interconnexion), notamment dans le cas de l'IOM (Sandford et al. 1991, Pendleton et al. 1994).

Au cours de l'irradiation, l'absorbance des bandes  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  augmente. Le rapport des  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  est calculé à partir de l'absorbance des bandes respectivement à 2968  $\text{cm}^{-1}$  et 2925  $\text{cm}^{-1}$ . Ce rapport augmente au cours de l'irradiation (tableau 2). Cependant, si l'augmentation de ce rapport au cours de l'irradiation suggère une augmentation de la longueur des chaînes et une ramification du film, on notera que l'absorbance dans cette région du spectre IR est en moyenne dix fois inférieure à celles des groupements présents entre 750 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Le mécanisme prédominant, et responsable de la dégradation du film ici est bien la scission des chaînes, comme précédemment observé lors d'une irradiation électronique de PET à 2 MeV (Burillo et al. 2002).

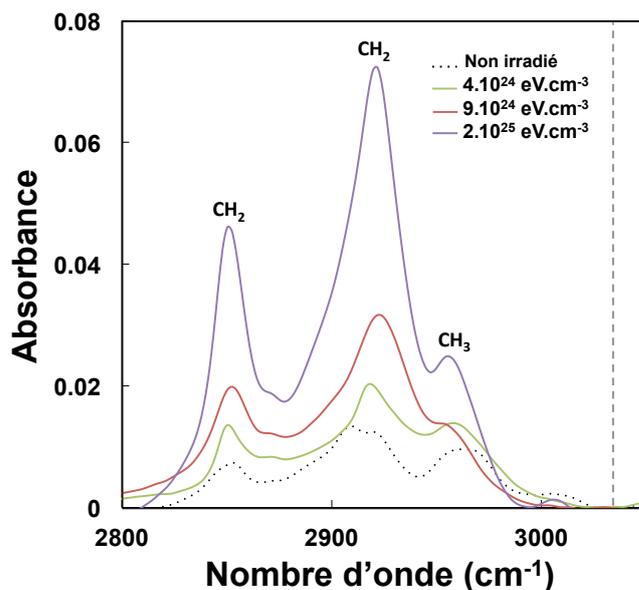


FIG. 4.3 – Spectres infrarouges IRTF des groupes CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> pour le PET irradié à 30 keV et 293K pour différentes doses. Les positions des elongations de CH<sub>2</sub> à 2920 cm<sup>-1</sup> et CH<sub>3</sub> à 2968 cm<sup>-1</sup> sont utilisées pour le calcul du rapport CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>. Le trait pointillé correspond à la position attendue dans le cas où le pic à 1610 cm<sup>-1</sup> correspondrait à la liaison C=C, et non aux quinones.

Au cours de l'irradiation, une nouvelle bande apparaît autour de 1610 cm<sup>-1</sup> (figure 4.4). Son absorption augmente au fur et à mesure que le dépôt d'énergie dans le film devient plus important. Cette signature à 1610 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux hydroquinones (Stevenson, 1995). Les hydroquinones, de même que les quinones, sont des composés possédant deux fois la fonction cétone (dicétones) et sont hautement conjugués ; les atomes qui les composent sont reliés par de liaisons covalentes et possèdent au moins une liaison délocalisée (II). Un tel pic à 1610 cm<sup>-1</sup> peut également correspondre à l'élongation de la liaison C=C d'une structure aromatique (Coates, 2000). Cependant, si la bande à 1610 cm<sup>-1</sup> est reliée aux C=C aromatiques, et plus précisément à l'étirement du cycle, alors une harmonique très prononcée doit être observée à 3030 cm<sup>-1</sup> (Stevenson, 1995). Cette harmonique n'a pas été observée au cours de l'irradiation (figure 4.3). De plus, un jaunissement du film irradié a été constaté. Il peut être relié à la production de quinones, comme précédemment observé pour une irradiation UV (Fechine et al. 2002). La signature infrarouge de cette espèce chimique, absente avant irradiation, est mesurée pour les doses les plus basses à 1610 cm<sup>-1</sup>, ce qui correspond aux hydroquinones (Stevenson, 1995). Les hydroquinones sont des quinones, avec deux liaisons O-H de type Van der Waals. Cependant, comme nous le verrons plus loin dans la discussion, il demeure une réelle incertitude quant à la nature exacte de la bande observée en infrarouge entre 1600 et 1610 cm<sup>-1</sup>.

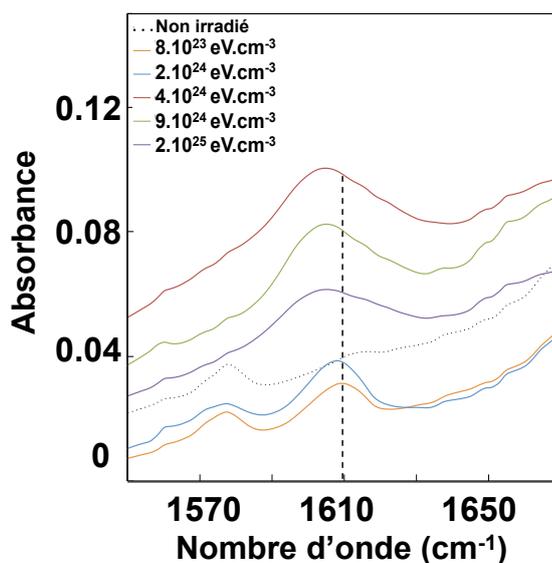


FIG. 4.4 – Détails des spectres infrarouges du PET irradié, entre 1550 et 1670  $\text{cm}^{-1}$ . Le trait pointillé représente la position des hydroquinones. Un déplacement progressif du pic vers 1600  $\text{cm}^{-1}$  (la positions de quinone simples) s'opère au cours de l'irradiation.

Au cours de l'irradiation, la position du pic évolue, avec un déplacement vers 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Il s'agit de la position théorique des quinones simples (non hydrogénées). Ce déplacement est mesuré pour l'ensemble des échantillons irradiés (de 4 à 300 keV, figure 4.5) avec une reproductibilité systématique de  $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Il indique que pour les faibles doses, ce sont les hydroquinones qui dominent, avec des positions de pics entre 1607 et 1609  $\text{cm}^{-1}$ . Pour les doses les plus élevées, la position des pics est nettement plus proche de la position des quinones simples, à 1600  $\text{cm}^{-1}$ . La présence et l'évolution du pic des quinones tendent à montrer que des hydroquinones se forment très tôt lors de l'irradiation mais vont ensuite perdre progressivement leurs hydrogènes faiblement liés, pour évoluer vers des quinones simples. La présence et la perte progressive de cet hydrogène, ainsi que son impact sur l'évolution de la signature isotopique, seront discutées plus loin.

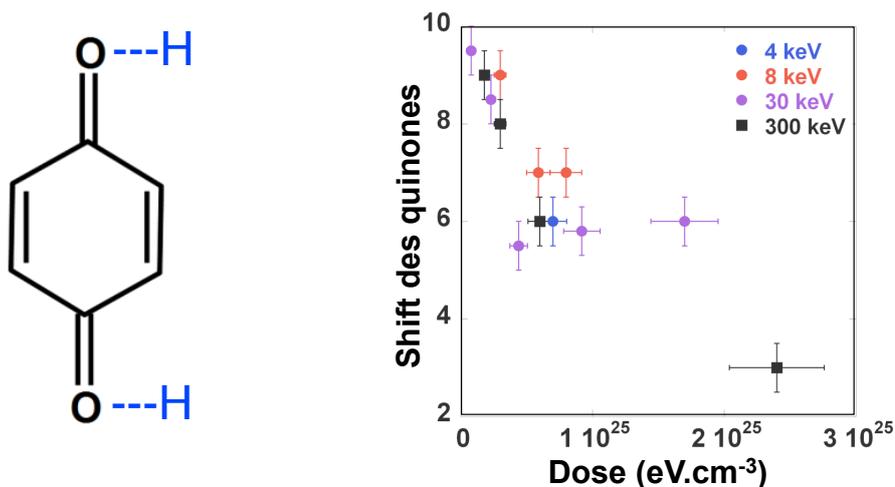


FIG. 4.5 – À gauche- Représentation schématique de la structure d'une quinone (noir) et d'une hydroquinone (bleu). À droite- Evolution du déplacement de la position de la bande IR des quinones par rapport à la position des quinones ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) en fonction de la dose. À faible dose, le déplacement de la position de la bande infrarouge est maximal, et les hydroquinones dominent. Pour les doses plus élevées, c'est le contraire.

La signature spectrale dans l'infrarouge du PET évolue donc de façon significative au cours de l'irradiation. Pour quantifier cette évolution, nous avons utilisé l'aire des pics en fonction de l'énergie déposée. Ces aires sont normalisées au film non irradié. Nous avons choisi d'étudier l'évolution de l'aire de deux composés chimiques très différents, à savoir les esters ( $-\text{COOR}$ ) et le  $\text{CH}_2$  provenant du groupement éthylène ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ). Les deux ont été choisis en raison de leur différence significative d'énergie de liaison. L'ester a une énergie de liaison élevée, de  $749\text{ kJ.mol}^{-1}$  (Sanderson, 1971) tandis que l'énergie de liaison pour  $\text{CH}_2$  est bien moindre ( $377\text{ kJ.mol}^{-1}$ ). L'évolution de l'aire des pics pour ces deux composés est reportée figure 4.6 en fonction de la dose, lors d'irradiations à énergie modérée (30 keV au MEB) et haute énergie (300 keV au MET). On remarque que l'aire des bandes diminue progressivement mais surtout que pour chacun des deux composés, cette diminution suit la même tendance indépendamment de l'énergie du faisceau. Une telle évolution peut être décrite par une réaction du premier ordre (représentée par les deux courbes en pointillées). L'utilisation de réaction du premier ordre (et des constantes associées) pour décrire la cinétique réactionnelle sera discutée dans la section 3-3.

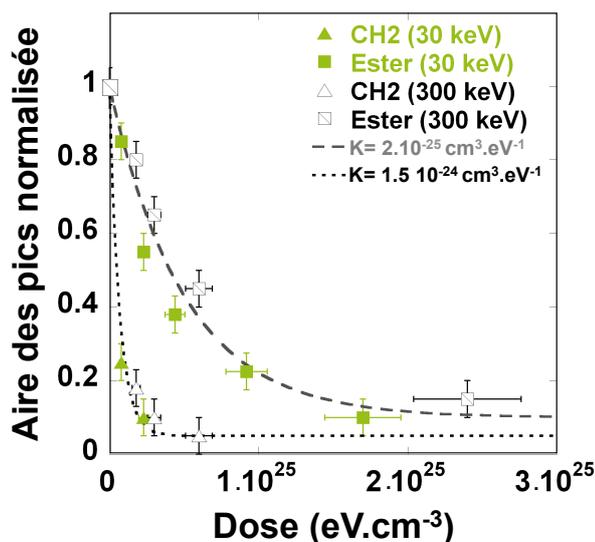


FIG. 4.6 – Evolution de l’aire des bandes IR des CH<sub>2</sub> et esters, normalisées à l’aire initiale (PET non irradié) pour des irradiations à 30 keV (MEB) et 300 keV (MET). L’évolution ici ne dépend pas de l’énergie du faisceau mais de l’énergie déposée et de l’énergie de la liaison de la molécule.

#### 4.2.2 Production de radicaux organiques sous irradiation

Une série d’irradiations à 30 keV a donné lieu à une analyse par résonance paramagnétique électronique (RPE). Les spectres obtenus pour différentes doses sont reportés figure 4.7. Le film non-irradié ne montre aucun signal. Pour une irradiation correspondant à un dépôt d’énergie de  $4.10^{24}$  eV.cm<sup>-3</sup>, une raie correspondant aux monoradicaux est détectée (à 345 mT). Les monoradicaux sont des espèces radicalaires pour lesquelles le nombre de spin vaut  $\frac{1}{2}$  à l’état fondamental. A très haute dose, le signal des monoradicaux se déplace de 0.3 mT.

En plus des monoradicaux, des biradicaux sont présents pour les doses les plus élevées. Les biradicaux, à la différence des monoradicaux, possèdent deux électrons non appariés (correspond à un nombre de spin  $m_s=1$ ). Leur position sur le spectre RPE est soulignée par les étoiles rouges (figure 4.7) à 335 et 350 mT.

La concentration de radicaux produits sous irradiation, en fonction de l’énergie déposée, est reportée figure 4.7. La concentration en monoradicaux augmente de façon marquée jusqu’à atteindre un plateau, vers  $4.10^{24}$  eV.cm<sup>-3</sup>. A partir de cette dose, la concentration de biradicaux augmente à mesure que celle des monoradicaux chute. Il existe donc un lien entre mono et biradicaux, ces derniers pouvant être produits à partir des premiers. La présence d’espèces radicalaires et leur persistance dans le temps (deux séries de mesures ayant eu lieu à plusieurs mois d’intervalle) est inattendue car celles-ci sont par nature très instables et possèdent des durées de vie très courtes.

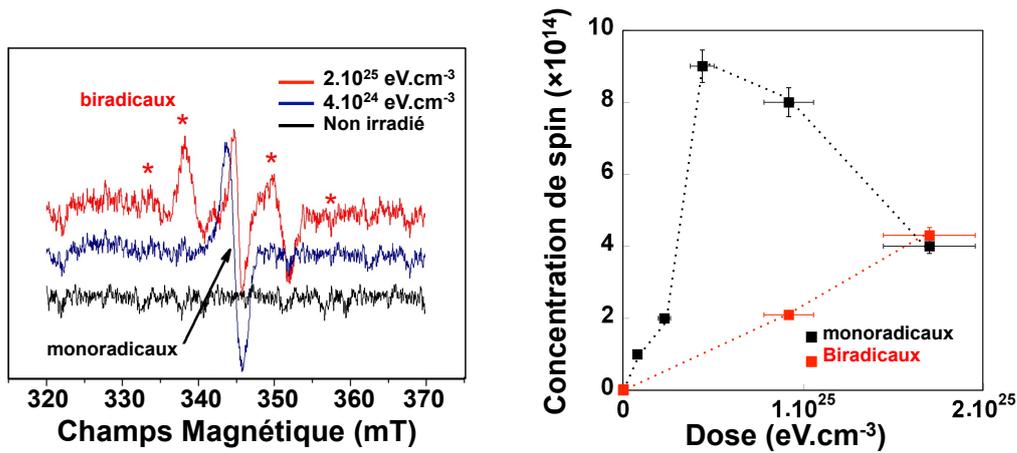


FIG. 4.7 – A gauche-Spectres RPE de PET irradié à 30 keV, 293K pour différentes doses. Les monoradicaux apparaissent à  $4.10^{24}$  eV.cm<sup>-3</sup> et la signature des biradicaux (étoiles rouges) est maximale à  $2.10^{25}$  eV.cm<sup>-3</sup>. A droite, évolution des mono et biradicaux formés sous irradiation, à 30 keV, 293K et pour différentes doses.

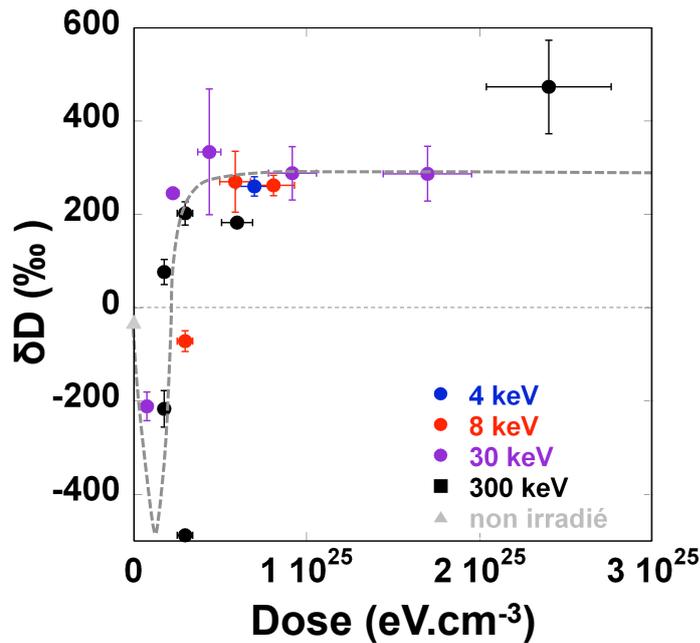


FIG. 4.8 – Signature isotopique du PET irradié à 293K mesurés par NanoSIMS pour différentes énergies, en fonction de la dose. L'évolution de la signature isotopique est indépendante de l'énergie du faisceau.

### 4.2.3 Signature isotopique de l'hydrogène des films irradiés

La signature isotopique du PET irradié entre 4 et 300 keV est présentée figure 4.8 en fonction du dépôt d'énergie (les valeurs sont reportées tableau 2, en fin de chapitre). Cette

évolution n'est pas monotone et présente trois étapes successives. Pour les doses les plus basses, un appauvrissement en deutérium ( $\delta D$  négatif) est mesuré, avec une valeur maximale de  $-456 \pm 11\%$  à 300 keV. Cet appauvrissement n'est mesuré que pour de très faibles doses et présente une dépendance à l'énergie du faisceau. Plus l'énergie est importante, plus l'appauvrissement est important.

La seconde étape est un enrichissement progressif en deutérium. Enfin, pour des doses électroniques supérieures à  $7.10^{24}$  eV.cm<sup>-1</sup>,  $\delta D$  atteint un plateau, avec une valeur constante autour de  $328 \pm 85\%$ . La valeur de plateau est indépendante de l'énergie du faisceau.

Energie (keV)	Dose (eV.cm <sup>-3</sup> )	$\delta D$ 293K (‰)	H/C (at)	CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> 293K	Shift des quinones (cm <sup>-1</sup> ) ( $\pm 0.5$ )	Concentration des radicaux ( $\times 10^{14}$ )
4	$7.10^{24}$ ( $\pm 1.10^{24}$ )	260 ( $\pm 6$ )		1.2 ( $\pm 0.1$ )	4	
8	$3.0 \cdot 10^{24}$ ( $\pm 5.10^{23}$ )	-71,7 ( $\pm 22$ )		0.7 ( $\pm 0.05$ )	1,3	
	$5.9 \cdot 10^{24}$ ( $\pm 9.10^{23}$ )	270 ( $\pm 65$ )		0.9 ( $\pm 0.1$ )	3	
	$8.1 \cdot 10^{24}$ ( $\pm 1.10^{24}$ )	262 ( $\pm 22$ )		1.1 ( $\pm 0.1$ )		
30	$7.9 \cdot 10^{23}$ ( $\pm 1.10^{23}$ )	-212 ( $\pm 31$ )			0.5	1 ( $\pm 0.1$ )
	$2.3 \cdot 10^{24}$ ( $\pm 3.10^{23}$ )	245 ( $\pm 3$ )	0.70 ( $\pm 0.08$ )		1.5	2 ( $\pm 0.1$ )
	$4.4 \cdot 10^{24}$ ( $\pm 7.10^{23}$ )	334 ( $\pm 135$ )	0.58 ( $\pm 0.04$ )	1.5 ( $\pm 0.1$ )	4.5	9 ( $\pm 0.5$ )
	$9.2 \cdot 10^{24}$ ( $\pm 1.10^{24}$ )	288 ( $\pm 57$ )	0.56 ( $\pm 0.04$ )	2.2 ( $\pm 0.2$ )	4.2	8 ( $\pm 0.4$ )
	$1.7 \cdot 10^{25}$ ( $\pm 3.10^{24}$ )	287 ( $\pm 69$ )	0.60 ( $\pm 0.04$ )	2.5 ( $\pm 0.2$ )	4	3.5 ( $\pm 0.2$ )
300	$1.8 \cdot 10^{24}$ ( $\pm 3.10^{23}$ )	-185 ( $\pm 39$ )				
	$3.0 \cdot 10^{24}$ ( $\pm 5.10^{23}$ )	-456 ( $\pm 11$ )				
	$1.8 \cdot 10^{24}$ ( $\pm 3.10^{23}$ )	76 ( $\pm 27$ )			1	
	$3.0 \cdot 10^{24}$ ( $\pm 5.10^{23}$ )	202 ( $\pm 25$ )			2	
	$6.0 \cdot 10^{24}$ ( $\pm 9.10^{23}$ )	182 ( $\pm 10$ )			4	
	$2.410^{25}$ ( $\pm 4.10^{24}$ )	473 ( $\pm 100$ )			7	

Tableau 2. Résumé des principaux résultats Résumé des résultats isotopiques et chimiques du PET irradié entre 4 et 300 keV à 293K.

#### 4.2.4 Effets de la température sur l'évolution structurale et isotopique

L'effet des basses températures sur les changements structuraux et la signature isotopique a été étudié pour une série d'irradiation à 30 keV à température cryogénique (87 K), à l'aide d'un dispositif dédié (voir chapitre 3). L'amorphisation, associée à la diminution progressive de l'absorbance ainsi qu'à l'élargissement des pics, est également observée à basse température. Cependant, elle est de moindre ampleur que lors d'irradiations à température ambiante (figure 4.9). Ainsi, à  $4.10^{24}$ eV.cm<sup>-3</sup>, le spectre résultant d'une irradiation à 87 K est comparable à une irradiation à 300K pour une dose 4 fois plus basse. De même, si la rupture des liaisons est limitée à 87K, le rapport CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> augmente de façon moins importante (tableau 2). La signature isotopique des échantillons après irradiation à 87K est très peu enrichie en deutérium, même aux doses maximales (figure 4.10). Pour une dose de  $4.10^{24}$  eV.cm<sup>-3</sup>, le  $\delta D$  à 87K est seulement de  $44 \pm 20\%$  au lieu de  $288 \pm 57\%$  lors d'irradiations à 293K.

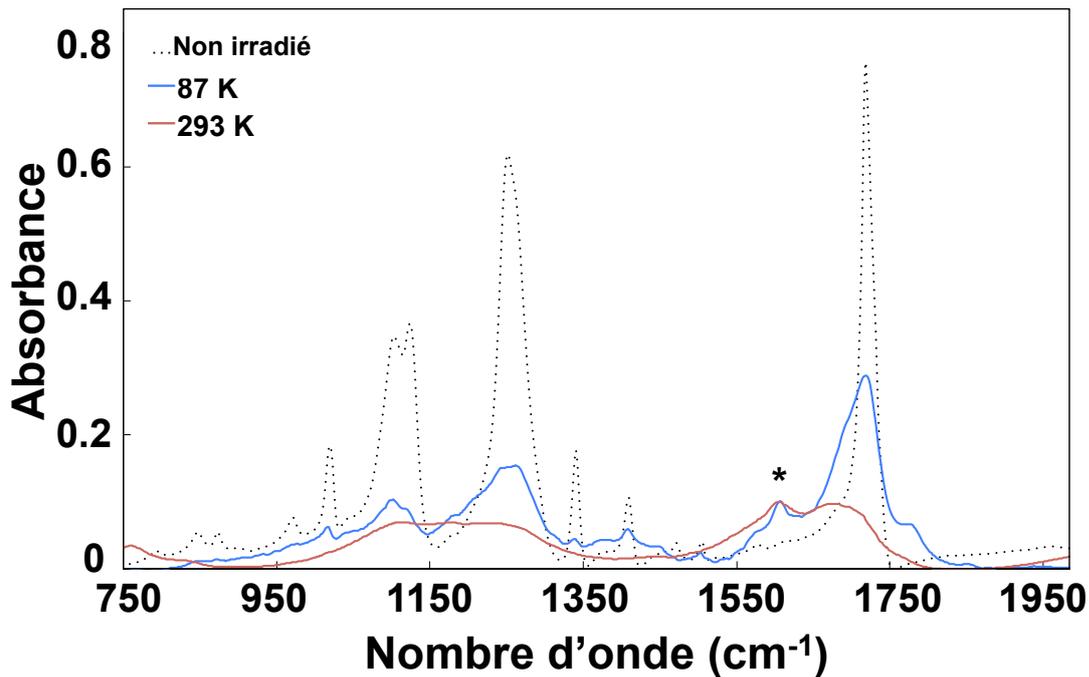


FIG. 4.9 – Comparaison des spectres infrarouges IRTF pour un film PET irradié pour une dose de  $4.10^{24}$  eV.cm<sup>-3</sup>, à température ambiante et température cryogénique (87K). L'étoile noire rend compte de la position des quinones (1600 cm<sup>-1</sup>).

L'influence de la température sur la signature D/H d'analogues de MOI irradiés a été précédemment mise en évidence, lors d'irradiation de kérogènes irradiés à 200 keV par des électrons (Le Guillou et al. 2013), avec des enrichissements limités à  $341 \pm 167\%$  (comparé au  $880 \pm 132\%$  obtenu dans les mêmes conditions à température ambiante). Un comportement similaire a été observé dans l'étude de Kudoh et al. (1996) où les auteurs ont irradié aux rayons gamma (rayonnements ionisants très énergétiques produits lors de la désintégration de <sup>60</sup>Co en <sup>60</sup>Ni) du polyméthyle acrylate (PPMA, (C<sub>5</sub>O<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>) à 77K et à température ambiante. L'analyse du résidu par chromatographie en phase gazeuse a montré que la perte de matière totale est plus importante à température ambiante. Ces fragments moléculaires proviennent de la scission des chaînes, avec un taux de scission de chaînes sept fois plus élevé à température ambiante. Toujours selon cette étude, la faible mobilité des espèces à 77K serait la conséquence d'une probabilité de recombinaison plus grande. Mais dans le détail, on remarque que si les molécules comme CO, CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> suivent cette tendance, la perte de H<sub>2</sub> est identique à 77K ou à température ambiante. Pour les auteurs, un tel comportement de l'hydrogène gazeux pourrait résulter du phénomène d'abstraction d'hydrogène. Ce phénomène concerne la formation de radicaux et il convient ici d'en dire quelques mots.

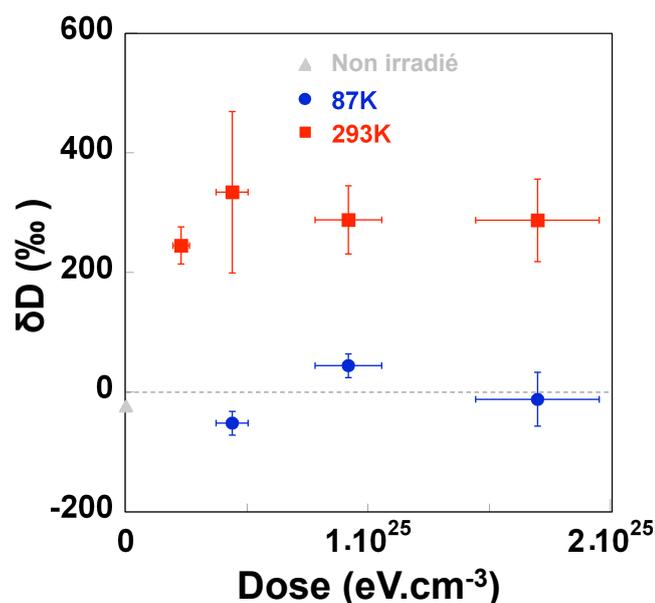
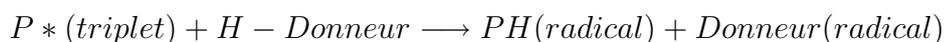


FIG. 4.10 – Comparaison des signatures isotopiques mesurés par NanoSIMS en fonction de la dose pour un film PET irradié à température ambiante et température cryogénique (87K). Le PET irradié à 87K n'est pas enrichi en deutérium.

Pour produire des radicaux, il faut que le photo-initiateur (par exemple une cétone) absorbe d'abord l'énergie de la source (UV par exemple, Leigh et al. 1996). Dans le cas d'une cétone, suivant le groupement présent en position  $R_1$  (figure 4.11), on obtiendra un mécanisme de formation radicalaire différent. Dans le cas un groupement aryl (comme un hydrocarbure aromatique) en position  $R_1$ , l'énergie UV est insuffisante pour entraîner la scission homolytique aboutissant à la création de deux radicaux car l'énergie de la liaison CO-aryl est trop élevée). Cependant, l'énergie est suffisante pour aboutir à un état excité (appelé triplet). Le photo-initiateur est capable ensuite de réagir avec un donneur d'hydrogène tel que :



Avec P le photo-initiateur. Une partie des radicaux peuvent alors se recombinaison et faire diffuser  $H_2$ . Or les auteurs, en se basant sur l'étude de Ichikawa et Yashida (1990), affirment qu'un tel processus n'est pas sensible à la température et permet donc d'expliquer une scission de chaînes comparable à 77K et à température ambiante. En se basant sur les résultats de ces études, on peut alors avancer deux conclusions : l'hydrogène est perdu principalement sous forme de molécules plus complexes que  $H_2$  (autrement, il n'y aurait pas de différences structurales et isotopiques entre les séries d'irradiations menées à basse et température ambiante). De plus, à basse température, la probabilité de recombinaison est plus grande et la scission de chaîne moins importante.

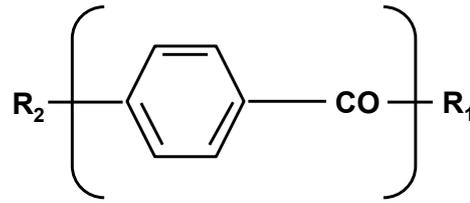


FIG. 4.11 – Représentation de la structure d'une cétone.  $R_1$  et  $R_2$  sont des groupements fonctionnels.

Energie (keV)	dose (eV.cm <sup>-3</sup> )	$\delta D$ 87K (‰)	CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> 87K
4	7.10 <sup>24</sup> (± 1.10 <sup>24</sup> )	260 (±6)	
8	3.0 10 <sup>24</sup> (± 5.10 <sup>23</sup> )	-71,7(±22)	
	5.9 10 <sup>24</sup> (± 9.10 <sup>23</sup> )	270 (±65)	
	8.1 10 <sup>24</sup> (± 1.10 <sup>24</sup> )	262 (±22)	
30	7.9 10 <sup>23</sup> (± 1.10 <sup>23</sup> )	-212 (±31)	
	2.3 10 <sup>24</sup> (± 3.10 <sup>23</sup> )	245 (±3)	
	4.4 10 <sup>24</sup> (± 7.10 <sup>23</sup> )	52 (±20)	1.1 (±0.1)
	9.2 10 <sup>24</sup> (± 1.10 <sup>24</sup> )	44 (±20)	1.5 (±0.1)
	1.7 10 <sup>25</sup> (± 3.10 <sup>24</sup> )	-12 (±45)	2.0 (±0.1)
300	1.8 10 <sup>24</sup> (± 3.10 <sup>23</sup> )	-185 (±39)	
	3.0 10 <sup>24</sup> (± 5.10 <sup>23</sup> )	-456 (±11)	
	1.8 10 <sup>24</sup> (± 3.10 <sup>23</sup> )	76 (±27)	
	3.0 10 <sup>24</sup> (± 5.10 <sup>23</sup> )	202 (±25)	
	6.0 10 <sup>24</sup> (± 9.10 <sup>23</sup> )	182 (±10)	
	2.410 <sup>25</sup> (± 4.10 <sup>24</sup> )	473 (±100)	

Tableau 2 (suite), présenté ici pour les données isotopiques et structurales correspondantes à l'irradiation du PET à 30 keV dans des conditions de très basse température (87K).

## 4.3 Discussion

### 4.3.1 Importance de la dose comme variable d'étude principal

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 3, la dose est l'expression du dépôt d'énergie. Elle prend en compte la perte d'énergie de l'électron le long de son trajet dans le solide et porte également une information temporelle (via la prise en compte de la fluence). C'est ce paramètre qui décrit le mieux l'évolution structurale et isotopique de nos échantillons irradiés. Ce paramètre est directement lié à la quantité d'énergie déposée dans l'échantillon et donc à la quantité de défauts créés par l'irradiation. Au contraire, la fluence est quant à elle reliée à la quantité d'électrons qui interagissent avec les échantillons. Mais ces électrons, s'ils n'ont pas la même énergie, interagissent de façon différente avec la matière. En plus de la fluence, il faut donc prendre en compte la section efficace d'interaction si on cherche à comprendre l'évolution cinétique sous irradiation. Ce dépôt d'énergie (dose) est le produit entre la fluence et la perte d'énergie associé à un électron avec une énergie donnée.

Sur la figure 4.12, nous illustrons ces lois de dépendance par l'exemple de l'évolution

des  $\text{CH}_2$  et des esters pour deux énergies électroniques différentes (30 et 300 keV), présentée dans la section 2-1. Cette figure montre l'évolution de ces espèces en fonction de la fluence. On constate une grande dispersion des données, qui ne paraissent pas avoir une cohérence d'ensemble. Si cette fluence est multipliée par la perte d'énergie linéique, ce qui correspond donc à la dose (quantité d'énergie déposée par unité de volume), alors ces données s'ordonnent de façon cohérente. On constate que les évolutions à 30 et à 300 keV se superposent, ce qui indique que l'évolution de notre polymère est fonction de la dose et non pas de la fluence électronique.

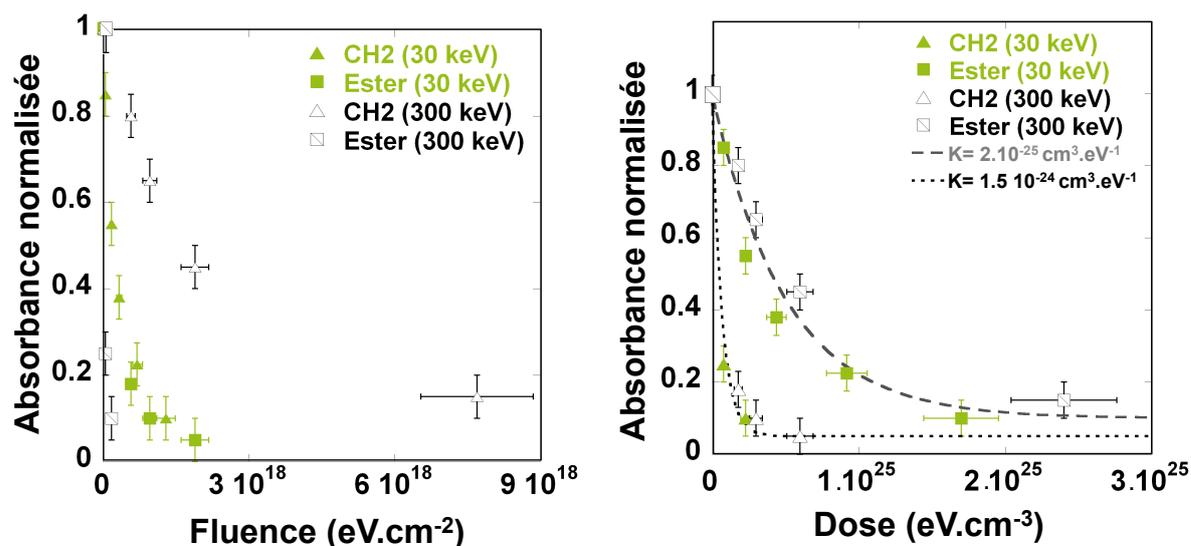


FIG. 4.12 – Evolutions de l'aire des bandes IR des  $\text{CH}_2$  et esters, normalisées à l'aire initiale (non irradiée) pour des irradiations à 30 (MEB) et 300 keV (MET). Les résultats sont présentés en fonction de la fluence (à gauche) et de la dose (à droite). Les données présentées en fonction de la dose sont les seules à montrer que l'évolution structurale est indépendante de l'énergie du faisceau, et dépend au contraire de l'énergie déposée et de l'énergie de la liaison chimique.

La figure 4.13 montre l'évolution du  $\delta\text{D}$  suivant la même méthodologie, c'est-à-dire en comparant l'évolution présentée en fonction de la fluence et en fonction de la dose. Pour la courbe en fonction de la fluence, nos données ne montrent aucune cohérence. Au contraire, les points de la courbe en fonction de la dose se superposent convenablement, ce qui montre que les évolutions isotopiques sont elles aussi dépendantes de la quantité d'énergie déposée dans les échantillons. Cette quantité d'énergie est bien entendu directement reliée à la quantité de défauts créés et donc aux modifications structurales, chimiques et isotopiques observées.

Il est donc important, si l'on cherche à décrire finement les mécanismes responsables de l'évolution du film irradié par les électrons, de prendre en compte la fluence mais également la perte d'énergie électronique, qui dépend de l'énergie des électrons. Ceci indique que la dose est la variable d'étude centrale pour décrire l'ensemble des modifications survenant lors de l'irradiation.

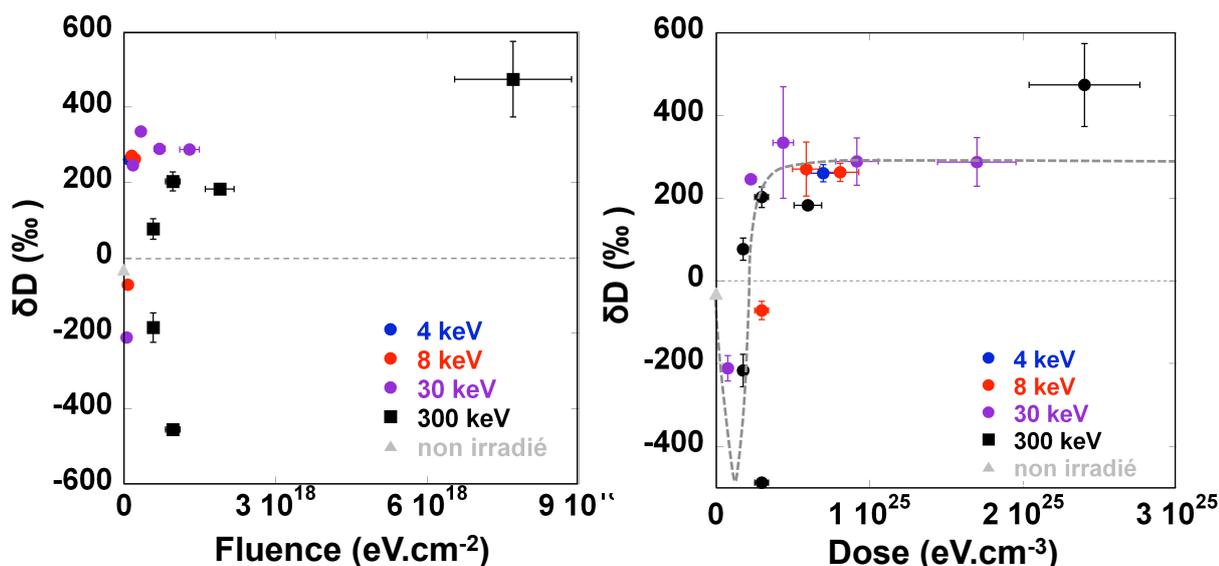


FIG. 4.13 –  $\delta D$  du PET irradié à 293K pour différentes énergie, en fonction de la fluence (à gauche) de la dose (à droite). Pour la courbe en fonction de la fluence, nos données ne montrent aucune cohérence. Les données présentées en fonction de la dose sont les seules à se superposer convenablement et à montrer que l'évolution isotopique est dépendante de la quantité d'énergie déposée dans l'échantillons.

### 4.3.2 Incertitudes quant à l'attribution de la bande infrarouge détectée à $1610$ et $1600\text{ cm}^{-1}$

Dans la sous-section 4-2-1, nous avons montré qu'un faisceau d'éléments nous a conduit à définir la bande à  $1610\text{ cm}^{-1}$  comme correspondant aux (hydro)quinones. Or une analyse plus rigoureuse du spectre des hydroquinones, tirée de la base de données du NIST (base de données spectrales en ligne dédiée aux composés chimiques) met en évidence la présence d'une forte bande d'absorption vers  $1510\text{ cm}^{-1}$  (figure 4.14). Cette bande n'est pas observée après irradiation, et ce indépendamment de la dose utilisée (figure 4.2).

L'absence de cette bande à  $1510\text{ cm}^{-1}$  est un sérieux obstacle pour son attribution à des hydroquinones produites au cours de l'irradiation. Dès lors, quelles autres espèces chimiques permettraient de rendre compte de la croissance de la signature infrarouge dans cette région? On peut considérer deux cas. Dans le premier, la présence d'une bande infrarouge à  $1610\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  serait le résultat de la production de liaisons  $\text{C}=\text{C}$  conjuguées, présentes habituellement à  $1600\text{ cm}^{-1}$  (Coates, 2000). Dans ce cas, il n'est plus possible de relier l'évolution de la signature isotopique au déplacement de la position de la bande infrarouge entre  $1610$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ . La grande variation de la signature isotopique résulterait alors possiblement d'un caractère cinétique important des modifications physico-chimiques survenant pour de faibles doses.

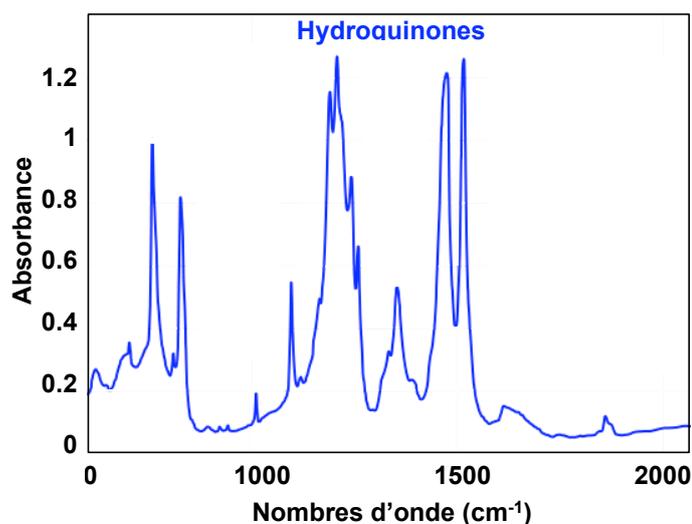


FIG. 4.14 – Spectre infrarouge d'hydroquinones entre 0 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre infrarouge met en évidence la présence d'une forte bande d'absorption vers 1510  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande typique des hydroquinones n'est pas observée sur les spectres infrarouges du PET irradié par des électrons.

On peut également considérer le cas d'ions carboxylates, avec une signature présente dans des régions de 1600-1610  $\text{cm}^{-1}$  (Coates, 2000). L'ion carboxylate est la base conjuguée de l'acide carboxylique et a pour formule  $\text{RCOO}^{-1}$ , il n'y a donc pas d'hydrogène attaché, contrairement à l'acide carboxylique ( $\text{RCOOH}$ ). Comme dans le cas précédent, il n'est pas possible de relier l'évolution de la signature isotopique au déplacement de la position de la bande infrarouge, sauf à considérer que la première espèce produite sous irradiation est un acide carboxylique et que celui-ci perd son hydrogène pour des doses électroniques croissantes. Cependant, une telle proposition ne résiste pas dès lors que l'on regarde la signature IR des acides carboxyliques. En effet, ni le C-O Stretch des acides carboxyliques, ni le monomère ( $\text{COOH}$ ) ne sont présents entre 1280 et 1380  $\text{cm}^{-1}$ , ni d'ailleurs aucune autre bande relative aux acides carboxylique n'est détectée à 1610  $\text{cm}^{-1}$  (Socrates, 2001). Dès lors, et comme dans le cas d'une bande C=C conjugués à 1600  $\text{cm}^{-1}$ , l'appauvrissement transitoire en hydrogène pour de faibles doses résulterait plus d'effets cinétiques importants que de la nature de molécules organiques produites sous irradiation.

### 4.3.3 Nature et importance des radicaux produits sous irradiation

Les radicaux sont des composants importants de la matière organique des chondrites carbonées, mesurés notamment lors d'étude RPE d'Orgueil (Gourier et al. 2008) . Si le spectre RPE de la MOI de certaines chondrites présente des caractéristiques communes avec les charbons terrestres (Binet et al. 2002), l'effet de la température est très différent entre les radicaux dans l'IOM ou ceux de la matière organique terrestre. En effet, dans cette dernière, la valeur des spins est toujours de  $m_s = \pm 1/2$ , même pour des températures proches de 0 K. Dans le cas de la MOI des chondrites, il existe une dépendance de la

susceptibilité magnétique à la température. Pour des températures de 100 K,  $m_s=0$  (qui est la signature d'une molécule sans radical) et il n'y a donc pas de signal détectable en RPE. À plus haute température (entre 120 et 300K), les radicaux sont détectables et  $m_s=1$ . Un tel spin correspond à un état triplet, dans lequel deux électrons de la molécule sont non-appariés, avec des spins parallèles (Binet et al. 2004a, Binet et al. 2004b). Un tel comportement est typique des biradicaloïdes. La présence de biradicaloïdes est donc une signature unique de l'IOM extraterrestre, représentant jusque 40% des radicaux mesurés dans Orgueil (Binet et al. 2004).

Dans le cadre de l'irradiation du PET, nous avons constaté la formation de biradicaux. Il apparaît nécessaire de déterminer la possible présence de biradicaloïdes parmi ces biradicaux, et donc la dépendance de leur concentration à la température. Une telle mesure rencontre cependant une limitation majeure : les zones irradiées (d'un diamètre de 200  $\mu\text{m}$ ) ne permettent pas ce type d'analyse. En effet, elles supposent une grande quantité de radicaux, correspondant à une surface irradiée 100 fois plus grande. Une telle surface irradiée dans les mêmes conditions de d'énergie déposée suppose des durées d'irradiation MEB beaucoup trop longues (environ 120 heures). Une telle étude requiert donc une source ionisante de diamètre plus important, mais représente aussi l'opportunité de mieux contraindre le rôle des rayonnements ionisants dans la synthèse des espèces radicalaires et donc de la signature isotopique de la MOI.

#### 4.3.4 Évolutions corrélées de la structure et de la signature isotopique de matière organique sous irradiation électronique

Les différents résultats montrent que les modifications structurales se modélisent bien avec une loi exponentielle en fonction de l'énergie déposée par les électrons dans le PET. Cette dépendance à la dose est implicitement une dépendance temporelle. Rappelons que la dose est la quantité d'énergie déposée dans l'échantillon. Cette évolution peut être décrite par une réaction cinétique de premier ordre. Une telle réaction relie la dérivée temporelle de la concentration d'une espèce A à sa concentration instantanée, via une constante de temps k. Considérant le lien entre dose et durée d'irradiation, il est possible d'introduire ici une équation comparable avec une espèce A et une constante de dose  $k_E$  :

$$\frac{d[A]}{dE} = -k_E \cdot [A] \quad (4.1)$$

$$[A] = [A_E] \times e^{-k_E \cdot E} \quad (4.2)$$

Dans le cadre de nos expériences et caractérisations, il est difficile de remonter directement aux concentrations. Toutefois, les quantités normalisées, par rapport à l'état initial, peuvent-être utilisées par ce formalisme. Un tel formalisme permet de comparer les constantes  $K_E$  résultant des dommages induits par l'irradiation pour les différentes espèces chimiques étudiées ici.

L'utilisation d'une réaction du premier ordre et des constantes de dose doit permettre de décrire l'évolution isotopique du PET irradié, malgré sa complexité. Ainsi, si on reporte

l'ensemble des modifications chimiques et structurales observées à 30 keV (aires des bandes infrarouges, mono et biradicaux mesurés par RPE, rapport C/H ou déplacement spectral des quinones), on remarque que tous évoluent avec la même constante de dose, de l'ordre de  $k_E=4.10^{-25}\text{cm}^3.\text{eV}^{-1}$  (figure 4.15). Une constante de dose commune est donc l'expression d'un lien direct entre les modifications radicalaires, structurales et isotopiques, et d'une cinétique commune de production de dégâts pendant l'irradiation.

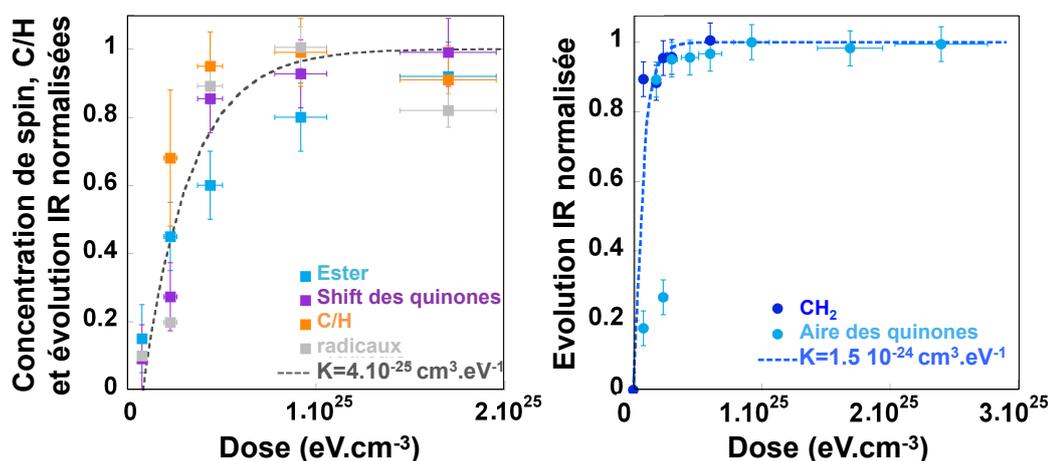


FIG. 4.15 – A gauche - Évolution comparée de la concentration de spins, du déplacement de la position de la bande IR des quinones, de l'aire du pic IR des esters, et du rapport C/H normalisé pour une irradiation à 30 keV et différentes doses.  $k_E$  est la constante de dose obtenue à partir d'une loi cinétique du premier ordre. A droite, la même évolution pour l'aire des CH<sub>2</sub> et des quinones. Les deux constantes de doses (de  $4.10^{25}\text{cm}^3.\text{eV}^{-1}$  et  $1.5\ 10^{24}\text{cm}^3.\text{eV}^{-1}$ ) mettent en évidence deux cinétiques différentes.

Cependant, la formation des hydroquinones et l'évolution de l'aire de bande des CH<sub>2</sub> ne suivent pas cette tendance. Ces deux événements ont une constante de dose d'un ordre de grandeur plus bas, avec  $k_E=1.5.10^{-25}\text{cm}^{-3}.\text{eV}^{-1}$  figure 4.13). Ils ont donc une cinétique plus rapide. Parallèlement, les données isotopiques correspondant aux faibles doses montrent un fort appauvrissement en D (jusque  $\delta D=-488\text{‰}\pm 85\text{‰}$ ). Nous pensons en conséquence que cet appauvrissement est lié à la formation des quinones. En effet, il existe une corrélation claire entre la signature isotopique du PET et le déplacement de la bande infrarouge des quinones (figure 4.16). Pour les plus faibles doses, le déplacement est maximal. Il correspond aux hydroquinones ( $1610\text{cm}^{-1}$ ) et il est associé aux rapports D/H les plus bas. Au fur et à mesure que ce déplacement se réduit et se rapproche de la position des quinones ( $1600\text{cm}^{-1}$ ), le rapport D/H augmente, pour se stabiliser autour de  $1604\pm 0.5\text{cm}^{-1}$ . Une telle corrélation tend à suggérer que les hydroquinones sont initialement très pauvres en deutérium.

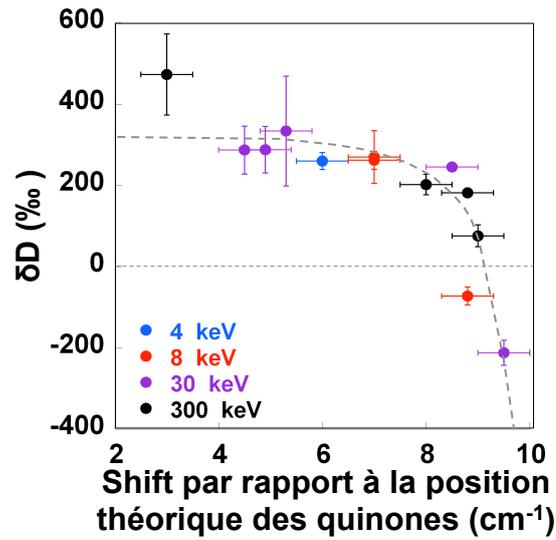


FIG. 4.16 – Évolution du rapport D/H en fonction de la position du pic des quinones, par rapport à la position théorique ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ). Le trait pointillé gris est un guide pour les yeux.

#### 4.3.5 Origine structurale de la signature isotopique des analogues irradiés

La combinaison des deux constantes de doses distinctes permet de décrire l'évolution isotopique du PET. La première constante de dose ( $k_E=4.10^{25}\text{ cm}^3.\text{eV}^{-1}$ ) rend compte de l'évolution structurale du PET irradié. Elle corrèle très bien avec l'évolution isotopique à moyenne et haute dose. Elle est reportée en rouge figure 4.17, pour des conditions initiales et finales de 0 et 320‰ (moyenne du plateau isotopique). Elle permet de décrire de façon très satisfaisante les phases d'enrichissement en deutérium et le plateau. La seconde constante de dose ( $k_E=1.5\ 10^{24}\text{ cm}^3.\text{eV}^{-1}$ ) domine le régime des faibles doses et est associée à un appauvrissement transitoire résultant de la présence d'hydroquinones. Elle est également reportée figure 4.16, entre 0 et la valeur minimale en D/H mesurée (-489‰). La combinaison es deux réactions du premier-ordre offre une description de l'évolution du PET irradié, avec deux étapes. Dans la première étape, l'évolution n'est pas contrôlée par les dommages structuraux mais par la formation d'hydroquinones. Ensuite, la déshydrogénation des quinones et l'évolution structurale entraînent un enrichissement progressif et enfin un plateau.

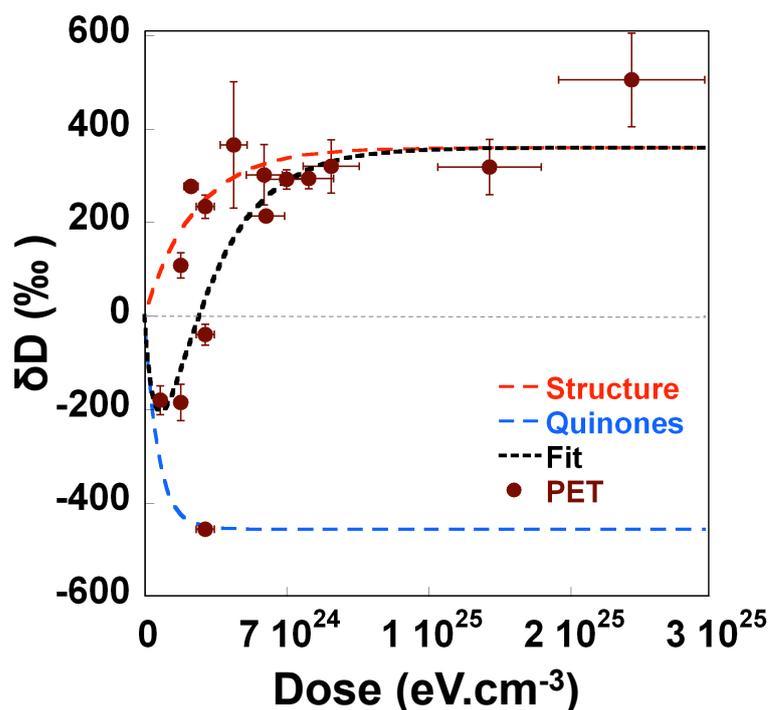


FIG. 4.17 – Modèle à deux composantes de l'évolution de  $\delta D$  en fonction de la dose, pour un film PET irradié entre 4 et 300 keV. Les constantes de doses associées aux deux composantes proviennent de la figure 14. La courbe dénommée "fit" est la combinaison linéaire des deux composantes

À partir de ces éléments, il est possible d'établir la chaîne des réactions moléculaires survenant lors de l'irradiation. La première étape est la rupture des liaisons C-H qui aboutit très rapidement à la formation d'hydroquinones sur les noyaux aromatiques. Les atomes d'oxygène proviennent des esters. L'hydrogène est mobilisé après la rupture des liaisons. La déstabilisation des esters entraîne la capture d'un atome d'hydrogène, expliquant ainsi l'augmentation modérée du pic de  $\text{CH}_2$  à  $2920 \text{ cm}^{-1}$ . Le groupement  $\text{CH}_2$  méthylène à  $1340 \text{ cm}^{-1}$  est lui continuellement perdu pendant l'irradiation. L'appauvrissement en D est donc la conséquence directe d'une recombinaison rapide des hydrogènes pour former des hydroquinones. Cette première étape a donc une nature cinétique. La chaîne de modifications moléculaires induites par l'irradiation ionisante dans le PET est schématisée figure 4.18.

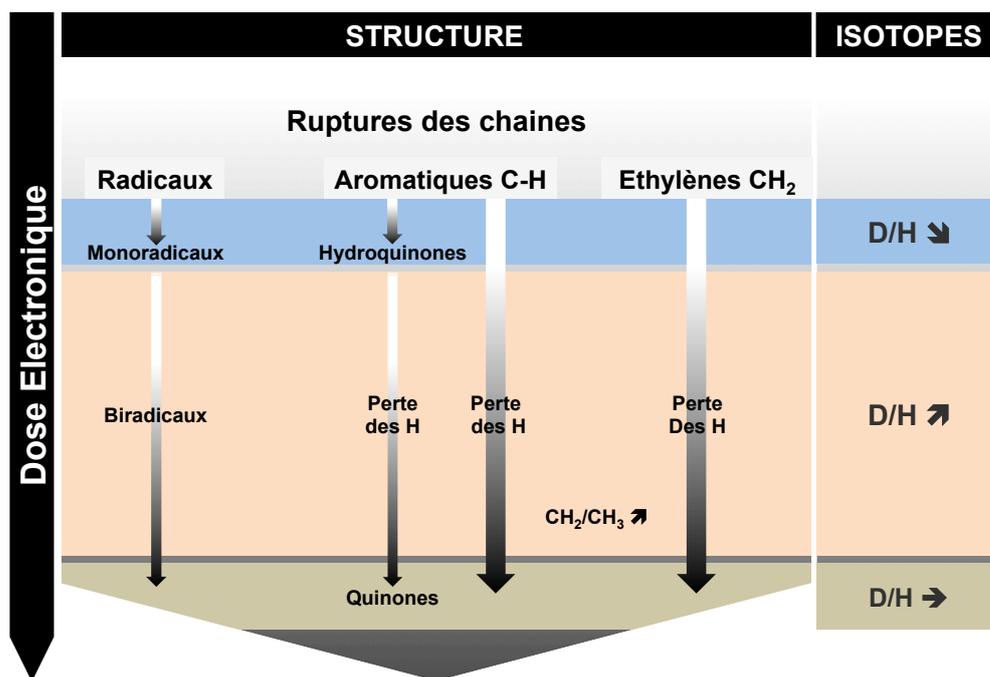


FIG. 4.18 – Diagramme résumant les différents mécanismes responsables de l'évolution structurale du PET irradié, ainsi que l'évolution résultante de la signature isotopique. Le principal mécanisme ici est la rupture des liaisons chimiques. L'évolution isotopique peut être découpée en trois étapes, dépendantes de la nature des radicaux, des organiques produits et plus généralement de la perte d'hydrogène. La première étape est la rupture des chaînes, initiant la production de radicaux et la formation d'organiques hydrogénés (hydroquinones). Cette première étape se traduit par une diminution du rapport D/H. Dans un second temps, l'hydrogène est progressivement perdu dans l'ensemble des groupement chimique (y compris dans les hydroquinones) et des biradicaux sont produits, alors que le nombre de monoradicaux chute. Lors de cette étape, le rapport D/H augmente progressivement. Enfin, la dernière étape correspond à un plateau isotopique, et les quinones ont perdus tout leur hydrogène.

La seconde étape, présentant une cinétique plus lente, se caractérise par une progressive déshydrogénation de tous les groupes fonctionnels et des hydroquinones. Cette déshydrogénation est accompagnée de la formation de mono et de biradicaux. Une plus grande concentration de radicaux suggère que le mécanisme de rupture de chaînes se généralise dans le film irradié. Lors de cette étape, l'hydrogène mobilisé est recombiné sous forme de gaz (sous forme de molécules simple comme  $\text{CH}_4$  ou  $\text{H}_2$ ) et s'échappent du matériau. Contrairement à la première étape, le processus d'enrichissement s'arrête une fois le plateau atteint (autour de 320‰ pour le PET), ce qui suggère que le processus responsable de l'enrichissement final opère à l'équilibre, possiblement entre un gaz dissocié, généré par le faisceau et composé d'ions et de radicaux, et le résidu irradié.

Nous avons également vu que la valeur de ce plateau ne dépendait pas de l'énergie du faisceau. Cela permet de formuler l'hypothèse suivante : la valeur du plateau isotopique

pourrait au contraire dépendre de la nature chimique de l’analogue, donc des groupes fonctionnels (C-H) présents et de leur concentration. Cette hypothèse sera développée et discutée plus longuement dans le chapitre suivant, en intégrant deux nouveaux analogues contenant différents groupes C-H (aromatiques, aliphatiques et benzyliques).

### 4.3.6 Durées d’exposition des poussières de matière organique irradiées dans le disque protoplanétaire

Il convient maintenant de mettre nos résultats en perspective, en extrapolant les conditions expérimentales au disque protoplanétaire. Plus précisément, il est nécessaire de déterminer si l’énergie déposée dans le film irradié est compatible avec l’activité de la jeune étoile, en considérant une durée de vie du disque de quelques millions d’années tout au plus (Briceno et al. 2006). Au préalable, il est nécessaire de se questionner sur le spectre en énergie des électrons du vent protosolaire. Malheureusement, l’énergie et la fluence des particules émises par le Soleil jeune ne sont pas connues. Nous devons alors utiliser les données correspondantes au vent solaire actuel, puis les extrapoler à l’activité de l’étoile en phase T-Tauri. Les études d’étoiles en formation permettent de donner des ordres de grandeurs argumentés de comparaison. Pour se faire, on procède en deux étapes. La première étape consiste à utiliser le spectre en énergie des électrons dans le vent solaire actuel, pour lequel les données sont accessibles. Dans notre cas, nous ne considérons que le flux solaire quiescent, par opposition aux événements éruptifs intermittents. Si ces événements éruptifs interagissant avec le disque protoplanétaire (éruptions, ondes de chocs) sont capables de générer d’intenses rayonnements ionisants, les paramètres clés comme la fréquence ou la magnitude de tels événements sont mal connus, et rendent l’extrapolation complexe. La distribution du flux et de l’énergie du vent solaire a été mesurée dans le système solaire actuel (e.g. Lin et al. 1995). Le spectre en énergie des électrons suit une loi puissance. Les électrons de quelques keV sont très dominants (voir chapitre 1).

Nous avons montré que l’ensemble des modifications induites par l’irradiation électronique est fonction de la quantité d’énergie déposée. Nous devons alors transformer les flux du vent solaire en équivalent d’énergie déposée. Cela revient à calculer un débit de dose (quantité d’énergie déposée par unité de temps). La deuxième étape consiste à calculer ce débit de dose ( $\dot{D}$ ), à partir du spectre en énergie du vent solaire et du pouvoir d’arrêt des électrons dans le PET :

$$\dot{D} = \frac{dE}{dx_i} \times F \quad (4.3)$$

avec  $(dE/dx)_i$  le pouvoir d’arrêt inélastique et  $F$  le flux. Le pouvoir d’arrêt obtenu à partir de la base de données ESTAR (Berger et al. 2008) est reporté figure 4.20. Celui-ci évolue suivant une loi puissance en fonction de l’énergie de l’électron. Ainsi l’énergie déposée par un électron à 1 keV est de deux ordres de grandeur supérieurs que lors de l’interaction entre le solide et un électron de haute énergie (de l’ordre de la centaine de keV). Pour simplifier les calculs, nous avons considéré trois régimes énergétiques, (1-10 keV, 10-100 keV et 100-500 keV) et nous avons calculé la perte d’énergie intégrée correspondante. Les flux et les débits de dose intégrés pour ces trois régimes énergétiques

(1-10 keV, 10-100 keV et 100-500 keV) sont reportés dans le tableau 3.

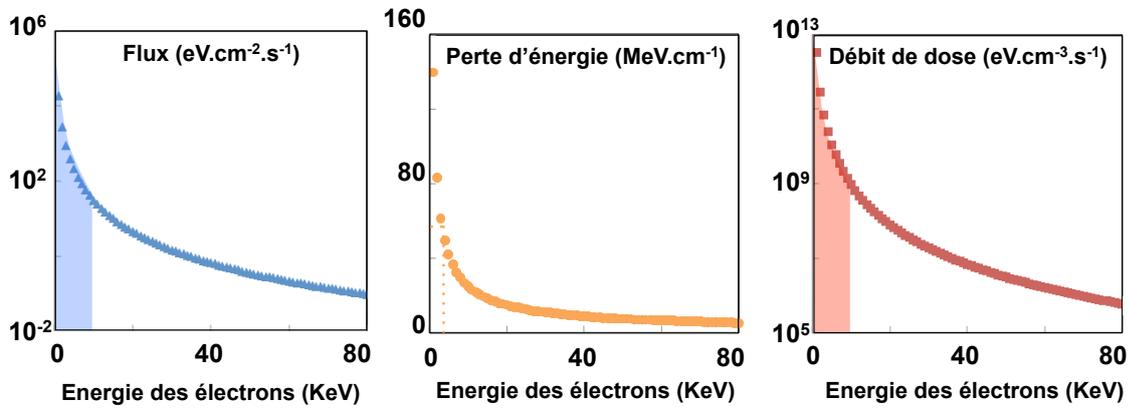


FIG. 4.19 – Principe de calcul du débit de dose électronique (ici entre 1 et 10 keV). La perte d'énergie linéique correspondante est la moyenne sur l'intervalle considéré. Le flux, qui est intégré entre 1 et 10 keV, est issu des données de Lin et al. (2005). Avec le flux et la perte d'énergie linéique, on calcule enfin le débit de dose (en  $\text{eV.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ). La valeur retenue est ici l'intégration du spectre du débit de dose entre 1 et 10 keV.

Les valeurs obtenues correspondent donc au débit de dose pour une activité solaire actuelle et à 1 UA. L'étape suivante est donc de déterminer la relation existant entre le flux solaire et le flux protosolaire (dans le cas d'une étoile en phase T-Tauri). Dans le chapitre 1, nous avons vu que le spectre énergétique d'étoiles en phase T-Tauri qui montre une activité en moyenne  $10^3$  fois supérieure à celle de notre Soleil actuel (Brooks et al. 1999, Fiegelson et al. 2002), avec des éruptions stellaires qui augmentent de façon transitoire le flux stellaire jusqu'à un facteur  $10^5$  (Wolk et al 2005). On applique donc un facteur  $10^3$  à l'ensemble des débits de dose calculés afin de tenir compte de l'activité plus intense de l'étoile en phase T-Tauri.

Enfin, la dernière étape consiste à estimer le temps nécessaire pour atteindre la dose correspondant au plateau isotopique ( $7.10^{24}\text{eV.cm}^{-3}$ ) (figure 4.8). Les durées d'irradiation obtenues sont très courtes pour les faibles énergies, de l'ordre de quelques siècles pour des électrons entre 1 et 10 keV. Ces durées augmentent significativement pour les électrons de moyenne et haute énergie, du fait de leur faible représentativité dans le flux solaire.

<b>Energie (keV)</b>	<b>Perte d'énergie moyenne (MeV.cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Flux intégré (e.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Débit de dose intégré (eV.cm<sup>3</sup>.s<sup>1</sup>)</b>	<b>Temps d'exposition (années)</b>
1-10	67	13800	2.10 <sup>12</sup>	1.10 <sup>2</sup>
10-100	11	150	4.10 <sup>9</sup>	6.10 <sup>4</sup>
100-500	2	3	9.10 <sup>6</sup>	3.10 <sup>7</sup>

*Tableau 3. Perte d'énergie moyenne, flux et dose intégrés pour le PET irradié par des électrons à température ambiante. Les calculs sont basés sur les mesures du vent solaire actuel (Lin et al. 1995) et les données sont présentées pour un régime basse énergie (électrons entre 1 et 10 keV). Les durées d'exposition prennent en compte la magnitude du flux T-Tauri (1000 fois supérieur au flux solaire actuel).*

Il convient ensuite de comprendre comment de telles irradiations peuvent s'intégrer dans la dynamique du disque. En effet, l'irradiation directe n'est effective que sur les surfaces les plus externes du disque et la couronne interne directement exposée aux rayonnements. Dans les zones plus profondes, la densité de poussière est plus importante, rendant le milieu opaque aux rayonnements. La poussière dans ces régions n'est donc pas exposée aux particules du vent solaire. Pour qu'une quantité importante de matière soit irradiée, un brassage vertical efficace doit donc avoir lieu dans le disque, entre les régions opaques et la surface exposée aux rayonnements. De plus, les zones les plus exposées sont aussi des zones où la température est entre 2 et 4 fois plus élevée que dans le plan médian du disque protoplanétaire (Dullemond et al. 2007 ; Hirose et Turner 2011). Ces zones fournissent donc des conditions comparables à nos conditions expérimentales, et requièrent un transport de matière efficace.

L'efficacité du transport de matière dans le disque (et donc de sa turbulence) est une question majeure. En l'occurrence un des résultats majeurs de la mission Stardust est sans doute la découverte dans les échantillons de la comète PWild2 de grains réfractaires, formés à haute température (Brownlee et al. 2006). Leur présence dans un objet comme une comète, formée loin du soleil dans la ceinture de Kuiper, est une indication claire qu'un brassage efficace a eu lieu dans le disque protoplanétaire, et que celui-ci est turbulent. L'étude par spectroscopie infrarouge de comètes ou des environnements d'étoiles en formation a conduit à la même conclusion (e.g., Bockelée-Morvan et al. 2002). En effet, il a été observé une proportion importante de silicates cristallins, y compris loin de l'étoile centrale, ce qui suggère que la matière des disques est redistribuée sur de grandes distances. Cela contraste avec les silicates du milieu interstellaire sont la signature spectrale témoigne d'un état amorphe (Kemper et al. 2004). En plus du brassage radial de la matière dans le disque protoplanétaire, il existe aussi un brassage vertical (e.g., Ciesla 2010, Ciesla et Sandford 2012). Les poussières, en particulier le plus petites (inférieure à 1  $\mu\text{m}$ ), passent donc une partie de leur temps dans les régions internes et opaques mais peuvent aussi séjourner aux voisinages de surfaces, là où elles peuvent être exposées aux irradiations ionisantes.

L'efficacité du brassage à l'échelle du disque est la conséquence directe de la nature turbulente de celui-ci. En effet, la turbulence dans le disque permettrait également d'expliquer sa "faible" durée de vie (de quelques millions d'années) déterminé à partir de données observationnelles (Briceño et al. 2001) ou lors d'analyses isotopiques dans les CAIs (Russell et al. 2006). Une telle durée de vie impose un taux d'accrétion élevé de matière dans l'étoile centrale (environ  $10^{-8}$  masses solaires par an, Hartmann et al. 1998). En contrepartie, la matière accrétée libère de l'énergie sous forme de moment angulaire, aboutissant à l'expansion du disque.

L'évolution du disque dépend donc à la fois de l'efficacité du transport de matière et du moment angulaire à grande échelle. Cependant, la viscosité du gaz seule ne permet pas de rendre compte de l'évolution du disque, et il a été proposé qu'un champ magnétique pourrait constitué une source de transport efficace à travers le disque (Shakura et Sunyaev, 1973). La viscosité nécessaire à ce transfert dans le disque serait alors due à la présence de turbulences. Les observations des raies d'émission de molécules simples (comme le CO) provenant de disques autour de jeunes étoiles viennent d'ailleurs supporter cette idée. En effet, l'observation astronomique à l'échelle submillimétrique de disque protoplanétaires (Hughes et al. 2011) a montré un l'épaississement des lignes du spectre d'émission, notamment pour la molécule CO. Si cette observation permet notamment de remonter à la température, les auteurs montrent dans cette étude qu'une partie de cet épaississement mesuré est le résultat de turbulences provenant du disque. Dans le débat sur l'origine des turbulences dans le disque, le travail de Balbus et Hawley (1991) a permis de proposer un mécanisme compatible avec l'évolution du disque. La turbulence serait causée par des instabilités de type magnéto-rotationnelles. Cependant, pour que des instabilités de type MRI aient lieu, il est nécessaire que le disque soit au moins partiellement ionisé (Balbus et Hawley 1991). La question de la turbulence du disque est donc liée à l'ionisation de celui-ci.

L'irradiation du disque par l'étoile peut conduire à son ionisation, cette idée étant appuyée notamment par l'observation d'une bande à 3,6 cm autour de la jeune étoile TW Hya provenant d'un vent stellaire (Wilner et al. 2000) par l'émission de rayonnements-X provenant du disque (Glassgold 2000). Les observations astronomiques comme les modèles numériques de structure et d'évolution du disque convergent donc vers un modèle de disque turbulent. Cette turbulence, si elle est liée à des phénomènes de type MRI, suppose que le disque est au moins partiellement ionisé, ce qui est cohérent avec une partie des observations provenant de disque. Ce dernier est donc un environnement turbulent, et irradié massivement par l'étoile centrale.

Dans ces conditions, on peut considérer que de larges quantités de matière peuvent être transportées verticalement à la surface du disque, et être irradiées. La question de la durée de séjour des grains à ces altitudes se pose alors. La simulation des temps de résidence de poussières à différentes altitudes dans un disque turbulent (Ciesla, 2010) a montré que pour la durée de simulation considérée ( $10^5$  ans), les particules passent 5% du temps à des altitudes les plus hautes (proches de la surface du disque), où l'irradiation est possible. Ce pourcentage équivaut à plusieurs siècles d'exposition aux rayonnements stellaires. La même méthodologie est utilisée dans l'étude de Ciesla et Sandford (2012) où les auteurs simulent la trajectoire de grains (composés de mélange glace-molécules

organiques) dans un disque turbulent en modélisant la migration verticale et horizontale de grains (Ciesla et Sandford, 2012). La figure 4.20 montre qu'un grain micrométrique est transporté à des altitudes proches de la surface du disque où il réside plusieurs siècles. De tels résultats sont également compatibles avec les conditions expérimentales utilisées pour la production en laboratoire de molécules organiques sous irradiations UV (Bernstein et al. 1999; Dartois et al. 2005).

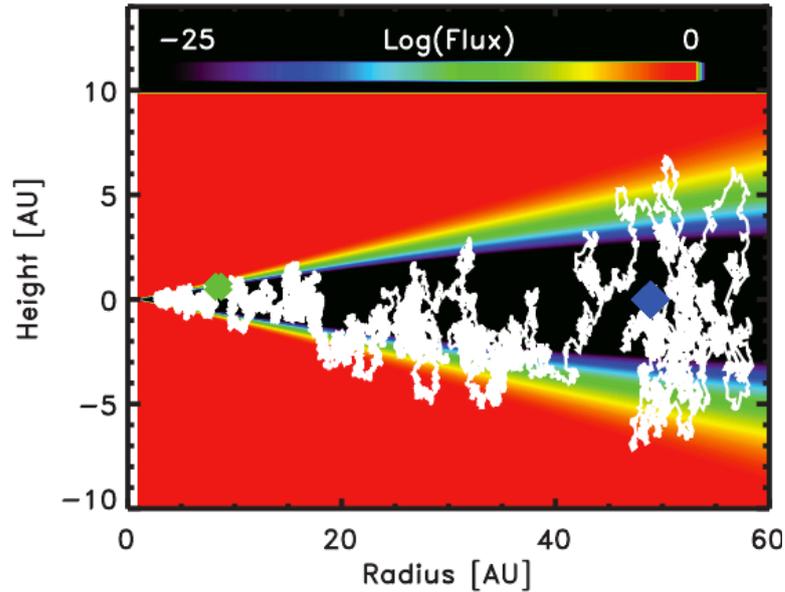


FIG. 4.20 – Trajectoire d'un grain au cours du temps dans la nébuleuse protoplanétaire. L'échelle de couleur correspond au flux UV dans le disque. Le grain ne réside pas exclusivement dans les zones les plus denses (les plus proches du plan médian) et passe une partie du temps (5% de la durée totale de la simulation) à des altitudes les plus élevées du disque (extrait de Ciesla et Sandford, 2012).

En plus de ces irradiations externes provenant de l'étoile, des phénomènes d'irradiation locaux peuvent être également envisagés dans le disque. On peut citer notamment les phénomènes de décharges électriques (Desch et Guzzi 2000; Muranushi, 2010) ou de décharges d'énergie magnétique, causées par un changement de direction localisé du champ magnétique du disque (Levy et al. 1989; Inutsuka et Sano 2010). Le phénomène d'éclair ("lightning") provient du développement d'un champ électrique à longue échelle. Le champ électrique pourrait résulter de la polarisation de poussières par collisions grains-grains (Gaskell et al. 1978). Si le champ électrique atteint une valeur limite, alors les électrons libres ionisent le gaz, le long d'un éclair, se déplaçant parallèlement au champ électrique. Les quantités d'énergie lors de tels évènements sont estimées entre  $10^{27}$  eV (Desch and Cuzzi, 2000) et  $10^{41}$  eV pour des décharges de  $10^3$ s maximum (Muranushi, 2010). De telles décharges imposent des densités de matière importante, supérieures à  $10^{-10}$  g.cm $^{-3}$ . C'est donc un processus qui sera d'autant plus efficace dans les zones les plus denses du disque.

La reconnexion magnétique est un phénomène physique durant lequel la topologie du champ magnétique est réarrangée. Ce réarrangement libère une grande quantité d'énergie

cinétique et accélère les particules (Inutsuka et Sano, 2005). Ce réarrangement peut être la conséquence d'instabilités magnéto-rotationnelles (MRI) causées par une vitesse de rotation différentielle entre l'étoile et le disque d'accrétion. Le changement de topologie aboutit alors à une concentration et à une décharge d'énergie.

Les durées d'expositions déduites de nos conditions expérimentales représentent des durées possibles dans des conditions d'un flux stellaire  $10^3$  fois plus important que le flux solaire actuel, et en période quiescente. Cependant, la présence de phénomènes locaux très énergétiques comme les éclairs ou la reconnexion magnétique aurait pour effet de réduire significativement les durées d'expositions nécessaires pour atteindre le plateau isotopique.

#### 4.3.7 Durées d'exposition des poussières irradiées par des protons dans le disque protoplanétaire

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les électrons ne sont pas les seules particules chargées du vent solaire. Celui-ci étant neutre par nature, les protons et les électrons partagent des fluences comparables. Cette idée est appuyée par les mesures de vent solaire effectuées par le Advanced Composition Explorer (ACE) qui montre des flux de particules comparables pour les électrons et les protons, du fait de leur différences de vitesse importante (voir chapitre 1). Nous avons également vu dans ce même chapitre que les protons interagissent avec la matière principalement via des interactions inélastiques (comme les électrons). Leur comportement sur ce point est donc très proche. Il est alors possible de calculer les durées d'exposition correspondant à l'irradiation de grains par les protons. Ce calcul est évidemment une approche simple. De plus, il néglige le phénomène d'implantation ionique et les conséquences sur la signature en D/H.

La méthodologie est la même que celle décrite dans la section précédente. Le pouvoir d'arrêt des protons dans le PET est issu de la base de données PSTAR (équivalent ESTAR pour les protons). Nous l'avons vu dans le chapitre 1, les données issues de l'instrument ACE montrent un flux d'électrons et de protons comparables, pour des intervalles d'énergies comparables. Le spectre d'énergie du vent solaire est donc considéré comme étant identique à celui utilisé pour les électrons. Les résultats (tableau 4) montrent des temps d'exposition un ordre de grandeur inférieur à ceux mesurés pour les électrons, avec quelques dizaines d'années nécessaires pour atteindre le plateau isotopique, ceci pour un dépôt d'énergie équivalent dans le régime des interactions inélastiques.

Si les protons déposent plus d'énergie que les électrons (du fait d'un pouvoir d'arrêt électronique plus important), ils ne pénètrent pas autant dans la matière et s'implantent donc de façon plus superficielle. En effet, la profondeur de pénétration des protons est entre 1 et 2 ordres de grandeur inférieure à celle des électrons (figure 4.21). Les protons s'implantent donc très près de la surface du grain. De plus, dans la gamme d'énergie étudiée, la majorité du dépôt d'énergie se fait par interactions inélastiques. La création de défauts (modifications structurales ou isotopiques), majoritairement par interaction inélastique, sera donc limitée aux couches les plus superficielles. Les électrons au contraire, pénètrent profondément dans la matière (de l'ordre du micron à 10 keV dans le cas du PET), et sont donc capable de modifier de façon drastiques des poussières de taille micrométrique.

l'ensemble des modifications décrites ici est donc porté par les électrons, plutôt que par les protons.

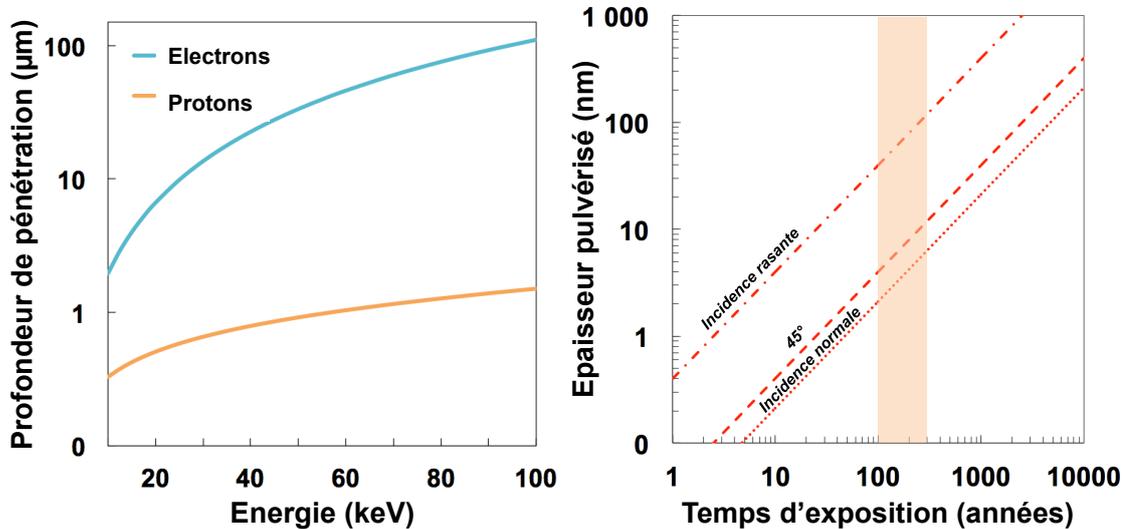


FIG. 4.21 – A droite, comparaison de la profondeur maximale de pénétration des protons et des électrons dans du PET, en fonction de l'énergie de la particule. La profondeur de pénétration des électrons est entre 1 et 2 ordres de grandeurs supérieure à celle des protons. A gauche, évolution de l'épaisseur du grain pulvérisé en fonction du temps, dans le cas d'un flux de protons protosolaires. Les résultats sont présentés pour deux énergies (1 et 10 keV) et trois angles d'incidence du flux de protons (incidence rasante, 45° et incidence normale).

Energie (keV)	Perte d'énergie moyenne (MeV.cm <sup>-1</sup> )	Flux intégré (e <sup>-</sup> .cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Débit de dose intégré (eV.cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Temps d'exposition (années)
1-10	462	13850	4.10 <sup>12</sup>	6.10 <sup>1</sup>
10-100	1005	180	1.10 <sup>11</sup>	2.10 <sup>3</sup>
100-500	1513	2	4.10 <sup>9</sup>	5.10 <sup>7</sup>

Tableau 4. Perte d'énergie moyenne, flux et dose intégrées pour le PET irradié par des protons à température ambiante. Les calculs sont basés sur les mesures du vent solaire actuel (Lin et al. 1995) et les données sont présentées pour un régime basse énergie (protons entre 1 et 10 keV). Les durées d'exposition prennent en compte la magnitude du flux T-Tauri (1000 fois supérieur au flux solaire actuel).

Avec les protons, un autre effet doit être pris en compte. Il s'agit de la pulvérisation ionique. En effet, lors du choc entre un ion incident et le solide, les atomes de recul entraînent une cascade de collisions. Si un ion secondaire possédant une énergie suffisante

intercepte la surface de l'échantillon, il est éjecté. La pulvérisation est donc une conséquence des interactions élastiques entre un ion et la matière. Si les interactions inélastiques dominent dans la gamme d'énergie décrite dans ce travail, il est intéressant d'estimer la perte de matière liée à une irradiation protonique.

Pour les protons, le spectre du vent solaire est dominé par les basses énergies (entre 1 et 10 keV). Afin de faire ces estimations, nous avons considéré l'énergie la plus basse, 1 keV. Nous avons utilisé le logiciel SRIM pour simuler l'interaction entre le faisceau de protons et un analogue de matière organique (ici du PET) en utilisant le logiciel SRIM, acronyme de "Stopping and Range of Ions in Matter" (Ziegler et al. 2010). Le logiciel permet de déterminer le nombre d'atomes pulvérisés par ions  $H^+$  et le nombre total d'atomes éjectés (pour  $10^6$  protons envoyés).

Le flux solaire à 1 keV vaut  $18000 H^+ .cm^{-2} .s^{-1}$ . Ce flux est obtenu à partir du spectre du flux solaire d'électrons, en supposant que la densité d'électrons et de protons est équivalente (à énergie équivalente). Pour représenter un flux protosolaire, on applique un facteur  $10^3$  à ces données, afin de prendre en compte l'activité protosolaire plus importante. La connaissance du flux solaire et du nombre de protons envoyés lors de la simulation permettent de déterminer un taux de pulvérisation (noté S), en utilisant la formule :

$$S = \frac{N_{pulv} \times F \times 10^7}{d} \quad (4.4)$$

avec  $N_{pulv}$  le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène pulvérisés pour un proton de 1 keV envoyé, F le flux de protons (par  $cm^2$  et par seconde), d la densité atomique du PET (valant  $4.10^{21}$  atomes. $cm^{-3}$  pour du PET, pour un volume molaire de  $144,5 cm^3 . mol^{-1}$ ) et S le taux de pulvérisation en  $nm.s^{-1}$ . L'ensemble des données est reporté figure 4.21, pour trois angles d'incidences différents (incidence rasante,  $45^\circ$  et incidence normale). Dans l'intervalle de temps considéré pour l'ensemble des modifications structurales et isotopiques de l'IOM décrit dans ce mémoire (quelques siècles), l'épaisseur perdue est en moyenne de quelques dizaines de nm. Une telle perte de matière reste très limitée dans le cas de grains micrométriques.

#### 4.3.8 Comparaisons avec les précédentes études d'irradiations ionisantes de matière organique

Nous avons donc vu que l'ensemble des modifications physico-chimiques observées au cours de l'irradiation est relié à l'énergie déposée. Nous pouvons donc comparer nos résultats avec les deux études précédentes d'irradiation à 200 keV d'époxy (De Gregorio et al. 2010) et de kérogènes (Le Guillou et al. 2013) pour différentes fluences. Ces études ont reportées des enrichissements en deutérium plus importants que ceux mesurés sur le PET. Les doses correspondantes ont été calculées pour les kérogènes et l'époxy, en supposant un pouvoir d'arrêt électronique comparable au PET à 200 keV (les données relatives à ces matériaux ne sont pas directement accessibles) et à des densités respectives de  $1,6 g.cm^{-3}$  pour le kérogène et l'époxy, et  $1,1 g.cm^{-3}$  pour la cyanoacrylate. L'ensemble des données se répartit sur plusieurs ordres de grandeurs en dose (figure 4.22). La courbe en rouge

correspond à la courbe obtenue figure 4.16 pour le PET, indépendamment de l'énergie du faisceau, avec un plateau à 320‰. La deuxième droite, à 1000‰, est la moyenne des valeurs d'enrichissement les plus importantes mesurées pour les kérogènes et l'époxy (provenant des travaux de De Gregorio et al. 2010 et Le Guillou et al. 2013). La nature chimique de l'analogue semble donc jouer un rôle important sur la signature isotopique, avec des valeurs dans le kérogène jusque  $1300 \pm 290$ ‰ (Le Guillou et al. 2013). Dans le cas de ces deux études à haute énergie, les valeurs obtenues pour les doses maximales montrent également un plateau isotopique autour de 1000‰ (compte tenu des barres d'erreurs) dont la valeur élevée pourrait résulter de la nature très complexe de ces analogues. Il apparaît donc nécessaire de renforcer la démarche initiée ici en choisissant d'autres polymères, possédant des groupements C-H différents, ou en proportion différente. Ce point sera développé dans le chapitre suivant.

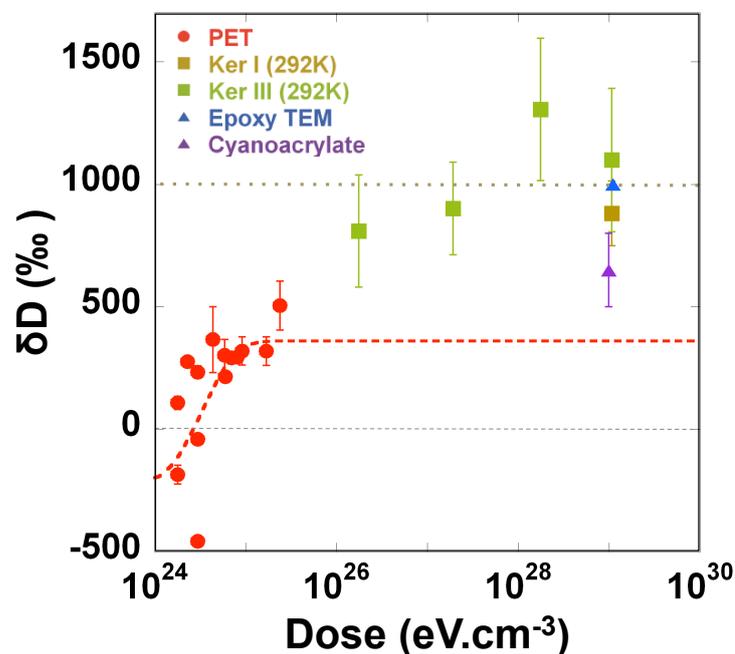


FIG. 4.22 – Evolution de la signature isotopique en fonction de l'énergie déposée, pour des kérogènes de type I et III (Le Guillou et al. 2013), de la résine époxy et de la cyanoacrylate (De Gregorio et al. 2010) et le film de PET irradié à 4, 8, 30 et 300 keV. La ligne verte correspond à la moyenne des enrichissements maximaux pour l'époxy, la cyanoacrylate et les kérogènes, et correspond à la possible valeur d'un plateau isotopique.

La production de molécules organiques complexes sous rayonnements ionisants est également un point important. Les quinones ont été à la fois mesurées dans des kérogènes terrestres (Robin et Rouxhet, 1978) aussi bien que dans la MOI extraterrestre (Binet et al. 2004a; Kissel et al. 2004; Kissin 2002; Kebukawa et al. 2011). De plus, les quinones sont produites dans des conditions astrophysiques, par irradiation UV basse température d'un mélange eau-hydrocarbure (Bernstein et al. 1999). La production d'hydroquinones et leur impact sur la signature isotopique, pour des doses très faibles, et donc des temps d'exposition très courts, sont aussi à prendre en compte. Bien que de telles valeurs négatives de

$\delta D$  soient inhabituelles dans des chondrites, une telle signature a été mesurée récemment dans la MOI de la chondrite à enstatite Abee (Rémusat et al. 2012). La matière organique de Abee possède une structure carbonée très désordonnée, avec des valeurs en  $\delta D$  très bas ( $\leq -350\text{‰}$ ). Pour les auteurs, la MOI dans Abee pourrait avoir été synthétisée dans un milieu non ionisé, et échangé son D avec le gaz protosolaire ( $H_2$ ) dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique. Mais la présence d'hydroquinones permettrait aussi expliquer une telle signature. Si leur présence est confirmée, alors ces molécules pourraient constituer des marqueurs d'une irradiation limitée dans le disque. De même, la présence en grande concentration de quinones dans l'IOM devrait permettre d'identifier les zones fortement irradiées.

## 4.4 Conclusion

Ce chapitre montre donc que l'irradiation électronique modifie de façon drastique la structure, la chimie et le rapport D/H du PET, un polymère choisi en raison de la présence de deux groupes fonctionnels C-H différents. Cette modification passe aussi par la production de radicaux, de biradicaux et de quinones. Les résultats de ce chapitre ont démontré une profonde corrélation entre l'évolution de ces différentes quantités en fonction du dépôt d'énergie, le paramètre clé. Une telle corrélation permet de rationaliser les différentes cinétiques d'irradiation. Après un appauvrissement (transitoire) en deutérium, associé à la formation d'hydroquinones, un enrichissement progressif et continu est mesuré, simultanément à la formation de quinones et de biradicaux. Quand la production de ces espèces s'arrête, le fractionnement isotopique n'évolue plus.

À partir de ces données et des mesures de vents solaires actuels, des temps d'expositions sont calculés, pour trois régimes énergétiques (1-10, 10-100, 100-500 keV). Dans le régime à basse énergie (1-10 keV), les durées d'exposition sont très courtes et compatibles avec la durée de vie du disque. Les électrons de haute énergie sont, quant à eux, peu représentés dans le flux solaire. De plus, leur capacité à interagir avec la matière bien moindre que des électrons faiblement énergétiques.

Enfin la température constitue aussi un paramètre important, en exerçant un contrôle sur l'enrichissement en deutérium, bien que le mécanisme responsable ne soit pas clairement identifié. Néanmoins, dans le cadre d'une irradiation directe, les zones les plus exposées sont aussi des zones où la température est entre 2 et 4 fois plus élevée que dans le plan médian du disque protoplanétaire (Dullemond et al. 2007, Hirose et Turner 2011). La température n'est donc pas un facteur limitant dans le cadre de notre étude.

Dans le chapitre suivant, la méthode développée ici est appliquée à deux nouveaux analogues chimiques, possédant des groupes fonctionnels C-H (aromatiques, benzyliques, aliphatiques) en proportion variées. L'étude vise à mieux comprendre la nature du plateau isotopique (autour de  $320\text{‰}$ ) mesurés sur le PET, plus particulièrement son lien avec la nature des groupes fonctionnels de la matière organique.

# Chapitre 5

## Conséquences de l'irradiation ionisante sur la signature D/H de la MOI des chondrites CI

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Rappel des conditions expérimentales</b>	<b>112</b>
<b>5.2</b>	<b>Résultats</b>	<b>114</b>
5.2.1	Évolution structurale et chimique des films irradiés	114
5.2.2	Évolution isotopique des films irradiés	119
<b>5.3</b>	<b>Discussion</b>	<b>121</b>
5.3.1	Évolutions corrélées entre structure et isotopie	121
5.3.2	Détermination des facteurs de fractionnements intramoléculaires	122
5.3.3	Signature isotopique du précurseur de la MOI des chondrites CI et CM	125
5.3.4	Modifications de la signature isotopiques de la MOI sur le corps-parent	126
5.3.5	Évolution de la MO des CI et CM dans le disque protoplanétaire	127
<b>5.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>129</b>

---

Les expériences d'irradiation électronique sur du PET ont mis en évidence la présence d'un plateau isotopique pour un dépôt d'énergie supérieur à  $7.10^{24} \text{eV.cm}^{-3}$ . La valeur de ce plateau ( $328 \pm 85\%$ ) est indépendante de l'énergie du faisceau d'électrons et pourrait être reliée à la composition chimique et à la structure du film irradié (PET). Rappelons que le PET est composé deux groupes C-H en quantité égales (50% d'aromatiques et 50% d'aliphatiques). Dans ce second chapitre de résultats, nous voulons explorer le lien éventuel entre la valeur du fractionnement isotopique à saturation et la structure des analogues. Une telle approche doit permettre de mieux comprendre les mécanismes de fractionnements isotopiques intramoléculaires consécutifs à une irradiation ionisante.

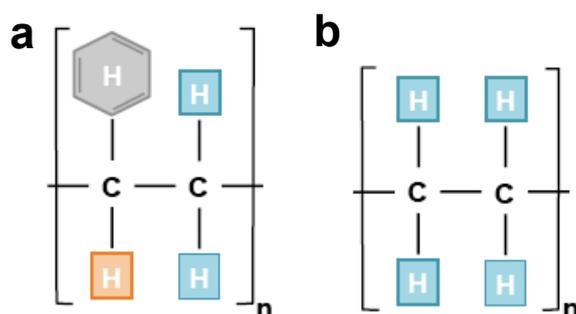


FIG. 5.1 – Formule structurale du Polystyrène (PS) et du Polyéthylène(PE) utilisés lors de cette étude. Les hydrogènes portés par les chaînes sont en bleu, ceux portés par le noyau aromatique en gris, et l'hydrogène benzylique est en orange.

Dans ce chapitre, nous avons choisi d'étendre l'étude démarrée avec le PET à deux autres films polymères présentant des proportions relatives différentes de groupements C-H. Les deux polymères sélectionnés sont le polyéthylène (PE) de formule  $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$  et le polystyrène (PS), de formule  $(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ . Ils ont été choisis en fonction de la présence en proportions variables de liaisons C-H. Dans le PS, 5/8 des atomes d'hydrogène sont portés par les noyaux aromatiques, 2/8 par les chaînes aliphatiques ( $\text{CH}_2$ ) et un 1/8 par liaison benzylique (CH) qui partage un carbone avec le noyau aromatique (figure 5.1). Le PE ne contient que des chaînes aliphatiques ( $\text{CH}_2$ ). La signature isotopique de départ de ces deux analogues est a été mesuré par chromatographie en phase gazeuse par Christian France-Lanord (CRPG Nancy), avec des valeurs de  $-30 \pm 10\%$  et de  $-76 \pm 7\%$  pour le PS et le PE (pour  $-33\%$  pour le PET précédemment étudié).

## 5.1 Rappel des conditions expérimentales

Des films minces de PE et de PS ont été irradiés à 30 keV et à température ambiante. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'énergie du faisceau n'est pas le paramètre clé lors de l'irradiation. Nous avons choisi cette énergie (30 keV) car cela permet un dépôt d'énergie dans toute l'épaisseur du film (contrairement aux basses énergies), avec ici une profondeur de pénétration moyenne des électrons ( $17,2 \mu\text{m}$ ) supérieure à l'épaisseur des films de PE ( $10 \mu\text{m}$ ) et de PS ( $1,3 \mu\text{m}$ , figure 5.2). De plus, c'est dans cette configuration que beaucoup de résultats (IRTF, RPE, TOF SIMS) ont été obtenus, ce qui

permet une comparaison directe entre les résultats de ce chapitre et ceux obtenus pour le PET.

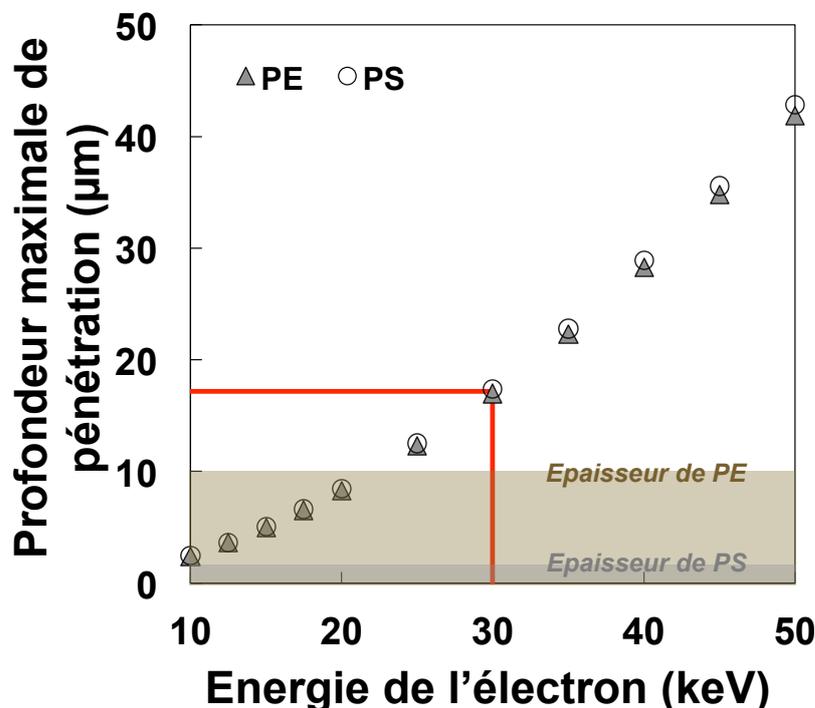


FIG. 5.2 – Evolution de la profondeur maximale de pénétration des électrons dans le PS et le PE, en fonction de l'énergie. Les lignes rouges correspondent aux conditions de l'étude (17,2µm à 30 keV) et les zones de couleurs représentent l'épaisseur de départ des films.

L'évolution de la structure moléculaire a été étudiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Pour le PS, des franges d'interférences sont présentes sur l'ensemble du spectre. Ces franges proviennent de la géométrie du dépôt (par spin-coating sur un wafer de silicium) et de la faible épaisseur du dépôt (1,3 µm). Le wafer et le film agissent comme des lames à faces parallèles, provoquant l'apparition d'interférences sinusoïdales sur le spectre infrarouge. Les interférences ont été supprimées en retirant la contribution sinusoïdale du spectre général. Cependant, cette linéarisation entraîne une moins grande précision lors des mesures de quantification (mesure de l'aire des bandes). Les barres d'erreurs associées au PS sont donc deux fois plus importantes que pour les autres polymères.

L'évolution chimique (C/H) des films irradiés a été mesurée par ToF-SIMS. Les rapports C/H du PE et du PS ont été déterminés en utilisant le rapport  $H^+/C_2H_4^+$ . Ceci s'explique par le fait que l'on travaille ici en polarité positive, qui offre une meilleure sensibilité pour la détection des masses importantes, correspondant ici à des fragments moléculaires des polymères irradiés. En ce qui concerne les analyses NanoSIMS, les mesures D/H sont faites suivant le même protocole que pour le PET (voir chapitre précédent).

Echantillon	Energie (keV)	Durée d'irradiation (s)	Perte d'énergie		
			électronique (MeV.cm <sup>-1</sup> )	Fluence (e.cm <sup>-2</sup> )	Dose (eV.cm <sup>-3</sup> )
PE	30	900	11	1.8 10 <sup>17</sup> (±3.10 <sup>16</sup> )	2.0 10 <sup>24</sup> (±3.10 <sup>23</sup> )
		1800		3.3 10 <sup>17</sup> (±5.10 <sup>16</sup> )	3.7 10 <sup>24</sup> (±7.10 <sup>23</sup> )
		3600		7.0 10 <sup>17</sup> (±1.10 <sup>17</sup> )	7.7 10 <sup>24</sup> (±1.10 <sup>24</sup> )
		5400		1.3 10 <sup>18</sup> (±2.10 <sup>17</sup> )	1.4 10 <sup>25</sup> (±3.10 <sup>24</sup> )
PS	30	900	9	1.7 10 <sup>17</sup> (±3.10 <sup>16</sup> )	1.6 10 <sup>24</sup> (±3.10 <sup>23</sup> )
		1800		3.3 10 <sup>17</sup> (±5.10 <sup>16</sup> )	3.0 10 <sup>24</sup> (±5.10 <sup>23</sup> )
		3600		6.9 10 <sup>17</sup> (±1.10 <sup>17</sup> )	6.2 10 <sup>24</sup> (±1.10 <sup>24</sup> )
		5400		1.3 10 <sup>18</sup> (±2.10 <sup>17</sup> )	1.2 10 <sup>25</sup> (±2.10 <sup>24</sup> )

Tableau 1- Résumé des conditions expérimentales du PE et du PS irradiés à 30 keV et température ambiante.

## 5.2 Résultats

### 5.2.1 Évolution structurale et chimique des films irradiés

L'évolution du spectre infrarouge du PE 2500 et 3800 cm<sup>-1</sup> est reportée figure 5.3). Au cours de l'irradiation, on observe une diminution de l'absorbance pour les groupes CH<sub>2</sub> (à 2850 et 2925 cm<sup>-1</sup>), ainsi qu'un élargissement des pics correspondant à la perte progressive de la cristallinité (le PE de départ est cristallin à 70% maximum). On note également l'apparition d'une bande large (ou plusieurs) entre 3100 et 3700 cm<sup>-1</sup> correspondant à l'étirement de la liaison H<sub>2</sub>O. Une telle bande, qui n'évolue plus entre 3.7 10<sup>24</sup> eV.cm<sup>-3</sup> et 1.4 10<sup>25</sup> eV.cm<sup>-3</sup> peut-être assimilée à une diminution de la perméabilité à l'eau atmosphérique du PE irradié. Le polyéthylène est peu perméable aux molécules polaires comme la vapeur d'eau (Henager 1987) mais l'irradiation ionisante peut altérer la perméabilité à l'eau, comme observé pour des doses de 4 10<sup>20</sup> eV.cm<sup>-3</sup> (Chytiri et al. 2006).

L'évolution des groupes fonctionnels C-H au cours de l'irradiation est déterminée à partir de l'aire des bandes infrarouges des CH<sub>2</sub> (à 2920 cm<sup>-1</sup>), CH (2890 cm<sup>-1</sup>) et des noyaux aromatiques (3030 cm<sup>-1</sup>). L'aire des bandes est normalisée à celles des spectres des polymères non irradiés et les données sont reportées figure 5.4. D'un point de vue général, on observe une diminution progressive des C-H au cours de l'irradiation, pour tout les échantillons. De plus, pour chaque échantillon, les différents groupes C-H sont perdus selon une cinétique comparable. Ceci suggère que la proportion relative de chaque groupe est conservée au cours de l'irradiation.

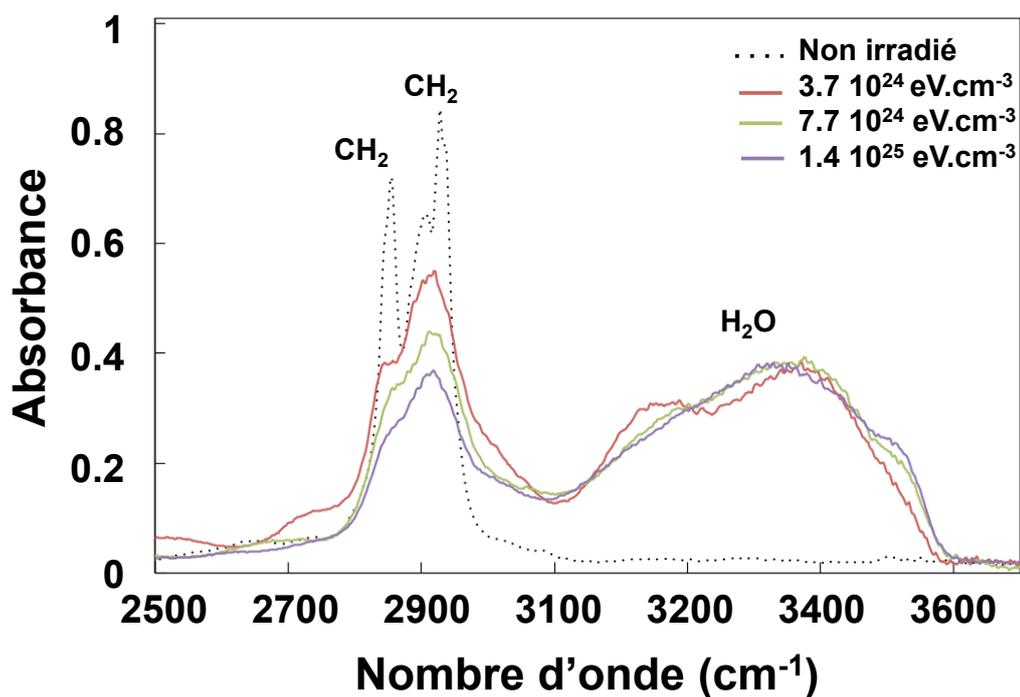


FIG. 5.3 – Détail du spectre infrarouge de PE irradié, entre 2500  $\text{cm}^{-1}$  et 3700  $\text{cm}^{-1}$ , pour différentes doses. On note une diminution globale de l'absorbance et un passage de bandes fines bien définies à des bandes plus larges. On note également la présence d'une bande large entre 3100  $\text{cm}^{-1}$  et 3600  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la contamination par de l'eau atmosphérique.

L'analyse des fragments moléculaires peut également apporter des informations sur l'évolution chimique au cours de l'irradiation. Le spectre ToF-SIMS de PS irradié pour une dose de  $1.2 \cdot 10^{25} \text{ eV.cm}^{-3}$  est reporté figure 5.5. Il est comparé à celui du film non irradié. Dans le cas du PS, après irradiation, les masses plus légères comme  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  ou  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ , correspondant aux fragments courts, sont plus abondantes (figure 5.5). A contrario, les masses les plus lourdes comme  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ,  $\text{C}_9\text{H}_7^+$  ou encore  $\text{C}_8\text{H}_9^+$ , sont beaucoup moins abondantes après irradiation.

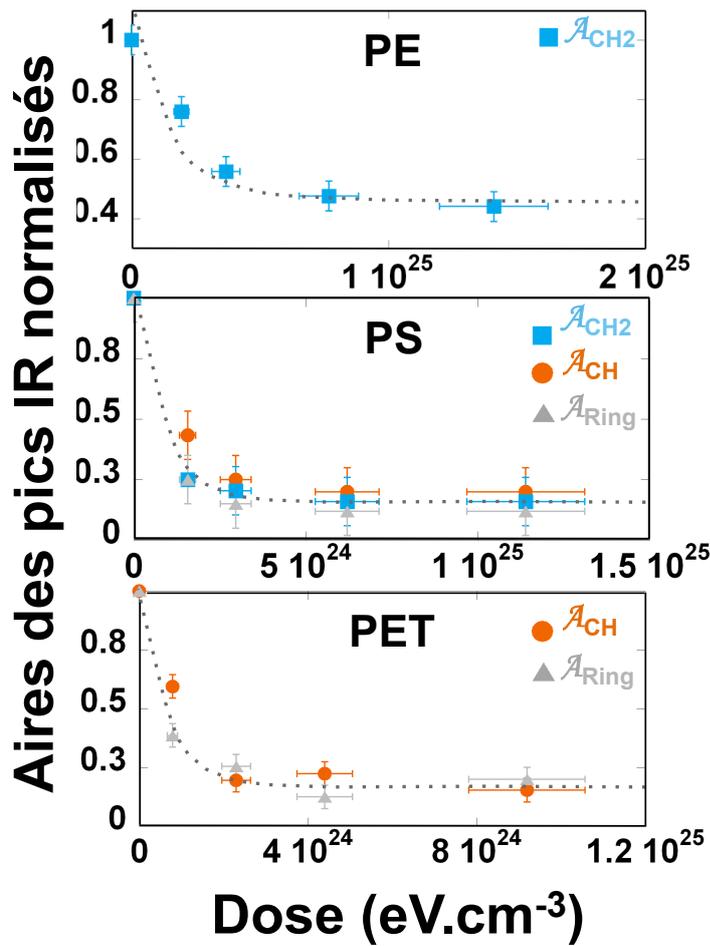


FIG. 5.4 – Évolution de l'aire des bandes infrarouges des différents groupes C-H normalisée à l'aire des bandes du film non irradié. L'aire est normalisée tel que  $A = 1 - \frac{1}{A_{\text{irradié}}}$ . Les données sont présentées en fonction de la dose. La cinétique d'évolution est comparable pour les trois échantillons, et la proportion relative de chaque groupe C-H est conservée au cours de l'irradiation.

Il est possible de décrire plus précisément la cinétique d'évolution des fragments de chaînes en reportant, pour une molécule légère ( $C_2H_3^+$ ) et une plus lourde ( $C_9H_7^+$ ) l'évolution de l'intensité des signaux (nombre de coups) de ces différents fragments au cours de l'irradiation. Ces intensités sont normalisées à celles des films non irradiés. Les résultats sont reportés figure 5.6. Dans le film irradié, on note que l'évolution en fonction de l'énergie déposée suit une loi du premier ordre pour les deux fragments moléculaires étudiés. On calcule, comme dans le chapitre précédent, la constante de dose associée à l'évolution de  $C_2H_3^+$  et  $C_9H_7^+$ . Avec une constante  $K_E$  respectivement égale à  $5 \cdot 10^{-25}$  et  $2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{eV}^{-1}$ , les deux évolutions apparaissent comme découplées.

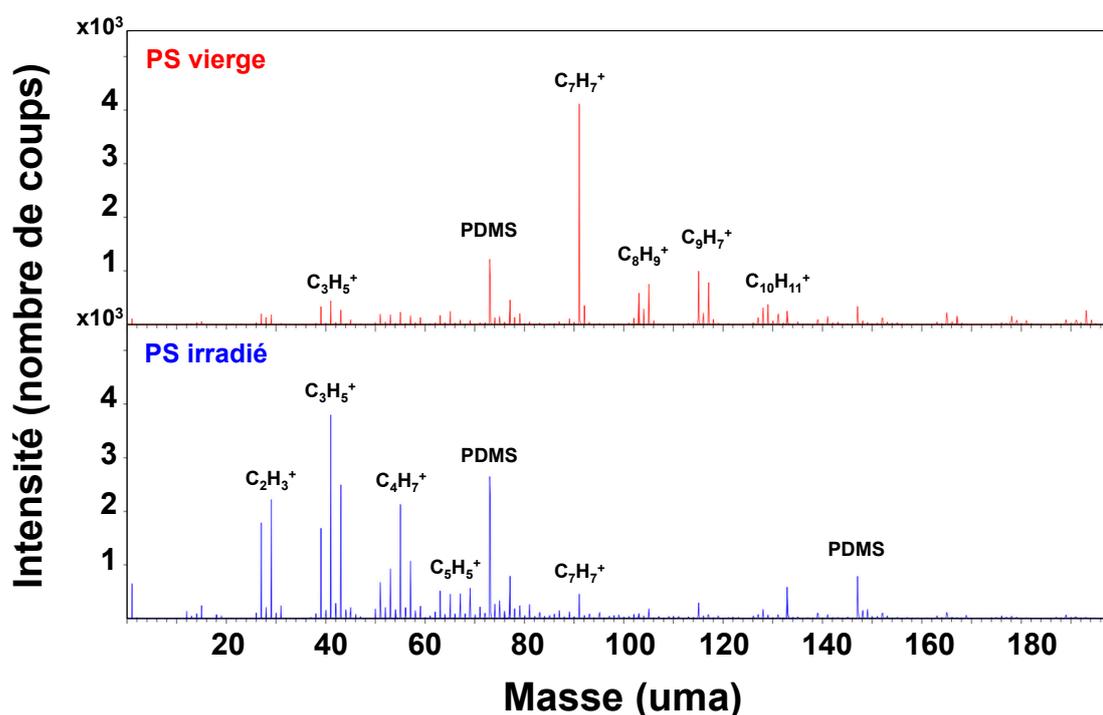


FIG. 5.5 – Comparaison des spectres ToF-SIMS (entre les masses 1 et 180) d'un film de PS vierge (en haut) et un film irradié pour une dose de  $1.6 \cdot 10^{24} \text{ eV} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Les fragments légers sont plus abondants après irradiation, et les plus lourds sont moins présents. La masse 92 est le résultat de contamination par PDMS (pour polydiméthylsiloxane,  $(\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi})_n$ ). Le PDMS est un contaminant de surface courant dans les polymères, qui peut résulter notamment de l'interaction entre les films et des supports (boîtes) ou instruments de manipulation en silicone.

Le mécanisme qui tend à concentrer les molécules légères et à casser les chaînes les plus longues sous irradiation n'est donc pas le même. Si la scission de chaînes opérant au cours de l'irradiation est responsable de l'augmentation des fragments légers, l'augmentation de la concentration en molécules légères pourrait être le résultat de la diminution de la ramification du film. Le PS perdrait progressivement les interconnexions (branches) qui connectent les chaînes, ce phénomène étant plus rapide que la scission des chaînes ( $K_E$  plus grand). Le film est ainsi progressivement linéarisé et dans un second temps les chaînes sont coupées. L'état de surface du PE (film mince commercial aplani par un adhésif cuivre) n'est pas aussi bon que celui du PS, et permet pas de comparer les résultats du PS avec ceux du PE irradié.

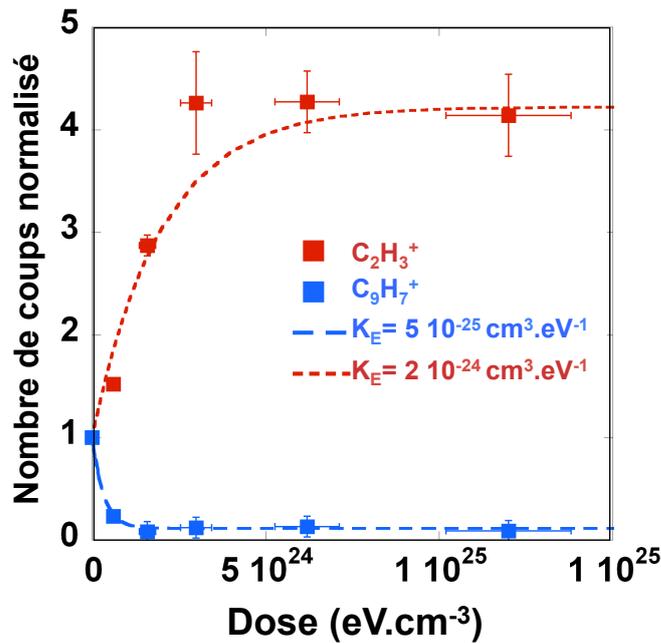


FIG. 5.6 – Évolution de l'abondance des fragments légers et lourd dans le PS (à gauche, pour  $C_2H_3^+$ , et  $C_9H_7^+$  normalisées au spectre non irradié de PS, et présenté pour différentes doses. Les deux évolutions sont découplées l'une de l'autre.

Enfin, l'évolution du rapport C/H est obtenue à partir du rapport du nombre de coups de  $H^+$  sur  $C_2H_4^+$  entre la zone irradiée et la zone non irradiée. Ce rapport est reporté figure 5.7 pour le PE et le PS. On remarque que pour les deux polymères, et de façon significativement similaire au PET, l'évolution du rapport C/H peut être décrite par la même loi cinétique du premier ordre. Un tel comportement, mis en évidence également pour le PET, permet d'extraire des constantes de doses de  $5 \cdot 10^{-25}$  pour le PS et  $4 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3 \cdot \text{eV}^{-1}$  pour le PE. Ces constantes de doses sont proches de celle décrivant l'évolution des fragments moléculaires légers (figure 5.6) et également de la constante de dose calculée pour le PET ( $4 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3 \cdot \text{eV}^{-1}$ ). En plus du rapport C/H, l'inverse de l'aire des bandes IR des groupes C-H présentées figure 5.4 sont également reportées. L'aire est normalisée tel que  $A = 1 - \frac{1}{A_{redupic}}$ . Les données IR montrent une évolution en fonction de la dose comparable à celle du rapport H/C. Les analyses IR et ToF-SIMS montrent donc que les évolutions structurales et chimiques sont couplées et sont similaires pour les trois analogues. En effet, les  $K_E$  des trois polymères (PE, PET, PS) sont sensiblement les mêmes.

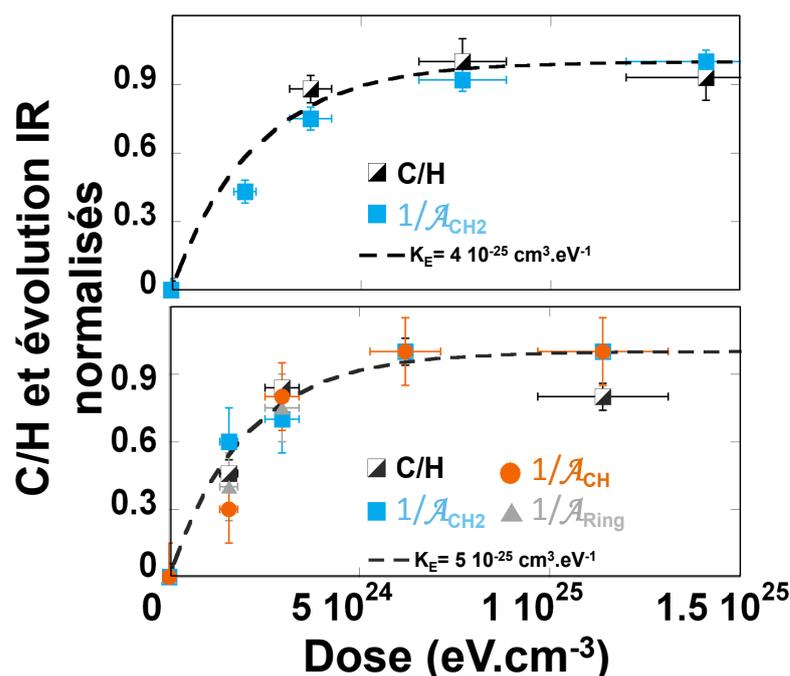


FIG. 5.7 – Évolution structurale et chimique en fonction de la dose, pour le PS et le PE. Cette évolution est obtenue en combinant les données IRTF et TOF-SIMS.  $K_E$  est la constante de dose calculée à partir d'une réaction du premier-ordre.

## 5.2.2 Évolution isotopique des films irradiés

Comme pour le PET, les analyses isotopiques (D/H) ont été réalisées par Nano-SIMS. Les films irradiés montrent un enrichissement en deux étapes, en fonction de la dose (figure 5.8). Les données isotopiques du PET pour les doses moyennes et grandes sont également reportées 5.8. Les données pour les doses les plus faibles (correspondant à un  $\delta D \leq 0$ ) et dont les valeurs sont uniquement liées à l'hydrogénation des quinones, ne sont pas prises en compte ici.

La première étape d'évolution du D/H est un enrichissement en deutérium qui augmente avec la dose, avec un maximum de  $529 \pm 120\%$  pour une dose  $6.2 \cdot 10^{24} \text{ eV.cm}^{-3}$  dans le cas du PE. On observe le même comportement pour le PS, avec une valeur de  $316 \pm 29\%$  pour une dose  $7.7 \cdot 10^{24} \text{ eV.cm}^{-3}$ . Les deux doses sont par ailleurs très proches au vu des incertitudes associées ( $\pm 1 \cdot 10^{24} \text{ eV.cm}^{-3}$ ).

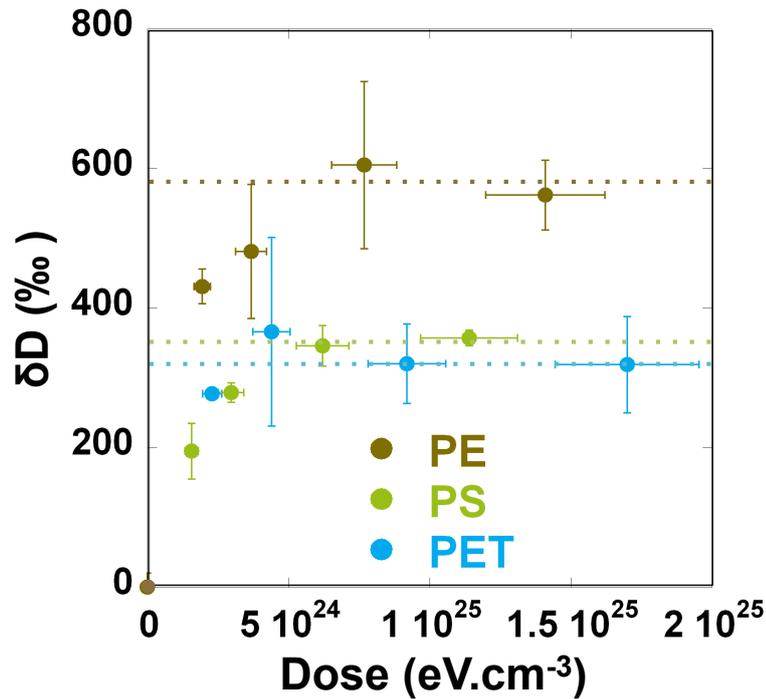


FIG. 5.8 – Évolution isotopique du PS, PE, et PET irradiés à 30 keV et température ambiante en fonction de la dose. L'enrichissement se fait en deux étapes successives, avec un enrichissement en deutérium et un plateau. Les lignes pointillées représentent la valeur moyenne de chaque plateau isotopique.

La seconde étape est une valeur plateau, obtenue pour les doses les plus élevées (respectivement de  $1.4 \cdot 10^{25} eV \cdot cm^{-3}$  et  $1.2 \cdot 10^{25} eV \cdot cm^{-3}$  pour le PE et le PS). La valeur du plateau est prise comme la moyenne des deux valeurs mesurées pour les doses les plus hautes et l'incertitude associée est la somme quadratique des incertitudes sur chaque valeur. La valeur du plateau est plus élevée pour le polymère le plus aliphatique (le PE), avec  $583 \pm 85$ ‰, contre  $352 \pm 11$ ‰ pour le PS. L'évolution des deux analogues est comparable à celle du PET, dont l'irradiation à 30 keV à moyenne et haute dose est également reporté figure 5.7. Comme discuté précédemment, pour une doses supérieures à  $7 \cdot 10^{24} eV \cdot cm^{-3}$ , l'enrichissement en deutérium atteint un plateau, avec une valeur mesurée pour le PET de  $320 \pm 75$ ‰ inférieure à celle du PS.

Echantillon	Dose (eV.cm <sup>-3</sup> )	δD vs. SMOW (‰)	H/C (at)	Constante de dose (cm <sup>3</sup> .eV <sup>-1</sup> )
PE	2.0 10 <sup>24</sup> (±3.10 <sup>23</sup> )	355 (±25)	0.85 (±0.1)	4.0 10 <sup>-25</sup>
	3.7 10 <sup>24</sup> (±7.10 <sup>23</sup> )	405 (±96)	0.69 (±0.08)	
	7.7 10 <sup>24</sup> (±1.10 <sup>24</sup> )	529 (±120)	0.64 (±0.08)	
	1.4 10 <sup>25</sup> (±3.10 <sup>24</sup> )	486 (±50)	0.65 (±0.08)	
PS	1.6 10 <sup>24</sup> (±3.10 <sup>23</sup> )	165 (±40)	0.65 (±0.02)	5.0 10 <sup>-25</sup>
	3.0 10 <sup>24</sup> (±5.10 <sup>23</sup> )	249 (±14)	0.58 (±0.01)	
	6.2 10 <sup>24</sup> (±1.10 <sup>24</sup> )	316 (±29)		
	1.2 10 <sup>25</sup> (±2.10 <sup>24</sup> )	327 (±11)	0.63 (±0.04)	

Tableau 2. Principaux résultats expérimentaux isotopiques et chimiques se rapportant à l'irradiation du PE et du PS irradiés à 30 keV et température ambiante.

## 5.3 Discussion

### 5.3.1 Évolutions corrélées entre structure et isotopie

L'ensemble des résultats reportés dans la section précédente, et leur comparaison avec les données pour le PET, montrent que les trois analogues étudiés présentent des plateaux isotopiques, chimiques et structuraux pour des doses supérieures à 7.10<sup>25</sup> eV.cm<sup>-3</sup>. Les constantes de doses calculées à partir des données structurales et chimiques sont reportées pour les trois films (figure 5.9).

Les lois cinétiques du premier-ordre et les constantes de doses associées décrivent précisément l'évolution de l'enrichissement en deutérium, et plus généralement l'ensemble des évolutions chimiques et structurales des analogues au cours de l'irradiation. Il existe donc une corrélation très nette entre l'évolution structurale, chimique et isotopique de la matière organique irradiée. Il est raisonnable d'envisager une réaction d'échange isotopique entre un gaz dissocié, généré par le faisceau et le résidu solide. Si l'origine précise de l'échange isotopique n'est pas connue ici, on peut néanmoins estimer que cet équilibre a lieu à partir d'une certaine énergie déposée dans le volume, estimée dans les conditions de notre étude à environ 7.10<sup>25</sup> eV.cm<sup>-3</sup>. De plus, si une réaction d'échange entre le gaz dissocié et le solide est envisageable, alors ce gaz ne doit pas avoir une température élevée. La température de fusion de ces polymères est relativement basse, entre 95°C (pour le PS) et jusque 170°C pour le PET (données GoodFellow pour des films commerciaux). Une interaction prolongée entre un gaz ionisé chaud et les films polymères aurait entraîné l'apparition de bulles à la surface du film, signe d'un dégazage important. Ces bulles n'ont jamais été observées pendant, ou l'après l'irradiation.

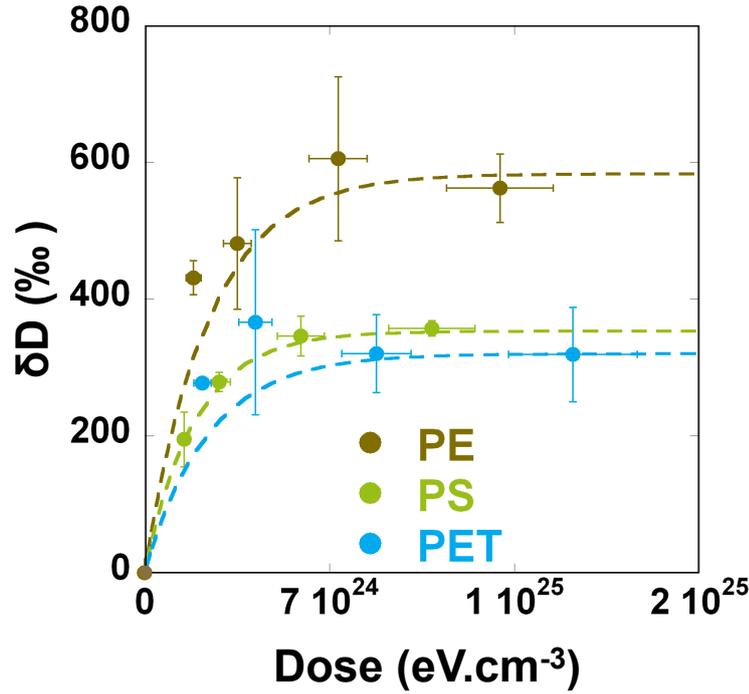


FIG. 5.9 – Evolution isotopique du PS, PE, et PET irradiés à 30 keV et température ambiante en fonction de la dose. Les lignes pointillées représentent les tendances d’enrichissement calculées à partir de réactions du premier ordre et pour des constantes de doses issues des données structurales et chimiques.

### 5.3.2 Détermination des facteurs de fractionnements intramoléculaires

Pour déterminer la signature isotopique de chaque groupe fonctionnel, on procède par bilan de masse, en supposant les plateaux isotopiques observés comme la signature à l’équilibre des trois films. La valeur du plateau est prise comme la moyenne des deux valeurs obtenues pour les plus hautes doses et exprimées par rapport à la valeur SMOW. De plus, les proportions relatives de chaque groupe fonctionnel sont conservées au cours de l’irradiation (figure 5.4). Dans ces conditions, on peut tenter d’exprimer les valeurs de fractionnement correspondant à chaque groupe fonctionnel à partir des valeurs à saturation mesurées dans nos trois polymères :

$$(D/H)_{PE} = 1 \times (D/H)_{Aliph} \quad (5.1)$$

$$(D/H)_{Aliph} = 508 \pm 130 \quad (5.2)$$

$$(D/H)_{PET} = 1/2 \times (D/H)_{Aliph} + 1/2 \times (D/H)_{Arom} \quad (5.3)$$

$$(D/H)_{Arom} = 68 \pm 158 \quad (5.4)$$

$$(D/H)_{PS} = 2/8 \times (D/H)_{Aliph} + 5/8 \times (D/H)_{Arom} + 1/8 \times (D/H)_{Benz} \quad (5.5)$$

$$(D/H)_{Benz} = 1220 \pm 220 \quad (5.6)$$

Ces résultats sont ensuite exprimés en termes de facteurs de fractionnement intramoléculaire ( $\alpha$ ). Cela permet la comparaison de ces données avec de précédentes études. Ainsi :

$$\alpha_{Benzylique-Aromatique} = \frac{(D/H)_{Benz}}{(D/H)_{Arom}} = 2.08 \pm 0.13$$

$$\alpha_{Aliphatique-Aromatique} = \frac{(D/H)_{Aliph}}{(D/H)_{Arom}} = 1.41 \pm 0.1$$

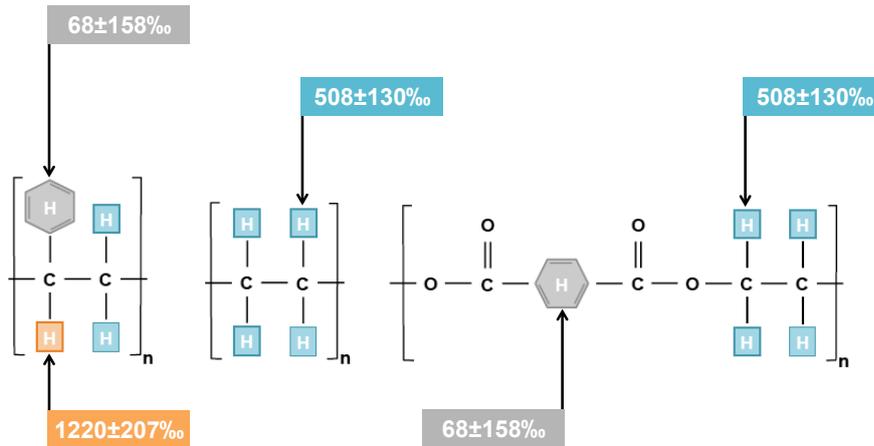


FIG. 5.10 – Schéma représentant la signature isotopique des différentes liaisons C-H, avec l'hydrogène benzylique (orange), aliphatique (bleu) et aromatique (gris) calculées à partir de l'irradiation du PE, PS et du PET à 30 keV et température ambiante.

La signature isotopique de groupes fonctionnels dans la MOI d'objets naturels n'a pas fait l'objet d'études exhaustives. Dans le cas des chondrites carbonées, seule la chondrite Orgueil (CI) a fait l'objet de telles mesures (Rémusat et al. 2006). Dans cette étude, les mesures par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS) ont permis de mesurer le  $\delta D$  pour les hydrogènes benzyliques, aliphatiques et aromatiques, avec des valeurs respectives de  $1250 \pm 50 \text{‰}$ ,  $550 \pm 50 \text{‰}$  et  $150 \pm 50 \text{‰}$  (par rapport à la valeur du SMOW). L'enrichissement est d'autant plus grand que la liaison C-H est faible  $87 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour les benzyliques contre  $111 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour les C-H aromatiques. Le

groupement C-H possédant l'hydrogène le plus mobile est également le celui qui est le plus riche en deutérium. Nous observons également cette tendance lors de l'irradiation (figure 5.10), avec un enrichissement en deutérium maximal pour l'hydrogène en position benzylique ( $1220 \pm 207\%$ ) et minimal pour l'hydrogène dans les cycles aromatiques ( $68 \pm 158\%$ ). De plus, les valeurs de fractionnement intramoléculaire dans Orgueil (Rémusat et al. 2006) sont très proches de celles mesurées dans les trois films irradiés, avec  $\alpha_{benzylique-aromatique} = 1.96 \pm 0.05$  et  $\alpha_{aliphatique-aromatique} = 1.35 \pm 0.05$  (figure 5.11 et tableau 3).

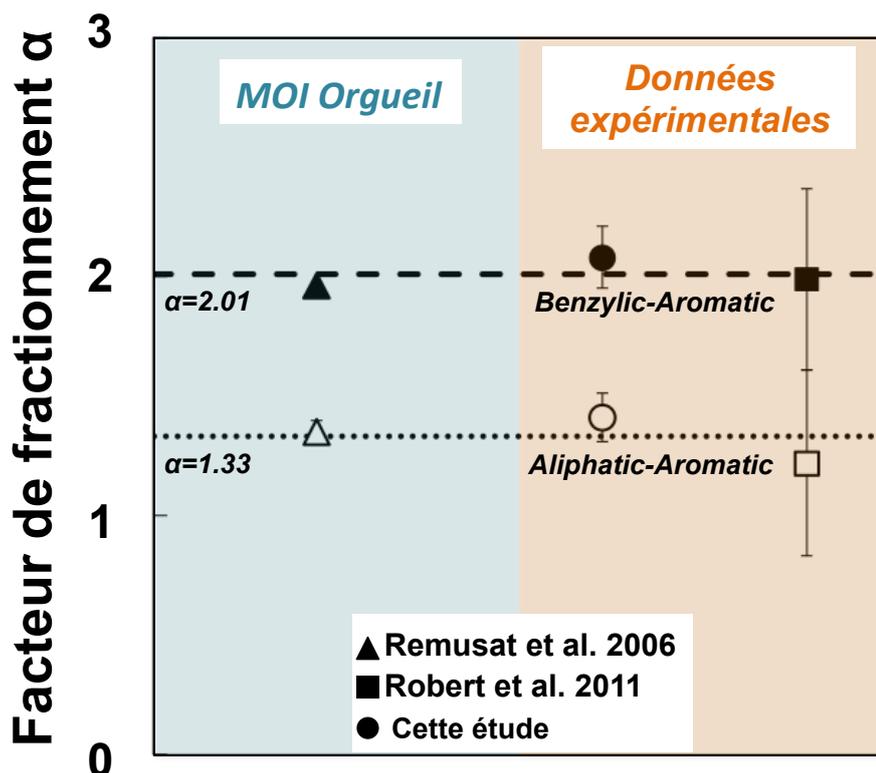


FIG. 5.11 – Facteurs de fractionnements intramoléculaires calculées à partir des D/H moléculaires calculés précédemment. Les facteurs de fractionnement après irradiation sont remarquablement proches des mesures faites dans la chondrite CI Orgueil et reproduits expérimentalement entre un plasma riche en  $D_3^+$  et une macromolécule insoluble.

Tous ces résultats analytiques et expérimentaux pointent vers une lien entre l'énergie de la liaison C-H et l'enrichissement en deutérium à l'échelle moléculaire, lors d'une réaction d'échange à l'équilibre entre un gaz ionisé et un solide.

Etude	$\delta D_{Benz}$	$\delta D_{Aliph}$	$\delta D_{Arom}$	$\alpha_{Benz-Arom}$	$\alpha_{Aliph-Arom}$
<b>Ce travail</b>	1220±207	508±130	68±158	2.08±0.13	1.41±0.10
<b>Rémusat et al. 2006</b>	1250±50	550±50	150±50	1.96±0.05	1.35±0.05
<b>Robert et al. 2011</b>				1.99±0.38	1.22±0.39

Tableau 3. Signatures isotopiques intramoléculaires et facteurs de fractionnements à l'équilibre déterminés à partir des échantillons irradiés. Les mesures faites dans la chondrite CI Orgueil (Rémusat et al. 2006) et les résultats expérimentaux de Robert et al (2011) sont également reportés.

### 5.3.3 Signature isotopique du précurseur de la MOI des chondrites CI et CM

Les facteurs de fractionnement intramoléculaires produits lors de l'irradiation de matière organique sont comparables à ceux mesurés dans Orgueil. L'irradiation par des rayonnements ionisants fournit donc un processus possible pour expliquer l'origine des enrichissements en deutérium de la MOI d'Orgueil. L'irradiation ionisante peut également apporter des informations concernant la signature isotopique du précurseur de la MOI d'Orgueil. En effet, nos analogues possèdent tous une signature D/H de départ très proche de la signature terrestre (respectivement  $-30\pm 10\%$ ,  $-76\pm 7\%$  et  $-33\%$  pour le PS, PE et le PET). Les fractionnements intramoléculaires reportés dans cette étude décrivent l'amplitude du fractionnement pour un processus partant d'une signature de départ et aboutissant à une signature isotopique finale. Dans Orgueil, seule la signature isotopique finale est connue, et l'ampleur du fractionnement est très proche de celui des films irradiés, avec des facteurs de fractionnement semblables. Ceci implique donc que le précurseur d'Orgueil possédait une signature isotopique très proche de nos échantillons non irradiés, ce qui correspond à la signature terrestre.

Si le précurseur de la matière organique d'Orgueil avait une signature isotopique compatible aux abondances terrestre, alors l'eau dans Orgueil et la matière organique ont sûrement partagé un réservoir commun. En effet, la matière organique ne représente qu'un peu plus de 3.5% du poids de la chondrite (Rémusat, 2005). Orgueil est principalement constituée de silicates hydratés comme les phyllosilicates, qui forment jusque 90% de la matrice d'Orgueil (Garenne et al. 2014). La signature isotopique de la chondrite est donc dominée par le D/H de l'eau dans les silicates, avec un rapport D/H global de  $\delta D = 91\pm 64\%$  (Robert 2002). Cette signature est très proche de celle de l'eau terrestre, qui correspond également à la signature de départ de nos analogues. Ce lien entre l'eau et la matière organique dans Orgueil indique donc une potentielle accréation à partir de précurseurs possédant une signature isotopique commune et comparable à la signature D/H terrestre.

La récente mesure du D/H de la comète provenant de la ceinture de Kuiper à révélée une signature isotopique ( $D/H = 1.61\pm 0.24 \cdot 10^{-4}$ , Hartogh et al. 2011) très similaire à la Terre et aux chondrites CI. L'eau et de la matière organique dans Orgueil pourrait donc provenir d'un réservoir commun avec les comètes de la famille de Jupiter. Ce réservoir

est donc situé dans une zone du disque plus interne que le réservoir dont les comètes du Nuage d'Oort sont issues, ces dernières présentant des rapports D/H significativement plus importants (jusque  $D/H = 3.3 \cdot 10^{-4}$  pour Haley-Bopp, Meier et al. 1998).

### 5.3.4 Modifications de la signature isotopiques de la MOI sur le corps-parent

L'enrichissement systématique en deutérium plus important dans la MOI des chondrites par rapport à l'eau dans Orgueil pourrait être le résultat de l'interaction entre la matière primitive et le vent solaire, avant l'accrétion sur les corps parents. L'irradiation par l'étoile pourrait alors expliquer l'enrichissement en deutérium de la matière organique pas uniquement dans Orgueil, mais également dans les CI et l'ensemble des CM. En effet, la MOI de ces deux groupes a des signatures communes, avec des valeurs entre 693 et 978‰, à l'exception de Bells (3283‰, Alexander et al. 2007). De telles considérations supposent que la signature de la matière organique dans ces objets n'a pas été modifiée par la circulation de fluides après l'accrétion sur le corps parent. Si les chondrites CI et CM ont subi de l'altération aqueuse, avec une température du fluide n'ayant sans doute pas dépassé 50°C pour les CI (Leshin et al. 1997) et 150°C pour les CM (Guo et Eiler 2007), il n'existe aucune corrélation claire entre la composition de la MOI dans ces chondrites, et l'intensité de l'altération (Orthous-Daunay et al. 2013). De plus, les radicaux présents dans les CI et CM Orgueil (Binet et al. 2002) ont aussi montré une certaine résistance à l'eau portée à ébullition lors de la procédure d'extraction de la MOI d'Orgueil (Rémusat et al. 2005) ce qui permet de penser qu'ils ont été également préservé pendant le processus d'altération sur le corps-parent.

Si la composition chimique est peu affectée, quand est-il d'un point de vue isotopique ? Sur ce point, les résultats divergent. L'interaction entre macromolécule insoluble (2-Ethyl-naphthène) et des gaz comme  $H_2$  et  $H_2O$  n'a pas montré de d'échanges isotopiques à température ambiante (Robert et al. 2011). Cependant, ce résultat va à l'encontre de ceux obtenus à plus haute température (120°C) pour un charbon terrestre, exposé à un flux de  $D_2O$  (Wang et al. 2011). Si la question de possibles échanges isotopiques entre la matière organique et les fluides (l'eau) sur le corps parent reste une question ouverte, nos résultats montrent qu'une partie (au moins) de la signature isotopique pré-accrétionnelle de la matière organique a été conservée dans ces chondrites.

En plus de l'altération par des fluides, de récentes analyses par spectroscopies Raman et infrarouge d'un ensemble de chondrites CM et de CI ont montré que la plupart de ces chondrites ont subi un épisode de métamorphisme thermique de courte durée (Quirico et al. 2014). La structure de la MOI de ces chondrites présente des similarités importantes avec des films de carbones amorphes ayant subi des recuits sur de courtes durées et pour des températures supérieures à 600°C. Cet épisode de métamorphisme thermique très court pourrait correspondre à un épisode de choc sur le corps parent, résultant d'un impact. Un tel épisode aurait alors joué un rôle dans l'évolution de la MOI de ces chondrites, et donc modifier la signature isotopique du précurseur de la matière organique

Cependant, les mêmes auteurs indiquent qu'il n'est pas possible de déterminer si cet

épisode a lieu au cours de l'accrétion sur le corps-parent, ou avant. Les auteurs mettent également en évidence que l'irradiation ionisante pourrait expliquer pour partie la structure désordonnée observée. En effet, certaines caractéristiques Raman des spectres observés sont proches de celles obtenus lors de l'irradiation ionique de suie (Brunetto et al. 2009). Dans cette étude, des suies (solides carbonés provenant de la combustion incomplète d'hydrocarbures aromatiques) sont irradiés par des ions ( $H^+$ ,  $He^+$ , et  $Ar^{++}$ ) entre 200 et 400 keV. Les résultats montrent une diminution de l'intensité des spectres Raman, ainsi que l'élargissement à mi-hauteur des bandes D et G et une progressive amorphisation en fonction de l'énergie déposée. Les spectres irradiés sont similaires à ceux de chondrites carbonées comme Murray (CM2) ou Tagish Lake (C2 non groupée). La structure de la MOI des chondrites CI et CM serait donc directement reliée à leur histoire pré-accrétionnelle. Cette observation va dans le sens des résultats présentés dans ce chapitre.

### 5.3.5 Évolution de la MO des CI et CM dans le disque protoplanétaire

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, l'irradiation est un processus rapide à l'échelle du disque. Les doses calculées sont compatibles avec une exposition à la surface du disque en quelques centaines d'années (tableau 4). On peut alors proposer un scénario pour expliquer l'enrichissement en deutérium des poussières de matière organique dans le disque (figure 5.12).

Le précurseur de la MOI, dont la nature exacte demeure pour l'instant inconnue, pourrait se former dans les zones opaques du disque, qui sont à la fois denses et protégées des rayonnements de l'étoile T-Tauri. Une molécule linéaire simple, comme l'acétylène ( $C_2H_2$ ), détectée dans les disques (Pontoppidan et al. 2010) pourrait être une bonne candidate. En effet, des molécules aromatiques peuvent être obtenues à partir d'acétylène par irradiation ionisante, avec notamment la formation de benzène (à 200 keV, 30°C et pour des pressions allant de 0,004 à 0,4 bar, Field 1964) ou des HAP par pyrolyse avec un gaz à des températures proche de 1000K (Morgan et al. 1991). A ce propos, le benzène, même s'il est une molécule aromatique simple, a été détecté dans les chondrites carbonées (Sephton 2002) et pourrait participer à la formation d'hydrocarbures plus complexes (Frenklach et Feigelson. 1989). Un tel scénario est hypothétique, mais illustre la possible hétérogénéité du précurseur, hétérogénéité précédemment mise en avant pour expliquer la structure chimique et la structure de la MOI des chondrites (Quirico et al. 2009 ; Rémusat et al. 2010).

	Energie (keV)	Perte d'énergie moyenne (eV.cm <sup>-1</sup> )	Flux intégré (e <sup>-</sup> .cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Débit de dose intégré (eV.cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Temps d'exposition (années)
PE	1-10	48	13800	1.5 10 <sup>12</sup>	1.5 10 <sup>2</sup>
PS	1-10	50	13800	1.5 10 <sup>12</sup>	1.5 10 <sup>2</sup>
PET	1-10	67	13800	2.0 10 <sup>12</sup>	1.1 10 <sup>2</sup>

Tableau 4. Perte d'énergie moyenne, flux et débit de dose intégrés dans le cas d'un régime de basse énergie (électrons entre 1 et 10 keV). Les calculs sont basés sur les mesures du vent solaire actuel (Lin et al. 1995) et les durées d'exposition prennent en compte la magnitude du flux T-Tauri (1000 fois supérieur au flux solaire actuel).

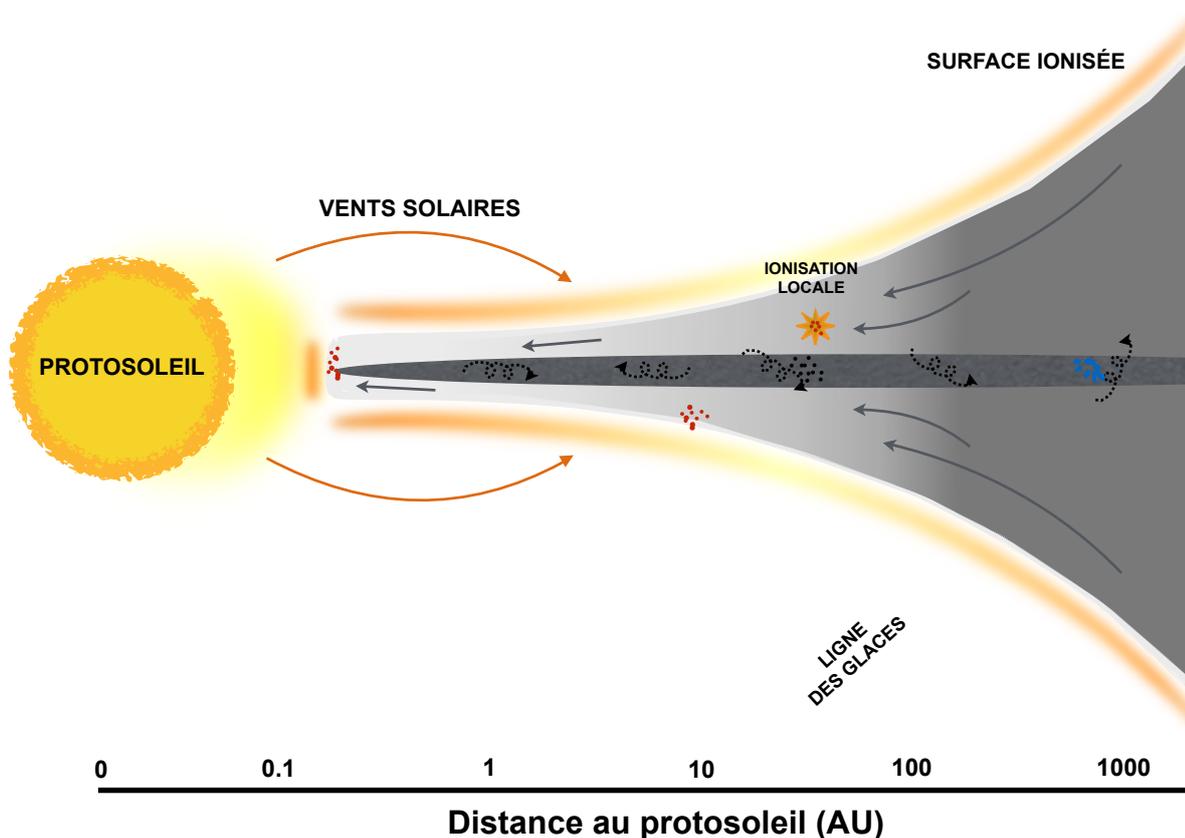


FIG. 5.12 – Schéma de l'interaction entre la matière organique du disque, condensée dans les zones opaques et denses, enrichie en D après irradiation par les électrons du vent solaire, des phénomènes d'ionisations locales, ou par réactions gaz-grains (en bleu) à basse température (modifié à partir de Rémusat et al. 2010).

Ce précurseur, une fois condensé, est transporté au cours de sa vie un certain nombre de fois à l'aplomb du disque, du fait de la turbulence. Dans ces zones surfaciques du disque, le grain est irradié par le vent solaire. Ces irradiations se produisent pendant des durées très courtes (quelques siècles) et compatibles avec les simulations de temps de résidences verticaux des poussières aux hautes altitudes (Ciesla, 2010). Des phénomènes d'ionisations locaux, assimilables à de décharges énergétiques peuvent aussi ioniser ces poussières dans des couches plus profondes. Les quantités d'énergies supposées lors de ces réactions sont gigantesques, jusque  $10^{41}$  eV (Muranushi, 2009) et demeurent pour l'instant largement mal contraintes. Un autre point important concerne l'évolution même du disque. En effet, au fur et à mesure de la formation des premiers corps, le disque devient de moins en moins opaque aux rayonnements. Cette diminution de l'opacité est la conséquence de la diminution du rapport grain-gaz, consécutive à la formation de corps de plus en plus gros par l'accrétion des poussières. Une étude portant sur la modélisation du gaz et de la poussière dans un disque plus ou moins turbulent (Birnstiel et al. 2010) a montré que le rapport grain-gaz global du disque reste stable pendant 100000 ans (qui correspond à une période d'accrétion continue de matière vers l'étoile) puis chute de moitié (passant de 0.01 à 0.006) en moins de 600000 ans, avant de tendre vers 0 au bout de quelques millions d'années. Pendant cette période, qui correspond à la fin de l'épisode T-Tauri de l'étoile, les vents solaires pénètrent plus profondément dans le disque. L'irradiation directe est donc favorisée par l'évolution du disque, et rend progressivement accessible des régions profondes, jusque là peu exposées aux rayonnements.

## 5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons poursuivi la démarche initiée sur le PET, dans le but de comprendre le lien entre le plateau isotopique observé pour les doses importantes et la nature des liaisons C-H dans la MOI. Le travail sur deux polymères (PS et PE) possédant des proportions relatives différentes d'hydrogène aliphatique, aromatique, et benzylique, a permis de renforcer le lien entre évolution de la structure (les groupements fonctionnels à l'IRTF et les fragments moléculaires à la ToF-SIMS), de la composition chimique (C/H) et de la signature isotopique (D/H). Tous les échantillons évoluent suivant une cinétique commune. Celle-ci peut être représentée par une réaction cinétique du premier ordre. De cette loi est extraite une constante de dose, qui est similaire pour le PS, le PE et également le PET. Cette constante permet également de décrire l'évolution isotopique des films irradiés, avec la présence d'un enrichissement en deutérium et d'une valeur à saturation d'amplitude différente pour chaque film (mais atteinte pour la même dose électronique). La présence de ces plateaux différentiels accrédite un fractionnement proche de l'équilibre, entre un gaz dissocié généré par l'irradiation et le résidu solide. Ces plateaux permettent également de comprendre l'existence d'un lien étroit entre l'ampleur du fractionnement D/H et la façon dont l'hydrogène est impliqué dans la structure de la MOI (avec un enrichissement en D maximal dans les liaisons C-H présentant la plus faible énergie de dissociation).

Ces plateaux ont permis de calculer les rapports D/H moléculaires et les facteurs de fractionnements associés. Ceux-ci sont étonnamment proches de ceux mesurés dans la

chondrite Orgueil (Rémusat et al. 2006). L'ensemble de ces résultats permet de pointer une origine nébulaire de l'enrichissement de la matière organique d'Orgueil en quelques siècles par l'irradiation provenant de l'étoile centrale. De tels résultats sont exportables à l'ensemble des CI, et CM, qui présentent des abondances isotopiques comparables et dont les processus secondaires ont peu ou prou altéré la signature isotopique de la MOI.

Au vu de nos résultats expérimentaux, la possibilité d'une évolution découplée entre la MOI très riche en deutérium et la signature de l'eau dans la chondrite Orgueil doit être étudiée. Il apparaît donc nécessaire d'explorer ici l'impact des rayonnements ionisants similaires sur des silicates riches en eau. C'est l'objet du dernier chapitre.

# Chapitre 6

## Effets des irradiations ionisantes sur la signature D/H de silicates hydratés

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Rappels des conditions expérimentales</b>	<b>133</b>
<b>6.2</b>	<b>Résultats</b>	<b>135</b>
6.2.1	Silice amorphe	135
6.2.2	Serpentine amorphe	136
6.2.3	Muscovite cristalline	137
<b>6.3</b>	<b>Discussion</b>	<b>141</b>
6.3.1	Influence de la profondeur de pénétration des électrons sur les modifications structurales et isotopiques	141
6.3.2	Effet de la température lors de l'irradiation des analogues de silicates hydratés	143
6.3.3	Évolution de la signature isotopique des silicates en fonction du dépôt d'énergie	144
6.3.4	Influence de la profondeur des profils D/H sur la signature isotopique	146
6.3.5	Distillation de Rayleigh	147
6.3.6	Évolution découplée des silicates et de la MOI irradiés dans le disque protoplanétaire	150
<b>6.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>152</b>

---

Les silicates hydratés ne sont pas directement détectés dans les disques. Cependant, ils sont largement observés dans la matrice des chondrites carbonées, principalement sous forme de phyllosilicates (Bunch et Chang 1980) et d'amorphes hydratés (Abreu et Brearley 2010). Il a été proposé que ces phases soient formées sur le corps parent (Zolensky et McSween 1988) ou avant l'accrétion, lors par exemple du passage d'une onde de choc dans les régions externes et froides du disque (Ciesla et al, 2003). Si cette question est très largement débattue, il se pourrait néanmoins qu'une partie des silicates hydratés dans les chondrites soit du matériau pré-accrétionnel.

La signature isotopique de ces phases dans les chondrites carbonées montre un enrichissement en deutérium systématiquement moins important que pour la matière organique (figure 6.1), mais reste comme la matière organique largement enrichie comparée à la valeur à la nébuleuse protosolaire. Dans ce contexte, si l'irradiation ionisante a montré des effets importants sur la minéralogie et la structure des silicates (Demyk et al. 2001 ; Carrez et al, 2002), l'effet sur le rapport D/H n'est lui pas connu.

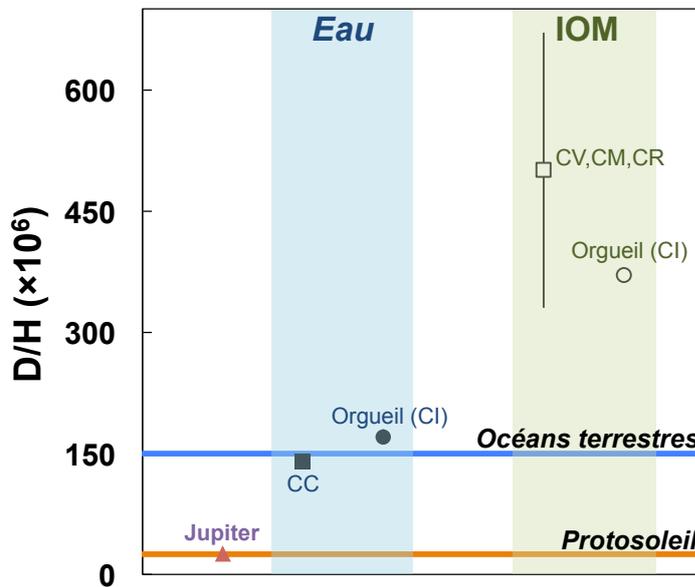


FIG. 6.1 – Rapports D/H de l'eau dans les chondrites carbonées (moyenne) et dans Orgueil (CI), reportés avec le D/H de la fraction insoluble de matière organique (IOM dans les chondrites CV, CR, CM (moyenne) et dans Orgueil (CI). Les signatures des océans terrestres et du protosoleil sont également représentées. Les valeurs D/H proviennent de Robert (2002).

L'objet de ce chapitre est donc l'étude de l'effet des rayonnements ionisants sur la signature isotopique de silicates hydratés. Dans ce dernier chapitre de résultats, la démarche développée pour l'étude de la matière organique est adaptée à des analogues de silicates hydratés. Nous nous concentrerons ici sur les modifications isotopiques induites par l'irradiation électronique d'analogues de silicates hydratés.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les modifications isotopiques consécutives à l'irradiation d'un analogue de composition simple ( $\text{SiO}_2$ ). Une telle compo-

tion servira de matériau modèle pour comprendre l'évolution isotopique et chimique d'amorphes simples irradiés. Une composition plus complexe  $((\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$  sera ensuite traitée, pour des conditions expérimentales identiques à la silice. Dans ce chapitre, la dénomination "silice" et "serpentine" renvoie à la composition chimique des analogues et non à leur structure. Ce chapitre est quasi-exclusivement orienté vers l'évolution isotopique (et très peu l'évolution structurale). En effet, dans ce chapitre, l'étude est principalement menée à la NanoSIMS, qui ne nécessite pas des volumes de matière irradiée importants. Dans ces conditions, il est possible d'irradier les échantillons à faible énergie pour lesquelles le volume d'interaction entre le faisceau et l'échantillon est très faible (quelques centaines de nm) mais où l'énergie déposée est très importante. Cette irradiation à basse énergie permet donc une analyse isotopique NanoSIMS sous forme de profil D/H en profondeur. Une structure cristalline complexe (muscovite) est également étudiée. Dans ce cas, les irradiations ont été menées dans un régime d'énergie modérée (30 keV) correspondant à un volume d'interaction plus important (de l'ordre de plusieurs microns). Cette importante profondeur irradiée permet d'étudier au MET l'évolution de la microstructure sous irradiation, par l'extraction d'une lame FIB (figure 6.2)

### 6.1 Rappels des conditions expérimentales

Des films minces d'amorphes de silice et de serpentine d'épaisseurs respectives de 200 et 400 nm ont été synthétisés par pulvérisation ionique. Les films ont été irradiés avec un MEB à basse énergie (4 keV), pour une énergie déposée comprise entre  $2.5 \cdot 10^{25}$  et  $1.6 \cdot 10^{26}$  eV.cm<sup>-3</sup>. La taille de la zone irradiée est typiquement de 50×50 µm.

Le mica de composition muscovite a été irradié à moyenne énergie (30 keV). Deux lames FIB ont été extraites dans une zone irradiée et dans une zone témoin vierge (figure 6.2), donnant lieu à une analyse chimique et microstructurale au MET, respectivement par analyse chimique par spectroscopie en dispersion d'énergie des rayons-X (EDS) et diffraction électronique. Les mêmes lames FIB ont également permis de mesurer l'état de valence du fer avant et après irradiation. Cette mesure a été réalisée par STXM (acronyme de "scanning transmission X-ray microscopy") à l'accélérateur linéaire de Saskatoon (Canada) par Sylvain Bernard (IMPMC, Paris) lors de d'une session en Juin 2014. Cette technique fonctionne sur un principe proche du microscope électronique à balayage (MEB) où un faisceau mono-énergétique de rayons X "mous" (entre 0,4 et 4 keV) remplace les électrons. La mesure des transitions électroniques résultant de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon permet de remonter aux caractéristiques chimiques, comme par exemple l'état de valence.

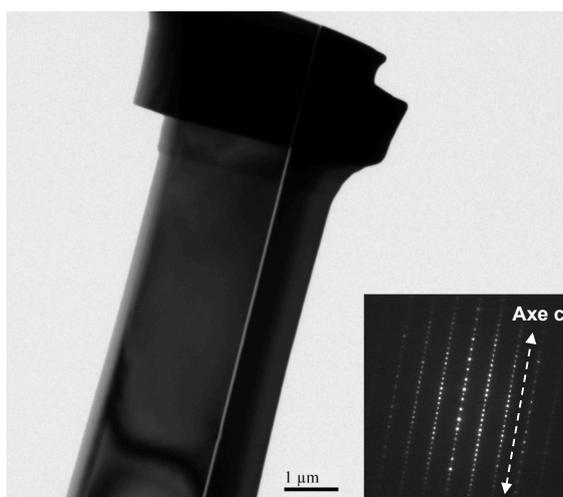


FIG. 6.2 – Vue en microscopie électronique de la lame FIB témoin de muscovite (non irradiée). L'analyse par diffraction électronique montre que le silicate de départ est bien cristallisé et orienté suivant l'axe  $c$  du plan cristallographique (encadré).

Pour les analyses isotopiques, les mesures ont été réalisées en relatif, en prenant l'échantillon non irradié comme référence. Dans le cas de la silice et de la serpentine, chaque point reporté est la moyenne obtenue par bloc de 10 mesures, l'erreur associée correspondant à la somme quadratique de la statistique de comptage des isotopes lors de chaque mesure. Après chaque séance NanoSIMS, la profondeur totale analysée a été déterminée par AFM en mesurant la différence de marche (en nm) entre le centre de la zone mesurée à la NanoSIMS et les zones non irradiées. Pour l'ensemble des silicates mesurés à la NanoSIMS au cours de cette thèse, nous avons utilisé un courant de 350 pA avec le canon à électrons (egun) en fonctionnement. De plus, pour la muscovite, l'analyse est faite sur  $8 \times 8 \mu\text{m}$ , découpés en  $32 \times 32$  pixels et un balayage à 2 ms/pixel. On utilise un masque (electronic blanking) pour garder que  $5,5 \times 5,5 \mu\text{m}$  au milieu. Avant chaque analyse, l'implantation dure  $10^5$  s à 350 pA sur  $10 \times 10 \mu\text{m}$ . Pour les films minces irradiés, une implantation avant analyse de 6 minutes est réalisée sur une surface de 30 par 30 microns. L'analyse est réalisée sur une surface de  $20 \times 20 \mu\text{m}$ . Les analyses sont découpées en  $64 \times 64$  pixels, à 2ms/pixel. Ici encore, on utilise un masque pour ne garder qu'une zone de mesure centrale de  $15 \times 15 \mu\text{m}$ .

De même que dans les deux précédents chapitres, la dose est ici le paramètre clé (les conditions expérimentales sont regroupées dans le tableau 1). Son calcul est identique à celui utilisé pour la matière organique, seul change le pouvoir d'arrêt. Le pouvoir d'arrêt électronique choisi est celui de  $\text{SiO}_2$ , qui est le seul des trois à être documenté sur la gamme d'énergie étudiée (Berger et al. 2008).

Echantillons	Energie (keV)	Durée d'irradiation (s)	Perte d'énergie électronique (MeV.cm <sup>-1</sup> )	Fluence (e.cm <sup>-2</sup> )	Dose (eV.cm <sup>-3</sup> )
Silice	4	1440	74	3.4 10 <sup>17</sup> (± 5.10 <sup>16</sup> )	2.5 10 <sup>25</sup> (± 4.10 <sup>24</sup> )
		3240		7.7 10 <sup>17</sup> (± 1.10 <sup>17</sup> )	5.7 10 <sup>25</sup> (± 9.10 <sup>24</sup> )
		8100		1.9 10 <sup>18</sup> (± 3.10 <sup>17</sup> )	1.4 10 <sup>26</sup> (± 2.10 <sup>25</sup> )
Serpentine	4	3240	89	9.2 10 <sup>17</sup> (± 1.10 <sup>17</sup> )	8.0 10 <sup>25</sup> (± 1.10 <sup>25</sup> )
		5400		1.5 10 <sup>18</sup> (± 2.10 <sup>17</sup> )	1.3 10 <sup>26</sup> (± 2.10 <sup>25</sup> )
		8100		1.8 10 <sup>17</sup> (± 3.10 <sup>17</sup> )	1.6 10 <sup>26</sup> (± 2.10 <sup>25</sup> )
Muscovite	30	420	23	8.9 10 <sup>17</sup> (± 1.10 <sup>17</sup> )	2.2 10 <sup>25</sup> (± 3.10 <sup>24</sup> )
		1980		4.4 10 <sup>18</sup> (± 7.10 <sup>17</sup> )	1.0 10 <sup>26</sup> (± 2.10 <sup>25</sup> )
		3000		8.0 10 <sup>18</sup> (± 1.10 <sup>18</sup> )	2.0 10 <sup>26</sup> (± 3.10 <sup>25</sup> )

Tableau 1. Résumé des conditions expérimentales pour les irradiations électroniques de films d'amorphes de silice et de serpentine à 4 keV, ainsi que l'irradiation d'un cristal de muscovite à 30 keV.

## 6.2 Résultats

### 6.2.1 Silice amorphe

L'évolution de la signature en D/H en fonction de la profondeur est présentée en figure 6.2 pour la silice. On remarque tout d'abord une augmentation du rapport D/H avec la dose, jusque 500±80% à 1.4 10<sup>26</sup>eV.cm<sup>-3</sup>. Cet enrichissement est localisé sur les 100-120 premiers nanomètres. Pour des profondeurs plus importantes, la signature isotopique est identique à celle du film non irradié.

L'évolution du signal en hydrogène dans les zones irradiées (reportée figure 6.3) montre une évolution différente en fonction de la profondeur. La première zone située entre la surface du film et 30 nm montre une baisse importante du signal en hydrogène qui évolue peu avec la profondeur. Dans cette zone, le signal est d'autant plus bas que la dose est importante (jusque 25% d'hydrogène restant pour une dose de 1.4 10<sup>26</sup>eV.cm<sup>-3</sup>). Pour des profondeurs de 30 à 90 nm, la quantité d'hydrogène augmente progressivement, pour atteindre celle du film non irradié. Cette progressive augmentation du signal est suivie par un excès d'hydrogène par rapport au film non irradié. Enfin, pour des profondeurs supérieures à 150 nm, le signal en hydrogène devient comparable à celui des zones non irradiées.

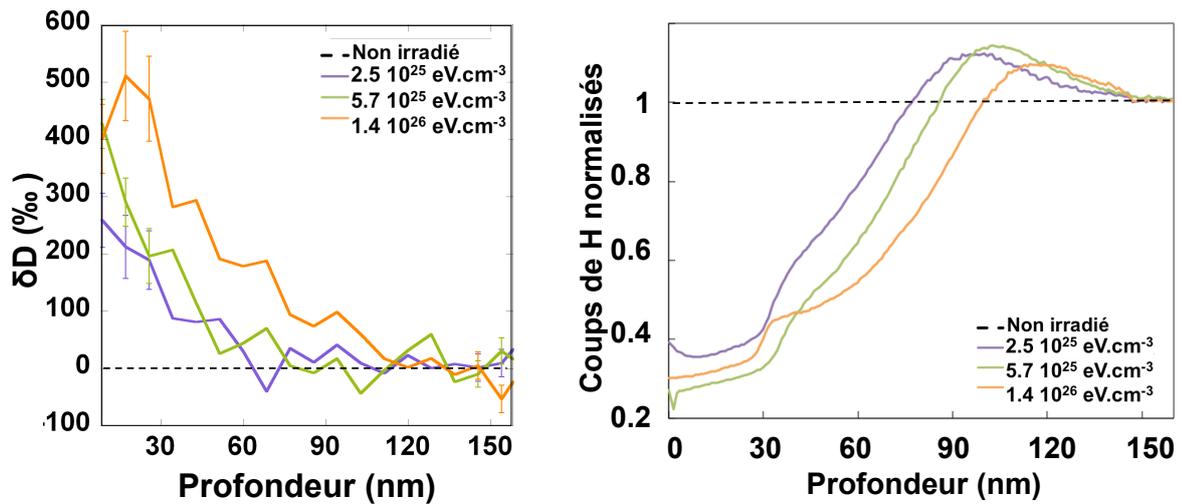


FIG. 6.3 – A gauche, évolution de la signature isotopique en fonction de la profondeur, pour un amorphe de composition silice de 400 nm d'épaisseur irradié à basse énergie (4 keV) et température ambiante. A droite, évolution normalisée du signal d'hydrogène dans les zones irradiées à 4 keV et à température ambiante. Dans les deux cas, les premiers 120 nanomètres ont fortement été modifiés.

### 6.2.2 Serpentine amorphe

La même méthodologie a été appliquée pour l'analyse de la serpentine irradiée à 4 keV. Sur le profil D/H en fonction de la profondeur (figure 6.4), on remarque que l'augmentation du rapport D/H avec la dose est plus modérée que pour la silice, avec une valeur maximale de  $168 \pm 50\%$  pour une dose de  $1.6 \cdot 10^{26} \text{ eV.cm}^{-3}$ . Comme pour la silice, le rapport D/H évolue avec la profondeur, et l'enrichissement en deutérium est localisé sur les 100-120 premiers nanomètres. Cependant, dans le cas de la serpentine, aucun enrichissement significatif n'est mesuré pour une dose inférieure à  $1.6 \cdot 10^{26} \text{ eV.cm}^{-3}$ . En ce qui concerne l'évolution du signal en hydrogène, pour des doses inférieures à  $1.6 \cdot 10^{26} \text{ eV.cm}^{-3}$ , le signal est identique à celui du film non irradié (figure 6.4). Pour la dose maximale, la perte d'hydrogène est limitée aux 120 premiers nanomètres.

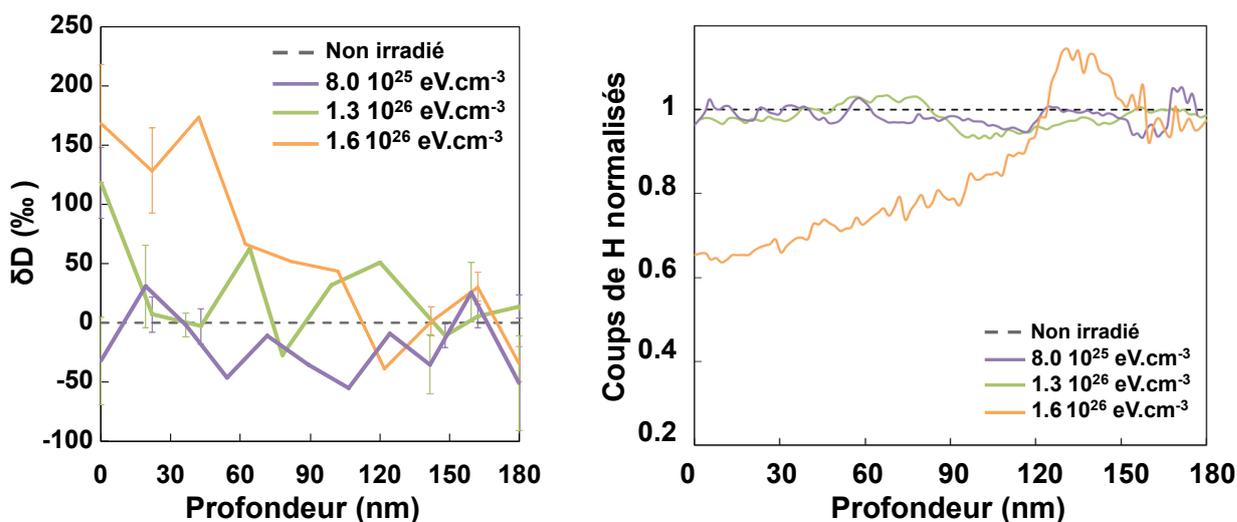


FIG. 6.4 – A gauche, évolution de la signature isotopique en fonction de la profondeur, pour un amorphe de composition serpentinite de 200 nm d'épaisseur irradié à basse énergie (4 keV) et à température ambiante. A droite, évolution normalisée du signal d'hydrogène dans les zones irradiées à 4 keV et à température ambiante. Dans les deux cas, les premiers cents nanomètres sont modifiés après irradiation, de façon moins marquée que pour la silice.

### 6.2.3 Muscovite cristalline

L'évolution du rapport D/H de la muscovite irradiée est présentée en fonction de la profondeur, pour différentes doses (figure 6.5). Un enrichissement en deutérium est mesuré le long du profil, et augmente avec la dose (autour de  $250 \pm 50\%$  pour une dose de  $2.0 \cdot 10^{26} \text{ eV.cm}^{-3}$ ). Cependant, la signature isotopique n'évolue pas en fonction de la profondeur analysée, contrairement aux amorphes irradiés à basse énergie.

L'évolution du signal en hydrogène dans les zones irradiées (également reportée figure 6.5) montre une diminution de l'abondance d'hydrogène pour des doses supérieures à  $2.0 \cdot 10^{25}$  qui n'évolue pas avec la profondeur, pour des doses allant jusque  $1.10^{26} \text{ eV.cm}^{-3}$ . Pour la dose maximale, on observe une diminution du signal avec la profondeur. Cette évolution n'est pas celle observée pour les amorphes, où la quantité d'hydrogène augmente progressivement avec la profondeur. La présence d'un tel profil sera discuté en section 3-1.

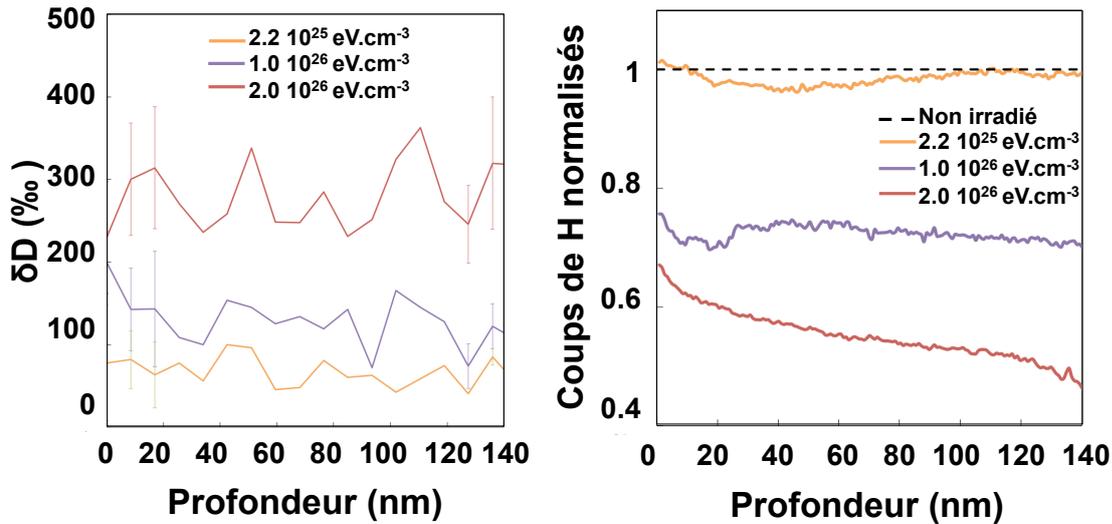


FIG. 6.5 – A gauche, évolution de la signature isotopique en fonction de la profondeur, pour une muscovite cristalline irradiée à énergie modérée (30 keV) et à température ambiante. A droite, évolution normalisée du signal d’hydrogène dans les zones irradiées à 30 keV et à température ambiante. Dans les deux cas, la totalité de la profondeur analysée est modifiée après irradiation.

Une lame FIB a été extraite après une irradiation correspondant à une dose de  $2 \cdot 10^{26} \text{ eV.cm}^{-3}$ , ainsi qu’une lame témoin non irradiée. L’analyse de la microstructure, à l’aide de la microscopie électronique en transmission, fait apparaître trois zones différentes. La première zone (figure 6.6), la plus proche de la surface irradiée, est profonde de 0.5 à 1  $\mu\text{m}$  est encore cristalline. Les tâches de diffraction témoignent de cet état cristallin (figure 6.2). La structure est donc très proche de celle de départ dans cette zone. Dans la seconde zone, correspondant à une profondeur plus importante, on observe l’apparition d’un anneau diffus sur les clichés de diffraction. Cet anneau diffus est le signe d’une amorphisation de la structure. Enfin dans la zone 3, mais également dans les zones les plus éloignées de la surface, l’amorphisation est plus importante, avec une augmentation de la signature de l’amorphe sur les clichés de diffraction. L’irradiation entraîne donc une amorphisation globale mais hétérogène, avec des zones proches de la surface où la cristallinité est mieux préservée. Nous verrons plus bas que cette hétérogénéité est directement liée au dépôt d’énergie à 30 keV dans l’échantillon.

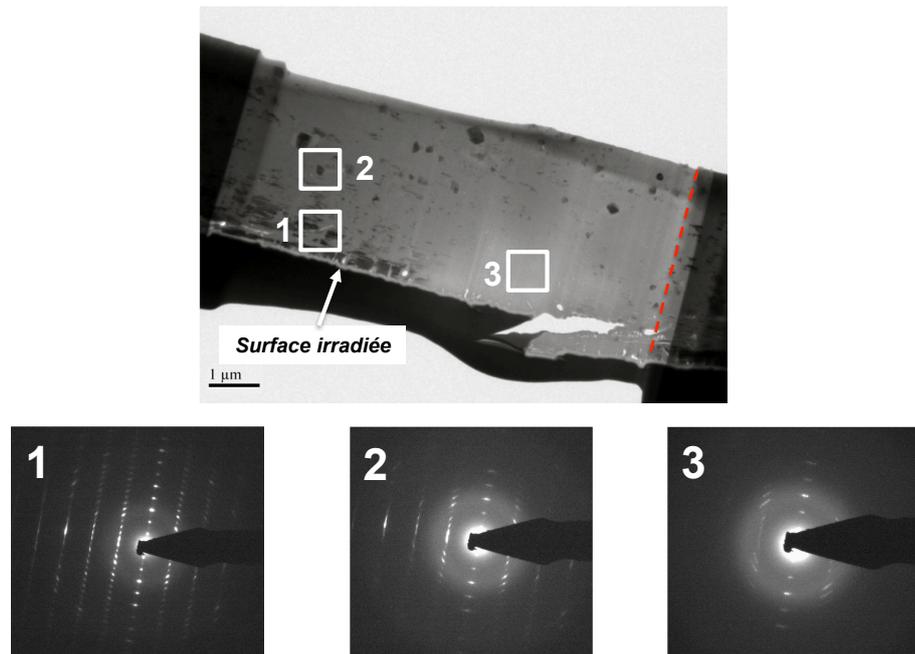


FIG. 6.6 – Vue générale en microscopie électronique de la lame FIB de muscovite irradiée à 30 keV, pour une dose de  $2.10^{26} \text{eV} \cdot \text{cm}^{-3}$  à température ambiante. L’analyse par diffraction électronique montre la présence de 3 zones distinctes, de plus en plus amorphes (apparition d’un halo progressif sur les clichés de diffraction). Seule une zone très proche de la surface est encore nettement cristalline (zone 1).

L’évolution chimique en fonction de la profondeur a aussi été analysée avec un profil transversal (ligne tirée rouge, figure 6.6) effectué par microanalyse chimique EDS au MET. Cette analyse des éléments majeurs (Si, O, Al, Fe, K) ne montre pas de modification notable au vu des barres erreurs. Celles-ci sont importantes pour le potassium et le fer car ces éléments ne sont pas présents en grande concentration. Enfin, l’évolution de l’état de valence du fer (sous forme  $\text{Fe}^{3+}$  dans la muscovite) sous irradiation a été étudiée.

La mesure de l’état de valence du fer dans la muscovite a été obtenue par spectroscopie STXM au CLS synchrotron (Saskatoon, Canada). Le spectre normalisé (figure 6.8), obtenu pour la lame témoin (non irradiée) présente un maximum à 711 eV, qui signe la présence de fer sous forme  $\text{Fe}^{3+}$  (Toner et al, 2009). Le second pic à 709 eV correspond au  $\text{Fe}^{2+}$ . On remarque que si l’absorption diminue après irradiation, c’est le  $\text{Fe}^{3+}$  qui domine encore. Cependant, si l’on compare l’évolution de l’absorbance des deux pics au cours de l’irradiation, on note que l’absorbance du pic de  $\text{Fe}^{2+}$  diminue moins que celle du  $\text{Fe}^{3+}$  (87% contre 72% pour une dose de  $2.10^{26} \text{eV} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Cette évolution différentielle indique que si le fer n’est pas massivement réduit au cours de l’irradiation, cette réduction a quand même lieu de façon limitée.

En résumé, l’évolution structurale de la muscovite irradiée se manifeste par une amorphisation de la structure. L’évolution chimique est quant à elle très peu marquée, mais une réduction du fer semble avoir lieu.

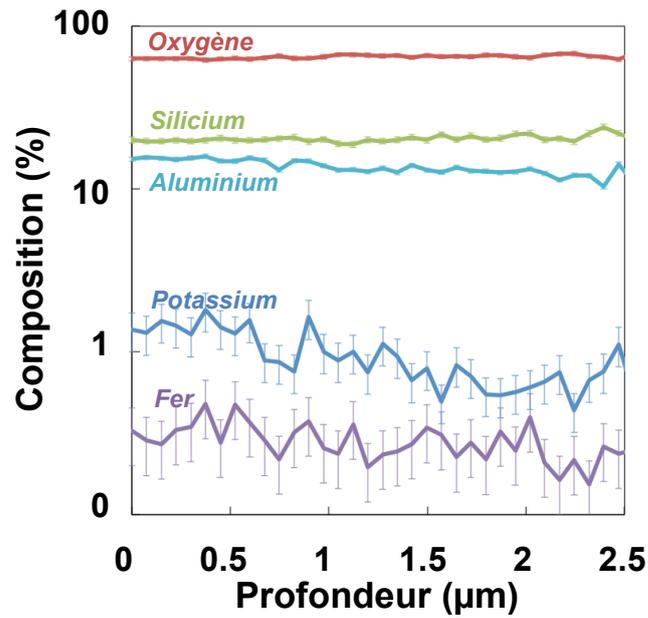


FIG. 6.7 – Analyse chimique par microanalyse chimique EDS au microscope électronique en transmission) de la lame FIB de muscovite irradiée à 30 keV, pour une dose de  $2.10^{26} \text{eV.cm}^{-3}$  et à température ambiante. Les éléments chimiques mesurés ne montre pas de changements significatifs sur l'ensemble de la profondeur irradiée ( $3 \mu\text{m}$ ).

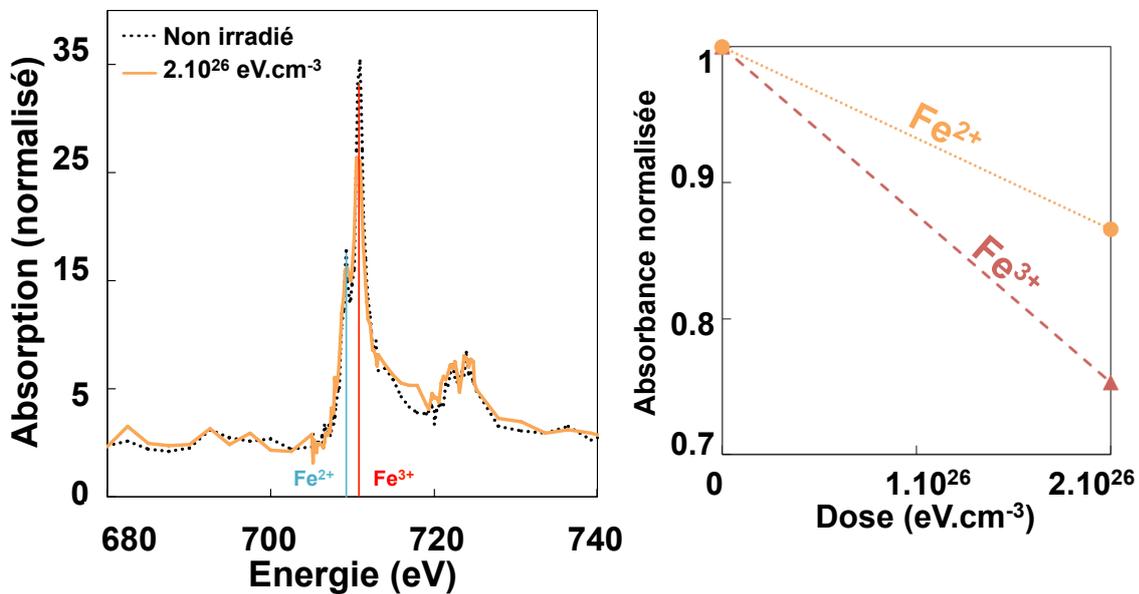


FIG. 6.8 – A gauche, analyse par spectroscopie d'absorption des rayons-X (STXM) de la même lame. Il n'y a pas de réduction massive du fer sous irradiation mais l'absorption normalisées des deux pics (à droite) indique que le rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  augmente.

## 6.3 Discussion

### 6.3.1 Influence de la profondeur de pénétration des électrons sur les modifications structurales et isotopiques

L'évolution isotopique des silicates amorphes irradiés à basse énergie a mis en évidence la présence d'un profil d'enrichissement en deutérium sur les cents premiers nanomètres. Ce profil d'enrichissement est très bien corrélé à la perte d'hydrogène, et indique que l'ensemble des modifications chimiques et isotopiques sont localisées à une profondeur de l'ordre de la centaine de nm. La connaissance de la localisation du dépôt d'énergie et donc la profondeur à laquelle les électrons et la matière interagissent doit permettre d'expliquer la présence de profil en D/H et en perte d'hydrogène.

L'interaction électrons-matière est modélisée en utilisant le programme Casino (Drouin et al. 2007). La simulation est réalisée pour  $10^6$  électrons incidents avec une énergie de 4 keV, et prend en compte l'épaisseur et la densité du film. Les résultats, présentés figure 6.9 pour la silice, montrent que les électrons ont une profondeur de pénétration maximale de 190 nm et définissent une profondeur d'interaction d'une centaine de nm, Cette profondeur d'interaction est en très bon accord avec la profondeur pour laquelle nous avons observé des modifications par NanoSIMS (D/H et quantité d'hydrogène).

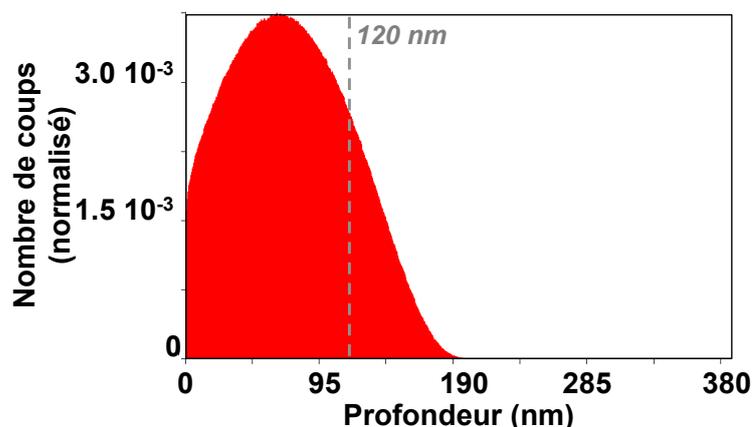


FIG. 6.9 – Résultats des simulations du programme Casino qui modélise l'interaction entre le faisceau d'électrons et le film de SiO<sub>2</sub> lors d'une irradiation à 4 keV. La majorité des électrons sont implantés dans les 120 premiers nanomètres.

Une méthodologie identique est appliquée pour la muscovite irradiée à plus haute énergie (30 keV). Dans ce cas-ci, la profondeur du volume d'interaction permet d'expliquer la présence de plusieurs zones présentant une cristallinité allant de relativement préservée proche de la surface à amorphe pour des profondeurs de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ . En effet, la profondeur de pénétration est plus élevée que lors d'une irradiation à 4 keV, et une distribution de la quantité d'électrons est différente en fonction de la profondeur. Ceci peut s'expliquer par la perte d'énergie au cours du trajet des électrons à 30 keV dans le film. A la surface du film, l'énergie des électrons est de 30 keV, et la perte d'énergie (linéique) associée

est faible (6.10) Les électrons à cet énergie interagissent peu avec la matière. Cependant, les électrons ralentissent progressivement en profondeur et leur énergie cinétique diminue. Ce ralentissement se traduit par des interactions plus nombreuses avec le film, et donc une perte d'énergie plus importante. Le dépôt d'énergie est donc plus important en profondeur, avec un maximum autour de 3  $\mu\text{m}$ . Enfin, quand l'électron a perdu toute son énergie (dépôt d'énergie nul), il s'implante.

La répartition des charges dans le volume est en accord avec les observations faites sur la lame FIB, avec un dépôt d'énergie assez faible au voisinage de la surface (zone 1, figure 6.10) et maximal dans les zones les plus profondes (zones 2 et 3). La présence d'une couche amorphe en profondeur induite par l'irradiation ionisante a été précédemment mise en évidence lors d'irradiation ionique ( $\text{He}^+$ , 2MeV) d'un carbure de silice (Wang, 1998).

Les résultats Casino permettent également d'expliquer la présence, dans la muscovite, d'un profil en H évoluant avec la profondeur pour la dose la plus élevée (figure 6.6). Dans le cas d'une irradiation à 30 keV, nous voyons que l'énergie est principalement déposée dans le volume, loin de la surface. La différence entre l'énergie déposée à la surface et celle déposée en profondeur devient très grande pour des doses importantes, ce qui explique que l'hydrogène soit moins perdu proche de la surface quand la dose est maximale. Un tel comportement a été précédemment observé dans le cas d'une irradiation électronique à 25 keV d'un silicate hydraté (Humphreys et al. 2006).

Ces résultats montrent donc qu'il existe un lien entre la localisation des électrons au cours l'irradiation et les principales modifications structurales, chimiques et isotopiques.

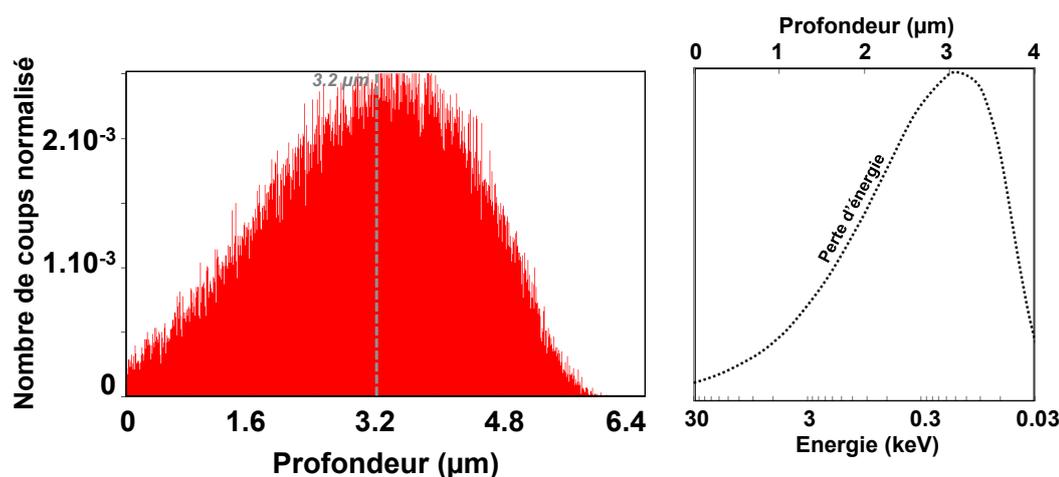


FIG. 6.10 – Résultats des simulations du programme Casino entre le faisceau d'électrons et la muscovite, lors d'une irradiation à 30 keV. La répartition des électrons en fonction de la profondeur peut être décrite par une gaussienne dont le maximum correspond à une profondeur d'environ 3  $\mu\text{m}$ . À droite, schéma représentant l'évolution de la perte d'énergie en fonction de la profondeur, et de l'énergie des électrons dans le cas d'un électron possédant une énergie nominale de 30 keV. Au cours de la traversée dans le solide, la particule est progressivement ralentie du fait des interactions avec les électrons du cortège. À mesure que la particule ralentie, son énergie diminue mais sa perte d'énergie augmente, pour atteindre un maximum vers 3  $\mu\text{m}$ . Le dépôt d'énergie est donc minimal à l'entrée et maximal en profondeur. Quand toute l'énergie a été perdue, l'électron s'implante.

### 6.3.2 Effet de la température lors de l'irradiation des analogues de silicates hydratés

Les résultats obtenus sur les analogues irradiés montrent donc une perte d'hydrogène consécutive à l'irradiation électronique à basse et à moyenne énergie. Un tel phénomène a été précédemment observé dans le cas de silicates hydratés irradiés à haute énergie (200 keV, Humphreys et al, 2006) ou de phyllosilicates irradiés à énergie modérée (entre 25 et 35 keV, Ma et al, 1998). La perte d'hydrogène peut aboutir à la déshydratation totale des phyllosilicates (chlorite, serpentine), comme précédemment mesuré lors d'irradiations dans des gammes d'énergies allant de 200 keV à 20 keV (Shen et al, 1990, Fukuda et Satoh, 1990).

La possibilité d'une mobilité élémentaire induite par chauffage lors de l'irradiation ne permet pas d'expliquer ces résultats. En effet, si l'on considère les conditions d'irradiations comme celle utilisées par Ma et al. (1998), pour un faisceau de 200 keV et un courant maximum de 0,4 nA, alors la prise de température n'excède sans doute pas quelques dizaines de degrés (Williams et Carter, 2009 ou voir figure 2-15). Un tel résultat est très loin des 750°C nécessaires pour déshydrater un phyllosilicate comme la serpentine lors de recuit à l'air (Bruckenthal et Singer, 1987), même en considérant que le vide poussé dans la colonne des microscopes électroniques (environ  $10^{-6}$  atm) facilite la désorption des espèces.

Une autre possibilité serait une mobilité atomique résultant de collisions nucléaires. Sur ce point, les irradiations de très basse énergie (500 eV) menées sur des verres riches en Na et K ont montré une désorption sous le faisceau d'ions légers comme  $H^+$ ,  $H_2^+$  ou  $H_3O^+$  (MacLain et al, 2011). A cette énergie, les interactions sont exclusivement inélastiques. La mobilité élémentaire observée lors d'irradiation électronique ne peut résulter que de l'ionisation et la rupture des liaisons chimiques induites par les interactions inélastiques. Il est donc possible de déshydrogéner des silicates sous le faisceau d'électrons, sans recourir à de hautes températures ou à des processus de collisions élastiques.

### 6.3.3 Évolution de la signature isotopique des silicates en fonction du dépôt d'énergie

L'ensemble des modifications chimiques et isotopiques observées pour les amorphes irradiés est dépendant de la profondeur. Cette profondeur correspond à la profondeur d'interaction entre le faisceau et les silicates. Mais nous avons également noté que le rapport D/H et le signal en H varient en fonction de la dose. Pour mettre en évidence le lien entre dépôt d'énergie et les modifications observées, nous choisissons de considérer la valeur du rapport D/H, et du signal en H sur l'ensemble de la profondeur modifiée pendant l'irradiation.

Pour déterminer la valeur moyenne du profil du D/H et de la quantité d'hydrogène dans les amorphes, il est nécessaire d'intégrer les profils sur l'épaisseur ayant réagi avec le faisceau. Pour cela, les profils sont approchés par une loi polynomiale. La profondeur choisie pour intégrer les données est 120 nm, qui rend le mieux compte des mesures et des résultats Casino. L'effet de la profondeur choisie sur le rapport D/H et l'abondance en H sera discuté dans la section 3-4. L'erreur sur la valeur moyenne du profil du D/H et de la quantité d'hydrogène correspond à la déviation obtenue entre les valeurs données par la loi polynomiale et celles mesurées à la NanoSIMS.

La même méthodologie est appliquée pour la variation sur signal en H de la muscovite irradiée, qui montre une variation en fonction de la profondeur (figure 6.5). De plus, la profondeur d'interaction avec le faisceau à 30 keV (d'environ 3  $\mu\text{m}$ ) est largement supérieure à la profondeur analysée à la NanoSIMS. Pour ces mesures, la valeur retenue pour le rapport D/H et l'abondance en H est la valeur moyenne sur la profondeur analysée.

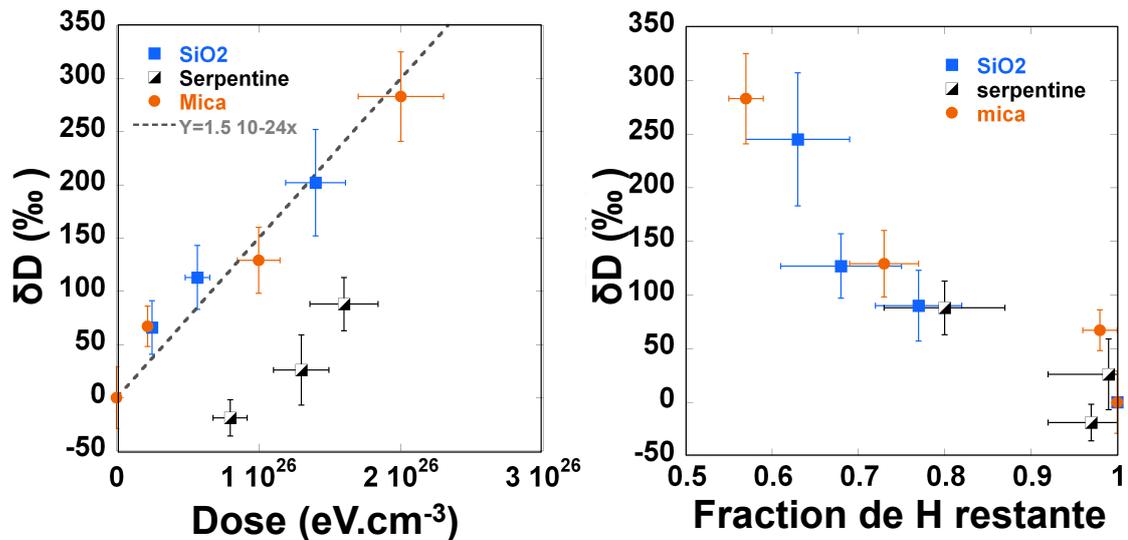


FIG. 6.11 – À gauche, évolution du rapport D/H des silicates amorphes et cristallins irradiés à 4 et 30 keV à température ambiante, en fonction de la dose. On observe un enrichissement en deutérium d’autant plus important que l’énergie déposée est grande. Dans le cas de la muscovite et de la silice, cet enrichissement pourrait être indépendant de l’énergie du faisceau. À droite, évolution du rapport D/H des silicates amorphes et cristallins irradiés à 4 et 30 keV à température ambiante, en fonction de la fraction restante d’hydrogène. On observe un enrichissement en deutérium d’autant plus important que l’hydrogène est perdu.

L’ensemble des données (reportées figure 6.11 et tableau 2) montre un enrichissement progressif en deutérium en fonction de la dose. L’évolution de la silice et de la muscovite en fonction de la dose peut être décrite par une même relation linéaire (reportée en pointillé gris, figure 6.11), ce qui n’est pas le cas de la serpentine. Une telle évolution pourrait être l’indice que l’enrichissement en deutérium est davantage lié à l’énergie déposée qu’à l’énergie du faisceau, observation précédemment faite lors de l’irradiation des analogues de matière organique.

L’évolution de la signature isotopique est également reportée en fonction de la fraction restante d’hydrogène (figure 6.11). Pour l’ensemble des données, on observe un enrichissement en deutérium d’autant plus important que l’hydrogène est perdu. Cet enrichissement est indépendant de l’énergie du faisceau. Un tel comportement est l’indication qu’un fractionnement isotopique continu peut avoir lieu entre les silicates irradiées, et l’hydrogène perdu (sous forme moléculaire, atomique ou d’H<sub>2</sub>O).

Echantillons	Energie (keV)	Dose (eV.cm <sup>-3</sup> )	δD (‰) 120nm	Fraction restante de H 120nm	Durée d'exposition (ans)
Silice	4	2.5 10 <sup>25</sup> (± 4.10 <sup>24</sup> )	66 (±17)	0.77 (±0.05)	420
		5.7 10 <sup>25</sup> (± 9.10 <sup>24</sup> )	113 (±30)	0.68 (±0.07)	950
		1.4 10 <sup>26</sup> (± 2.10 <sup>25</sup> )	202 (±50)	0.63 (±0.06)	2300
Serpentine	4	8.0 10 <sup>25</sup> (± 1.10 <sup>25</sup> )	-19 (±17)	0.97 (±0.05)	1300
		1.3 10 <sup>26</sup> (± 2.10 <sup>25</sup> )	26 (±33)	0.99 (±0.07)	2150
		1.6 10 <sup>26</sup> (± 2.10 <sup>25</sup> )	88 (±25)	0.80 (±0.07)	2600
Muscovite	30	2.2 10 <sup>25</sup> (± 3.10 <sup>24</sup> )	64 (±10)	0.98 (±0.02)	370
		1.0 10 <sup>26</sup> (± 2.10 <sup>25</sup> )	120 (±11)	0.73 (±0.04)	1650
		2.0 10 <sup>26</sup> (± 3.10 <sup>25</sup> )	264 (±11)	0.55 (±0.06)	3300

Tableau 2. Résumé des résultats chimiques et isotopiques obtenus lors de l'irradiation des films d'amorphes de silice et de serpentine à 4 keV (pour une intégration des profils D/H et de perte d'hydrogène sur 120 nm), ainsi que l'irradiation d'un cristal de muscovite à 30 keV.

### 6.3.4 Influence de la profondeur des profils D/H sur la signature isotopique

Dans la section 3-1 de ce chapitre, nous avons mis en évidence une profondeur d'interaction entre électrons et les films irradiés de l'ordre de 120 nm. Si une profondeur de 120 nm est la plus adaptée d'après les données isotopiques et les simulations, elle ne saurait être une limite stricte. En utilisant la même méthodologie que dans la section 3.4, on intègre les données isotopiques et relatives à la perte d'hydrogène le long de profils plus courts (90 nm) ou plus profonds (150 nm) (tableau 3). Les résultats, reportés figure 6.12 présentent l'évolution de la signature isotopique en fonction de la dose et de la fraction restante d'hydrogène pour la silice et la serpentine. Pour l'ensemble de ces données, on observe la même tendance qu'à 120 nm, avec un enrichissement en deutérium d'autant plus important que la dose est grande et que l'hydrogène est perdu. On remarque également que pour le profil court (figurés blancs), l'enrichissement en deutérium comme la perte en hydrogène sont systématiquement plus important. Cependant, pour la serpentine, le choix de la profondeur à un effet limité, sauf pour la dose maximale.

Si le choix de la profondeur d'intégration joue un rôle sur l'amplitude de l'enrichissement en deutérium et sur la fraction d'hydrogène, il ne modifie pas le comportement général indiquant un fractionnement isotopique continu entre les silicates et un l'hydrogène perdu lors de l'irradiation.

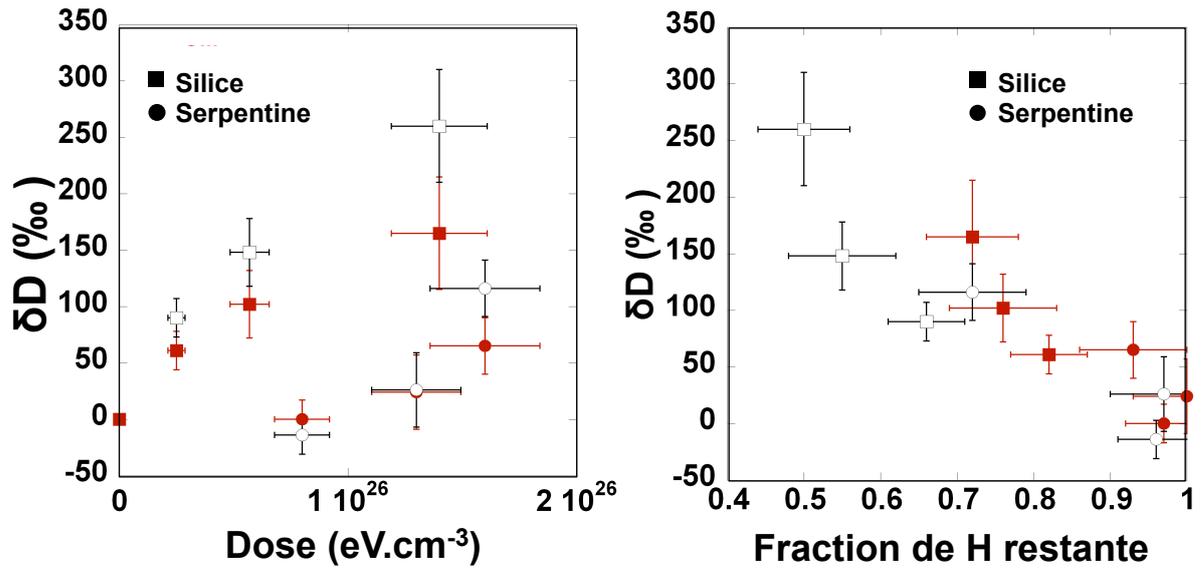


FIG. 6.12 – A gauche, évolution du rapport D/H en fonction de la dose des silicates amorphes irradiés à 4 keV, reportés ici en intégrant les données pour des profils plus courts (90 nm, figurés pleins) et des pour des profils courts (150 nm, figurés blancs). On observe un enrichissement en deutérium d’autant plus important que l’énergie déposée est grande. A droite, évolution du rapport D/H en fonction de la fraction restante d’hydrogène des silicates amorphes irradiés à 4 keV, reportés ici en intégrant les données pour des profils plus courts (90 nm, figurés pleins) et des pour des profils courts (150 nm, figurés blancs). On observe un enrichissement en deutérium d’autant plus important que l’hydrogène est perdu.

Echantillons	Energie (keV)	$\delta D(\text{‰})$ 90nm/150 nm	Fraction restante de H 90nm/150 nm
Silice	4	90 ( $\pm 17$ ) / 61 ( $\pm 17$ )	0.66 ( $\pm 0.05$ ) / 0.82 ( $\pm 0.05$ )
		148 ( $\pm 30$ ) / 102 ( $\pm 30$ )	0.55 ( $\pm 0.07$ ) / 0.76 ( $\pm 0.07$ )
		260 ( $\pm 50$ ) / 165 ( $\pm 50$ )	0.50 ( $\pm 0.06$ ) / 0.72 ( $\pm 0.06$ )
Serpentine	4	-14 ( $\pm 17$ ) / 0 ( $\pm 17$ )	0.96 ( $\pm 0.05$ ) / 0.97 ( $\pm 0.05$ )
		26 ( $\pm 33$ ) / 24 ( $\pm 33$ )	0.97 ( $\pm 0.07$ ) / 1.00 ( $\pm 0.07$ )
		116 ( $\pm 25$ ) / 65 ( $\pm 25$ )	0.72 ( $\pm 0.07$ ) / 0.93 ( $\pm 0.07$ )

Tableau 3. Résumé des résultats chimiques et isotopiques obtenus lors de l’irradiation des films d’amorphes de silice et de serpentine à 4 keV (pour une intégration des profils D/H et de perte d’hydrogène sur 90 et 150 nm).

### 6.3.5 Distillation de Rayleigh

L’évolution linéaire de la signature isotopique en fonction de dépôt d’énergie et la fraction restante d’hydrogène suggère donc qu’un fractionnement continu en système ouvert (l’hydrogène qui diffuse hors du silicate est pompé en permanence par la colonne du microscope) pourrait avoir lieu entre le résidu irradié (silicate) et les espèces désorbées sous forme d’H<sub>2</sub>O ou de H<sub>2</sub>. Ce type de fractionnement peut-être décrit par une distillation de Rayleigh (voir chapitre 2). L’évolution de l’enrichissement en D peut être représentée ici par l’équation :

$$\delta D = 1000 \times \left( \frac{\delta D_0}{1000 + 1} \right) \times f^{\frac{1}{\alpha} - 1} \quad (6.1)$$

Avec  $f$  la fraction restante d'hydrogène et  $\alpha$  le facteur de fractionnement.

La meilleure approximation pour nos données est obtenue pour une courbe possédant un facteur de fractionnement  $\alpha=1,49$  avec un encadrement entre  $\alpha=1,37$  et  $\alpha=1,72$ . (figure 6.13 Dans le cas de profils de silice et la serpentine plus courts (90 nm) et plus longs (150 nm), la meilleur approximation est obtenue pour des  $\alpha$  compris respectivement 1,37 et 1,54 (figure 6.14). Ces valeurs sont contenues dans l'encadrement de  $\alpha$  pour des des profils de 120 nm , avec  $\alpha=1,49\pm 0,23$ .

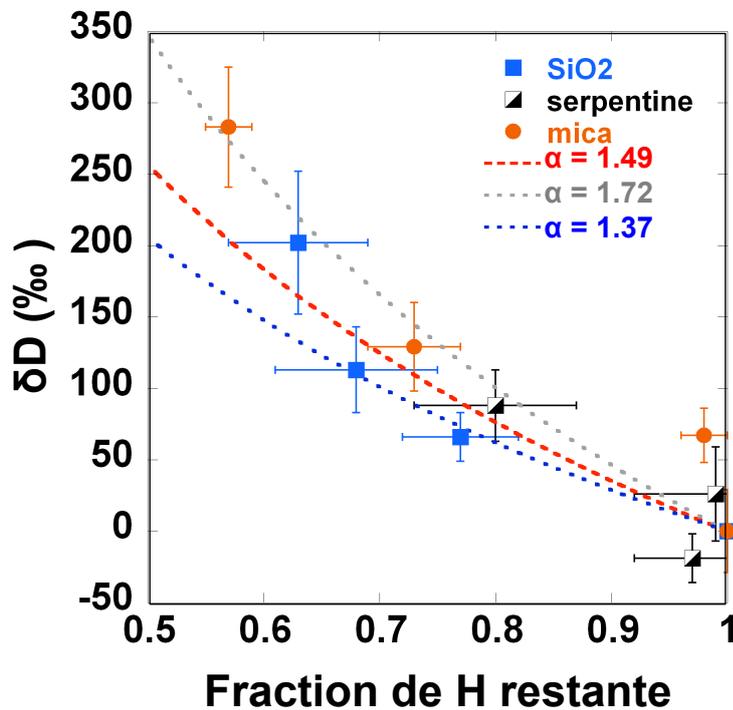


FIG. 6.13 – Evolution du rapport D/H des silicates amorphes et cristallins irradiés à 4 et 30 keV et température ambiante en fonction de la fraction restante d'hydrogène, pour des profils de 120 nm dans la silice et la serpentine

Il convient maintenant de s'interroger sur la signification de la valeur du facteur de fractionnement. Si l'on considère le cas d'un échange à l'équilibre opérant entre deux gaz, il n'est pas possible de rendre compte de l'ampleur du fractionnement mesuré ici. En effet, la valeur de  $\alpha$  est ici trop élevée pour correspondre à une réaction d'échange à l'équilibre entre  $H_2O$  (gaz) et  $H_2$  entre 0 et  $50^\circ C$ , soit des facteurs de fractionnement compris entre 1,38 et 1,12 (Richet et al. 1977).

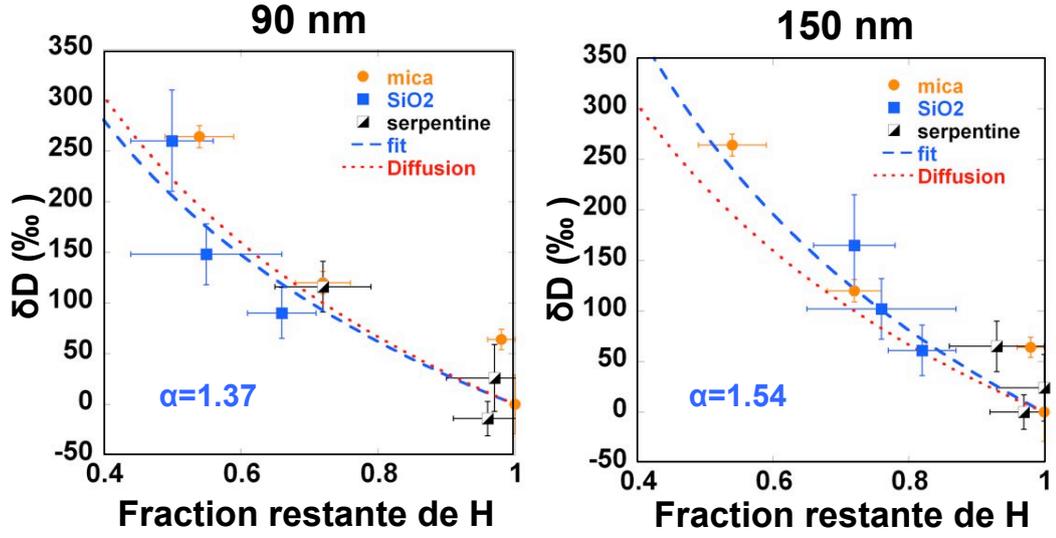


FIG. 6.14 – Evolution du rapport D/H des silicates amorphes et cristallins irradiés à 4 et 30 keV et température ambiante en fonction de la fraction restante d’hydrogène, pour des profils de 90 nm dans la silice et la serpentine (à gauche) et de 150 nm (à droite).

l’hypothèse d’un fractionnement cinétique doit aussi être considéré. On distingue ici deux cas de figure possibles : le fractionnement isotopique opère entre le solide et un gaz de  $H_2O$ , et entre le solide et un gaz d’hydrogène  $H_2$ . L’espèce qui diffuse n’est donc pas la même dans les deux cas. L’enrichissement en deutérium pourrait résulter d’un phénomène cinétique, et d’une plus grande mobilité de l’hydrogène qui laisserait le silicate irradié enrichi en D.

Dans ce cas où c’est  $H_2O$  qui diffuse, l’amplitude du fractionnement dépend des masses des isotopes et de  $\beta$ , le coefficient empirique (voir chapitre 2), tel que :

$$\alpha = \left( \frac{m_{HDO}}{m_{H_2O}} \right)^{\beta_{H/D}} \quad (6.2)$$

Avec  $m_{HDO}$  et  $m_{H_2O}$  les masses de l’eau et de l’eau enrichi en D. Comme  $m_{HDO} = \frac{19}{18} \times m_{H_2O}$  :

$$\alpha = \left( \frac{19}{18} \right)^{\beta_{H/D}} \quad (6.3)$$

$$\beta_{H/D} = \frac{\ln(\alpha)}{\ln\left(\frac{19}{18}\right)} \simeq 7,38 \quad (6.4)$$

Une telle valeur de  $\beta$ , largement supérieure à la valeur limite de 0,5 (qui correspond au cas idéal d’un gaz parfait) n’a pas de sens physique ici. Ce résultat indique que soit l’espèce qui diffuse n’est pas  $H_2O$ , soit que cette réaction a lieu dans des conditions trop loin de l’équilibre pour être décrite par le formalisme, qui n’est réellement valide que dans

le cas d'un gaz parfait (Schauble 2006).

À contrario, si l'on considère que c'est  $H_2$ , produit lors de l'ionisation par le faisceau d'électron qui est perdu, alors :

$$\alpha = \left(\frac{m_D}{m_H}\right)^{\beta_{H/D}} \quad (6.5)$$

Avec  $m_H$  et  $m_D$  les masses de l'hydrogène et du deutérium. Comme  $m_D=2m_H$  :

$$\alpha = 2^{\beta_{H/D}} \quad (6.6)$$

$$\beta_{H/D} = \frac{\ln(\alpha)}{\ln(2)} \simeq 0,58 \quad (6.7)$$

Une telle valeur est supérieure à la valeur limite de 0,5 mais reste compatible avec un fractionnement diffusif. Un fractionnement basé sur la mobilité différentielle d'espèces produites par ionisation ( $H_2$ ) rend mieux compte de l'évolution des silicates irradiés qu'un échange à l'équilibre entre  $H_2O$  et  $H_2$ .

### 6.3.6 Évolution découplée des silicates et de la MOI irradiés dans le disque protoplanétaire

Les analogues sont donc continuellement enrichis en deutérium lors de l'irradiation. À partir des paramètres d'irradiations, et suivant la même méthodologie que celle utilisée pour la matière organique, il est possible de déterminer les durées d'expositions des analogues irradiés dans le disque. Le spectre du flux d'électrons solaire est le même que celui utilisé dans les chapitres 4 et 5. Le seul changement est la perte d'énergie des électrons qui correspond ici à celle de silicates, et non plus de polymères. Les durées d'expositions correspondant aux différentes irradiations sur les silicates sont reportées dans le tableau 2, dans le cas d'un régime de basse énergie (1-10 keV). Ces durées sont de quelques milliers d'années pour l'ensemble des silicates irradiés. Les irradiations ayant été menées à des fluences plus élevées que pour la matière organique, les durées d'exposition des silicates dans le disque sont un ordre de grandeur supérieures à celles déterminées pour la matière organique.

En considérant les résultats présentés ici et ceux du précédent chapitre, l'évolution isotopique des silicates hydratés et de la matière organique apparaissent donc comme découplée (figure 6.15). D'une part, la matière organique irradiée établit un échange isotopique à l'équilibre entre un gaz dissocié (composé d'ions et de radicaux) généré par l'interaction électrons-matière. L'enrichissement maximal en deutérium est rapidement atteint, avec une valeur finale qui dépend de la proportion de chaque groupe de liaisons C-H. Lorsque l'équilibre est atteint, la signature isotopique des grains n'évolue plus.

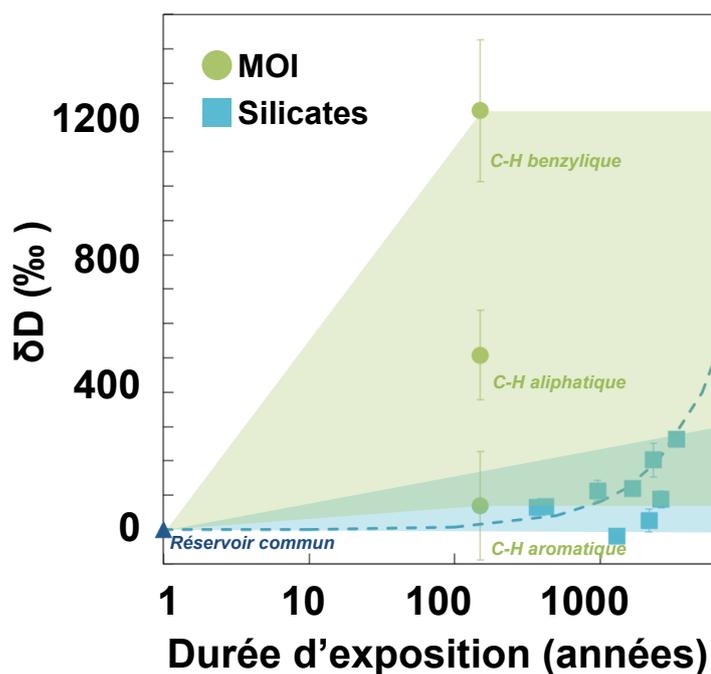


FIG. 6.15 – Evolution de l'enrichissement en deutérium en fonction de l'âge d'exposition, pour les silicates irradiés. Les signatures des groupes C-H déterminées dans le chapitre V sont également reportées. L'évolution du rapport D/H des silicates et de la MOI apparaît comme découplée, avec un enrichissement plus faible pour les silicates, qui n'atteignent pas de plateaux isotopiques.

Dans le cas des silicates hydratés, l'échange isotopique se fait selon une réaction unidirectionnelle, pour des valeurs de D/H dans les silicates irradiés systématiquement inférieures (à dose équivalente) à celles mesurées dans les analogues d'IOM irradiés. L'ampleur du fractionnement pour les silicates pourrait être contrôlé par la mobilité des isotopes. L'hydrogène, qui est plus léger, diffuse plus vite et laisse le résidu irradié progressivement enrichi en deutérium. Un tel découplage entre la signature D/H de l'eau et celle de la matière organique plus élevée est observé dans de nombreuses chondrites carbonées (figure 6.1) et notamment dans Orgueil. On a donc d'une part une matière organique, majoritairement insoluble, et pour laquelle nous avons montré que les fractionnements intramoléculaires résultaient possiblement d'irradiations ionisantes. Cette irradiation n'aurait nécessité que quelques centaines d'années, à partir d'un précurseur possédant une signature comparable à la signature D/H globale de la météorite. D'autre part, il y a les silicates hydratés, avec une signature proche de la signature de l'eau dans Orgueil ( $\delta D = 91 \pm 64\%$ , Robert 2002), dont l'enrichissement est modéré (jusque  $264 \pm 11\%$ ). Ces enrichissements modérés correspondent à des durées d'exposition aux rayonnements ionisants du disque de l'ordre de quelques milliers d'années.

## 6.4 Conclusion

La démarche expérimentale développée pour des analogues de MOI a été appliquée aux silicates hydratés. Trois types d'échantillons ont été irradiés. Il s'agit de deux amorphes de composition simple (silice) et complexe (serpentine) et d'un phyllosilicate cristallin (muscovite). Les échantillons ont tous montré un enrichissement en deutérium, relié à la perte d'hydrogène. L'irradiation s'accompagne d'une progressive amorphisation de la muscovite, mais sans modification chimique majeure.

Les rapports D/H des silicates irradiés montrent une dépendance linéaire à l'énergie déposée et à la fraction restante d'hydrogène. L'enrichissement peut alors être modélisé en utilisant un formalisme de type distillation de Rayleigh. En effet, l'augmentation linéaire du rapport D/H en fonction de dépôt d'énergie suggère qu'un fractionnement continu opère entre le silicate et un gaz. L'interprétation du facteur de fractionnement suggère qu'un échange isotopique à l'équilibre entre l'eau et H<sub>2</sub> ne permet pas de rendre compte précisément de l'évolution de silicates. Un fractionnement diffusif semble plus approprié, mais cette approche reste limitée, compte-tenu du caractère non-idéal des réactions d'échanges isotopiques opérant lors de l'irradiation.

Si des enrichissements en deutérium sont mesurés dans les silicates, l'évolution isotopique des silicates hydratés et de la matière organique apparaît comme découplée, avec un enrichissement en deutérium limité des silicates, pour des durées d'exposition significativement plus longues. Dans ces conditions, et contrairement à ce que nous avons observé pour la matière organique, l'effet des irradiations ionisantes sur la signature isotopique des silicates hydratés apparaît comme limité à l'échelle du disque protoplanétaire.

# Conclusion générale

Depuis plusieurs décennies, l'étude menée à une échelle toujours plus fine des premiers solides du Système Solaire a révélé une grande variabilité de la signature isotopique de l'hydrogène, l'élément chimique le plus abondant dans l'Univers. Si une continuité structurale et chimique semble exister pour les grains cométaires et la matière fine issue d'astéroïdes, la signature D/H de ces objets apparaît comme très hétérogène, et ne correspond pas à la signature du réservoir principal, l'étoile en formation.

Les observations astronomiques supportent une ionisation au moins partielle des disques entourant de jeunes étoiles, et ces ionisations peuvent avoir joué un rôle important dans l'évolution de la matière finement divisée présente dans le disque entourant l'étoile. Par ailleurs, les nombreuses études expérimentales ont mis en évidence la capacité des rayonnements ionisants à modifier la structure et la chimie de solides organiques et silicatés, en induisant notamment une importante mobilité élémentaire.

Dans ce cadre, une étude expérimentale des effets des irradiations ionisantes sur le fractionnement isotopique de l'hydrogène a été menée sur des d'analogues de poussières du disque. Le choix d'analogues chimiques simples et structurés, et l'utilisation d'un dispositif d'irradiation ionisante offrant simplicité de mise en œuvre et contrôle des conditions d'irradiation permet d'isoler les paramètres physico-chimiques régissant l'évolution de la matière organique et des silicates hydratés sous irradiation.

Concernant les analogues de matière organique insoluble, nous avons montré dans un premier temps que l'irradiation électronique modifie de façon drastique la structure, la chimie et le rapport D/H d'un polymère (le PET) choisi en raison de la présence de deux groupes fonctionnels C-H différents. Un enrichissement significatif en deutérium a été mis en évidence. Les modifications structurales, chimiques et isotopiques mesurées ne sont pas seulement concomitantes, elles sont également corrélées. Cette corrélation entre l'évolution des différents dégâts d'irradiation est directement reliée au dépôt d'énergie, qui est le paramètre clé de cette étude. En prenant en compte des mesures de vents solaires actuels, et leur extrapolation au disque, les conditions d'irradiations induisent des durées d'expositions des grains très courtes et compatibles avec la durée de vie du disque.

La présence d'un plateau isotopique, pour l'ensemble des données, a orienté la suite de ce travail vers l'étude d'un possible fractionnement isotopique à l'échelle moléculaire, dépendant de la nature des différents groupes C-H. Le travail initié sur le PET a donc été étendu à deux autres analogues le PS et le PE, possédant des proportions relatives différentes d'hydrogène en position aliphatique, aromatique, et benzylique. Tous les échantillons évoluent suivant une cinétique commune, qui peut être représentée par une réaction

cinétique du premier ordre. Des plateaux isotopiques présents à des valeurs différentes ont été obtenus dans des conditions similaires à celles de l'étude du PET. Ils accèdent un fractionnement proche de l'équilibre, entre un gaz généré par l'irradiation et le résidu solide. Ces plateaux mettent également en évidence un lien étroit entre l'ampleur du fractionnement D/H et la façon dont d'hydrogène est impliqué dans la structure de la MOI.

Les rapports D/H intramoléculaires et les facteurs de fractionnements associés à ces échanges isotopiques sont étonnamment proches de ceux mesurés dans la chondrite Orgueil. Dans cette chondrite carbonée comme dans nos échantillons irradiés, l'enrichissement en deutérium est maximal dans les liaisons C-H présentant la plus faible énergie de dissociation. Ceci suggère que l'irradiation ionisante pourrait être la cause de la signature isotopique de la matière organique d'Orgueil. De plus, si l'irradiation ionisante permet d'expliquer l'amplitude du fractionnement intramoléculaire dans Orgueil, elle indique également que le précurseur de la MOI possédait certainement une signature isotopique très proche de celle de nos analogues de départ. Cette composition isotopique est comparable à celle de l'eau dans Orgueil, et suggère un réservoir commun pour l'eau et la matière organique, dont la signature est compatible avec les objets originaires de régions internes du Système Solaire.

Enfin, nous avons appliqué la démarche expérimentale développée pour des analogues de matière organique à des silicates hydratés, avec deux amorphes de composition simple (silice) et complexe (serpentine), ainsi qu'un phyllosilicate cristallin (muscovite). Les échantillons ont tous montré un enrichissement en deutérium relié à la progressive déshydrogénation sous le faisceau. Les modifications chimiques, isotopiques et même structurales (amorphisation) sont localisées à des profondeurs où l'interaction entre les électrons incidents et le solide est la plus grande.

Si des enrichissements en deutérium sont mesurés dans les silicates irradiés, ceux-ci sont systématiquement moins élevés que pour la matière organique, et obtenus pour des dépôts d'énergie un ordre de grandeur plus important. Ces résultats vont dans le sens d'une évolution découplée entre la MOI très riche en deutérium et la signature des silicates hydratés très proche de la signature terrestre, observations reportées pour l'ensemble des chondrites carbonées. Enfin, nos résultats indiquent que l'irradiation de silicates hydratés avant leur incorporation dans le corps parent n'a sans doute pas modifié de façon significative le rapport D/H de ces objets.

La seconde partie de cette conclusion se concentrera sur les perspectives qu'ouvre cette étude quant à l'étude de l'effet des rayonnements ionisants dans l'évolution de l'eau et de la matière organique du disque protoplanétaire.

## Perspectives

### Matière organique

#### Fractionnement isotopique de l'azote sous irradiation ionisante

L'étude de l'évolution sous irradiation ionisante d'autres éléments volatiles d'intérêt cosmochimique peut permettre de renforcer l'importance de l'irradiation comme agent déclencheur de modifications physico-chimiques dans le disque. L'étude de la signature isotopique de l'azote dans les objets du système solaire montre, comme pour l'hydrogène, la présence de fractionnements importants par rapport au réservoir solaire initial (Figure 6.16). Les objets très enrichis en deutérium le sont également en  $^{15}\text{N}$ , laissant penser qu'un même processus aurait pu affecter les deux signatures isotopiques. De plus, la figure 6.16 montre que les objets primitifs (chondrites carbonées et comètes) comme les corps planétaires (Terre et Lune) peuvent être classés en quatre groupes distincts au regard de leur signature en  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ .

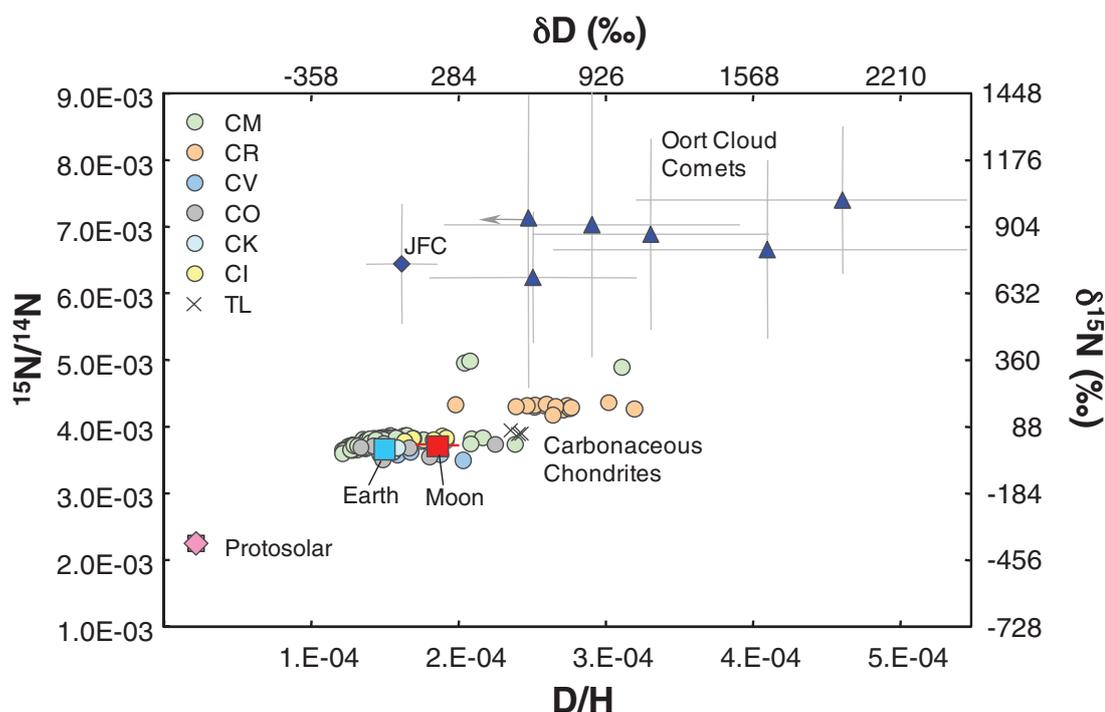


FIG. 6.16 – Diagramme présentant la signature  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  reportée en fonction du rapport  $\text{D}/\text{H}$  dans des objets primitifs (chondrites carbonées et comètes) comme les corps planétaires (Terre et Lune). Les objets très enrichis en deutérium le sont également en  $^{15}\text{N}$ . Les données se répartissent en trois groupes d'objets (stellaires, planétaires et cométaires). La figure est extraite de Saal et al.(2013).

On observe tout d'abord une signature solaire très appauvrie en  $^{15}\text{N}$  ( $-383 \pm 8\text{‰}$ ) par rapport à la signature terrestre, correspondant à la signature solaire mesuré lors de la mission Genesis (Marty et al. 2010). Les chondrites carbonées, la Terre et la Lune (des objets

du système solaire interne) montrent une signature plus riche en  $^{15}\text{N}$  et forme un groupe homogène. Le troisième groupe est celui majoritairement constitué par les chondrites CR, et de quelques CM (comme Bells). Ces chondrites sont significativement plus enrichies en D et  $^{15}\text{N}$  que le reste des chondrites carbonées. Enfin, on retrouve le groupe des comètes (des objets du système solaire externe) qui présentent de très forts enrichissements en  $^{15}\text{N}$ , avec moyenne de 850‰ (Jehin et al. 2009). A l'intérieur de chaque groupe, s'il existe une certaine variabilité de la signature en D/H, la signature en  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  varie elle très peu.

La présence de plusieurs groupes présentant des enrichissements différentiels en  $^{15}\text{N}$  pourrait être l'indice qu'un processus physico-chimique a modifié la signature isotopique de ces objets. Comme pour l'hydrogène, l'irradiation pourrait également permettre d'expliquer la présence des enrichissements en  $^{15}\text{N}$  à l'échelle du système solaire.

Afin d'étudier l'effet de rayonnements ionisants sur la signature isotopique de l'azote dans un analogue chimique de matière organique, une série d'irradiations préliminaires a été menée sur un polymère azoté. Le polymère choisi est un polyamide semi-cristallin, le polycaprolactam (plus communément appelé nylon-6,  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_n$ ). Le film a ensuite été irradié à 30 keV, à température ambiante et pour différentes doses, dans des conditions identiques à celles décrites pour les analogues de matière organiques présentés dans ce travail de thèse.

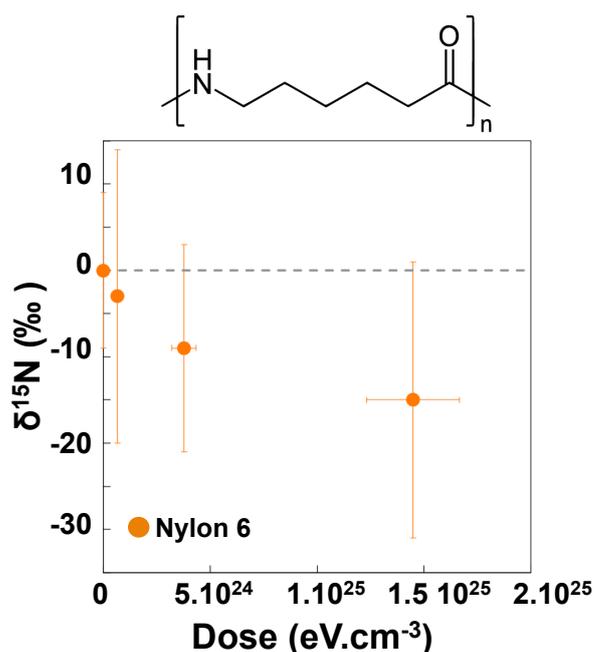


FIG. 6.17 – En haut, représentant schématisation de la structure du nylon-6. En bas, évolution de la signature isotopique de l'azote lors de l'irradiation d'un film de nylon irradié à 30 keV et température ambiante. Les données sont reportées en fonction de la dose. On observe un progressif appauvrissement en  $^{15}\text{N}$  mais la présence de barres d'erreurs importantes rendent la signature isotopique du nylon irradié indiscernable de la signature de départ.

Les premiers résultats (figure 6.17) montrent une tendance à un appauvrissement limité

en  $^{15}\text{N}$ . Néanmoins, les barres d'erreurs importantes rendent la signature isotopique du nylon irradié indiscernable de la signature de départ. Ces résultats sont à confirmer, mais il tendent à mettre en évidence l'absence de fractionnement isotopique significatif de l'azote sous irradiation ionisante. Un tel résultat a été précédemment mis en évidence lors de la synthèse d'analogues d'IOM par décharge de plasma (Kuga et al. 2014).

Ce résultat préliminaire, s'il est confirmé par les travaux poursuivis en ce moment dans le cadre de ANR Frihidda, conforterait l'hypothèse d'un réservoir commun entre l'eau terrestre et la matière organique des CI et CM. En effet, l'irradiation d'un précurseur organique possédant la signature terrestre permet à la fois d'expliquer le fort enrichissement en deutérium à l'échelle moléculaire de la MOI de chondrite comme Orgeuil, mais également l'absence de fractionnement significatif entre la signature de  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  des chondrites carbonées (CR exclues) et la signature terrestre.

### Fractionnement isotopique de l'hydrogène sous irradiation ionique

Les électrons, s'ils ont montré une grande capacité à ioniser la matière, induisant dommages structuraux, modifications chimiques et enrichissement en deutérium, ne sont cependant pas les constituants exclusifs du vent solaire. Les ions sont présents à part égale avec les électrons et bombardent également intensément la matière du disque. Les ions possèdent une forte composante électronique (voir chapitre 2) mais ils ont, contrairement aux électrons, une masse non négligeable. Il est donc primordial d'étudier l'effet de telles particules chargées sur les poussières de matière organique et de silicates. Parmi ces ions, l'hélium constitue un bon candidat. En effet, après l'hydrogène (90%), il est l'ion le plus représenté (9%). Il possède une forte composante inélastique, comme l'atteste son pouvoir d'arrêt représenté figure 6.18, pour un ion hélium  $\text{He}^+$  à 40 keV dans un PET. On remarque que le dépôt d'énergie inélastique est beaucoup plus important que lors d'une irradiation par les électrons à énergie équivalente. De même, la perte d'énergie élastique (résultant de collisions nucléaires) n'est pas négligeable (figure 6.18) et sa valeur est également supérieure à la perte d'énergie des électrons.

Cependant, s'ils sont susceptibles de déposer beaucoup d'énergie, ces ions héliums s'implantent très proches de la surface (typiquement 20 nm à 1 keV) comparé aux électrons. Afin de tester l'effet de telles particules sur la matière organique et silicatée, une irradiation à moyenne énergie (40 keV par exemple) semble adaptée. En effet, elle combine à la fois une profondeur de pénétration non négligeable (de l'ordre de 500 nm pour du PET, figure 2), un dépôt d'énergie important et une représentativité plus grande dans le spectre du vent solaire que les ions de haute énergie (en supposant un spectre d'énergie du flux d'hélium comparable à celui des protons).

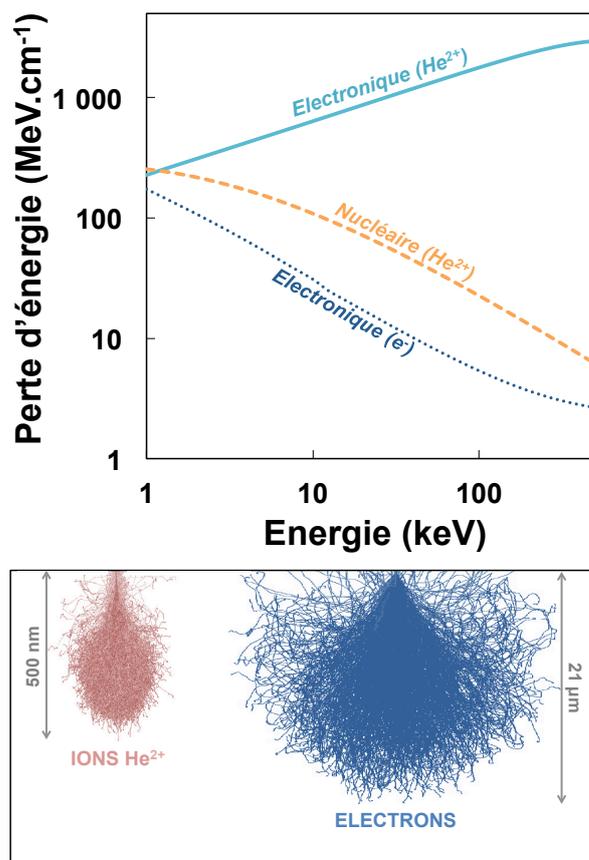


FIG. 6.18 – En haut, évolution de la perte d'énergie électronique et nucléaire d'un ion hélium dans du PET. La perte d'énergie électronique des électrons dans le PET est également reportée. Les données sont présentées en fonction de l'énergie de la particule incidente et proviennent des bases de données ESTAR et ASTAR (Berger et al. 2008). En bas, profondeur d'interaction entre le faisceau de particules et un film de PET pour des ions hélium et des électrons à 40 keV. Les données sont obtenues à partir des logiciels Casino et SRIM, pour  $10^6$  particules incidentes. La profondeur d'interaction entre les électrons et la matière est significativement plus importante que pour les ions hélium à énergie équivalente.

Ce type d'irradiation expérimentale peut-être facilement entreprise sur des accélérateurs d'ions tels que ceux du Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (CSNSM, Orsay), pour des fluences compatibles avec celles utilisées lors de ce travail de thèse. Un tel dispositif permet également d'irradier des zones plus importantes qu'au microscope électronique. Une zone irradiée de l'ordre du  $\text{cm}^2$  autoriserait une détermination précise par RPE de la nature des biradicaux produits sous rayonnement ionisants, ceux-ci constituant une signature unique de la matière organique extraterrestre. C'est également l'objet de travaux mené dans le cadre de l'ANR Frihidda. Ces résultats, combinés à ceux présentés dans cette étude et étendus à d'autres volatiles d'intérêt cosmochimiques (comme l'azote discuté plus haut) devraient permettre, à terme, de mieux comprendre l'origine d'une partie des anomalies isotopiques observées dans la matière organique des objets primitifs du Système Solaire.

## Eau

Les résultats se rapportant à l'irradiation d'analogues de silicates hydratés indiquent que l'irradiation ionisante modifie peu le rapport D/H de ces objets. De plus, comme dans le cas des chondrites CI et CM, des fluides ont circulés durant l'accrétion sur le corps parent. Si l'impact de ces fluides sur la signature chimique et isotopique de la MOI est sans doute limité (Orthous-Daunay et al. 2013 ; Robert et al. 2011), La signature D/H de l'eau dans ces chondrites pourrait tout autant résulter de processus pré-accrétionnels ou de processus secondaires en relation avec la présence de fluide.

L'effet des irradiations ionisante sur les silicates hydratés est donc limité. Cependant, l'eau dans le système solaire primitif n'est pas uniquement présente dans les silicates, mais également sous forme de glace, dans les régions plus externes du disque. L'étude du fractionnement isotopique de l'hydrogène dans la glace constitue donc une extension des travaux présentés dans cette thèse.

## Fractionnement isotopique de l'hydrogène dans la glace d'eau sous irradiations ionisantes

L'eau dans le disque protoplanétaire n'est pas uniquement présente sous forme de vapeur dans les zones internes (Carr et Najita, 2008) ou dans les silicates hydratés. L'eau située au delà de la ligne des glaces est majoritairement sous forme solide. La ligne des glaces représente donc la distance à l'étoile à partir de laquelle les conditions thermodynamiques favorisent la condensation de l'eau en glace. Cette condensation a lieu pour des températures de 160-170K et la distance de la ligne des glace est très dépendante des modèles de structure du disque, avec une distance comprise entre 1 et 5 UA (Lunine 2006).

La température dans les zones profondes du disque diminue avec la distance à l'étoile, possiblement en  $r^{-3/4}$  ou  $r^{-3/5}$  (avec  $r$  la distance à l'étoile, Hasegawa et Pudritz, 2009). Loin de l'étoile, Il existe donc des zones où la température à la surface du disque est suffisamment basse pour permettre une irradiation directe de grains de glace aux vents solaires. L'effet des irradiations ionisantes sur cette glace, et spécialement sur sa signature isotopique est donc une question de premier plan, surtout si l'on considère le possible rôle des comètes dans l'apport d'eau sur Terre.

De nombreuses études expérimentales ont été menées sur l'irradiation ionisante de la glace d'eau. Elles se sont majoritairement focalisées sur l'évolution structurale de la glace, et sur les espèces désorbées sous irradiation. Ainsi, l'irradiation de glace par des protons de hautes énergies (225 keV et 800 keV) entraîne une amorphisation progressive de la glace cristalline (Mastrapa et Brown, 2006 ; Fama et al. 2010). Cette amorphisation évolue augmente avec la dose. L'irradiation ionisante de la glace pure entraîne également une désorption d'espèces comme  $H_2$  et  $D_2$  dans le cas d'une glace de  $D_2O$  (Kimmel et Orlando, 1994) ou la production d'OH (Prince, Sears et Morgan, 1976). Ces irradiations ont lieu à 77K pour un régime très basse énergie (entre 5-50 eV pour la première étude et 200 eV pour la seconde). En plus de la production de molécules, l'étude RPE menée par Siegel et al. (1961) lors d'irradiation aux rayons gamma à 4.2K de glace  $H_2O$  et  $D_2O$

a montré que des radicaux OH sont produits. La production de radicaux augmente avec la dose et la température. Cette étude ouvre même la possibilité d'un effet isotopique induit par l'irradiation. En effet, lors de l'irradiation d'un mélange 80% D<sub>2</sub>O et 20% H<sub>2</sub>O irradié à 20K, le ratio des intensités spectrales entre D et H devrait être de 4 (soit 80-20). Cependant, les auteurs mesurent un ratio de 1.5 seulement, suggérant une perte préférentielle du deutérium lors de l'irradiation.

Si la glace montre donc une évolution chimique et structurale sous irradiation, la question d'un fractionnement isotopique ne semble pas avoir fait l'objet d'un travail approfondi. Or, le comportement de la glace sous irradiation ionisante présente des similitudes avec l'évolution des analogues irradiés au cours de notre étude. L'ensemble des modifications est dépendante de l'énergie déposée et des espèces radicalaires (potentiellement impliquées dans la production et la recombinaison des espèces désorbées) sont produites au cours de l'irradiation.

Si le développement analytique présenté dans cette thèse pourrait être appliqué en partie pour une irradiation ionisante de glace d'eau (notamment la phase d'irradiation basse température à l'aide de la platine cryogénique au MEB), l'analyse chimique ou isotopique du résidu irradié nécessite lui des dispositifs *in-situ*, compte-tenu des conditions de très basse température. La meilleure opportunité reste alors l'utilisation de dispositifs déjà existants dédiés à l'étude des glaces des milieux astrophysiques.

# Bibliographie

- Albarede F. (2009). Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature* **461**, 1227–1233.
- Abreu N. M. & Brearley A. J. (2010). Early solar system processes recorded in the matrices of two highly pristine CR3 carbonaceous chondrites, MET 00426 and QUE 99177. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 1146–1171.
- Albarède F. (2009) *Geochemistry: An Introduction*. 2<sup>nd</sup> Edition, Cambridge University Press.
- Aléon J., Robert F., Chaussidon M. & Marty B. (2003) Nitrogen isotopic composition of macromolecular organic matter in interplanetary dust particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 3773–3783.
- Alexander C. M. O'D., Fogel M., Yabuta H. & Cody G. D. (2007) The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochim Cosmochim Acta* **71**, 4380–4403.
- Alexander C. M. O'D., Newsome S.D., Fogel M.L., Nittler L.R., Busemann H. & Cody G.D. (2010) Deuterium enrichments in chondritic macromolecular material— Implications for the origin and evolution of organics, water and asteroids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 4417–4437.
- Balanzat E., Bouffard S., Bouquerel A., Devy J. & Gaté C. (1996) Swift heavy ion irradiation of polystyrene. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **116**, 159–163.
- Balbus S. A. & Hawley J. F. (1991) A Powerful Local Shear Instability in Weakly Magnetized Disks: I. Linear Analysis. *The Astrophysical Journal* **376**, 214.
- Bally J. Reipurth B. & Davis C. J. (2007) Observations of jets and outflows from young stars. *Protostars and Planets V* **1**, 215–230.
- Berger M.J., Coursey J.S., Zucker M.A. & Chang J. (2005) *ESTAR, PSTAR, and ASTAR: Computer Programs for Calculating Stopping-Power and Range Tables for Electrons, Protons, and Helium Ions* (version 1.2.3). [Online] Available: <http://physics.nist.gov/Star> [2012, 2013, 2014]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- Bethe H. A. (1930) Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie, *Annalen der Physik* **5**, 325.
- Bethell T. J. & Bergin E. A. (2011) The propagation of Ly $\alpha$  in evolving protoplanetary disks. *The Astrophysical Journal* **739**, 78.

Bernstein M. P., Sandford S. A., Allamandola L. J., Gillette J. S., Clemett S. J. & Zare R. N. (1999) UV irradiation of polycyclic aromatic hydrocarbons in ices: Production of alcohols, quinones, and ethers. *Science* **283**, 1135–1138.

Bigeleisen J. & Mayer M. (1947) Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *Journal of Chemical Physics* **15**, 261–67.

Bigeleisen J. & Wolfsberg M. (1958) Theoretical and experimental aspects of isotope effects in chemical kinetics. *Advances in Chemical Physics* **1**, 15–76.

Binet L., Gourier D., Derenne S. & Robert F. (2002) Heterogeneous distribution of paramagnetic radicals in insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 4177–4186.

Binet L., Gourier D., Derenne S., Robert F. & Ciofini I. (2004a) Occurrence of abundant diradicaloid moieties in the insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites: a fingerprint of its extraterrestrial origin? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 881–891.

Binet L., Gourier D., Derenne S., Pizarelo S. and Becker L. (2004b) Diradicaloids in the insoluble organic matter from the Tagish Lake meteorite: comparison with the Orgueil and Murchison meteorites. *Meteoritics and Planetary Science* **39**, 1649–1654.

Birnstiel T., Dullemond C. P. & Brauer, F. (2010) Gas and dust evolution in protoplanetary disks, *Astronomy and Astrophysics* **513**, A79.

Bockelée-Morvan D., Lis D. C., Wink J. E., Despois D., Crovisier J., Bachiller R. & Rauer H. (2000) New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). Investigating the link between cometary and interstellar material. *Astronomy and Astrophysics* **353**, 1101–1114.

Bockelée-Morvan D., Gautier D., Hersant F., Huré J. M. & Robert F. (2002) Turbulent radial mixing in the solar nebula as the source of crystalline silicates in comets. In *The Origins of Stars and Planets: The VLT View*, 445–451. Springer Berlin Heidelberg.

Bonal L., Quirico E., Bourot-Denise M. & Montagnac G. (2006a). Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 1849–1863.

Bose K. & Ganguly J. (1995) Experimental and theoretical studies of the stabilities of talc, antigorite and phase A at high pressures with applications to subduction processes. *Earth and Planetary Science Letters* **136**, 109–121.

Boss A. P. (1996) A concise guide to chondrule formation models. In *Chondrules and the Protoplanetary Disk*, 257–263.

Bradley J. P., Sandford S. A. & Walker R. M. (1988) Interplanetary Dust Particles, in *J. Kerridge and M. S. Matthews (eds.), Meteorites and the Early Solar System, Univ. Arizona Press*, 861–895.

Briceño C., Vivas, A. K., Calvet, N. & al. (2001) The CIDA-QUEST large-scale survey of Orion OB1: Evidence for rapid disk dissipation in a dispersed stellar population. *Science* **291**, 93–96.

Brooks D. H., Costa V.M, Lago M.T.V.T. & Lanzafame A. C. (1999) Understanding the atmospheric structure of T Tauri stars - I. Improved atomic physics applied to IUE data of BP Tauri. *Monthly Notices* **307**, 895–908.

Brownlee D. E. (1978) Interplanetary dust-Possible implications for comets and presolar interstellar grains. In *IAU Colloq. 52: Protostars and Planets* **1**,134–150.

Brownlee D. E., Joswiak D. J., Love S. G., Nier A. O., Schlutter D. J., & Bradley J. P. (1993) Identification of cometary and asteroidal particles in stratospheric IDP collections (abstract). In *24th Lunar and Planetary Science Conference*, 205–206.

Brownlee D., Tsou P., Aléon J. & al. (2006). Comet 81P/Wild 2 under a microscope. *Science* **314**, 1711–1716.

Bruckenthal E. A. & Singer R. B. (1987). Spectral effects of dehydration on phyllosilicates. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 18, p. 135).

Brunetto R., Pino T., Dartois E., Cao A. T., d'Hendecourt L., Strazzulla G. & Bréchnignac P. (2009) Comparison of the Raman spectra of ion irradiated soot and collected extraterrestrial carbon. *Icarus* **200**, 323–337.

Bunch T. E. & Chang S. (1980) Carbonaceous chondrites—II. Carbonaceous chondrite phyllosilicates and light element geochemistry as indicators of parent body processes and surface conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1543–1577.

Burillo G., Tenorio L., Bucio E., Adem E. & Lopez G. P. (2007) Electron beam irradiation effects on poly(ethylene terephthalate). *Radiation Physics and Chemistry* **76**,1728–1731.

Burnay S. G. (1980). Radiation-induced changes in the structure of an epoxy resin. *Radiation Physics and Chemistry* **16**, 389–397.

Busemann H., Young A. F., Alexander C. M.O'D., Hoppe P., Mukhopadhyay S. & Nittler L. R. (2006) Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites. *Science* **312**, 727–730.

Busemann H., Alexander M. D. & Nittler L. R. (2007) Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by microRaman spectroscopy. *Meteoritics & Planetary Science* **42**, 1387–1416.

Caffee M. W., Hohenberg C. M., Swindle T. D. & Goswami J. N. (1987) Evidence in meteorites for an active early sun. *The Astrophysical Journal Letters* **313**, 31–35.

Carr, J. S. & Najita J. R. (2008) Organic molecules and water in the planet formation region of young circumstellar disks. *Science* **319**, 1504–1506.

Carrez P., Leroux H., Cordier P., & Guyot F. (2001) Electron-irradiation-induced phase transformation and fractional volatilization in (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> olivine thin films. *Philosophical Magazine* **A81**, 2823–2840.

Carrez P., Demyk K., Cordier P., Gengembre L., Grimblot J., D'Hendecourt L. & Leroux H. (2002). Low-energy helium ion irradiation-induced amorphization and chemical changes in olivine: Insights for silicate dust evolution in the interstellar medium. *Meteoritics & Planetary Science* **37**, 1599–1614.

Castaing R. (1960) Electron Probe Microanalysis. *Advances in electronics and electron physics* **13**, 317–386.

Ciesla F. J., Lauretta D. S., Cohen B. A. & Hood L. L. (2003) A nebular origin for chondritic fine-grained phyllosilicates. *Science* **299**, 549–552.

Ciesla F.J. & Lauretta D.S. (2005) The Radial Migration and Dehydration of Phyllosilicates in the Solar Nebula. *Earth & Planetary Science Letters* **231**, 1–8.

Ciesla F. J. (2010) Residence times of particles in diffusive protoplanetary disk environments. I. Vertical motions. *The Astrophysical Journal* **723**, 514–529.

Ciesla F. J & Sandford S. A. (2012) Organic Synthesis via Irradiation and Warming of Ice Grains in the Solar Nebula. *Science* **336**, 452–454.

Chakraborty S. & Bhattacharya S. K. (2003) Oxygen isotopic fractionation during UV and visible light photodissociation of ozone. *The Journal of chemical physics* **118** 2164–2172.

Chaussidon M., Robert F. & McKeegan K. D. (2006). Li and B isotopic variations in an Allende CAI: Evidence for the in situ decay of short-lived <sup>10</sup>Be and for the possible presence of the short-lived nuclide <sup>7</sup>Be in the early solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 224–245.

Chen G. S., Boothroyd C. B. & Humphreys C. J. (1998) Electron-beam-induced damage in amorphous SiO<sub>2</sub> and the direct fabrication of silicon nanostructures. *Philosophical Magazine* **A78**, 491–506.

- Chytiri S., Goulas A. E., Riganakos K. A. & Kontominas M. G. (2006) Thermal, mechanical and permeation properties of gamma-irradiated multilayer food packaging films containing a buried layer of recycled low-density polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry* **75**, 416–423.
- Clayton R. N. (2002) Solar system: Self-shielding in the solar nebula. *Nature* **415**, 860–861.
- Clemett S. J., Sandford S. A., Nakamura-Messenger K., Hoerz F. & McKay D. S. (2010) Complex aromatic hydrocarbons in Stardust samples collected from comet 81P/Wild 2. *Meteoritics & Planetary Science* **45**, 701–722.
- Coates J. P. (2000) A practical approach to the interpretation of infrared spectra. *Ed. RA Meyers, Encyclopedia of Analytical Chemistry* **12**, 10815–10837.
- Cody G. D., Heying E., Alexander C. M., Nittler L. R., Kilcoyne A. D., Sandford S. A., & Stroud R. M. (2011) Establishing a molecular relationship between chondritic and cometary organic solids. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108**, 19171–19176.
- Coffey T., Urquhart S. G. & Ade H. (2002) Characterization of the effects of soft X-ray irradiation on polymers. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **122**, 65.
- Cole K., Ajji A. & Pellerin E. (2002) New Insights into the Development of Ordered Structure in Poly(ethylene terephthalate). 1. Results from External Reflection Infrared Spectroscopy. *Macromolecules* **35**, 770–784.
- Crovisier J., Leech K., Bockelee-Morvan D., Brooke T. Y., Hanner M. S., Altieri B., ... & Lellouch E. (1997) The spectrum of comet Hale-Bopp (C/1995 O1) observed with the Infrared Space Observatory at 2.9 astronomical units from the Sun. *Science* **275**, 1904–1907.
- Dartois E., Muñoz-Caro G.M., Deboffle D., Montagnac G. & d’Hendecourt L. (2005) Ultraviolet photoproduction of ISM dust. Laboratory characterisation and astrophysical relevance. *Astronomy and Astrophysics* **432**, 895–908.
- Dartois E. & Muñoz-Caro G.M. (2007). Carbonaceous dust grains in luminous infrared galaxies: Spitzer/IRS reveals aC: H as an abundant and ubiquitous ISM component. *Astronomy and Astrophysics* **476**, 1235–1242.
- Dartois E., Engrand C., Brunetto R., Duprat J., Pino T., Quirico E., ... & Dumas P. (2013). UltraCarbonaceous Antarctic micrometeorites, probing the Solar System beyond the nitrogen snow-line. *Icarus* **224**, 243–252.
- Dauphas N. & Marty B. (2002). Inference on the nature and the mass of Earth's late veneer from noble metals and gases. *Journal of Geophysical Research* **107**, 12-1.

- Davoisne C., Djouadi Z., Leroux H., d'Hendecourt L., Jones A., & Deboffle D. (2006). The origin of GEMS in IDPs as deduced from microstructural evolution of amorphous silicates with annealing. *Astronomy & Astrophysics* **448**, L1-L4
- De Gregorio B.T., Stroud R.M., Nittler L.R., Alexander C.M.O'D., Kilcoyne A.L.D. & Zega T.J. (2010) Isotopic anomalies in organic nanoglobules from Comet 81P/Wild 2: Comparison to Murchison nanoglobules and isotopic anomalies induced in terrestrial organics by electron irradiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 4454-4470.
- Demyk K., Carrez P., Leroux H., Cordier P., Jones A. P., Borg J., ... & d'Hendecourt L. (2001) Structural and chemical alteration of crystalline olivine under low energy He<sup>+</sup> irradiation. *Astronomy and Astrophysics* **368**, L38-L41.
- Derenne S & Robert F. (2010) Model of molecular structure of the Insoluble Organic Matter isolated from Murchison meteorite. *Meteoritic and Planetary Science* **45**, 1461-1475.
- Desch S.J. & Cuzzi J. N. (2000) The generation of lightning in the solar nebula. *Icarus* **143**, 87-105.
- Dobrică E., Engrand C., Quirico E., Montagnac G., & Duprat J. (2008) New clues on composition and structure of carbonaceous matter in Antarctic micrometeorites. *Meteoritics & Planetary Science* **43**, A38.
- Dobrică E., Engrand C., Duprat J., Gounelle, M., Leroux H., Quirico E. & Rouzaud J. N. (2009) Connection between micrometeorites and Wild 2 particles: From Antarctic snow to cometary ices. *Meteoritics & planetary science* **44**, 1643-1661.
- Dobrică E., Engrand C., Quirico E., Montagnac G. & Duprat J. (2011) Raman characterization of carbonaceous matter in CONCORDIA Antarctic micrometeorites. *Meteoritics & Planetary Science* **46**, 1363-1375.
- Dorset D.L. & Zemlin F. (1985) Structural changes in electron-irradiated paraffin crystals at 15 K and their relevance to lattice imaging experiments. *Ultramicroscopy* **17**, 229-236.
- Drake M. J. (2005) Origin of water in the terrestrial planets. *Meteoritics & Planetary Science* **40**, 519-527.
- Drouin D., Couture A. R., Joly D., Taster X., Aimez V. & Gauvin R. (2007) CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. *Scanning* **29**, 92-101.
- Dullemond C. P., Hollenbach D., Kamp I. & D'Alessio P. (2007) Models of the Structure and Evolution of Protoplanetary Disks. *Protostars and Planets V*, 555-572.

Duprat J., Dobrica E., Engrand C., Aleon J., Marrocchi Y., Mostefaoui S., Meibom A., Leroux H., Rouzaud J.-N., Gounelle M. & Robert F. (2010) Extreme deuterium excesses in Ultracarbonaceous Micrometeorites from central Antarctic snow. *Science* **328**, 742–745.

Egerton R.F., Li P. & Malac M. (2004) Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron* **35**, 399–409.

Engrand C., Deloule E., Robert F., Maurette M., Kurat G. (1999) Extraterrestrial water in micrometeorites and cosmic spherules from Antarctica: An ion microprobe study. *Meteoritics & Planetary Science* **34**, 773–786.

Everhart E., Stone G. & Carbone, R. J. (1955) Classical calculation of differential cross section for scattering from a Coulomb potential with exponential screening. *Physical Review* **99**, 1287.

Famá M., Loeffler M. J., Raut U. & Baragiola R. A. (2010). Radiation-induced amorphization of crystalline ice. *Icarus* **207**, 314–319.

Fechine G. J. M., Rabellob M. S., Souto-Maiora R. M. (2002) The effect of ultraviolet stabilizers on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation Stability* **75**, 153–159.

Feigelson E. D. & Montmerle T. (1999) High-energy processes in young stellar objects. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **37**, 363–408.

Feigelson E.D., Garmire G.P. & Pravdo S.H. (2002) Magnetic flaring in the pre-main sequence Sun and implications for the early Solar System. *The Astrophysical Journal* **572**, 335–349.

Fegley Jr, B. (2000). Kinetics of gas-grain reactions in the solar nebula. In *From Dust to Terrestrial Planets*, 177–200. Springer Netherlands.

Field F. H. (1964) Benzene production in the radiation chemistry of acetylene. *The Journal of Physical Chemistry* **68**, 1039–1047.

Firsov O. B. (1959) A qualitative interpretation of the mean electron excitation energy in atomic collisions. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, *36*.

Flynn G. J. (1989) Atmospheric entry heating: A criterion to distinguish between asteroidal and cometary sources of interplanetary dust. *Icarus* **77**, 287–310.

Fukuda K. & Satoh Y. (1990) Effect of electron irradiation on the dehydration temperature of muscovite mica. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **51**, 269–272.

Gail H.P. (1998) Chemical reactions in protoplanetary accretion disks. IV. Multicomponent dust mixture. *Astronomy and Astrophysics* **332**, 1099–1122.

Gaskell W., Illingworth A. J., Latham J. & Moore C. B. (1978) Airborne studies of electric fields and the charge and size of precipitation elements in thunderstorms. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **104**, 447–460.

Gammon R. H. (1972) 10-micron spectroscopy of circumstellar shells. *The Astrophysical Journal* **175**, 687.

Geiss J., Reeves H. (1981) Deuterium in the Solar System. *Astronomy and Astrophysics* **93**, 189–199.

Glassgold A., Feigelson E. D., & Montmerle T. (2000) Effects of energetic radiation in young stellar objects. *Protostars and Planets IV*, University of Arizona press, 429–455.

Godard M., Féraud G., Chabot M., Carpentier Y., Pino T., Brunetto R., ... & Dartois E. (2011) Ion irradiation of carbonaceous interstellar analogues Effects of cosmic rays on the 3.4  $\mu\text{m}$  interstellar absorption band. *Astronomy and astrophysics* **529**, A146.

Gourier D., Robert F., Delpoux O., Binet L., Vezin H., Moissette A. & Derenne S. (2007) Extreme deuterium enrichment of organic radicals in the Orgueil meteorite: revisiting the interstellar interpretation? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 1914–1923.

Greenberg J. M., Li A., Mendoza-Gómez C. X., Schutte W. A., Gerakines P. A., & de Groot M. (1995). Approaching the interstellar grain organic refractory component. *The Astrophysical Journal Letters* **455**, L177.

Guo, W. & Eiler J. M. (2007) Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 5565–5575.

Hall D.B., Underhill P. & Torkelson J.M. (1998) Spin coating of thin and ultrathin polymer films *Polymer Engineering and Science* **38**, 2039–2045.

Hartmann L., Calvet N., Gullbring E. & D'Alessio P. (1998) Accretion and the evolution of T Tauri disks. *The Astrophysical Journal* **495**, 385.

Hartogh P., Lis D. C., Bockelée-Morvan D., de Val-Borro M., Biver N., Küppers M., ... & Blake G. A. (2011) Ocean-like water in the Jupiter-family comet 103P/Hartley 2. *Nature* **478**, 218–220.

Hasegawa Y. & Pudritz R. E. (2010) Radiatively heated, protoplanetary discs with dead zones—I. Dust settling and thermal structure of discs around M stars. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **401**, 143–159.

- Hayashi C. (1966). Evolution of protostars. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **4**, 171.
- Hegazy E.A., Sasuga T., Nishii M. & Seguchi T. (1992b) Irradiation effects on aromatic polymers: 1. Gas evolution by gamma irradiation. *Polymer* **33**, 2897–2903.
- Henager C. H. & Igata N. (1987) *Influence of Radiation on Material Properties: 13th International Symposium (part II): a Symposium Sponsored by ASTM Committee E-10 on Nuclear Technology and Applications, Seattle, 23-25*. ASTM International.
- Henning Th. & Salama F. (1998) Carbon in the Universe. *Science* **282**, 2204–2210.
- Henning T. & Semenov D. (2013) Chemistry in Protoplanetary Disks. *Chemical reviews* **113**, 9016–9042.
- Hobbs L.W. (1987) Radiation effects in analysis by TEM. In: Hren, J.J., Goldstein, J.I., Joy, D.C. (Eds.), *Introduction to Analytical Electron Microscopy*. Plenum Press, New York, 399–445.
- Honda M., Kataza H., Okamoto Y. K., Miyata T., Yamashita T., Sako S. & Onaka T. (2003) Detection of crystalline silicates around the T Tauri star Hen 3-600A. *The Astrophysical Journal Letters* **585**, L59.
- Horibe Y. & CRAIG H. (1995) D/H fractionation in the system methane-hydrogen-water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **24**, 5209–5217.
- Hughes A. M., Wilner D. J., Andrews S. M., Qi C. & Hogerheijde M. R. (2011) Empirical constraints on turbulence in protoplanetary accretion disks. *The Astrophysical Journal* **727**, 85.
- Humphreys M. C., Kearns S. L. & Blundy J. D. (2006) SIMS investigation of electron-beam damage to hydrous, rhyolitic glasses: Implications for melt inclusion analysis. *American Mineralogist* **91**, 667–679.
- Igea J. & Glassgold A. E. (1999) X-ray ionization of the disks of young stellar objects. *The Astrophysical Journal* **518**, 848.
- Inutsuka S. & Sano T. (2005) Self-Sustained Ionization and Vanishing Dead Zones in Protoplanetary Disks. *The Astrophysical Journal* **628**, L155.
- Jehin E., Manfroid J., Hutsemekers D., Arpigny C. & Zucconi J. M. (2009) Isotopic ratios in comets: status and perspectives. *Earth, Moon, and Planets* **105**, 167–180.

- Kebukawa Y., Alexander C. M.O'D. & Cody G. D. (2011) Compositional diversity in insoluble organic matter in type 1, 2 and 3 chondrites as detected by infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 3530–3541.
- Keller L. P. & Messenger S. (2011) On the origins of GEMS grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 5336–5365.
- Kemper F., Vriend W. J. & Tielens A. G. G. M. (2004) The Absence of Crystal-line Silicates in the Diffuse Interstellar Medium. *The Astrophysical Journal* **609**, 826–837.
- Kendall C. & McDonnell J.J. (1998) Fundamentals of isotopes geochemistry. In, Isotope tracers in catchment hydrology. Elsevier Science, p. 51–84.
- Kimmel G. A., Orlando T. M., Vézina C. & Sanche L. (1994) Low-energy electron-stimulated production of molecular hydrogen from amorphous water ice. *The Journal of chemical physics* **101**, 3282–3286.
- King H. E., Stimpfl M., Deymier P., Drake M. J., Catlow C. R. A., Putnis A. & de Leeuw N. H. (2010) Computer simulations of water interactions with low-coordinated forsterite surface sites: implications for the origin of water in the inner solar system. *Earth and Planetary Science Letters* **300**, 11–18.
- Kissel J., Krueger F. R., Silen J. & Clark B. C. (2004) The Cometary and Interstellar Dust Analyzer at comet 81P/Wild 2. *Science* **304**, 1774–1776.
- Kissin Y. V. (2003) Hydrocarbon components in carbonaceous meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 1723–1735.
- Kissel J. & Krueger F. (1987) The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1. *Nature* **326**, 755–760.
- Knacke R. F. & Krätschmer W. (1980) Infrared spectra of hydrated silicates, carbonaceous chondrites, and amorphous carbonates compared with interstellar dust absorptions. *Astronomy and Astrophysics* **92**, 281–288.
- Kudoh H., Kasai N., Sasuga T. & Seguchi T. (1996) Low temperature gamma-ray irradiation effects on polymer materials—3. Gas evolution and change of molecular weight. *Radiation Physics and Chemistry* **48**, 95–100.
- Kudoh H., Celina M., Malone G. M., Kaye R. J., Gillen K. T. & Clough R. L. (1996) Pulsed gamma beam irradiation of polymers—A comparison of dose rate effects and let effects. *Radiation Physics and Chemistry* **48**, 555–562.

- Laurent B., Roskosz M., Remusat L., Leroux H., Vezin H. & Depecker C. (2014) Isotopic and structural signature of experimentally irradiated organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **142**, 522–534.
- Le Guillou C., Remusat L., Bernard S., Brearley A. J. & Leroux H. (2013) Amorphization and D/H fractionation of kerogens during experimental electron irradiation: Comparison with chondritic organic matter. *Icarus* **226**, 101–110.
- Le Guillou C. & Brearley A. (2014) Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine CR3.0 chondrite MET 00426. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **131**, 344–367.
- Leigh W. J., Lathioor, E. C. & St. Pierre M. J. (1996) Photoinduced hydrogen abstraction from phenols by aromatic ketones. A new mechanism for hydrogen abstraction by carbonyl  $n$ ,  $\pi^*$  and  $\pi$ ,  $\pi^*$  triplets. *Journal of the American Chemical Society* **118**, 12339–12348.
- Leroux H., Rietmeijer F. J., Velbel M. A., Brearley A. J., Jacob D., Langenhorst F., ... & Zolensk, M. E. (2008). A TEM study of thermally modified comet 81P/Wild 2 dust particles by interactions with the aerogel matrix during the Stardust capture process. *Meteoritics & Planetary Science* **43**, 97–120.
- Leshin L. A., Rubin A. E. & McKeegan K. D. (1997) The oxygen isotopic composition of olivine and pyroxene from CI chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 835–845.
- Levy E. H. & Araki S. (1989) Magnetic Reconnection Flares in the Protoplanetary Nebula and the Possible Origin of Meteorite Chondrules. *Icarus* **81**, 74.
- Lin R. P., Anderson K. A., Ashford S., Carlson C., Curtis D. W., Ergun R., Larson D. E., McFadden J., McCarthy M., Parks G. K., Re`me H., Bosqued J. M., Coutelier J., Cotin F., D’Uston C., Wenzel K.-P., Sanderson T. R., Henrion J., Ronnet J. C. & Paschmann G. (1995) A three-dimensional plasma and energetic particle investigation for the WIND spacecraft. *Space Science Review* **71**, 125–153.
- Lin R. P., Curtis D. W., Larson D. E., Luhmann J. G., McBride S. E., Maier M. R., Moreau T., Tindall C. S., Turin P. & Wang L. (2008) The STEREO IMPACT suprathermalelectron (STE) instrument. *Space Sci. Rev.* 136, 241–255.
- Lin D.N.C. & Papaloizou J. (1980) On the structure and evolution of the primordial solar nebula. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **191**, 37–48.
- Lisse C. M., Beichman C. A., Bryden G. & Wyatt M. C. (2007) On the nature of the dust in the debris disk around HD 69830. *The Astrophysical Journal* **658**, 584.
- Lunine J. I. (2006) Origin of water ice in the solar system. *Meteorites and the early solar system II* **1**, 309–319.

Ma C., FitzGerald J. D., Eggleton R. A. & Llewellyn D. J. (1998) Analytical electron microscopy in clays and other phyllosilicates; loss of elements from a 90-nm stationary beam of 300-keV electrons. *Clays and clay minerals* **46**, 301-316.

Markwickan A. J. & Charnley S. B. (2005) Chemistry of protoplanetary disks. In *Astrobiology: Future Perspectives*, 33-66. Springer Netherlands.

Marsch E., Mühlhäuser K. H., Schwenn R., Rosenbauer H., Pilipp W.G. & Neubauer F.M. (1982-c) Solar wind protons: Three-dimensional velocity distributions and derived plasma parameters measured between 0.3 and 1 AU. *Journal of Geophysical Research* **87**, 52-72.

Marsch E. (2006) Kinetic physics of the solar corona and solar wind. *Living Reviews in Solar Physics* **3**, 1-100.

Marty B., Zimmermann, L., Burnard P. G., Wieler R., Heber V. S., Burnett D. L., ... & Bochsler P. (2010) Nitrogen isotopes in the recent solar wind from the analysis of Genesis targets: Evidence for large scale isotope heterogeneity in the early solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 340-355.

Mastrapa R. M. & Brown R. H. (2006) Ion irradiation of crystalline H<sub>2</sub>O-ice: Effect on the 1.65- $\mu$ m band. *Icarus* **183**, 207-214.

Matrajt G., Brownlee D., Sadilek M. & Kruse L. (2006) Survival of organic phases in porous IDPs during atmospheric entry: A pulse-heating study. *Meteoritics & Planetary Science* **41**, 903-911.

Matrajt G., Ito M., Wirick S., Messenger S., Brownlee D., Joswiak D., Flynn G., Sandford S., Snead C. & Westphal A. (2008) Carbon investigation of two Stardust particles: a TEM, NanoSIMS and XANES study. *Meteoritics and Planetary Sciences* **43**, 315-334.

Matrajt G., Pizzarello S., Taylor S. & Brownlee D. (2004). Concentration and variability of the AIB amino acid in polar micrometeorites: Implications for the exogenous delivery of amino acids to the primitive Earth. *Meteoritics and Planetary Science* **39**, 1849-1858.

Matrajt G., Flynn G., Brownlee D., Joswiak D. & Bajt S. (2013) The origin of the 3.4  $\mu$ m feature in Wild 2 cometary particles and in ultracarbonaceous interplanetary dust particles. *The Astrophysical Journal* **765**, 145.

McKeegan K. D., Chaussidon M. & Robert F. (2000) Incorporation of short-lived <sup>10</sup>Be in a calcium-aluminium-rich inclusion from the Allende meteorite. *Science* **289**, 1334-1337.

McKeegan K. D., Aléon J., Bradley J., Brownlee D., Busemann H., Butterworth A., Chaussidon M., Fallon S., Floss C., Gilmour J., Gounelle M., Graham G., Guan Y., Heck P. R., Hoppe P., Hutcheon I. D., Huth J., Ishii H., Ito M., Jacobsen S. B., Kearsley A., Leshin

- L. A., Liu M.-C., Lyon I., Marhas K., Marty B., Matrajt G., Meibom A., Messenger S., Mostefaoui S., Mukhopadhyay S., Nakamura-Messenger K., Nittler L., Palma R., Pepin R. O., Papanastassiou D. A., Robert F., Schlutter D., Snead C. J., Stadermann F. J., Stroud R., Tsou P., Westphal A., Young E. D., Ziegler K., Zimmermann L. & Zinner E. (2006) Isotopic compositions of cometary matter returned by Stardust. *Science* **314**, 1724–1728.
- McLain J. L., Sprague A. L., Grieves G. A., Schriver D., Travinicek P. & Orlando T. M. (2011) Electron-stimulated desorption of silicates: A potential source for ions in Mercury's space environment. *Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012)* **E3**, 116.
- Meier R., Owen T. C., Matthews H. E., Jewitt D. C., Bockelee—Morvan D., Biver, N. & Gautier, D. (1998). A determination of the HDO/H<sub>2</sub>O ratio in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Science* **279**, 842–844.
- Meldrum A., Boatner L. A. & Ewing R. C. (1997) Electron-irradiation-induced nucleation and growth in amorphous LaPO<sub>4</sub>, ScPO<sub>4</sub>, and zircon. *Journal of materials research* **12**, 1816–1827.
- Metzler K., Bischoff A. & Stöffler D. (1992) Accretionary dust mantles in CM chondrites: Evidence for solar nebula processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 2873–2897.
- Mennella V., Baratta G. A., Colangeli L., Palumbo P., Rotundi A., Bussoletti E. & Strazzulla G. (1997) Ultraviolet spectral changes in amorphous carbon grains induced by ion irradiation. *The Astrophysical Journal* **481**, 545.
- Mennella V., Baratta G. A., Esposito A., Ferini G. & Pendleton Y.J. (2003) The effects of ion irradiation on the evolution of the carrier of the 3.4 micron interstellar absorption band. *The Astrophysical Journal* **587**, 727.
- Mennella V., Munoz Caro G. M., Ruiterkamp R., Schutte W. A., Greenberg J. M., Brucato J. R. & Colangeli L. (2001) UV photodestruction of CH bonds and the evolution of the 3.4  $\mu$  m feature carrier. II. The case of hydrogenated carbon grains. *Astronomy and Astrophysics* **367**, 355–361.
- Messenger S. (2000) Identification of molecular-cloud material in interplanetary dust particles. *Nature* **404**, 968–971.
- Mimura K., Okamoto M., Sugitani K. & Hashimoto S. (2007) Selective release of D and <sup>13</sup>C from insoluble organic matter of the Murchison meteorite by impact shock. *Meteoritics & Planetary Science* **42**, 307–474.
- Misell D. L. (1977) Conventional and scanning transmission electron microscopy: image contrast and radiation damage *Journal of Physics D: Applied Physics* **10**, 1085.

- Montmerle T., Koch-Miramond L., Falgarone E., & Grindlay J. E. (1983). Einstein observations of the Rho Ophiuchi dark cloud-an X-ray Christmas tree. *The Astrophysical Journal* **269**, 182–201.
- Morbidelli A., Chambers J., Lunine J. I., Petit J. M., Robert F., Valsecchi G. B. & Cyr K. E. (2000) Source regions and timescales for the delivery of water to the Earth. *Meteoritics & Planetary Science* **35**, 1309–1320.
- Morgan W. A., Feigelson E. D., Wang H. & Frenklach M. (1991) A new mechanism for the formation of meteoritic kerogen-like material. *Science* **252**, 109–112.
- Morris M. A. & Desch S. J. (2009) Phyllosilicate Emission from Protoplanetary Disks: Is the Indirect Detection of Extrasolar Water Possible? *Astrobiology* **9**, 965–978.
- Mott N. F. (1974b) Conduction in non-crystalline systems X. Mobility and percolation edges, *Philosophical Magazine* **29**, 6136–39.
- Mouschovias T. Ch. (1991) Magnetic braking, ambipolar diffusion, cloud cores, and star formation - Natural length scales and protostellar masses. *The Astrophysical Journal* **373**, 169.
- Munoz Caro G. M., Ruiterkamp R., Schutte W. A., Greenberg J. M. & Mennella V. (2001) UV photodestruction of CH bonds and the evolution of the 3.4  $\mu$ m feature carrier. I. The case of aliphatic and aromatic molecular species. *Astronomy and Astrophysics* **367**, 347–354.
- Muñoz Caro G. M., Matrajt G., Dartois E., Nuevo M., d'Hendecourt L., Deboffle D., Montagnac G., Chauvin N., Boukari C., Le Du D. (2006) Nature and evolution of the dominant carbonaceous matter in interplanetary dust particles: effects of irradiation and identification with a type of amorphous carbon. *Astronomy and Astrophysics* **459**, 147–159.
- Muranushi T. (2010) Dust-Dust Collisional Charging and Lightning in Protoplanetary Discs. *Monthly Notice of the Royal Astronomical Society* **401**, 2641.
- Nuevo M., Milam S.N., Sandford S.A., De Gregorio B.T., Cody G.D., Kilcoyne A.L.D. (2011) XANES analysis of organic residues produced from the UV irradiation of astrophysical ice analogs. *Advances in Space Research* **48**, 1126–1135.
- Nuth J. A., Hill H. G. & Kletetschka G. (2000) Determining the ages of comets from the fraction of crystalline dust. *Nature* **406**, 275–276.
- Orthous-Daunay F.R., Quirico E., Beck P., Brissaud O., Dartois E., Pino T. & Schmitt. B. (2013) Mid-infrared study of the molecular structure variability of insoluble organic matter from primitive chondrites. *Icarus* **223**, 534–543.

- Pendleton Y. J., Sandford S. A., Allamandola L. J., Tielens A. G. G. M. & Sellgren K. (1994) Near-infrared absorption spectroscopy of interstellar hydrocarbon grains. *The Astrophysical Journal* **437**, 683-696.
- Piani L. (2012) Origin of the volatile elements in the Solar System: organic matter and clays in chondrites. Geochemistry. Museum national d'histoire naturelle - MNHN PARIS.
- Pizzarello S., Cooper G. W. & Flynn G. J. (2006). The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles. *Meteorites and the early solar system II* **1**, 625-651.
- Pilipp W.G., Miggenrieder H., Mühlhäuser K.-H., Rosenbauer H., Schwenn R. & Neubauer F.M. (1987b) "Variations of electron distribution functions in the solar wind", *Journal Geophysical Research* **92**, 1103-1118.
- Pontoppidan K. M., Salyk C., Blake G. A., Meijerink R., Carr J. S. & Najita J. (2010) A Spitzer survey of mid-infrared molecular emission from protoplanetary disks. I. Detection rates. *The Astrophysical Journal* **720**, 887.
- Prasad S.S. & Tarafdar S.P. (1983) UV radiation field inside dense clouds-Its possible existence and chemical implications. *The Astrophysical Journal* **267**, 603-609.
- Preibisch, T. & Zinnecker H. (1999) The history of low-mass star formation in the upper Scorpius OB association. *The Astronomical Journal* **117**, 2381.
- Preibisch T. & Feigelson E. D. (2005) The evolution of X-ray emission in young stars. *The Astrophysical Journal Supplement Series* **160**, 390.
- Prince R. H., Sears G. N. & Morgan F. J. (1976) Fluorescence of ice by low energy electrons. *The Journal of Chemical Physics* **64**, 3978-3984.
- Prinn R. G. & Fegley Jr. B. (1989) Solar nebula chemistry: origins of planetary, satellite and cometary volatiles. *Origin and evolution of planetary and satellite atmospheres* **1**, 78-136.
- Quirico E., Montagnac G., Rouzaud J-N, Bonal L., Bourot-Denise M., Duber B. & Reynard B. (2009) Precursor and metamorphic conditions effects on Raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals. *Earth and Planetary Sciences Letters* **287**, 185-193.
- Quirico E., Orthous-Daunay F. R., Beck P., Bonal L., Brunetto R., Dartois E., ... & Duprat, J. (2014). Origin of insoluble organic matter in type 1 and 2 chondrites: New clues, new questions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **136**, 80-99.
- Reames D. V. (1999) Particle acceleration at the Sun and in the heliosphere. *Space Science Reviews* **90**, 413-491.

Reeves H. (1994) On the origin of the light elements ( $Z < 6$ ). *Reviews of Modern Physics* **66**, 193–216.

Remusat L., Derenne S. & Robert F. (2005) New insight on aliphatic linkages in the macromolecular organic fraction of Orgueil and Murchison meteorites through ruthenium tetroxide oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 4377–4386.

Remusat L., Palhol F., Robert F., Derenne S. & France-Lanord C. (2006) Enrichment of deuterium in insoluble organic matter from primitive meteorites: a solar system origin? *Earth and Planetary Science Letters* **243**, 15–25.

Remusat L., Guan Y., Wang Y. & Eiler J. M. (2010) Accretion and preservation of D-rich organic particles in carbonaceous chondrites: evidence for important transport in the early solar system nebula. *The Astrophysical Journal* **713**, 1048.

Remusat L., Rouzaud J.N., Charon E., Le Guillou C., Guan Y. & Eiler J.M. (2012) D-depleted organic matter and graphite in the Abee enstatite chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **96**, 319–335.

Richet P., Bottinga Y. & Javoy M. (1977) A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **65**, 110.

Robert F. (2002) Water and organic matter D / H ratios in the solar system: a record of an early irradiation of the nebula? *Planetary and Space Sciences* **50**, 1227–1234.

Robert F. (2003) The D/H ratio in chondrites. In *Solar System History from Isotopic Signatures of Volatile Elements*, 87–101. Springer Netherlands.

Robert F., Derenne S., Thomen A., Anquetil C. & Hassouni K. (2011) Deuterium exchange rate between  $D_3^+$  and organic CH bonds : Implications for D enrichment in meteoritic IOM. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 7522–7532.

Robin P.L. & Rouxhet P.G. (1978) Characterization of kerogens and study of their evolution by infrared spectroscopy: carbonyl and carboxyl groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 1341–1349.

Roskosz, M., Leroux, H., & Watson, H. C. (2008). Thermal history, partial preservation and sampling bias recorded by Stardust cometary grains during their capture. *Earth and Planetary Science Letters* **273**, 195–202.

Russell S. S., Hartmann L., Cuzzi, J., Krot A. N., Gounelle M. & Weidenschilling S. (2006) Timescales of the Solar Protoplanetary Disk. In: *Meteorites and the Early Solar System II*, D. S. Lauretta and H. Y. McSween Jr. (eds.), University of Arizona Press, 233–251.

Saal A. E., Hauri E. H., Van Orman J. A. & Rutherford, M. J. (2013) Hydrogen isotopes in lunar volcanic glasses and melt inclusions reveal a carbonaceous chondrite heritage. *Science* **340**, 1317–1320.

Sanderson R. T. (1971) Chemical bonds and bond energy. Academic Press, New York: London.

Sandford S. A., Allamandola L. J., Tielens A. G. G. M., Sellgren K., Tapia M. & Pendleton Y. (1991) The interstellar C–H stretching band near 3.4 microns – constraints on the composition of organic material in the diffuse interstellar medium. *The Astrophysical Journal* **371**, 607–620.

Sandford S. A., Bernstein M. P. & Dworkin J. P. (2001) Assessment of the interstellar processes leading to deuterium enrichment in meteoritic organics. *Meteoritics and Planetary Science* **36**, 1117–1133.

Sandford S. A., Aléon J., Alexander C. M. D., Araki T., Bajt S., Baratta G. A., ... & Westphal A. J. (2006). Organics captured from comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft. *Science* **314**, 1720–1724.

Schauble E. A. (2004) Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **55**, 65–111.

Schramm L. S., Brownlee D. E. & Wheelock M. M. (1989) Major element composition of stratospheric micrometeorites. *Meteoritics* **24**, 99–112.

Sephton M. A. (2002) Organic compounds in carbonaceous meteorites. *Natural product reports* **19**, 292–311.

Shakura N. I. & Sunyaev R. A. (1973) Black holes in binary systems. Observational appearance. *Astronomy and Astrophysics* **24**, 337–355.

Siegel S., Flournoy J. M. & Baum L. H. (1961) Irradiation Yields of Radicals in Gamma-Irradiated Ice at 4.2° and 77° K. *The Journal of Chemical Physics* **34**, 1782–1788.

Shu F. H., Shang H., Glassgold A. E. & Lee T. (1997) X-rays and fluctuating X-winds from protostars. *Science* **277**, 1475–1479.

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

Skinner S. L. & Güdel M. (2013) X-Ray Irradiation of the LkCa 15 Protoplanetary Disk. *The Astrophysical Journal* **765**, 3.

- Stephan T. (2001) TOF-SIMS in cosmochemistry. *Planetary and Space Science* **49**, 859–906.
- Stevenson F. J. (1995) Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, Second Edition. *Journal of Chemical Education* **72**, A93.
- Shen P., Hwang S. L. & Chu H. T. (1990) Defect microstructure and dehydroxylation mechanism of interstratified phyllosilicates: a TEM study. *Journal of materials science* **25**, 3072–3078.
- Thiemens M. H. & Heindenreich J. E. (1983) The mass-independent fractionation of oxygen: A novel isotope effect and its possible cosmochemical implications. *Science* **219**, 1073–1075.
- Toner, B. M. et al. Preservation of iron(II) by carbon-rich matrices in a hydrothermal plume. *Nature Geoscience* **2**, 197–201 (2009).
- Urey HC. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society*, 562–87.
- Van Boekel R. J. H. M., Min M., Leinert C., Waters L. B. F. M., Richichi A., Chesneau O., ... & Wittkowski, M. (2004). The building blocks of planets within the ‘terrestrial’ region of protoplanetary disks. *Nature* **432**, 479–482.
- Wang L. M. (1998) Applications of advanced electron microscopy techniques to the studies of radiation effects in ceramic materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **141**, 312–325.
- Wang J., Botton G. A., West M. M. & Hitchcock A.P. (2009) Quantitative evaluation of radiation damage to polyethylene terephthalate by soft X-rays and high-energy electrons. *Journal of Physical Chemistry B* **113**, 1869–1876.
- Wang Y., Kebukawa Y., Cody G. D. & Alexander C. M. (2011) Deuterium Speciation in Chondritic Organic Solids: A Relic of Cold Molecular Processes. In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts* (Vol. **42**, p. 2380).
- Williams D.B. & Carter C.B. (1996) *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, USA, 5–12.
- Wilner D. J., Ho P. T. P., Kastner J. H. & Rodríguez L. F. (2000) VLA imaging of the disk surrounding the nearby young star TW Hydrae. *The Astrophysical Journal Letters* **534**, L101.

Wolk S. J., Harnden Jr, F. R., Flaccomio E., Micela G., Favata F., Shang H. & Feigelson E. D. (2005) Stellar activity on the young Suns of orion: COUP observations of K5-7 pre-main-sequence stars. *The Astrophysical Journal Supplement Series* **160**, 423.

Wopenka B. (1988) Raman observations on individual interplanetary dust particles. *Earth and Planetary Science Letters* **88**, 221–231.

Ziegler J. F., Ziegler M. D. & Biersack J. P. (2010) SRIM—The stopping and range of ions in matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **268**, 1818–1823.

Zolensky M. & McSween Jr, H. Y. (1988) Aqueous alteration. *Meteorites and the early solar system* **1**, 114-143.

Zolensky M. E., Zega T. J., Yano H., Wirick S., Westphal A. J., Weisberg M. K., & Ishii H. (2006) Mineralogy and petrology of comet 81P/Wild 2 nucleus samples. *Science* **314**, 1735–739.

Zhu Z. & Kelley M. J. (2005) IR spectroscopic investigation of the effect of deep UV irradiation on PET films. *Polymer* **46**, 8883–8891.

# Annexe





# Isotopic and structural signature of experimentally irradiated organic matter

Boris Laurent<sup>a</sup>, Mathieu Roskosz<sup>a,\*</sup>, Laurent Remusat<sup>b</sup>, Hugues Leroux<sup>a</sup>,  
Hervé Vezin<sup>c</sup>, Christophe Depecker<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Unité Matériaux et Transformations, CNRS UMR 8207, Université Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq, France*

<sup>b</sup> *Laboratoire de Minéralogie et Cosmochimie du Muséum, UMR CNRS 7202, MNHN, CP 52, 57 rue Cuvier, 75231 Paris Cedex 05, France*

<sup>c</sup> *Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UMR 8516, Université Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq, France*

Received 3 January 2014; accepted in revised form 20 July 2014; available online 12 August 2014

## Abstract

The effects of electron irradiation on the structure and the D/H signature of a synthetic analogue of extraterrestrial insoluble organic matter (IOM) were studied. Polyethylene terephthalate (PET) was chosen because it contains both aliphatic and aromatic functional groups. A 900 nm-thick film was irradiated with electrons within the energy range 4–300 keV, for different run durations. Temperature influence was also tested. Irradiated residues were structurally and isotopically characterized by infrared spectroscopy (IR), electronic paramagnetic resonance (EPR), and Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS). With increasing energy deposition, spectroscopic results indicate (i) a gradual amorphization with chain scissions, (ii) an increase of CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> and (iii) the formation of quinones. The EPR study shows that mono- and biradicals (organic species with one or several unpaired valence electrons) are also formed during irradiation. As these structural modifications occur, the δD (initially at −33‰ relative to SMOW) decreases first during a transient step and then stabilizes at ~+300‰. There is a strong correlation between the changes recorded by the different methods and the electron dose. Deposited energy appears to be the key parameter to induce these modifications. In this respect a low-energy electron irradiation causes more damages than high energy ones. Based on our data and considering the current solar electron flux, the irradiation at moderate energy (1–10 keV) can produce significant D-enrichments of the IOM in a timescale compatible with the evolution of a typical protoplanetary disk.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. INTRODUCTION

The hydrogen isotopic signatures of insoluble organic matter (IOM) found in primitive meteorites differ markedly from the main hydrogen reservoirs of the solar system (represented by the Sun and the giant planets). For instance, the IOM found in carbonaceous chondrites is highly enriched in deuterium, up to D/H =  $670 \times 10^{-6}$  (δD = 3300‰) in CR chondrites (Alexander et al., 2007), relative to the pro-

tosolar nebula (PSN), with a (D/H)<sub>PSN</sub> =  $25 \times 10^{-6}$  (Geiss and Reeves, 1981). The origin of this isotopic signature is still debated. It may be inherited from ion–molecule and/or gas-grain reactions that occurred in the molecular cloud (Geiss and Reeves, 1981; Messenger, 2000; Sandford et al., 2001; Busemann et al., 2006) or from local processes in cold outer regions of the protoplanetary disk (Willacy and Woods, 2009; Remusat et al., 2006).

At small scale within meteorites, isotopic images acquired by NanoSIMS show a heterogeneous D/H signature, with micron-size deuterium-rich hotspots embedded in a lighter IOM (Busemann et al., 2006; Remusat et al., 2009). Even at a molecular scale, isotopic heterogeneities

\* Corresponding author.

E-mail address: [mathieu.roskosz@univ-lille1.fr](mailto:mathieu.roskosz@univ-lille1.fr) (M. Roskosz).

have been revealed (Remusat et al., 2006). Electron paramagnetic resonance (EPR) demonstrates, in this respect, that organic radicals are significantly enriched in deuterium ( $D/H = 1.5\%$ ,  $\delta D = 95,300\%$ ) compared to the bulk IOM composition (Gourier et al., 2007; Delpoux et al., 2010). In addition, the occurrence of D-rich hotspots was attributed to the heterogeneous distribution of D-rich organic radicals in several carbonaceous chondrites (Binet et al., 2002; Remusat et al., 2009). In contrast to extraterrestrial IOM, heterogeneous distribution of radicals is not observed in terrestrial insoluble organics (Binet et al., 2002). In addition, when the extraterrestrial IOM is analysed by EPR from 10 to 300 K, the radical concentration increases reversibly with temperature. It unambiguously indicates that diradicaloids are also present in this IOM. This is another unique fingerprint of this IOM (Binet et al., 2004a). To explain the apparent relation between the D/H anomalies and the presence of radicals in extraterrestrial IOM, it is necessary to consider a process that could account for both signatures. The ionizing irradiations (mainly UV or X-rays) in the protosolar nebula potentially offer such mechanism (Glasshold et al., 2000; Robert, 2002), and especially by acting as a driving force on the formation of radicals in organic solids (Alger et al., 1959).

Over the last decade, numbers of irradiation experiments were conducted on IOM analogs (using ions, UV or electrons). Here we focus on electrons because the interactions between electrons and matter are essentially inelastic (this is not the case with heavy ions). The incoming electron will dominantly interact with the electron shell of the target atom. Such interactions can lead to electron excitation or to ejection of electron from its shell (ionization). Though such irradiation shares its inelastic nature with UV irradiation, it also differs significantly. In the case of UV irradiations, interactions between the incoming particle and the target electrons are restricted to the outer shell only. The experimental UV irradiation of ice and macromolecule mixtures promotes the production of new organics at low temperature (Bernstein et al., 1995; Dartois et al., 2005; Muñoz Caro et al., 2006; Nuevo et al., 2011). Such results can in turn be used to model an efficient synthesis of complex organic molecules at the edges of the protoplanetary disk (Ciesla and Sandford, 2012). In the case of electron irradiation, the incoming particle can interact with both outer and inner-shell electrons. For a sufficient energy deposited by the incoming particle, inelastic interactions will lead to the formation of point defects, mass loss and to bulk structural damages such as amorphization (e.g., Hobbs, 1987; Egerton et al., 2004). So far, it is not clear if these two different irradiations lead to different effects or not.

Another reason to focus on electron irradiation is that electrons are a major component of the past and present solar wind (Lin et al., 1995). They acted as a continuous source of irradiation from the young sun, from solar flares, and from shockwave plasma (Master et al., 2013), where the flux of electrons increases by several orders of magnitude. Consequently, despite the fact that their ubiquitous nature in the protoplanetary medium is demonstrated, their role as ionizing agent has not been fully investigated. In particular, their ability to produce or modify structural

and isotopic signatures of the organic matter has been poorly constrained. De Gregorio et al. (2010) and Le Guillou et al. (2013) showed that such irradiation causes an increase of the  $\delta D$  of the residual organic matter. However, these studies were not designed to investigate the possible correlations between the structural evolution, the formation of radicals and the isotopic signature of the irradiated IOM in the same time.

In the present study, a polymer analogue of the IOM, containing both aromatic rings and aliphatic chains, was irradiated by electrons accelerated at between 4 and 300 keV for different run durations. Recovered samples were then characterized by a combination of analytical techniques: infrared spectroscopy (IR), electron paramagnetic resonance (EPR), Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF SIMS) and Nano Secondary Ion Mass Spectrometry (NanoSIMS). Structural, chemical and isotopic evolutions of irradiated material are then compared to build a molecular mechanism responsible for the D/H fractionation.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE AND METHODS

### 2.1. Sample preparation and irradiation

Polyethylene terephthalate (PET) was chosen as the organic analogue. The PET is a polyester ( $C_{10}H_8O_4$ )<sub>n</sub> without any heteroatom but oxygen. Samples consisted of a 900 nm thick film biaxially oriented and semi-crystalline (from Good Fellow Co.). The PET films have important chemical and geometric advantages. First, with only two distinct H-bearing moieties (aromatic and aliphatic hydrogen separated by an ester group), the population of hydrogen is strictly bimodal (Fig. 1a). Second, it shares a major feature of the IOM: small aromatic groups linked by short aliphatic chains, and oxygen in ester positions (Derenne and Robert, 2010). Third, thin films have a high surface-to-volume ratio, which is a characteristic of the nebula dust particles.

The electron irradiation experiments were conducted with both scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). For SEM irradiation, the film was positioned on a brass sample holder. The polymer film was pressed between a thin stainless steel foil (50  $\mu m$  thick) and the brass sample holder. Half of the stainless steel foil was drilled (1 mm in diameter) to expose the film to electrons and make all the analysis possible without further handling of the film. The steel foil was stuck to the sample holder, far from the irradiation zones (several millimetres, using cyano-acrylate glue). Conventional copper grids were used for TEM irradiation. The irradiated areas were typically 200  $\mu m$  in diameter. Irradiation experiments were carried out on a Hitachi S4700 field-emission gun scanning electron microscope (SEM) at 4, 8 and 30 keV and on a Philips CM 30 transmission electron microscope (TEM) at 300 keV (at the Electron Microscope Facility, University Lille 1). Electron fluences were measured with a Faraday cup on the SEM or by measuring the current screen on the TEM (see Carrez et al., 2001 for details). For all the experiments, the electron fluences ranged between  $6 \times 10^{16}$  and  $8 \times 10^{18}$  e  $cm^{-2}$ . The irradiation conditions are summarized in Table 1.

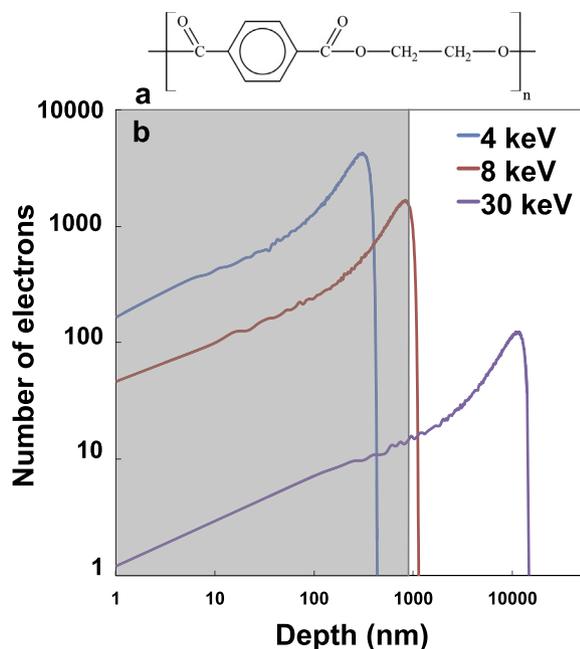


Fig. 1. (a) Structural formula of polyethylene terephthalate (PET), chosen as an IOM analogue and used for the electron irradiation experiments. (b) Monte-Carlo simulation of statistical distributions for  $10^6$  electrons implantation obtained from the software Win X-Ray (an extension of the Monte Carlo program CASINO by Drouin et al., 2007) in the PET film for SEM and TEM energies as a function of depth.

Two temperature series were carried out to explore both warm and cold conditions. The ambient temperature was considered as a reasonably high temperature for astrophysical environments. Cryogenic temperatures were used to explore the behavior of organic matter in the outer and colder regions of the disk. Cryogenic temperature series on SEM were achieved and controlled using a Gatan C1002 cold/hot stage cooled to 87 K by liquid nitrogen and monitored by an Oxford ITC 1502 temperature and flow controller, with a temperature precision of  $\pm 10$  K. After the irradiation experiments, and between the different analytical steps, all samples were stored under a dry argon flow and away from light.

## 2.2. Electron fluence and energy deposited

The electron fluence corresponds to the amount of incident electrons per surface unit, integrated over time. The fluence allows studying the kinetic evolution of samples under irradiation. In our irradiation experiments, a wide range of electron energy is investigated (from 4 to 300 keV). Using the Win X-Ray program, an extension of the Monte Carlo software CASINO by Drouin et al. (2007) we simulated the interactions between the electron beam and the film in order to determine the maximal depth of electron penetration. The simulation was performed for statistical distributions for  $10^6$  electron implantations. The implantation distribution of electrons in the thin film is

shown on Fig. 1b. The 4 and 8 keV electrons are implanted in the sample whereas for  $>30$  keV energy, electrons are essentially transmitted through the PET thin film. This means that for 30 and 300 keV, the incident energy is only partly dissipated in the thin film. To estimate the amount of dissipated energy, the stopping power of electrons in PET is required. This stopping power corresponds to the rate at which an electron transfers its energy along its trajectory and can be easily used to calculate the energy deposited by the electrons. This deposited energy is given by:

$$E_d = \sigma_E \times d, \quad (1)$$

Where  $\sigma_E$  is the stopping power ( $\text{MeV cm}^{-1}$ ), and  $d$  the film thickness (cm). The values of the stopping power were taken from the ESTAR database for PET (Berger et al., 2005) and are reported in Table 1. The energy deposited per length unit is inversely proportional to the incident energy of the electrons. For instance, the amount of deposited energy is about four times larger for an electron accelerated at 30 keV than for an electron at 300 keV, on average within the 900 nm PET thin film. Since the amount of damage in a sample is correlated to the deposited energy, the irradiation at 300 keV require four times more electrons to reach comparable level of damages. To take into account such effects of electron interactions with matter and to allow comparisons between the different energy regimes (performed at different electron energies), the evolution of the samples under irradiation are presented below using an energy deposition function (the electron dose, i.e., the electron fluence multiplied by the stopping power). The correspondence between the duration of the experiments, the electron fluences and electron doses are given in Table 1.

## 2.3. Sample analysis

The ToF-SIMS was used to measure the H/C of irradiated samples at 30 keV. Measurements were performed on a ToF-SIMS 5 instrument (ION-TOF) at UCCS, University Lille 1. Pulsed Bi<sup>+</sup> ions were used for the analysis (25 keV and 0.4 pA). Spectra were acquired in burst alignment mode in the negative polarity to avoid detector saturation with H secondary ions. Surface spectra were taken from an area of  $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$  during 4000 s (raster size  $256 \times 256$  pixels). Charging effects caused by the primary ion beam were compensated using pulsed low energy electrons (20 eV). The data processing was performed using the SurfaceLab6.3 software. Typically, a standard Poisson uncertainty was applied to the raw data and error bars reported in this study are  $1\sigma$  errors.

Irradiation-induced structural modifications were studied by infrared spectroscopy using the imager spotlight 300 from Perkin-Elmer at UMET, University Lille 1. Transmission Spectra were collected by averaging 32 scans in the  $750\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$  spectral range with a spectral resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ . A linear baseline correction was applied to each spectrum between  $750$  and  $3500 \text{ cm}^{-1}$ .

Concentration of organic radicals was derived from electronic paramagnetic resonance (EPR). The EPR spectra were recorded at a fixed microwave frequency, the X-band (9388.2 MHz) with a Brüker ELEXSYS E500 spectrometer

Table 1  
Experimental irradiation conditions and isotopic and chemical data.

Energy (keV)	Irradiation duration (s)	Fluence (e cm <sup>-2</sup> )	Electronic stopping power (MeV cm <sup>-1</sup> )	Electron dose (eV cm <sup>-3</sup> )	δD 293 K/87 K (‰)	H/C (at)	CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> (293 K/87 K)	Shift of quinones wavenumber (cm <sup>-1</sup> ) (±0.5)	Monoradicals/biradicals spin concentration (×10 <sup>14</sup> )
4	5400	1.1 × 10 <sup>17</sup> (±2 × 10 <sup>16</sup> )	64	7 × 10 <sup>24</sup> (±1 × 10 <sup>24</sup> )	260 (±6)		1.2 (±0.1)	6	
8	1800	8.1 × 10 <sup>16</sup> (±1 × 10 <sup>16</sup> )		3.0 × 10 <sup>24</sup> (±5 × 10 <sup>23</sup> )	-71, 7(±22)		0.7 (±0.05)	8.7	
	3600	1.6 × 10 <sup>17</sup> (±2 × 10 <sup>16</sup> )	37	5.9 × 10 <sup>24</sup> (±9 × 10 <sup>23</sup> )	270 (±65)		0.9 (±0.1)	7	
	5400	2.2 × 10 <sup>17</sup> (±3 × 10 <sup>16</sup> )		8.1 × 10 <sup>24</sup> (±1 × 10 <sup>24</sup> )	262 (±22)		1.1 (±0.1)	7	
30	300	6.1 × 10 <sup>16</sup> (±9 × 10 <sup>15</sup> )		7.9 × 10 <sup>23</sup> (±1 × 10 <sup>23</sup> )	-212 (±31)			9.5	1 (±0.1)
	900	1.8 × 10 <sup>17</sup> (±3 × 10 <sup>16</sup> )		2.3 × 10 <sup>24</sup> (±3 × 10 <sup>23</sup> )	245 (±3)	0.70 (±0.08)		8.5	2 (±0.1)
	1800	3.4 × 10 <sup>17</sup> (±5 × 10 <sup>16</sup> )	13	4.4 × 10 <sup>24</sup> (±7 × 10 <sup>23</sup> )	334 (±135) / -52 (±20)	0.58 (±0.04)	1.5 (±0.1)/1.1 (±0.1)	5.5	9 (±0.5)
	3600	7.1 × 10 <sup>17</sup> (±1 × 10 <sup>17</sup> )		9.2 × 10 <sup>24</sup> (±1 × 10 <sup>24</sup> )	288 (±57)/44 (±20)	0.56 (±0.04)	2.2 (±0.2)/1.5 (±0.1)	5	8 (±0.4)/2.1 (±0.1)
	5400	1.3 × 10 <sup>18</sup> (±2 × 10 <sup>17</sup> )		1.7 × 10 <sup>25</sup> (±3 × 10 <sup>24</sup> )	287 (±69)/-12 (±45)	0.60 (±0.04)	2.5 (±0.2)/2.0 (±0.1)	4.5	3.5 (±0.2)/4.2 (±0.2)
300	240	5.8 × 10 <sup>17</sup> (±9 × 10 <sup>16</sup> )		1.8 × 10 <sup>24</sup> (±3 × 10 <sup>23</sup> )	-185 (±39)				
	480	9.7 × 10 <sup>17</sup> (±1 × 10 <sup>17</sup> )		3.0 × 10 <sup>24</sup> (±5 × 10 <sup>23</sup> )	-456 (±11)				
	240	5.8 × 10 <sup>17</sup> (±9 × 10 <sup>16</sup> )	3	1.8 × 10 <sup>24</sup> (±3 × 10 <sup>23</sup> )	76 (±27)			9	
	480	9.7 × 10 <sup>17</sup> (±1 × 10 <sup>17</sup> )		3.0 × 10 <sup>24</sup> (±5 × 10 <sup>23</sup> )	202 (±25)			8	
	960	1.9 × 10 <sup>18</sup> (±3 × 10 <sup>17</sup> )		6.0 × 10 <sup>24</sup> (±9 × 10 <sup>23</sup> )	182 (±10)			8.7	
	3600	7.7 × 10 <sup>18</sup> (±1 × 10 <sup>18</sup> )		2.4 × 10 <sup>25</sup> (±4 × 10 <sup>24</sup> )	473 (±100)			3	

at LASIR, University Lille 1. The microwave power and amplitude modulation were respectively set to 10 mW and 2G. The spectra were recorded at 100 K and the spin concentration was determined using weak pitch with a double integration procedure. Typically, in this analytical configuration, the absolute error on the spin concentration is better than  $\pm 5\%$ .

The D/H Isotopic analyses were performed on the Cameca 50 NanoSIMS at MNHN, Paris. Sample surface was gold coated (20 nm thick to help for charge compensation). The sample surface was rastered by a primary Cs<sup>+</sup> beam over areas of  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  divided in  $64 \times 64$  pixels, at a raster speed of 2 ms/pixel. The beam current was set to 16 pA, an electron flooding gun was used in order to improve charge compensation. Thanks to an electronic gating, secondary ions of H<sup>-</sup> and D<sup>-</sup> were collected only from the inner  $5.6 \times 5.6 \mu\text{m}^2$  surface area of the rasterized square, in multicollection mode. This was done in order to reduce the surface contamination and cratering artefacts. Secondary ions were collected by electron multipliers with a dead-time of 44 ns. The mass spectrometer was set to 4000 mass resolving power. Prior to each analysis, a 400 pA primary beam was rastered over a  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  surface area, during 50 s to remove gold coating and surface contamination. It also helps to reach sputtering steady state. The instrumental drift was monitored by measuring daily a type 3 terrestrial kerogen. The isotopic composition of this standard as determined by gas source mass spectrometry is  $-92\%$  (relative to SMOW). The external reproducibility on the repeated NanoSIMS measurements was better than 20%. The instrumental mass fractionation was corrected by measuring several times a day the pristine, non-irradiated PET film, the  $\delta\text{D}$  (relative to the standard mean ocean water, SMOW) of which was determined by conventional gas source mass spectrometry at  $-33 \pm 8\%$  (performed at CRPG, Nancy). A typical chain of analysis consisted of bracketing measurements of irradiated and pristine zones. Error bars reported in this study are  $1\sigma$  errors, based on both the quadratic sum of counting statistic and external reproducibility.

### 3. RESULTS

#### 3.1. Structural evolution of irradiated samples

The semi-crystalline nature of the PET film is seen from the relatively thin bands of its characteristic infrared spectrum (Fig. 2a, dashed line). The band assignment is based on the studies of [Zhu and Kelley \(2005\)](#) and [Cole et al. \(2002\)](#). In the region of unsaturated groups (between 750 and 2000  $\text{cm}^{-1}$ ; Fig. 2a) the most intense bands correspond to the stretching of carbonyl groups (1720  $\text{cm}^{-1}$ ), to the signature of ring esters (1250 and 1120  $\text{cm}^{-1}$ ) and glycol groups (1100  $\text{cm}^{-1}$ ). Other bands are found at 1400, 1350 and 1010  $\text{cm}^{-1}$  and correspond to two positions for the ring C–H and to the CH<sub>2</sub> wagging, respectively. The high wavenumber region (between 2800 and 3000  $\text{cm}^{-1}$ ) is dominated by the signature of aliphatic C–H groups. In this region, the asymmetric stretch for methyl CH<sub>3</sub> (2968  $\text{cm}^{-1}$ ) and methylene CH<sub>2</sub> (2925  $\text{cm}^{-1}$ ) groups are discussed below (Fig. 3).

During irradiation and for each experimental setup (TEM and SEM) and beam energies, the thin bands found in the low wavenumber region tend to broaden and absorbance decreases (Fig. 2a). This is related to the bulk amorphization of the polymer. This structural change is obvious at 1720, 1250 and 1100  $\text{cm}^{-1}$ . The change in the relative intensity of the doublet at 1120 and 1100  $\text{cm}^{-1}$  is another consequence of the collapse of the crystalline structure of the PET ([Zhu and Kelley, 2005](#)). The electron irradiation also affects the spectral signature in the high wavenumber region (Fig. 3). Furthermore, both CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> absorption increase over irradiation and the CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> also increases significantly (Table 1). Such behavior under electron beam has been previously observed at 2 MeV ([Wang et al., 2009](#)) and 80 keV ([Fechine et al., 2002](#)). In these conditions, the predominant damage was the scission of chains, associated with oxidizing degradation and crosslinking affecting chain mobility. The CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> (determined from the intensity of the two asymmetric stretching bands at 2968 and 2925  $\text{cm}^{-1}$ , respectively) can be an indicator of the length of aliphatic chains and of their branching degree

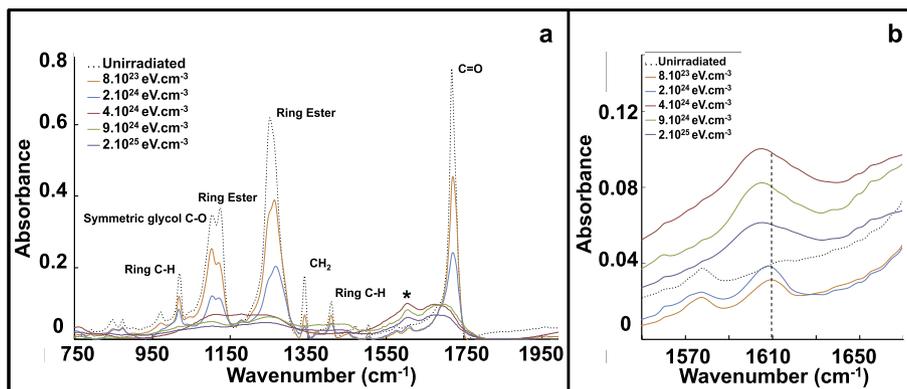


Fig. 2. Infrared spectroscopic evolution of the IOM analogue. (a) FT-IR absorbance spectra for a PET film irradiated with 30 keV electrons at 293 K and for different electron dose. Black star denotes quinones position. (b) Details of the spectral region between 1550 and 1670  $\text{cm}^{-1}$ . These two wavenumbers correspond to the theoretical positions of quinones and hydroquinones, respectively. The dashed line highlights the position of hydroquinones, for an electron dose of  $8 \times 10^{23} \text{ eV cm}^{-3}$ .

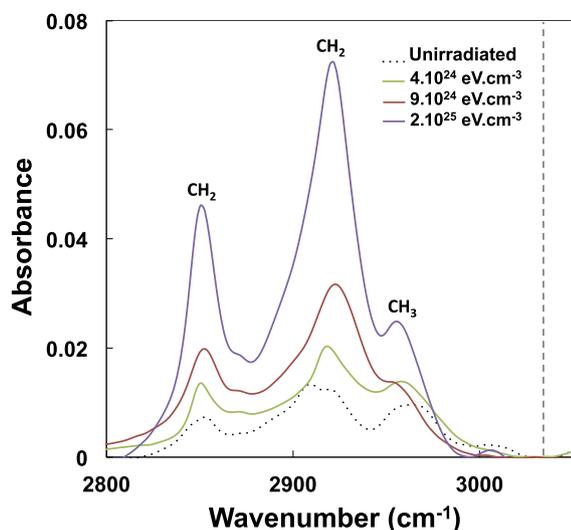


Fig. 3. FT-IR absorbance spectra of the CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> groups as a function of electron dose for a PET film irradiated with 30 keV electrons at 293 K. The CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> band positions used for the determination of CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> are reported.

(Sandford et al., 1991; Pendleton et al., 1994). This ratio increases linearly over irradiation (Table 1).

Over the absorbed dose, a new band appears around 1600 cm<sup>-1</sup> (Fig. 2b). This new functional group is identified as quinones. Quinones are highly conjugated ketones. The signatures of quinones and hydroquinones (their hydrogenated counterparts) are found at 1600 and 1610 cm<sup>-1</sup>, respectively (Stevenson, 1995). This latter position is sometime attributed to C=C stretching vibrations of aromatic structure. However, if the band at 1610 cm<sup>-1</sup> was related to C=C, an intense harmonic band should be observed at 3030 cm<sup>-1</sup> (Stevenson, 1995). It is never found in our samples (Fig. 3). Moreover, a yellowing of the film after irradiation was observed. This property is also directly related to the production of quinones, as previously observed after VUV irradiation (Fechine et al., 2002). An additional feature of the peak around 1600 cm<sup>-1</sup> is that its position changes as the electron dose increases. The shift of the wavenumber of the ‘quinone’ peak relative to its nominal position (i.e., 1600 cm<sup>-1</sup>) was measured for all the samples with a systematic reproducibility of ±0.5 cm<sup>-1</sup>. The shift is initially of ~10 cm<sup>-1</sup> toward higher wavenumbers, which indicates that hydroquinones dominate. Then it decreases to less than ~3 cm<sup>-1</sup>, which points to a nearly complete dehydrogenation of hydroquinones to form ‘real’ quinones. The consequences of the formation of these species on the isotopic signature of the irradiated samples are discussed below.

The structural modifications occur at low dose. From an irradiation dose of 8 × 10<sup>23</sup> eV cm<sup>-3</sup>, the bulk amorphization and quinone groups are already observed. After a dose of 4 × 10<sup>24</sup> eV cm<sup>-3</sup>, only an amorphous film remains. The kinetics of transformation was determined by the quantification of peak areas over deposited energy. In this framework, mainly ester and CH<sub>2</sub> groups were considered because of their contrasted bond energy. Ester has a

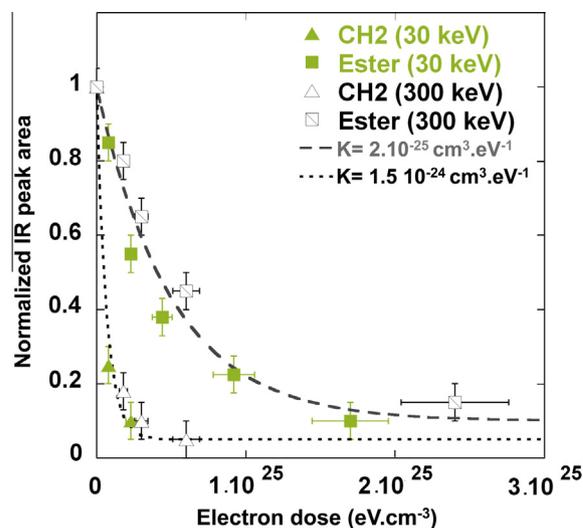


Fig. 4. CH<sub>2</sub> and ester peak areas as a function of the absorbed electron dose for a PET film irradiated with 30 keV (SEM) and 300 keV electrons (TEM).

bond-dissociation energy of 749 kJ mol<sup>-1</sup> (Sanderson, 1971) while for CH<sub>2</sub> this energy is only of 377 kJ mol<sup>-1</sup>. Interestingly, each group shows a similar trend regardless the energy of the incident electron beam (Fig. 4). It implies that the structural evolution is closely related to the energy deposited in the thin film. As discussed below, these trends follow exponential laws, with two distinct dose constants.

### 3.2. Generation of radicals during electron irradiation

Samples irradiated at 30 keV were analysed by EPR spectroscopy. They all show a single line pattern centred at  $g = 2.0042$  with a linewidth of 5G. No signal could be resolved from the unirradiated PET. The total concentration of radical species increases steeply to reach a plateau for a dose ~4 × 10<sup>24</sup> eV cm<sup>-3</sup>. During the first stage of irradiation, the concentration of monoradicals (species with a spin state  $S = 1/2$  ground state, Fig. 5a) rapidly increases to reach a maximum for a dose of 4 × 10<sup>24</sup> eV cm<sup>-3</sup>. At higher doses, the linewidth of the EPR signal of monoradicals decreases while a new signal attributed to biradicals ( $S = 1$ ) increases. These biradicals likely derive from monoradicals (Fig. 5b). Note that the presence of biradicals is unexpected because biradicals are chemically unstable. Due to low concentration of spins in our experimental products (the irradiated volume under the SEM electron gun was too small), we could not determine the possible contribution of diradicaloids to the EPR spectrum. Diradicaloids are species with a  $S = 0$  ground state and a thermally accessible  $S = 1$  state. They were observed in the IOM of Orgueil, Murchison and Tagish Lake meteorites but not in terrestrial IOM (Binet et al., 2004a,b).

### 3.3. The D/H signature of the irradiated samples

The isotopic signature of the irradiated PET is not as monotonous as the structural evolution (Table 1). Three

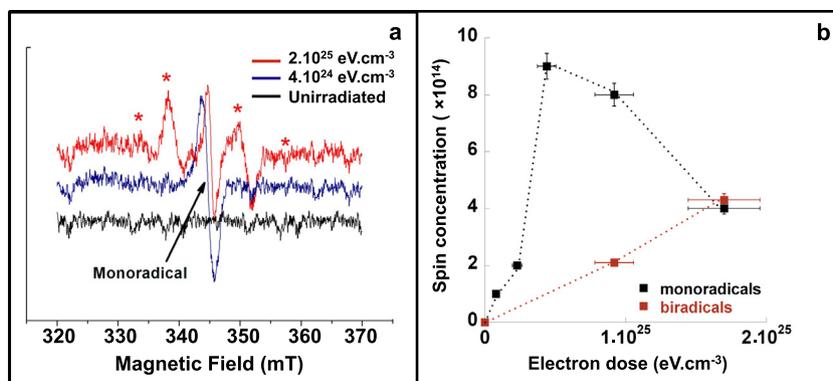


Fig. 5. (a) EPR spectra collected at 100 K for the unirradiated PET film (black), irradiated film at 30 keV and at electron doses of  $4.4 \times 10^{24} \text{ eV cm}^{-3}$  (blue) and  $1.7 \times 10^{25} \text{ eV cm}^{-3}$  (red). The stars denote components due to D and 2D values of  $S = 1$  spin state. (b) Evolution of mono and biradicals concentration formed under irradiation as a function of the electron dose. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

different steps are observed (Fig. 6). At low doses, depletion in deuterium (negative  $\delta D$ ) is measured. The depletion is as large as  $-456 \pm 11\%$  for the 300 keV series. Moreover, it seems that the higher the energy of the ionizing source, the deeper the depletion. This depletion is transient in nature though. With increasing dose, a continuous enrichment in deuterium occurs (Fig. 6). At even larger electron doses, above  $7 \times 10^{24} \text{ eV cm}^{-3}$ , the  $\delta D$  reaches a plateau and remains constant at  $+328 \pm 85\%$ .

### 3.4. The effect of temperature during irradiation

The effect of temperature on the structural changes and on the isotopic fractionation was also studied for samples irradiated at 30 keV. The IR spectra indicate that the amorphization is significant when samples are irradiated at 87 K,

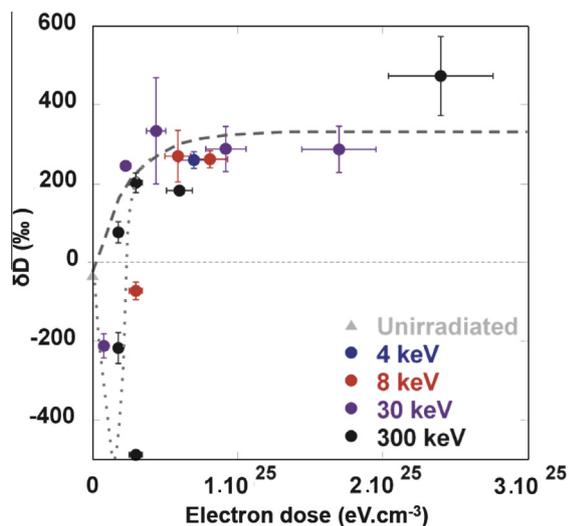


Fig. 6. D/H ratio of the irradiated PET film as a function of the electron dose at room temperature. The dashed grey line corresponds to a fit to the data (see text for the details of the model). The black dotted line is a guide for the eyes, which emphasizes the trend followed by the data at low electron dose.

but to a much lower extent than at room temperature (Fig. 7a). For instance, for a dose of  $4 \times 10^{24} \text{ eV cm}^{-3}$  at 87 K, the spectrum is comparable to a dose four times lower in ambient conditions (see also Fig. 2a). At 87 K, the  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  increases much more slowly than during room temperature irradiations (Table 1). Turning to the D/H signature, samples irradiated at 87 K are less enriched in deuterium than their room temperature counterparts (Fig. 7b). For instance, for a dose of  $4 \times 10^{24} \text{ eV cm}^{-3}$ , the  $\delta D$  at 87 K is only  $44 \pm 20\%$  compared to  $288 \pm 57\%$  when the irradiation is performed at 293 K. Le Guillou et al. (2013) have previously pointed out this influence of temperature for natural kerogens irradiated at 200 keV. This behavior would then limit the efficiency of electron irradiation in cold astrophysical environments. However, as discussed below, the regions of disks where significant radiation damages are produced are necessarily the regions directly exposed to the solar flux. In these environments temperatures are thus 2–4 times higher than in cold regions (Dullemond et al., 2007) and is therefore reasonably close to 300 K.

## 4. DISCUSSION

### 4.1. The correlated evolution of structural and isotopic signature of the IOM analogue

The different structural modifications caused by the incident electron beam on the PET film evolve exponentially with the electron dose, i.e., the energy deposited per surface unit (Fig. 8a). As described above the dose is implicitly proportional to the irradiation duration. Typically, a classical first-order rate law relates the time derivative of the concentration of species  $A$  to its instantaneous concentration through a time constant. Since the electron dose ( $E$ ) is related to the duration, a comparable equation can be written where the dose derivative of the concentration of species  $A$  is proportional to its concentration through a dose constant ( $k_E$ ):

$$\frac{d[A]}{dE} = -k_E \cdot [A] \quad (2)$$

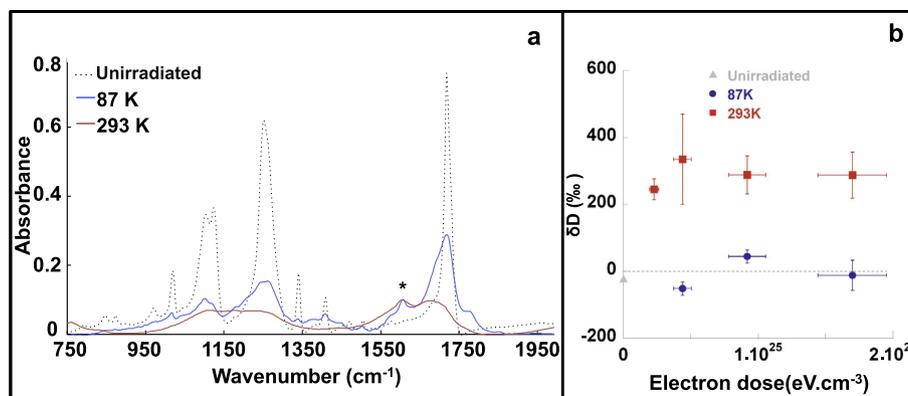


Fig. 7. Effect of cryogenic temperature on structural and isotopic signatures. (a) Comparison of the FT-IR signature as a function of the electron dose for a PET film irradiated with 30 keV electrons for a dose of  $4 \times 10^{24}$  eV cm $^{-3}$ , at cryo (87 K) and room temperature. (b) Corresponding D/H ratios as a function of the electron dose.

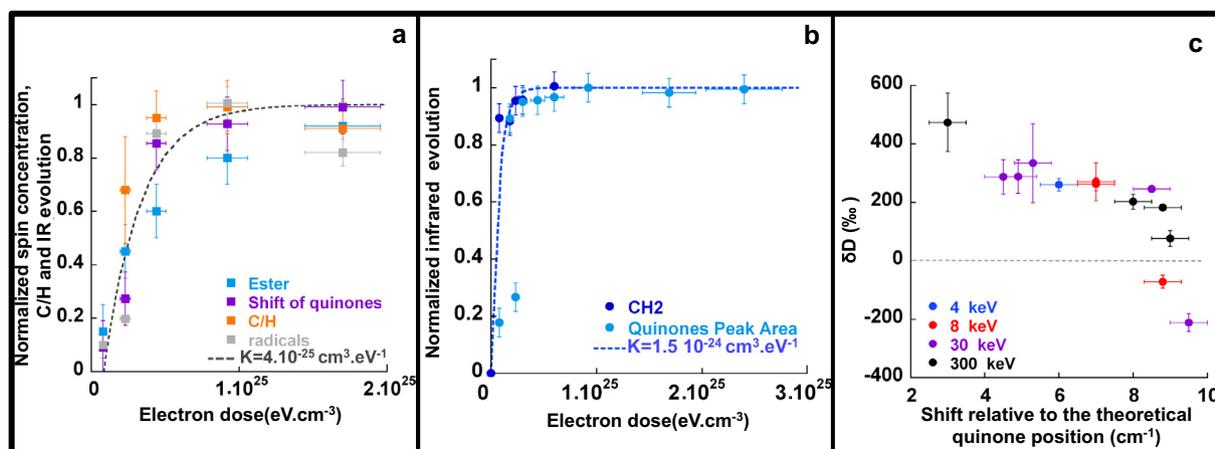


Fig. 8. Relationship between structural and isotopic evolutions as revealed by the combination of spectroscopic methods. (a) Comparative evolution of normalized spin concentration, H/C, ester peak area and quinones shift, as a function of the dose (irradiation performed at 30 keV). (b) D/H ratios as a function of the frequency shift of the quinone band relative to the nominal position of pure quinones ( $1610$  cm $^{-1}$ ).

After integration this first-order law describes the exponential decay of  $[A]$  from an initial concentration  $[A_0]$  over an increasing dose  $E$ :

$$[A] = [A_0]e^{-k_E \cdot E} \quad (3)$$

Spectroscopic data do not provide direct determination of the concentrations but normalized quantities (peak areas, concentrations, ratios) can be described by Eq. (3). The exponential increase of the concentration of chemical species to a saturation limit can also be described in a similar way. One advantage of this first-order formalism is that the  $k_E$  of each irradiation damage can then be compared to the others and eventually used to describe a more complicated trend followed by the isotopic signature of the irradiated analogue.

Thus, a major result of our study is that most of the structural modifications induced at 30 keV (ester peak area, shift of quinones, C/H, sum of mono and biradicals), have the same dose constant,  $k_E = 4 \times 10^{-25}$  cm $^3$  eV $^{-1}$  (Fig. 8a). All this damage is thus produced at the same rate during irradiation. Nonetheless, an exception is found in the for-

mation of quinones and in the evolution of the CH $_2$  peak area. These two features have a significantly lower dose constant,  $k_E = 1.5 \times 10^{-24}$  cm $^3$  eV $^{-1}$  (Fig. 8b). Using these two constants, the isotopic evolution through electron irradiation can also be described. For this purpose, we first considered the dose constant characterizing the main structural changes ( $k_E = 4 \times 10^{-25}$  cm $^3$  eV $^{-1}$ ) and the initial and final  $\delta D$  of  $-33\%$  and  $320\%$  (the average value of the isotopic plateau), respectively. The calculated evolution (dashed lines, Fig. 6) fits quite well the trend followed by the deuterium enrichment at moderate to high doses. Conversely, the data collected at low dose show a deuterium depletion (down to  $\delta D = -488 \pm 85\%$ ) that cannot be described by this model. Because, this depletion is only observed at low dose, it is tempting to attribute this feature to processes at work at low dose: the processes characterized by the low dose constant ( $k_E = 1.5 \times 10^{-24}$  cm $^3$  eV $^{-1}$ ). The depletion should thus be related to the formation of hydroquinones. Such correlation is confirmed by the clear relationship between the isotopic signature of the PET

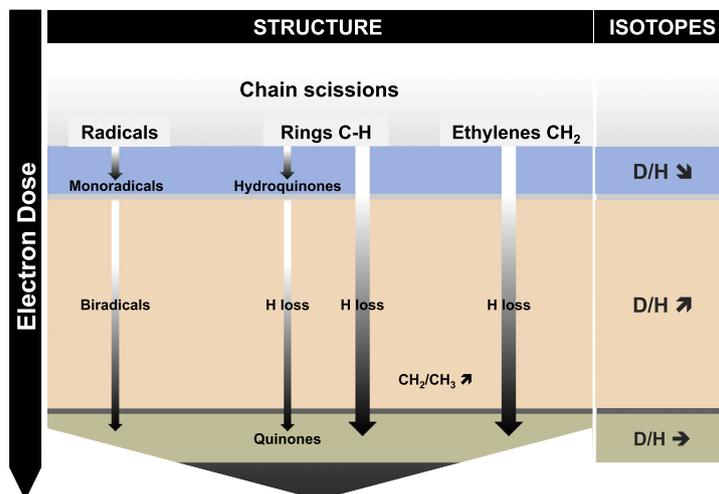


Fig. 9. Schematic diagram of the possible chain of mechanisms responsible for the structural and isotopic evolution of the samples as a function of the electron dose. The structural evolution is essentially driven by the scission of molecular chains. The resulting D/H evolution shows three different steps.

and the shift of the IR signature of quinone groups (Fig. 8c). This peak shifts from  $1610\text{ cm}^{-1}$  (characteristic of pure hydroquinones) to  $1600\text{ cm}^{-1}$  (typical of pure quinones as the dose increases). This shift corresponds to a continuous dehydrogenation of hydroquinones and is associated to the increase of the D/H. This correlation therefore confirms that hydroquinones were initially highly depleted in deuterium.

With all these elements in mind, it is possible to sketch up a likely chain of molecular processes (Fig. 9). The first step involve a fast chain scission that leads to the formation of hydroquinones on aromatic rings, mobilizing the oxygen atoms inherited from the ester groups and hydrogen atoms released by the chain scission. The destabilization of ester groups also leads to the capture of an hydrogen atom and could account for the moderate increase of the  $\text{CH}_2$  absorbance at  $2920\text{ cm}^{-1}$ , whereas methylene  $\text{CH}_2$  at  $1340\text{ cm}^{-1}$  are continuously lost during irradiation. At this point, the decrease of the D/H is the direct consequence of the rapid recombination of H atoms to form hydroquinones and is probably kinetic in essence. The second step likely overlaps with the first reaction but is characterized by a slower rate. It is therefore efficient over a higher electron dose (Fig. 8a and b). This step is characterized by the protracted dehydrogenation of all types of functional groups. It corresponds to the formation of mono- and biradicals, to the transformation of hydroquinones into quinones, to a more intense chain scission leading to the increase of the  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ . During this step, hydrogen is lost from the solid and recombined into a gas or plasma. This process would occur at or near equilibrium and stop at the onset of the plateau (around 320‰ for PET), when no more defects can be accommodated into the structure of the solid residue. This hypothesis is confirmed by the fact that the isotopic plateau is reached when all other structural features also levels up (especially the number of radicals). Note that our interpretation can be tested experimentally. If true, the

value at the plateau must depends on the nature of the organic matter because the equilibrium fractionation of H isotopes between a given functional group and a gas (or plasma) depends on the typical bonding energy of the functional group. In other words, our interpretation suggests that the isotopic response of a given organic matter likely depends on the nature and the relative proportions of the functional groups present in the OM. To test our interpretation is beyond the scope of this article but will be addressed in future.

#### 4.2. Comparison with previous irradiation studies

Structural changes, concentration and nature of radicals along with D/H evolution are all related to the ionizing process, and therefore to the amount of energy deposited. This is the reason why the radiation-induced modifications are not directly related to the irradiation energy but to the deposited energy in matter. Databases on ionizing processes give good estimates of the energy deposition on a given sample and for a wide range of incident energies. This allows a direct comparison with previous studies performed at 200 keV for various fluences on epoxy (De Gregorio et al., 2010) and kerogens (Le Guillou et al., 2013). To further compare our results with these studies, cross sections, densities and thicknesses of the irradiated materials were used together with the electron fluences to estimate the respective electron doses absorbed by the samples for each set of experiments. Processed this way, all data spread over several orders of magnitude in electron dose, and plot along two trends (Fig. 10). The energy of the incident beam does not seem to have any significant effect because these trends are independent of the beam energy (see our data collected at 300 keV). The nature of the IOM, however has a strong effect on the isotopic signature. In our study, for a very simple analogue, a plateau is reached at  $\sim 320\text{‰}$  while natural analogues (kerogen) or complex macromolecular structure

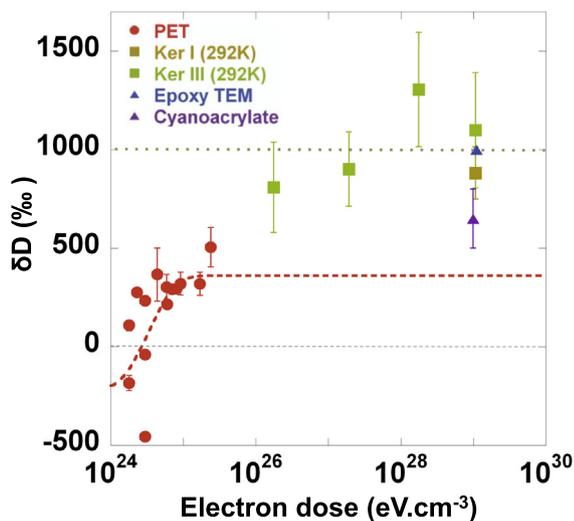


Fig. 10. Isotopic composition ( $\delta D$ ) of irradiated analogues as a function of electron dose for natural type I and type III kerogens (from [Le Guillou et al., 2013](#)), epoxy resin and cyanoacrylate (from [De Gregorio et al., 2010](#)) and the PET film irradiated at 4, 8, 30 and 300 keV (this study). The green dotted line represent the average of the isotopic values for epoxy, cyanoacrylate and kerogens. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

(epoxy resin) seem to fractionate and level up at  $\sim 1000\%$  ([De Gregorio et al., 2010](#)) and between  $881 \pm 132\%$  and  $1300 \pm 290\%$  ([Le Guillou et al., 2013](#)). The reason why the plateau observed in our study is not observed in previous data, or is observed at a higher  $\delta D$  value is not clear so far. It may reflect the fact that complex structures can accommodate more irradiation defects than simple linear polymers like PET formed from a single monomer unit. As explained above, a larger array of simple polymers would help to better understand these variations and would allow us to test our interpretation.

Turning finally to the important role of quinone formation in our experiments, it is interesting to note that quinones are ubiquitous organic functional groups found in terrestrial kerogens ([Robin and Rouxhet, 1978](#)) as well as in extraterrestrial IOM ([Kissin, 2003](#); [Kissel et al., 2004](#); [Binet et al., 2004a](#); [Kebukawa et al., 2011](#)). Moreover, quinones are experimentally produced in astrophysically relevant conditions when polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) molecules are irradiated with deep UV at low temperature in presence with  $H_2O$  ([Bernstein et al., 1995](#)). Our results suggest that the oxidation of aromatics to form hydroquinones is associated to negative  $\delta D$  values at the early transient stage of irradiation experiments. Such isotopic signature is relatively unusual in the IOM of meteorites but was recently found at the nanometric scale ([Remusat et al., 2009](#)) and in the IOM of the Abee enstatite chondrite ([Remusat et al., 2012](#)). These low  $\delta D$  ( $< -350\%$ ) were interpreted as organic material that would have exchanged deuterium with the protosolar  $H_2$  under thermodynamic equilibrium ([Remusat et al., 2009, 2012](#)). Nevertheless, it could be interesting to check for the presence of hydroquinones in these spots. If their presence is confirmed, these

moieties could be proxies for identifying IOM that recorded direct effects of limited irradiation exposure in the disk. With increasing irradiation dose, hydroquinones are dehydrogenated and convert into quinones. The presence of a high concentration of quinones at the microscopic scale in the IOM should help to identify highly irradiated zones and even D-rich hotspots.

### 4.3. Timescale to produce large irradiation effects on the IOM in the protoplanetary disk

Our study shows that electron irradiation can significantly modify the structural, radical and isotopic signature of organic matter. In the context of the protoplanetary disk, energetic events (e.g., flaring events, shock waves) can generate intense ionizing radiations. However the magnitude and frequency of these events are still poorly constrained making the extrapolation of our results to such conditions difficult. We consider, instead, the less favorable situation of the irradiation from a quiescent Sun. Present day electron flux and energy distribution in the solar wind has been measured in the Solar System (e.g., [Lin et al., 1995](#)). The energy distribution of the electrons follows a typical power law, electrons of a few keV being much more abundant than those having a much higher energy. For three energy ranges (1–10 keV, 10–80 keV and 80–500 keV), the integrated flux and the associated electron dose rate deposited in a carbonaceous material comparable to our IOM analogue are reported in [Table 2](#). From these values, the exposure times required to cause the level of damages observed at the plateau for each energy range were derived ([Table 2](#)). Relatively short durations, about  $10^5$  years, are necessary for the low-energy irradiation (within the keV range). Electrons having a higher energy are clearly negligible because they are less abundant and interact less with matter and would require much longer exposure to induce the same alterations. Hence, high-energy electrons are irrelevant in the framework of protoplanetary disk evolution, as already pointed out by [De Gregorio et al. \(2010\)](#) and [Le Guillou et al. \(2013\)](#). In addition, for young stellar objects, flares are frequent and more intense by several orders of magnitude (e.g., [Feigelson et al., 2002](#)) as revealed by the ionization state of protoplanetary disks (see review by [Benz and Güdel, 2010](#)). The plateau should then be reached in much shorter durations (about three orders of magnitude faster),

Table 2

Average stopping power, integrated flux and the associated electron dose rate, for three different energy ranges, based on current solar flux from [Lin et al. \(2008\)](#). A typical exposure times in the protoplanetary disk (with a flux enhanced by a factor 1000) is deduced from the integrated dose rate, in the three energy ranges.

Energy range (keV)	Average stopping power (MeV cm <sup>-1</sup> )	Integrated flux (e <sup>-</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Integrated dose rate (eV cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	Time (years)
1–10	67	13800	$2 \times 10^{12}$	$1 \times 10^2$
10–80	11	150	$4 \times 10^9$	$6 \times 10^4$
80–500	2	3	$9 \times 10^6$	$3 \times 10^7$

again essentially thanks to the large contribution of low-energy electrons. As a consequence, the timescale required to fractionate hydrogen isotopes by several hundreds of permil by irradiation appears consistent with the lifespan of the solar protoplanetary disk.

A complication may arise in protoplanetary environments from the fact that such media are optically thick. Therefore, direct electron irradiation is essentially effective on a thin layer of the disk surface and in the very inner rim. Close to the midplane, the dust is not exposed to solar particles. This shield effect is however poorly efficient because of the vertical motions predicted to occur in a turbulent disk (e.g., Ciesla, 2010). From numerical simulations, it was found that any micron-sized dust from the disk might have spent up to 5% of its lifetime at altitudes where irradiation is efficient (Ciesla, 2010). In addition to such *external* irradiation, *internal* and *local* ionization of the disk may also have contributed to dust irradiation. Lightning (Desch and Cuzzi, 2000; Muranushi, 2010) and magnetic reconnection (Levy and Araki, 1989; Inutsuka and Sano, 2005) may have locally produced ionizing irradiation. However, such processes unlikely operated close to the midplane because the ability to ionize the gas in these conditions is poor.

Finally, electrons are not the only charged particle making up the solar wind since it is neutral by nature. Then, both protons and electrons share a comparable fluence, as shown by the Advanced Composition explorer (ACE) program (Stone et al., 1998). It is therefore tempting to estimate the timescale required to produce an equivalent energy deposition dose with protons. We used the same methodology as previously established for electron irradiation (Table 2). Because the stopping power for protons is higher than for electrons, the deduced timescale is no longer than a few decades (energy range from 1 to 10 keV). However, the penetration depth of protons is at least fifty times lower than electrons at a given energy. It typically restricts the effect of protons accelerated at between 1 and 10 keV to the first tens of nanometres of a dust particle. Though our extrapolations to protons are speculative and need some experimental support, our study clearly establishes ionizing radiation as an efficient mechanism to locally enhance the D/H signature of the IOM to levels found in carbonaceous meteorites.

## 5. CONCLUSIONS

Electron irradiation drastically alters the structure and the D/H ratio of PET, a polymer chosen as an analogue of the IOM in carbonaceous chondrites. It also produces radicals and quinone groups. A strong correlation between these different features is found over energy deposition, which allows us to rationalize the kinetics of the irradiation process. After a transient decrease of the D/H (associated with the formation of hydroquinones), a continuous increase of this ratio is observed as radicals and quinones are produced. When the formation of these species stops, the fractionation does not evolve anymore. Interestingly, these results do not depend directly on the energy of the incident beam but on the energy deposition through ioniz-

ing interactions. The lower this energy, the stronger the interactions between electrons and matter. Based on the rates experimentally determined, typical exposure times required to significantly alter the isotopic signature of the IOM were derived for different ranges of electron energy. For low-energy electrons, the timescale is compatible with the lifespan of a protoplanetary disk. The future irradiation studies should then focus on the low energy regime, typically between 1 and 10 keV because in this range the electrons flux is high in the solar nebulae and interactions with matter are strong. Conversely high-energy electrons have probably not much influence on the evolution of grains in natural environments. Finally, temperature is certainly another important parameter controlling the extent of the D/H fractionation. However, the regions of disks where the ionizing radiation flux is significant are surface layers and inner rim where temperatures are 2–4 times higher than in those cold regions. Consequently, temperature is not expected to significantly hamper the effect of irradiation in protoplanetary disks.

## ACKNOWLEDGEMENT

We thank N. Nuns for the data collection and processing on the ToFSIMS. We are also indebted to Dr. France-Lanord (CRPG, Nancy, France) for the bulk D/H measurement of our pristine PET film. Fruitful and passionate discussions with Dr. LeGuillou greatly improved the manuscript. The careful and thoughtful comments of three anonymous reviewers greatly improved the manuscript. We also thank Prof. S. Russel for her intensive editing work. This work was supported by the French ANR Program (2011JS56 004 01, FrIHDDA) and by the Region Nord-Pas de Calais to M.R. The SEM and FTIR apparatus together with the TEM national facility in Lille (France) are supported by the Chevreul Institute, the Conseil Regional de Nord-Pas de Calais, the ERDF, and the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU, CNRS). The National NanoSIMS facility at the MNHN was established by funds from the CNRS, Région Ile de France, Ministère délégué à l'Enseignement supérieur et à la Recherche, and the MNHN.

## REFERENCES

- Alexander C. M. O. D., Fogel M., Yabuta H. and Cody G. D. (2007) The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 4380–4403.
- Alger R. S., Anderson T. H. and Webb L. A. (1959) Irradiation effects in simple organic solids. *J. Chem. Phys.* **30**, 695.
- Berger M. J., Coursey J. S., Zucker M. A. and Chang J. (2005) *ESTAR, PSTAR, and ASTAR: Computer Programs for Calculating Stopping-Power and Range Tables for Electrons, Protons, and Helium Ions (version 1.2.3)*. [Online] Available: <<http://physics.nist.gov/Star>> [2012, 06 01]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- Bernstein M. P., Sandford S. A., Allamandola L. J., Chang S. and Sharberg M. (1995) Organic compounds produced by photolysis of realistic interstellar and cometary ice analogs containing methanol. *Astrophys. J.* **454**, 327–344.
- Benz A. O. and Güdel M. (2010) Physical processes in magnetically driven flares on the sun, stars, and young stellar objects. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **48**, 241.

- Binet L., Gourier D., Derenne S. and Robert F. (2002) Heterogeneous distribution of paramagnetic radicals in insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 4177–4186.
- Binet L., Gourier D., Derenne S., Robert F. and Ciofini I. (2004a) Occurrence of abundant diradicaloid moieties in the insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites: a fingerprint of its extraterrestrial origin? *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 881–891.
- Binet L., Gourier D., Derenne S., Pizarello S. and Becker L. (2004b) Diradicaloids in the insoluble organic matter from the Tagish Lake meteorite: comparison with the Orgueil and Murchison meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **39**, 1649–1654.
- Busemann H., Young A. F., Alexander C. M., Hoppe P., Mukhopadhyay S. and Nittler L. R. (2006) Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites. *Science* **312**, 727–730.
- Carrez P., Leroux H., Cordier P. and Guyot F. (2001) Electron-irradiation-induced phase transformation and fractional volatilization in (Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> olivine thin films. *Philos. Mag.* **A81**, 2823–2840.
- Ciesla F. J. (2010) Residence times of particles in diffusive protoplanetary disk environments. I. Vertical motions. *Astrophys. J.* **723**, 514–529.
- Ciesla F. J. and Sandford S. A. (2012) Organic synthesis via irradiation and warming of ice grains in the solar nebula. *Science* **336**, 452–454.
- Cole K., Aji A. and Pellerin E. (2002) New insights into the development of ordered structure in poly(ethylene terephthalate). I. Results from external reflection infrared spectroscopy. *Macromolecules* **35**, 770–784.
- Dartois E., Muñoz-Caro G. M., Deboffe D., Montagnac G. and d'Hendecourt L. (2005) Ultraviolet photoproduction of ISM dust. Laboratory characterisation and astrophysical relevance. *Astron. Astrophys.* **432**, 895–908.
- Delpoux O., Gourier D., Vezin H., Binet L., Derenne S. and Robert F. (2010) Biradical character of D-rich carriers in the insoluble organic matter of carbonaceous chondrites: a relic of the protoplanetary disk chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 326–336.
- Derenne S. and Robert F. (2010) Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.* **45**, 1461–1475.
- De Gregorio B. T., Stroud R. M., Nittler L. R., Alexander C. M. O. 'D., Kilcoyne A. L. D. and Zega T. J. (2010) Isotopic anomalies in organic nanoglobules from Comet 81P/Wild 2: comparison to Murchison nanoglobules and isotopic anomalies induced in terrestrial organics by electron irradiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4454–4470.
- Desch S. J. and Cuzzi J. N. (2000) The generation of lightning in the solar nebula. *Icarus* **143**, 87–105.
- Drouin D., Couture A. R., Joly D., Taster X., Aimez V. and Gauvin R. (2007) CASINO V2.42—a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users. *Scanning* **29**, 92–101.
- Dullemond C. P., Hollenbach D., Kamp I. and D'Alessio P. (2007) Models of the structure and evolution of protoplanetary disks. *Protostars Planets V*, 555–572.
- Egerton R. F., Li P. and Malac M. (2004) Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron* **35**, 399–409.
- Fechine G. J. M., Rabellon M. S. and Souto-Maiora R. M. (2002) The effect of ultraviolet stabilizers on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate). *Polym. Degrad. Stab.* **75**, 153–159.
- Feigelson E. D., Garmire G. P. and Pravdo S. H. (2002) Magnetic flaring in the pre-main sequence Sun and implications for the early Solar System. *Astrophys. J.* **572**, 335–349.
- Geiss J. and Reeves H. (1981) Deuterium in the Solar System. *Astron. Astrophys.* **93**, 189–199.
- Glasshold A., Feigelson E. D. and Montmerle T. (2000) Effects of energetic radiation in young stellar objects. In *Protostars and Planets*, IV, pp. 429–455. Protostars and Planets. University of Arizona Press.
- Gourier D., Robert F., Delpoux O., Binet L., Vezin H., Moissette A. and Derenne S. (2007) Extreme deuterium enrichment of organic radicals in the Orgueil meteorite: revisiting the interstellar interpretation? *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 1914–1923.
- Hobbs L. W. (1987) Radiation effects in analysis by TEM. In *Introduction to Analytical Electron Microscopy* (eds. J. J. Hren, J. I. Goldstein and D. C. Joy). Plenum Press, New York, pp. 399–445.
- Inutsuka S. and Sano T. (2005) Self-sustained ionization and vanishing dead zones in protoplanetary disks. *Astrophys. J.* **628**, L155.
- Kebukawa Y., Alexander C. M. O. 'D. and Cody G. D. (2011) Compositional diversity in insoluble organic matter in type 1, 2 and 3 chondrites as detected by infrared spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 3530–3541.
- Kissel J., Krueger F. R., Silen J. and Clark B. C. (2004) The cometary and interstellar dust analyzer at Comet 81P/Wild 2. *Science* **304**, 1774–1776.
- Kissin Y. V. (2003) Hydrocarbon components in carbonaceous meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1723–1735.
- Le Guillou C., Remusat L., Bernard S., Brearley A. J. and Leroux H. (2013) Amorphization and D/H fractionation of kerogens during experimental electron irradiation: comparison with chondritic organic matter. *Icarus* **226**, 101–110.
- Levy E. H. and Araki S. (1989) Magnetic reconnection flares in the protoplanetary nebula and the possible origin of meteorite chondrules. *Icarus* **81**, 74.
- Lin R. P., Anderson K. A., Ashford S., Carlson C., Curtis D. W., Ergun R., Larson D. E., McFadden J., McCarthy M., Parks G. K., Re'me H., Bosqued J. M., Coutelier J., Cotin F., D'Uston C., Wenzel K.-P., Sanderson T. R., Henrion J., Ronnet J. C. and Paschmann G. (1995) A three-dimensional plasma and energetic particle investigation for the WIND spacecraft. *Space Sci. Rev.* **71**, 125–153.
- Lin R. P., Curtis D. W., Larson D. E., Luhmann J. G., McBride S. E., Maier M. R., Moreau T., Tindall C. S., Turin P. and Wang L. (2008) The STEREO IMPACT suprathermal electron (STE) instrument. *Space Sci. Rev.* **136**, 241–255.
- Master A., Stawarz L., Fujimoto M., Schwartz S. J., Sergis N., Thomsen M. F., Retinò A., Hasegawa H., Lewis G. R., Coates A. J., Canu P. and Dougherty M. K. (2013) Electron acceleration to relativistic energies at a strong quasi-parallel shock-wave. *Nat. Phys.* **9**, 164–167.
- Messenger S. (2000) Identification of molecular-cloud material in interplanetary dust particles. *Nature* **404**, 968–971.
- Muñoz Caro G. M., Matrajt G., Dartois E., Nuevo M., d'Hendecourt L., Deboffe D., Montagnac G., Chauvin N., Boukari C. and Le Du D. (2006) Nature and evolution of the dominant carbonaceous matter in interplanetary dust particles, effects of irradiation and identification with a type of amorphous carbon. *Astron. Astrophys.* **459**, 147–159.
- Muranushi T. (2010) Dust–dust collisional charging and lightning in protoplanetary discs. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **401**, 2641.
- Nuevo M., Milam S. N., Sandford S. A., De Gregorio B. T., Cody G. D. and Kilcoyne A. L. D. (2011) XANES analysis of organic residues produced from the UV irradiation of astrophysical ice analogs. *Adv. Space Res.* **48**, 1126–1135.
- Pendleton Y. J., Sandford S. A., Allamandola L. J., Tielens A. G. G. M. and Sellgren K. (1994) Near-infrared absorption spectroscopy of interstellar hydrocarbon grains. *Astrophys. J.* **437**, 683–696.

- Remusat L., Palhol F., Robert F., Derenne S. and France-Lanord C. (2006) Enrichment of deuterium in insoluble organic matter from primitive meteorites: a solar system origin? *Earth Planet. Sci. Lett.* **243**, 15–25.
- Remusat L., Robert F., Meibom A., Mostefaoui S., Delpoux O., Binet L., Gourier D. and Derenne S. (2009) Proto-planetary disk chemistry recorded by D-rich organic radicals in carbonaceous chondrites. *Astrophys. J.* **698**, 2087–2092.
- Remusat L., Rouzaud J. N., Charon E., Le Guillou C., Guan Y. and Eiler J. M. (2012) D-depleted organic matter and graphite in the Abee enstatite chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **96**, 319–335.
- Robert F. (2002) Water and organic matter D/H ratios in the solar system: a record of an early irradiation of the nebula? *Planet. Space Sci.* **50**, 1227–1234.
- Robin P. L. and Rouxhet P. G. (1978) Characterization of kerogens and study of their evolution by infrared spectroscopy: carbonyl and carboxyl groups. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1341–1349.
- Sanderson R. T. (1971) *Chemical Bonds and Bond Energy*. Academic Press, New York: London.
- Sandford S. A., Allamandola L. J., Tielens A. G. G. M., Sellgren K., Tapia M. and Pendleton Y. (1991) The interstellar C–H stretching band near 3.4 microns – constraints on the composition of organic material in the diffuse interstellar medium. *Astrophys. J.* **371**, 607–620.
- Sandford S. A., Bernstein M. P. and Dworkin J. P. (2001) Assessment of the interstellar processes leading to deuterium enrichment in meteoritic organics. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**, 1117–1133.
- Stevenson F. J. (1995) Humus chemistry: genesis, composition, reactions, second ed. *J. Chem. Edu.* **72**, A93.
- Stone E. C., Frandsen A. M., Mewaldt R. A., Christian E. R., Margolies D., Ormes J. F. and Snow F. (1998) The advanced composition explorer. *Space Sci. Rev.* **86**, 1.
- Wang J., Botton G. A., West M. M. and Hitchcock A. P. (2009) Quantitative evaluation of radiation damage to polyethylene terephthalate by soft X-rays and high-energy electrons. *J. Phys. Chem. B* **113**, 1869–1876.
- Willacy K. and Woods P. M. (2009) Deuterium chemistry in protoplanetary disks. II. The inner 30 AU. *Astrophys. J.* **703**, 479–499.
- Zhu Z. and Kelley M. J. (2005) IR spectroscopic investigation of the effect of deep UV irradiation on PET films. *Polymer* **46**, 8883–8891.

Associate editor: Sara S. Russell

## **Fractionnement isotopique de l'hydrogène induit par l'irradiation ionisante d'analogues de poussières protoplanétaires.**

Il y a quelques quatre milliards et demi d'années, l'effondrement d'une région dense d'un nuage moléculaire a donné naissance à une étoile (notre Soleil) entourée d'un disque composé de poussières et de gaz. L'étude des premiers solides du disque et de leurs rapports D/H a révélé un enrichissement important en deutérium comparé au réservoir principal, l'étoile en formation. L'irradiation ionisante par l'étoile pourrait avoir joué un rôle important dans l'évolution de cette matière finement divisée. Au cours de cette thèse, une étude expérimentale des effets des irradiations ionisantes sur le fractionnement isotopique de l'hydrogène a été menée sur des d'analogues de poussières du disque. L'irradiation d'analogues de matière organique insoluble (MOI) a montré un enrichissement significatif en deutérium en fonction de l'énergie déposée. L'ensemble des modifications structurales, chimiques et isotopiques sont corrélées et suivent une même loi cinétique du premier ordre. La présence de plateaux isotopiques pour les doses maximales et les facteurs de fractionnement intramoléculaires associés suggèrent que l'irradiation ionisante pourrait être à l'origine de la signature isotopique de la MOI de la chondrite primitive Orgueil, à partir d'un précurseur possédant une signature terrestre. L'irradiation d'analogues de silicates hydratés a montré un enrichissement en deutérium dépendant de la dose mais cependant moins élevé que pour la MOI. Ces résultats vont dans le sens d'une évolution découplée entre une matière organique très riche en deutérium et les silicates hydratés très proches de la signature terrestre, observation reportée pour l'ensemble des chondrites carbonées.

---

## **Hydrogen fractionation induced by ionizing irradiation of protoplanetary dust analogues.**

About four and a half billions years ago, the collapse of a dense region of an interstellar cloud resulted in the formation of a young star (our Sun), surrounded by a disk of gas and dust. The study of the first solids in the protoplanetary disk has revealed a large variability of the hydrogen isotopic signature. This signature is highly enriched in D compared to the main reservoir, the newly formed star. In this context, ionizing irradiations could act as a powerful mechanism to transform the dust in the disk. In this thesis, an experimental study of the effects of ionizing irradiation on the hydrogen isotopic fractionation has been carried out, on dust H-bearing analogues. The ionizing irradiation of insoluble organic matter (IOM) has shown significant deuterium enrichment as a function of the deposited energy. The structural, chemical and isotopic evolutions are correlated and can be fairly described using a first-order rate law formalism. Plateau values, corresponding to the maximum bulk isotopic composition, allow a direct determination of the intramolecular fractionation factors. These fractionation factors point out the ionizing irradiation as a possible mechanism to explain the isotopic signature of the IOM of the Orgueil primitive chondrite, from an organic precursor with a terrestrial isotopic signature. The ionizing irradiation of hydrated silicates has revealed a limited deuterium enrichment compared to the IOM. These results are consistent with isotopic measurements made in carbonaceous chondrites. In these objects, the IOM is highly enriched in deuterium compared to the hydrated silicates, with an isotopic signature close to the terrestrial oceans value.