

Partie I

Evaluation infrarouge (2.5-125 μm)
des effets photochimiques des
rayons X durs ($> 6 \text{ keV}$) sur
les grains de poussière réfractaires
de types circum et interstellaire.

Motivations

Pourquoi évaluer les signatures infrarouges de la photochimie X des grains de poussière des milieux circum et interstellaires ?

Depuis les années 1970, l'astronomie X n'a cessé de mettre en évidence de nouvelles sources cosmiques de rayons X, révélant l'existence de mécanismes violents produisant de grandes quantités de rayonnements durs. L'intense luminosité centrale de certaines galaxies semble ainsi être due à l'activité de un ou plusieurs trous noirs supermassifs. De même, les étoiles variables cataclysmiques sont des couples stellaires massifs et serrés, de sorte que la matière de l'une des composantes peut être "aspirée" par l'autre, sur laquelle elle tombe violemment. Plus récemment, l'observation de "pouponnières stellaires" abritant des étoiles jeunes encore enfouies dans leur nébuleuse d'origine a révélé l'existence d'une activité X stellaire sous forme de flashes X mille fois plus intenses que l'activité X normale de ces étoiles, c'est-à-dire 10^6 fois plus intenses que notre Soleil vu en X.

En parallèle, l'astronomie infrarouge se voit profondément transformée par les observations du satellite IRAS (1983), et plus récemment par celles du satellite ISO (1995-98). Nombre de sources infrarouges brillantes se révèlent être des sources primaires de rayonnements plus durs confinées dans un environnement très poussiéreux. En effet, au sein de ces régions, les grains de poussière résistant aux rayonnements agressifs sont chauffés à équilibre radiatif à des températures de corps noir correspondant à un maximum d'émission situé dans le domaine spectral infrarouge. Les grains thermalisent ainsi les rayonnements durs (UV, X, etc) en infrarouge moyen ou lointain.

L'interaction des rayonnements ionisants avec la composante dominante gazeuse de la matière interstellaire est relativement bien connue. Diverses études montrent la destruction rapide, par érosion / explosion coulombienne, de molécules de taille respectables (< 50 atomes) soumises à des UV mous (< 13 eV). Alors que les UV provoquent une excitation ou une ionisation simples des molécules touchées, les rayons X excitent les électrons de coeur des atomes et provoquent leur multi-ionisation. Même les petits édifices / agrégats atomiques sont alors fragilisés, voire détruits. La multi-ionisation, la réabsorption efficace des photo-électrons primaires et surtout des nombreux électrons Auger (exclusivement produits par les UV durs et les X) augmentent encore les risques d'explosion coulombienne et autres dommages (¹³). La littérature ne fait cependant mention d'aucune limite inférieure en taille de grains résistant à

¹³ Pour les effets destructeurs des rayonnements multi-ionisants sur les petits édifices atomiques, voir par exemple [Nenner & Morin 1996].

des photons X, celle-ci restant à préciser.

Un grain suffisamment gros résiste non seulement mieux aux photons X, mais en outre il en réabsorbe rapidement les électrons "fils" (voire les photons de fluorescence). Le grain ainsi chauffé ré-émet sous forme de rayonnement infrarouge une fraction de l'énergie X interceptée, alors qu'une (grosse) molécule atteinte par un photon X est incapable de rayonner en IR puisqu'elle est détruite. Ainsi le rayonnement IR issu du milieu interstellaire caractérise-il principalement la composante solide — la poussière — de ce milieu dilué.

Si les voies de désexcitation et le bilan énergétique des grains de poussière ont été relativement bien étudiés, les *modifications physico-chimiques* des mêmes grains par les rayons X n'ont jusqu'à maintenant fait l'objet d'aucune recherche. L'évaluation spectrale de ces effets en infrarouge est alors doublement justifiée : En premier lieu, l'émission infrarouge est la principale observable que nous ayons de ces grains. En second lieu, les modifications photochimiques des grains sont essentiellement détectables au travers des changements du spectre vibrationnel *infrarouge* des liaisons chimiques des matériaux constituant les grains. La spectroscopie infrarouge (moyen et lointain) est connue pour être un outil majeur en chimie analytique.

Pour finir, trois autres facteurs nous invitent à considérer la contribution des grains de poussière et des rayons X en astrophysique à la photochimie X du milieu interstellaire :

- En premier lieu, alors qu'elle est largement dominée par le gaz jusque dans l'Ultra-Violet (500 eV), l'absorption des rayonnements stellaires et interstellaires due aux grains se révèle comparable à celle du gaz entre 1 et 10 keV. Si l'on néglige la diffusion Compton due à l'hydrogène et à l'hélium gazeux, l'absorption X des grains devient même dominante (d'un facteur 5) au delà de 7 keV.
- Par ailleurs, le fort pouvoir pénétrant des rayons X leur donne accès à tout le volume des grains de poussière, alors que les rayons UV n'en photolysent que la surface. Cet effet microscopique a en outre un pendant macroscopique : Les rayons X exogènes peuvent par exemple pénétrer plus profondément dans les nuages interstellaires denses, alors que les UV sont écrantés par l'enveloppe externe des mêmes nuages.
- Comme nous venons de le mentionner, les UV dominant l'irradiation *externe* des nuages circum et interstellaires, provoquant la dissociation et l'ionisation de l'hydrogène moléculaire sur le pourtour des nuages d'hydrogène, ou la photolyse du manteau de glace des grains. La découverte de sources de rayonnements durs *internes* aux nuages de gaz et de poussières changent cependant les conditions aux limites radiatives du problème. Le présent travail montrera que ces nouvelles conditions augmentent *toujours* l'influence relative des rayonnements plus pénétrants, en l'occurrence les rayons X par rapport aux UV.

Ces conditions invitent donc à relativiser l'influence des UV et à considérer plus attentivement celle des rayons X sur la physicochimie des milieux circum- et interstellaire. C'est précisément le propos de ce travail.

Plan de la partie I

Le premier chapitre présente les différents **contextes astrophysiques** à la compréhension desquels le travail de laboratoire exposé dans cette partie entend indirectement participer. Plus encore que pour le reste du mémoire, j'ai tenté de rendre cette présentation accessible à un lectorat multi-disciplinaire. Certaines données "de base" sont portées en annexes. Elles constituent des points de repère importants pour les lecteurs qui n'en seraient pas familiers. De manière paradoxale, l'annexe A (p.191) peut ainsi constituer une introduction à l'usage des non astrophysiciens. Des étoiles aux amas de galaxies, j'y évoque les différentes échelles d'espace propres à l'astrophysique, et hiérarchisant l'Univers en structures différenciées. Cette annexe permet de mieux apprécier la (véritable) première section du chapitre 1. Cette section présente les principaux mécanismes et caractéristiques des sources de rayons X cosmiques, à *toutes les échelles d'espace*. L'accent est notamment mis sur la *luminosité*¹⁴ X des sources. Leur spectre X caractéristique est parfois mentionné.

La seconde section du chapitre 1 traite de la poussière cosmique. Les principaux signes observationnels qui la révèle, l'origine et la nature des éléments qui la constitue, sa formation à l'état de grains, ainsi que l'interaction de ces grains avec les champs de rayonnement qui les baignent sont tour à tour évoquées. L'accent est mis sur les modes de rayonnement propres aux grains, modes couvrant essentiellement le domaine spectral InfraRouge.

Le chapitre 2 présente plus avant les mécanismes d'**interaction entre les rayons X et la matière**. Les processus élémentaires sont rappelés. Les sections efficaces élémentaires d'absorption photo-électrique X cosmiques sont présentées. J'évalue les contributions respectives du gaz et de la poussière cosmiques à l'absorption X. Les formes "idéales" de spectres des sources X cosmiques et l'origine de ces formes spectrales sont mentionnées. Enfin, j'évalue les fluences¹⁵ X caractéristiques au voisinage des sources cosmiques, ainsi que les doses X concomitantes interceptées par la poussière résidant autour des sources.

Le chapitre 3 présente les principales **caractéristiques physiques et structurales des échantillons** choisis comme modèle de poussière cosmique pour être irradiés en laboratoire.

Le **dispositif expérimental réalisé pour les irradiations, et le protocole d'irradiation adopté** font l'objet du chapitre 4. Le *calcul des fluences incidentes et des doses X interceptées* par les échantillons fait l'objet d'une section particulière. La comparaison des conditions X expérimentales et astrophysiques conclut ce chapitre.

¹⁴ La luminosité d'un astre est la puissance qu'il rayonne.

¹⁵ Flux intégré dans le temps [J/m²].

Le travail d'évaluation des effets des rayons X sur les échantillons par **spectrométrie InfraRouge** (IR) est décrit en chapitre 5. Aucune avancée méthodologique majeure en la matière n'y est présentée. Cependant, 18 mois de pratique de la spectrométrie IR m'ont enseigné que, malgré sa pratique répandue, cette technique comporte diverses difficultés. Elle peut être pratiquée selon des modes très différents, pour des résultats tout aussi différents, et ne manque pas de subtilités. Loin de mettre le doigt sur celles-ci de manière exhaustive, il m'a semblé profitable d'évoquer le protocole IR précisément adopté, autant que de rappeler et de quantifier les biais, incertitudes et limites méthodologiques. Ceux-ci permettent d'estimer la fiabilité de l'information spectroscopique évoquée extensivement mais sans barres d'erreurs par la suite.

Le *choix des mesures IR par transmission* est donc en premier lieu justifié. Le protocole en est donné. Le *traitement et l'analyse des spectres* sont précisés. La dernière section fait état de l'influence des différentes variables méthodologiques sur la *précision des spectres*. Les nombreux tests de répétabilité effectués y sont analysés, desquels les incertitudes IR sont évaluées.

Le chapitre 6 présente l'ensemble des **résultats IR obtenus**. Quelques éléments utiles d'analyse spectrale sont données en introduction. Chaque *classe d'échantillons* irradiés sous atmosphère neutre d'Argon fait ensuite l'objet d'une section particulière. Les résultats des *irradiations sous hydrogène* font l'objet d'une section indépendante commune pour l'ensemble des échantillons concernés.

Le chapitre 7 tient lieu de **conclusion**. Une synthèse des résultats y est donnée. J'y reprend les principales problématiques astrophysiques à la discussion desquelles ces résultats sont les plus à même de participer. Le travail d'exploitation astrophysique est suggéré. Au delà de la durée limitée de cette thèse, les nombreux développements que suggèrent les questions ouvertes par ces premiers travaux sont évoqués.

Une série d'**annexes** fait suite à mon exposé. La plupart d'entre elles alimentent le cours de celui-ci. L'annexe F (p.209) invite à le poursuivre. J'y expose les résultats d'une recherche bibliographique extensive visant à estimer les *effets d'agents irradiants autres que les rayons X* sur les matériaux de mêmes types que ceux considérés ici. Si le balayage comparatif détaillé de l'espace (type d'agent irradiant) \times (matériau exposé) dépasse de loin le projet de cette thèse, la synthèse tabulée de quelques suggestions bibliographiques pourra cependant constituer une base de travail en la matière.

Chapitre 1

Contexte astrophysique

1.1 Sources cosmiques de rayons X

Les rayons X cosmiques sont détectés à *toutes les échelles spatiales*¹. [Charles & Seward 1995] donnent de cette ubiquité un exposé richement détaillé, illustré, et commenté. Cette section s'inspire et emprunte pour beaucoup au travail de synthèse de ces auteurs, auquel s'ajoutent des données complémentaires ou très récentes, issues de la littérature moins didactique.

1.1.1 Introduction

Les sources cosmiques de rayons X peuvent être divisées en deux classes distinctes : L'*émission X diffuse*, et les *sources localisées*. Le rayonnement X diffus — local, ou à grande échelle — fait l'objet du paragraphe suivant. Je dresse ensuite un bref inventaire des différents phénomènes astrophysiques locaux capables de produire les X observés comme sources "ponctuelles". Les principaux effets des rayons X sur la matière environnant ces sources sont mentionnés dans un troisième paragraphe. Les effets spécifiques découlant de leur fort pouvoir de pénétration (comparé à celui des UV) sont brièvement discutés. Un dernier paragraphe conclut cette introduction en présentant l'éventail des sources X cosmiques observables. Les principales sources plus directement concernées par ce travail de thèse y sont mises en évidence. Une section particulière est ensuite dédiée à chacune d'elles, où elles y sont décrites de manière plus détaillée (pages 40 à 49).

1.1.1.1 Émissions X diffuses

Emission X diffuse locale par la poussière [Parmar & Owens 1997] :

Le récent passage des très actives comètes Hyakutake et Hale-Bopp dans le proche voisinage du Soleil a donné lieu à d'intéressantes observations X et UV à bord des satellites SAX, ROSAT et EUVE². Alors que ROSAT avait déjà détecté l'émission d'X mousses par la comète Hyakutake et par au moins 4 autres comètes ([Lisse *et al.* 1996]), une observation menée avec le spectromètre LECS³ de SAX a confirmé une telle émission X dans le voisinage du noyau de Hale-Bopp, à ~ 3 UA du Soleil. Comme les observations de ROSAT l'avaient déjà montré pour Hyakutake, l'essentiel des X sont produits sur le côté ensoleillé de la comète. L'analyse d'observations visibles et IR menées au sol en parallèle à celles de SAX ont révélé que le noyau cométaire a éjecté un nuage dense de poussières environ 1 et 5 jours avant les observations

¹ Le lecteur néophyte en astrophysique est invité à prendre connaissance de l'annexe A p.191. J'y donne une brève description des différentes échelles spatiales considérées en astrophysique, ainsi que des principales structures spatialement hiérarchisées en lesquelles l'Univers s'organise.

² Extreme UltraViolet Explorer

³ Low-Energy Concentrator Spectrometer : 0.1-2.0 keV

menées respectivement avec SAX et EUVE. Ces éjections accrurent respectivement d'un facteur 7 et ~ 2 la colonne-densité en poussière dans la direction du noyau.

L'émission X observée est probablement due à l'interaction du vent et des rayons X solaires avec des particules de poussière de taille nanométrique (10^{-18} g, 1-10 nm). Outre la coïncidence temporelle des bouffées de rayons X et de poussières détectées, plusieurs arguments viennent appuyer cette hypothèse :

- La distribution spatiale de l'émission X observée par EUVE coïncide avec celle de la poussière.
- Le spectre X mesuré par SAX présente un rapport raies/continuum trop faible pour pouvoir invoquer une émission X purement atomique ou moléculaire.
- Aucun X n'a été détecté au voisinage de la comète Bradfield 1979X. Celle-ci fut une des comètes présentant un des plus faibles taux poussière / gaz jamais observé.

Émission X diffuse à grande échelle

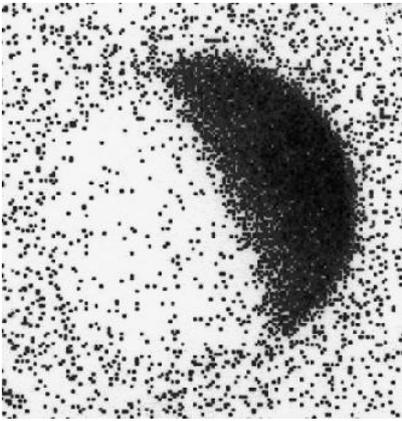


FIG. 1.1: La Lune en X (ROSAT)

Un résultat marginal de l'observation de la Lune par ROSAT (figure 1.1) fut la démonstration *visuelle* de l'existence du fond diffus X précédemment observé, mesuré et analysé par le satellite HEAO-1. En effet, la face non éclairée de la Lune émet moins de rayons X que son arrière-plan, montrant que cet arrière-plan n'est pas dû au bruit instrumental. L'éclat X de la face éclairée de la Lune est attribué à la diffusion des X et γ solaires et au bombardement de la régolithe lunaire par les particules ionisées du vent solaire. Bien que moindre, l'émission X de la face non éclairée de la Lune reste supérieure au bruit instrumental. Si la diffusion du rayonnement solaire en est une origine exclue, l'interaction avec des particules "turbulentes" du vent solaire en est l'explication la plus probable.

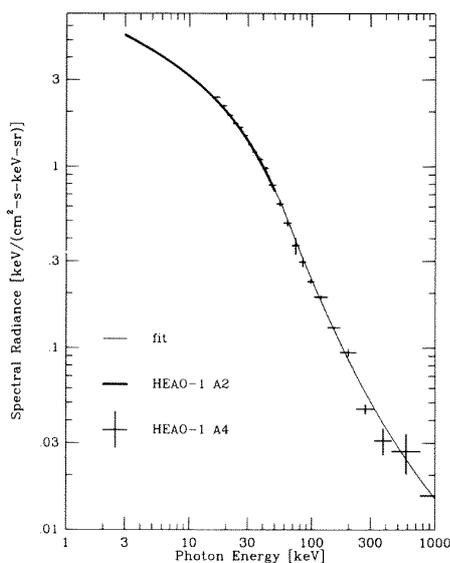


FIG. 1.2: Spectre du fond X diffus

L'origine du fond diffus X est encore aujourd'hui incertaine. HEAO-1 a montré que ce fond est isotrope et ne révèle aucun motif spectral à $E \geq 1$ keV (figure 1.2). À la fois omniprésent et porteur d'aucune caractéristique spectrale ou angulaire qui aiderait à en identifier la source, il reste totalement incompris. Pourtant, son spectre est l'un des mieux mesurés de l'astronomie X. Ce spectre est exactement celui du rayonnement thermique bremsstrahlung d'un gaz chaud porté à $5 \cdot 10^8$ K (40 keV). Aucune source galactique ou extragalactique proche ou lointaine ne peut être invoquée⁽⁴⁾. Même le gaz intra-amas — évoqué en B.1 p.193 comme source du rayonnement X diffus issu du milieu intergalactique baignant les amas de galaxies, et dont la nature est elle aussi inconnue — n'est pas assez chaud pour expliquer le spectre observé.

⁴ [Comastri *et al.* 1995] évaluent la *contribution* possible des noyaux actifs de galaxies à ce fond diffus X à grande échelle.

1.1.1.2 Émission X localisée : Mécanismes de production

On peut distinguer quatre principaux *types* de mécanismes :

1. Emission stellaire coronale :

L'activité stellaire coronale ⁵ est essentiellement déterminée par les *activités photosphérique et magnétique* de l'étoile considérée. Les observations multi-spectrales du Soleil ont montré qu'il existe une étroite corrélation entre les zones d'émission coronale X et radio, l'existence de boucles de plasma chromosphériques et coronales (protubérances) et les taches photosphériques d'où émergent les protubérances. Le modèle d'émission coronale X actuellement le plus invoqué est le suivant ⁽⁶⁾ :

- (a) La convection photosphérique initialise la propulsion du plasma stellaire dans la chromosphère.
- (b) Les boucles de champ magnétique émergeant de la surface de l'étoile canalisent ce plasma ⁷. En quittant l'étoile, le plasma se "détend" et engendre une chute locale de la température et de l'émissivité photosphériques. Cette dernière est visible sous la forme de taches sombres situées au pied des protubérances (taches solaires, ou stellaires).
- (c) Le plasma parcourant une boucle engendre de puissants courants électriques chauffant la chromosphère et la couronne stellaires.
- (d) Ce chauffage coronal se traduit par l'émission de rayons X. En outre, les électrons interagissant avec le champ magnétique émettent un rayonnement synchrotron radio.

La rupture d'une protubérance coupe le courant la parcourant. Le plasma émetteur n'est alors plus excité. L'émission coronale X décroît alors à mesure que le plasma se refroidit. On explique généralement les variations globales d'activité coronale X par des variations d'activité magnétique. Un champ magnétique faible ne sera pas capable de canaliser le plasma photosphérique au sein de grandes boucles.

L'effet dynamo est le plus souvent invoqué comme origine des champs magnétiques stellaires. *Cet effet croît avec la vitesse de rotation de l'étoile sur elle-même.* Comme nous le verrons plus loin, l'émission X des étoiles jeunes enfouies au sein des régions de formation d'étoiles, ainsi que celle des variables binaires du type RS CVn sont souvent attribuées à la rotation relativement rapide de ces étoiles sur elles-mêmes, et à la forte activité coronale qui en résulte.

Les émissions stellaires coronales figurent cependant parmi les mécanismes les moins puissants capables de produire des rayons X.

2. Les **fronts de choc** peuvent également constituer de puissantes sources de rayons X. Ils jouent un rôle notable dans l'émission X des restes de SuperNovae, ainsi que dans celle des étoiles variables cataclysmiques (binaires compactes) (colonnes d'accrétion).
3. La **couche limite des disques d'accrétion** participe à l'émission de rayons X au sein de nombreuses étoiles binaires cataclysmiques, ainsi que probablement au sein des noyaux actifs de galaxies.
4. Des **origines non thermiques** (rayonnement synchrotron d'électrons ultra-relativistes, comptonisation inverse de photons de basse énergie) peuvent tenir lieu de sources de rayons X au sein des jets émis par les pulsars et les noyaux actifs de galaxie (AGN).

⁵ La couronne est la partie la plus haute, la plus diluée, la plus chaude et la plus ionisée de l'atmosphère de l'étoile considérée. La basse atmosphère stellaire est appelée *chromosphère*. La surface "apparente" de l'étoile est dénommée *photosphère*.

⁶ Voir par exemple les articles de [Franciosini & Chiuderi Drago 1995] et de [Tout & Pringle 1995], et les références incluses.

⁷ Elles donnent ainsi naissance à des *protubérances*.

1.1.1.3 Principaux effets des rayons X

Les processus microphysiques décrivant les interactions matière – rayons X font l'objet du chapitre texte : processus physiques. Les effets les plus remarquables des X sont

- L'**ionisation** du gaz neutre. Cette ionisation constitue le principal facteur de *couplage entre le gaz et le champ magnétique* (diffusion ambipolaire. Cf p.41)
- La **dissociation moléculaire**, et plus généralement la **photo-physico-chimie** des régions irradiées. Cette chimie concerne les molécules se trouvant aussi bien en phase gazeuse que sous forme condensée en grains solides.
- Le **chauffage** du gaz et de la poussière.

Les contributions respectives des différents agents irradiants cosmiques (UV, X, γ , particules élémentaires chargées (dont les rayons cosmiques), etc) dépendent pour beaucoup du point de vue adopté pour en estimer les effets. Donnons un exemple concernant les seuls rayonnements UV et X. Considérons une étoile produisant 100 fois plus de photons UV de 100 eV que de photons X de 1 keV. Considérons en outre que l'enveloppe de gaz et de poussière entourant cette étoile absorbe tous ces photons UV et X. Du point de vue énergétique, les UV sont donc 100 fois plus influents que les X. *Cependant*, un photon X de 1 keV a une profondeur de pénétration moyenne environ $(1000/100)^3 = 10^3$ fois plus importante qu'un photon UV. Les effets des X concernent donc un *volume* (sphérique) $\sim 10^9$ fois plus important que celui absorbant les UV. Bien que ces effets soient énergétiquement 100 fois plus faibles et spatialement 10^9 fois plus dilués, leur répartition spatiale peut avoir d'importantes conséquences physiques (ionisation et couplage gaz/ ion/ champ magnétique à grande échelle) et observationnelles (les régions plus diluées sont plus accessibles à l'observation que les régions "optiquement épaisses"). Malgré leur "modestie", les effets affectant ces régions diluées peuvent ainsi être plus *visibles* que ceux affectant les régions opaques.).

La différence de pouvoir de pénétration UV / X se traduit également par des effets au niveau microscopique des grains de poussière : Bien que les UV soient 100 fois plus nombreux que les X, ils ne modifient que la surface des grains, alors que les X accèdent à tout leur volume.

Outre les différents pouvoirs de pénétration, notons également qu'un photon X peut être dégradé en UV, alors que la promotion d'UV en X par comptonisation inverse est un phénomène beaucoup plus rare.

1.1.1.4 Sources X cosmiques : Présentation générale

Les sources X astrophysiques sont de nature et sont situées dans des environnements très variés. Les sections suivantes proposent un *aperçu* de cette diversité. Elles ne prétendent en aucun cas donner un exposé exhaustif de ces astres. Elles laissent voir les différents environnements à la physique desquels les résultats du travail présenté ici peut *a priori* espérer s'appliquer.

Cette applicabilité doit être en premier lieu estimée en termes de *fluence incidente* et de *dose X absorbée*. Or, différents paramètres intermédiaires interviennent dans la définition de ces deux quantités : La *puissance X* émise — ou *luminosité* —, la durée totale d'émission X, la fraction de cette puissance vue par la matière environnante et ne s'échappant pas librement, et la masse de matière interceptant cette fraction sont les paramètres dominants.

Chacun de ces paramètres embrasse des échelles de grandeur souvent très vastes, et dépend fortement de la classe d'astres considérée, ou même de l'objet précis considéré dans une classe donnée. S'il est impossible d'annoncer une *valeur typique* de ces paramètres pour l'*ensemble* des sources X cosmiques, il est plus pertinent de préciser de telles valeurs pour un ensemble de sources regroupées en *classes distinctes*. On ne perdra cependant pas de vue les possibles *dispersion et incertitude affectant le paramètre considéré sur parfois un voire*

deux ordres de grandeur autour de sa valeur caractéristique.

Une approche naïve conduirait à évoquer uniquement les situations astrophysiques pour lesquelles les doses X estimées sont maximales et impliquent des masses absorbantes maximales — c'est-à-dire, autour des sources les plus puissantes et durables : Les noyaux actifs de galaxies (AGN) —, en négligeant les autres. Ce tri serait légitime si l'on visait à cerner le seul effet *global à échelle cosmologique* des rayons X sur la poussière. Ce serait là restreindre à outrance l'objet de notre étude. Il existe en effet d'autres environnements astrophysiques impliquant des sources X plus modestes, au sein desquels la physico-chimie X de la poussière a pourtant des *effets a priori observables*, comme le montrera ce travail. Si la contribution d'une telle situation mineure se révèle négligeable dans le bilan *global* des modifications physico-chimiques X de la poussière moyennées à grande échelle, elle peut en revanche être directement intéressante *localement*, avant "dilution générale". Afin de préserver de la censure l'ensemble des situations astrophysiques "mineures" dont l'examen est pourtant a priori pertinent dans le cadre de ce travail de thèse, l'exposé des sections suivantes évoque également des sources X plus modestes que les AGN. Leurs puissances X caractéristiques y sont notamment précisées. *Les échelles en fluences et doses X correspondantes seront évaluées en section 2.5 (p.67). Elles feront l'objet d'une comparaison avec les doses X administrées aux échantillons considérés en laboratoire en section 4.6.3.4.*

La présentation suivante est organisée selon un ordre chronologique, des échelles stellaires aux dimensions galactiques. Les **régions nébulaires de formation d'étoiles** et les sources X qu'elles abritent et qui les excitent de manière interne font l'objet de la section 1.1.2. Bien que les sources X enfouies dans ces régions soient parmi les plus modestes que l'astrophysique ait à considérer, la physique de ces régions est si riche et actuellement si étudiée qu'il semble opportun de les présenter. L'émission coronale est un des mécanismes de production pressentis pour ces sources.

Les **couples d'étoiles stables du type RS CVn** constituent un autre exemple de sources X par émission coronale, de puissance X comparable à celle des étoiles jeunes. La mention de ces couples permet de dégager l'importance probable de la rotation stellaire comme facteur d'intensification de l'activité coronale dans ces deux types d'objets. La modestie de la puissance X des RS CVn, et le caractère marginal de la population stellaire qu'elles constituent ⁸ m'ont cependant amené à ne consacrer qu'une page (206) en annexe D. On notera que l'observation de ces couples révèle un excès à la fois en X *et en IR*, ce qui à notre attention laisse présager *de la présence de poussières autour de ce type de couples* (table D.2).

Les systèmes stellaires constitués de deux étoiles initialement massives ($> 1 M_{\odot}$) dégénèrent rapidement en **binaires compactes**. Ces systèmes sont le siège de violents phénomènes (cataclysmes) produisant des rayonnements durs et des flôts de particules énergétiques. À échelle stellaire, ces couples constituent les plus puissantes sources de rayons X, typiquement 10^7 fois plus puissantes que les émissions coronales. Leur physique et leurs principales caractéristiques sont données en section 1.1.3.

La section 1.1.4 consacre deux pages aux **restes de supernovae (SN)**. Malgré leur fréquence et leur durée d'émission plus faibles que celles associées à la naissance de nouvelles étoiles, les restes de SN d'une galaxie normale produisent une énergie X estimée supérieure à celles des étoiles jeunes d'une telle galaxie. La masse de poussière balayée par ces fronts de chocs est directement soumise au flux X produit, et rayonne intensément en IR.

Les échelles stellaires laissent alors place aux échelles galactiques. En premier lieu, les **galaxies normales calmes** cumulent simplement les sources X stellaires précédemment évo-

⁸ On ne connaissait qu'une quarantaine de couples de ce type en 1982 [Petit 1982, p.208]. Ce nombre doit cependant être rapporté au nombre total d'étoiles observées dans le volume spatial d'inventaire des RS CVn, ce qui reste à préciser. Notons aussi que, à puissances X comparables, les étoiles jeunes émettent durant $\sim 10^8$ ans, alors que les RS CVn rayonnent en X durant toute leur vie sur la séquence principale, soit $\sim 10^{10}$ ans.

quées. Alors que les binaires compactes ne comportent pas nécessairement d'environnement proche riche en poussières, le milieu galactique plus lointain peut, lui, intercepter une fraction non négligeable de leur rayonnement. Une page est consacrée aux galaxies calmes en section 1.1.5.

En revanche, les **noyaux actifs de galaxies** (AGN) sont le siège de phénomènes violents propres à l'échelle galactique. Ils constituent les plus puissantes sources de rayonnements X observées. À ce titre, ils font l'objet d'une description particulièrement attentive en section 1.1.6.

Enfin, aux échelles extra-galactiques, le gaz intra-amas extrêmement ténu et chaud ($\sim 10^8$ K) séparant les membres d'un même **amas de galaxies** est également un émetteur non négligeable de rayons X particulièrement durs. Malgré l'extrême dilution de ce gaz, les volumes concernés sont si étendus que leur masse totale est estimée du même ordre de grandeur que la masse directement "visible" des galaxies composant l'amas. La nature de ce gaz intra-amas et de son excitation restent des questions aussi ouvertes et passionnantes qu'exotiques. La présence de poussière n'a cependant pas (ou peu) été étudiée au sein de ce plasma. Le lecteur désireux d'en savoir plus se référera à la littérature, et notamment au chapitre 14 de [Charles & Seward 1995].

1.1.2 Régions de formation d'étoiles

Effondrement d'un nuage de H_2

Les systèmes stellaires multiples — majoritaires — évoqués p.191 apparaissent non par capture stellaire — la probabilité de liaison de deux étoiles par approche étant quasi-nulle — mais naissent ainsi, lors de l'effondrement gravitationnel progressif des nuages moléculaires galactiques qui forment leur matrice primitive. L'étude des processus physiques présidant à la naissance des étoiles au sein de telles pouponnières nébuleuses constitue une branche très active de la recherche astrophysique actuelle. De nombreux paramètres, parmi lesquels la masse totale du nuage initial, régissent l'effondrement du nuage moléculaire en amenant le plus souvent celui-ci à se *fragmenter*. Cette fragmentation⁹ engendre ainsi plusieurs "sous-nuages", dont chacun donnera possiblement naissance à une étoile. Le nuage initial étant gravitationnellement lié, l'amas stellaire ainsi formé le sera également. Cependant, à long terme, les résonances orbitales entre groupes d'étoiles proches tendent à disperser la famille stellaire. La plupart du temps, seuls les couples d'étoiles initialement très proches restent liés. [Shu *et al.* 1987] donnent une synthèse documentée de la physique régissant l'évolution des nuages moléculaires et de la naissance des étoiles en leur sein.

Rotation stellaire, champ magnétique, et émission coronale X.

[Montmerle *et al.* 1983] rapportent les premiers l'existence de sources X variables au sein des régions de formation d'étoiles. L'émission coronale fut très tôt pressentie comme un des possibles mécanismes produisant ces rayons X. Par ailleurs, des études menées sur différents amas d'étoiles jeunes d'âges connus montrèrent initialement qu'un amas est d'autant plus actif en X qu'il est jeune. On expliqua alors cet effet en invoquant d'une part une relation entre l'âge des jeunes étoiles et leur vitesse de rotation propre, et d'autre part entre cette rotation et leur activité X : En se contractant, la nébuleuse proto-stellaire n'est pas capable de dissiper efficacement son moment angulaire et voit ainsi sa vitesse de rotation propre croître¹⁰, jusqu'à la naissance de l'étoile. Par la suite, l'étoile formée dissipe progressivement son moment angulaire selon un mécanisme encore discuté. Les rotateurs stellaires les plus jeunes seraient ainsi les plus rapides. L'effet dynamo stellaire générerait enfin un champ magnétique d'autant plus intense que la rotation stellaire est rapide, induisant une activité coronale productrice de rayons X en conséquence¹¹.

Ce scénario permet en outre d'expliquer la corrélation observée entre l'activité X de ces étoiles et

⁹ Souvent répétitive, menant ainsi à une structure fractale de la distribution de gaz au sein de ces nuages parfois très vastes.

¹⁰ Cet effet brise la symétrie sphérique pré-existante de la nébuleuse proto-stellaire, et lui impose une géométrie axi-cylindrique se traduisant notamment par l'apparition d'un disque d'accrétion équatorial (disque au sein duquel se formeront potentiellement des planètes. Ceci explique que les orbites des différentes planètes du système solaire soient pratiquement coplanaires). Aux échelles galactiques, le même phénomène est à l'origine de la géométrie plate des galaxies spirales.

¹¹ Des taches stellaires géantes résultant d'une telle activité coronale ont effectivement été mise en évidence par imagerie Doppler.

leur période de rotation ([Bouvier 1990]) (¹²).

Le découplage cinématique de la rotation de l'étoile et de celle de son disque d'accrétion laisse par ailleurs supposer l'apparition d'une couche limite sur le bord interne du disque, zone chaude rayonnant potentiellement en UV, voire en X mous.

À l'échelle du nuage moléculaire, l'ensemble des rayonnements ionisants émis peuvent avoir des effets considérables. Le piégeage magnétique des ions produits et le couplage cinétique (appelé diffusion ambipolaire) entre ions et atomes ou molécules neutres pourraient contribuer ensemble à ralentir, limiter, voire empêcher l'effondrement gravitationnel du nuage. De manière rétroactive, ce couplage peut également être invoqué comme mécanisme efficace de dissipation du moment angulaire stellaire. À plus long terme, le vent stellaire pourrait aussi assurer une partie de cette dissipation. [Montmerle *et al.* 1993] passent en revue les différentes observations astronomiques et scénarios rendant compte des interactions des étoiles jeunes avec leur environnement proche.

Photochimie

Les *effets photochimiques* des rayonnements ionisants sur la composante gazeuse des nuages moléculaires abritant de jeunes étoiles sont également observables. Au sein des nuages denses de H₂, [Lepp & McCray 1983] estiment à 10 % le taux de conversion en raies IR des X absorbés issus d'une source centrale. [Krolik & Kallman 1983] développent un modèle de photochimie X et montrent que la présence de certaines molécules (C₂H, HC₃N, CN) peut servir de critère de détection indirecte de sources X non directement détectables car trop enfouies. En outre, leur modèle peut rendre compte de la richesse de la chimie moléculaire observée au sein de la nébuleuse d'Orion. La photochimie des grains est évoquée en section 1.2.2.3 page 54.

Nom Région	IC 348 Perseus	ρ Ophiuchus	zone I Caméléon	Orion
Nb. sources X	116	200	80	~ 400
L_x / \star [10^{23} W]	> 1.4	> 3	0.1–10	~ 1
Tempér. [keV]	0.1-2.4	3.9 ¹³		
$D_{\star-\star}$ [pc]		0.4 ¹⁴		
Masse / \star [M_\odot]			¹⁵ ~10	
A_V [m_V]	~ 5	¹⁶ ~ 30	≤ 5	
Variabilité (Flashes)	h-j	h ¹⁷	faible	violente ¹⁸
Référence	Preibisch 96	Casanova 95	Casanova 94	Gagne 95

TAB. 1.1: Quelques nuages galactiques de H₂ abritant des sources X (ROSAT)

Observations et variabilité temporelle

La forte concentration de gaz et de poussières des régions de formation d'étoiles rendent celles-ci opaques à la lumière visible. Cette poussière thermalise le rayonnement des jeunes étoiles enfouies, et fait de ces régions des sources IR secondaires majeures et particulièrement observées.

Bien qu'elle soit non négligeable, l'opacité des nuages aux rayons X est moindre et laisse plus facilement voir les étoiles centrales. La table 1.1 présente les principales caractéristiques de quelques nuages et de leurs sources X. La luminosité intrinsèque X d'une jeune étoile est typiquement 10^3 - 10^4 fois celle du Soleil actuel. Des flashes X brefs (\sim h) 10^3 à 10^6 fois plus intenses que le niveau calme de l'étoile émettrice ont déjà été observés [Grosso *et al.* 1997]. L'extrême intensité de ces flashes semble incompatible avec une origine stellaire coronale. Le rayonnement catastrophique d'un disque d'accrétion circumstellaire est une source alternative plus probable (cf section 1.1.3).

¹² Contrairement aux premières observations, des données plus récentes tendent cependant à mettre en évidence la présence d'une fraction non négligeable d'étoiles X jeunes *moins lumineuses* au sein des amas, la sensibilité limitée des premières observations tendant à sous-estimer ce nombre. Il convient donc d'être prudent quant au scénario "rotatoire" annoncé ici. D'une part, l'activité coronale n'est pas nécessairement le seul mécanisme responsable de l'émission X. D'autre part, la rotation stellaire peut être *un* des facteurs nécessaires à l'activité coronale, *mais pas nécessairement le seul suffisant* à expliquer une telle activité.

¹³ [Koyama 1987]. Tenma GSPC

¹⁴ Estimation : 200 étoiles dans $(35'')^3$ à 200 pc.

¹⁵ [Mattila et Toriseva (1985), p.421] donnent $M_{\text{nuage}} \sim 900 M_\odot$

¹⁶ [Grosso *et al.* 1997]

¹⁷ [Koyama 1987]. [Grosso *et al.* 1997] : $L_{\text{crête}} = 10^{27} - 10^{29}$ W

¹⁸ 10 flashes observés, montée \sim 1 h, descente \sim 2-12 h. $L_x > 3.10^{28}$ W/flash.

1.1.3 Étoiles binaires compactes (variables cataclysmiques)

Au cours de son évolution, un couple serré d'étoiles (plus massives que celles constituant les systèmes de type RS CVn) voit chacune de ses composantes "bruler" son hydrogène à peu près comme le ferait n'importe quelle étoile identique mais isolée (cf. évolution stellaire en annexe B.2, p.194) La plus massive d'entre elles dégénère finalement en naine blanche, en étoile à neutron, ou en trou noir ¹⁹, tout en restant flanquée d'un proche compagnon.

Lors de son évolution en géante rouge, le volume du compagnon devient tel qu'il en emplit le lobe de Roche ²⁰, permettant ainsi au volume de gaz excédentaire d'atteindre le point d'équilibre entre les deux étoiles et de passer ce "col" pour s'écouler sur l'étoile dense (figure 1.3 p.43). Deux types de scénario sont alors possibles : Si le champ magnétique de l'étoile cible est très intense ²¹, les lignes de force de ce champ pourront canaliser le flot de plasma issu du compagnon vers les poles magnétiques de l'étoile-cible (figures du haut). La base des colonnes d'accrétion polaires sera alors le lieu de puissantes ondes de chocs émettant des rayons X durs (insert). Cependant, le cas le plus fréquent laisse le flot de plasma s'écouler dans le plan orbital, formant ainsi progressivement un disque d'accrétion rapide dans le plan équatorial de l'étoile-cible (figures du bas). Dans ce cas, la couche-limite interne du disque d'accrétion est la principale zone émettrice de rayons X, laquelle chauffe la totalité du disque. À l'instar de la physique déjà mentionnée pour les disques d'accrétion des jeunes étoiles, le couplage magnétique de l'étoile avec son disque est probablement une des principales clés régissant le comportement de l'ensemble, et notamment la dissipation du moment angulaire du disque d'accrétion²². Le *point d'impact* de la colonne de transfert du plasma du compagnon sur le disque d'accrétion constitue une seconde zone de chauffage du disque et d'émission de rayonnements ionisants.

La variabilité X du couple stellaire dépendra là encore de l'angle séparant la ligne de visée de l'observateur du plan orbital (possibles éclipses : figure du bas). Elle sera en outre compliquée par la duplicité (impact + couche limite) de la source X autant que par sa potentielle instabilité (la pression de radiation adverse dégagée à la base des colonnes d'accrétion peut devenir telle qu'elle puisse momentanément interrompre et refouler les colonnes.)

Binaire	L_x [10^{30} W]	T_{orbitale} [jour]	Séparation [UA]	M_x [M_{\odot}]	M_C [M_{\odot}]
Cyg X-1	2	5.6	0.078	16	33
A0620-00	10	0.32	0.027	13	0.7
LMC X-3	30	1.7	0.073	9	6
V404 Cyg	200	6.5	0.25	> 6	

TAB. 1.2: Binaires X compactes (Trous noirs ?) ²³

Les caractéristiques de quelques sources X binaires compactes sont données en table 1.2. On remarquera l'assez grande dispersion des luminosités X émises, ainsi que le facteur 10^6 – 10^8 différenciant ces luminosités de celles des binaires X de type RS CVn.

¹⁹ Comme on le comprendra au cours des lignes qui suivent, l'évolution finale de cette première étoile est en fait déjà compliquée par la présence de son proche compagnon. On retiendra donc juste que l'évolution du couple amène finalement à la situation où une étoile dense déjà dégénérée cohabite avec un compagnon stellaire abordant la phase finale de son évolution.

²⁰ ~ "Enveloppe d'influence gravitationnelle dominante" de l'étoile considérée, ici celle du compagnon

²¹ Les périodes de rotation de certains pulsars (= étoiles à neutrons) sont de l'ordre de 1 ms...

²² On invoque habituellement une dissipation *visqueuse* du moment angulaire au sein du disque. Mais la nature physique de cette viscosité reste très incertaine.

²³ d'après [Charles & Seward 1995, p.262]

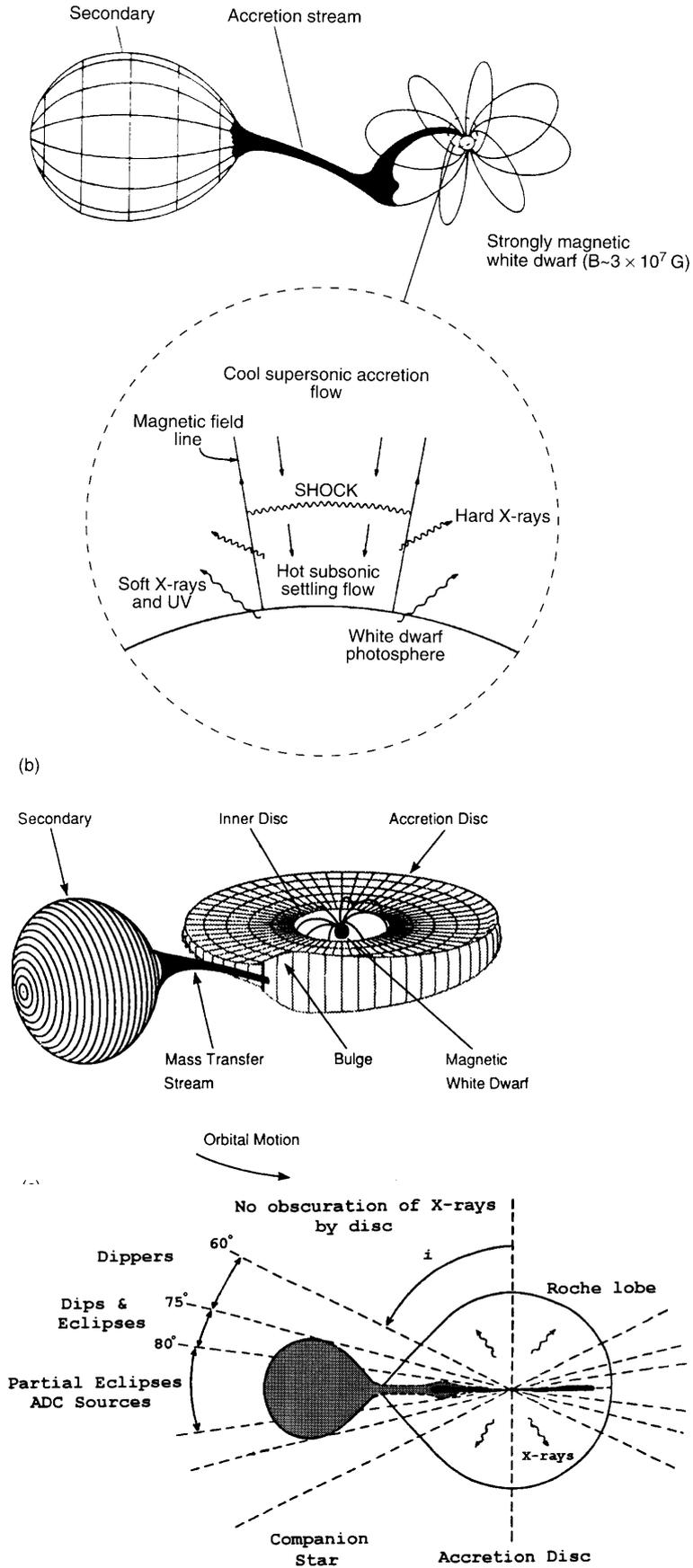


FIG. 1.3: Étoiles binaires serrées cataclysmiques

Schémas de M. Cropper (MSSL), M. Watson (Leicester), K. Mason (MSSL) et Charles & Seward, parus dans [Charles & Seward 1995, p.190,245]. Voir texte 1.1.3

1.1.4 Restes de supernovae

Les étoiles les plus massives terminent leur vie en expulsant, au cours d'une explosion finale, la plupart de leurs couches externes (cf annexe page 194). L'énergie totale libérée est alors de l'ordre de 10^{46} – 10^{47} J. La plus grande partie de cette énergie est véhiculée par les neutrinos issus de l'effondrement du coeur stellaire, lesquels n'interagissent pas avec les éjecta (la plupart des neutrinos sont émis en une bouffée précédant les éjecta). L'énergie déposée dans le milieu ambiant et dans les éjecta est de l'ordre de 10^{44} J. La masse éjectée vaut typiquement $1 M_{\odot}$. Ces éjecta ont une vitesse initiale typique de $15 \cdot 10^3$ à $25 \cdot 10^3$ km/s dans le milieu interstellaire diffus ambiant où la densité initiale est de l'ordre de 0.3 atome/cm³ et au sein duquel la célérité du son est environ 10 km/s. Comme l'on pouvait s'y attendre, l'enveloppe d'éjecta est donc très largement supersonique. L'onde de choc créée balaye le milieu ambiant et accumule la matière du milieu interstellaire en son front, où la température peut atteindre 10^7 à 10^8 K. Elle laisse derrière elle un milieu plus raréfié. L'évolution de cette onde de choc est communément décomposée en quatre phases consécutives :

1. Enveloppe opaque ($t \rightarrow \sim 1$ an)

Durant les ~ 200 premiers jours suivant l'explosion, l'enveloppe expulsée rayonne essentiellement les rayons γ issus de la désintégration radioactive du ^{56}Ni produit durant l'explosion ($\Delta t/2 \simeq 7$ jours), laquelle produit ^{56}Co qui se désintègre finalement en ^{56}Fe stable selon une demi-vie $\Delta t/2 \simeq 77$ jours. Plus tard, l'enveloppe se dilue suffisamment pour laisser échapper les X issus de la thermalisation des γ initiaux.

2. Expansion libre ($t \rightarrow \sim 200$ ans)

Tant que la masse du volume interstellaire balayé par l'onde reste faible par rapport à la masse des éjecta, la vitesse de ceux-ci ne dépend que de l'impulsion initiale et reste pratiquement constante.

3. Phase adiabatique ($t \rightarrow \sim 1000$ ans)

La masse balayée et accumulée domine maintenant la masse totale du front de choc et ralentit celui-ci. Cependant, l'énergie rayonnée par le front reste faible devant son énergie interne. Durant cette phase, et pour ce modèle, la vitesse d'expansion de l'enveloppe est essentiellement déterminée par l'énergie initiale libérée par la SN et par la densité du milieu interstellaire que rencontre l'onde de choc.

4. Phase radiative ($t \rightarrow \sim 10^5$ ans)

À mesure que le front se refroidit ($\rightarrow \sim 2 \cdot 10^5$ K), les électrons de son plasma se recombinaient en premier lieu avec les ions carbone et oxygène, permettant alors au gaz de rayonner efficacement en UV. À longue échéance, le front de choc se dilue dans le lointain milieu interstellaire.

L'étoile centrale dégénérant en étoile à neutrons a une température initiale de surface supérieure à $\sim 10^7$ K. Un corps noir de 10 km de rayon porté à cette température émet environ 10^{30} W entre 1-10 keV. Cette émission X thermique stellaire est très brève. En effet, l'étoile se refroidit à $T \sim 10^6$ K en quelques centaines d'années seulement. Or la puissance émise varie en T^4 . La luminosité stellaire décroît donc d'un facteur supérieur à 10^4 dans la même période, et devient très rapidement négligeable.

Lorsqu'il est détectable, le pulsar produit également un important flût d'électrons relativistes émettant des *rayons X synchrotron* en interagissant avec le champ magnétique ambiant. Ce rayonnement reste localisé autour de l'étoile, dans la cavité centrale de l'enveloppe, et est communément appelé *nébuleuse synchrotron*. On observe en outre que sa puissance initiale typique de l'ordre de 10^{30} W (nébuleuse du Crabe) décroît rapidement et devient négligeable devant celle de l'enveloppe en expansion. En effet, durant les phases 1 et 2, les matériaux s'accumulant juste derrière le front d'onde émettent copieusement des rayons X "thermiques" (bremsstrahlung et recombinaison ions- e^-).

Ainsi, l'émission X propre à l'objet central apparaît à tout instant négligeable devant celle

attribuable à l'enveloppe.

Les restes de supernovae sont également de puissantes sources IR. Ce rayonnement est ici encore attribué à la poussière immergée et chauffée par le plasma. L'énergie rayonnée en IR est quelquefois supérieure à celle rayonnée en X, et participe d'autant au refroidissement du front de choc. Cette observation montre qu'une *très large fraction des X* produits au sein du front *y sont réabsorbés* et thermalisés.

La table 1.1.4 présente les principales caractéristiques de restes de SN parmi les plus connus. On notera notamment les luminosités X 10 à 100 fois inférieures à celles débitées par les étoiles binaires compactes (cf table page 42). L'évolution temporelle classique du spectre X des SN et de leurs restes est présentée en figures 1.4 et 1.5.

Nom	Age [ans]	Diamètre		L _{0.1-4 keV} [10 ³⁰ W] ²⁴
		[pc]	[10 ¹⁸ cm]	
Cas A	300	3.5	10.8	0.38
Kepler	380	4.4 ?	14 ?	0.10
Tycho	410	7.0	21.7	0.06
Pup A	4000 ?	26	80	0.73
Dentelles Cygne	20000 ?	40	124	0.11

TAB. 1.3: Restes de SuperNovae²⁵

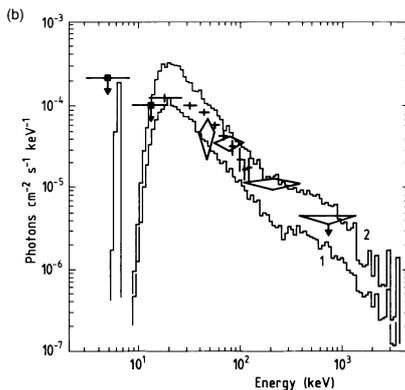


FIG. 1.4: Supernova 1987 A : Spectres X et γ peu après l'explosion.

Les points de mesure proviennent de 2 instruments à bord de Mir-Kvant, 170 jours après l'explosion. Les histogrammes 1 et 2 sont les spectres *calculés* respectivement à 180 et 240 jours. La coupure en deçà de 10 keV traduit l'importante absorption due à l'énorme quantité de matière éjectée dans l'enveloppe. Au cours de son expansion, celle-ci devient de plus en plus transparente. D'après J. Trümper (MPE), paru dans [Charles & Seward 1995, p.61].

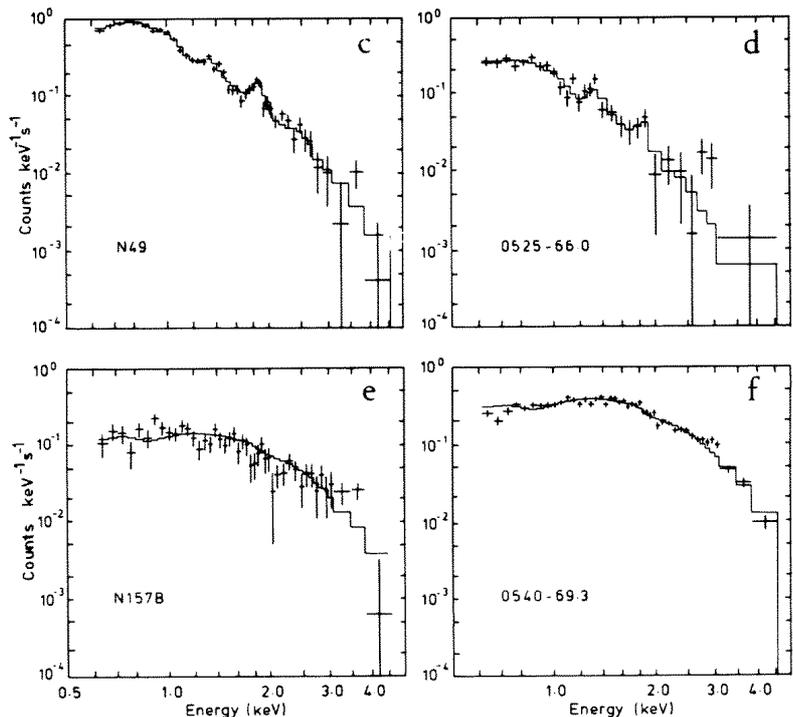


FIG. 1.5: Spectres X de différents restes de SuperNovae du petit nuage de Magellan

Mesurés par le satellite Einstein. Sans motif spectral prononcé, les 2 spectres continus inférieurs sont caractéristiques de l'émission non thermique (e^-) d'une nébuleuse abritant un jeune pulsar. Au cours de son expansion, une telle enveloppe se refroidit. Son spectre se thermalise (2 spectres supérieurs) : L'intensité des X durs diminue au profit de celle d'X plus mous. En outre, des raies d'émission apparaissent. [Clark *et al.* 1982]²⁶

²⁴ Luminosité *apparente* vue par le satellite Einstein (IPC).

²⁵ d'après [Charles & Seward 1995, p.65]

²⁶ Le petit nuage de Magellan étant petit devant la distance qui nous en sépare, les 4 spectres présentés ici ont des échelles d'intensité directement comparables entre elles.

1.1.5 Galaxies normales

Les galaxies normales calmes présentent également une émission X. On peut généralement décomposer cette émission en 3 parties (figure 1.6 et table associée) :

- L'émission du bulbe central représente typiquement 50 % de l'émission totale. Son origine est discutée et dépend probablement de la galaxies considérée (concentration de binaires compactes/ bouffée de formation d'étoiles/ proto disque d'accrétion galactique).
- Les émissions locales du halo galactique (bras pour les spirales : SN + régions de formation stellaire ; amas globulaires : Concentration centrale probable de binaires compactes).
- Une émission diffuse baignant toute la galaxie.

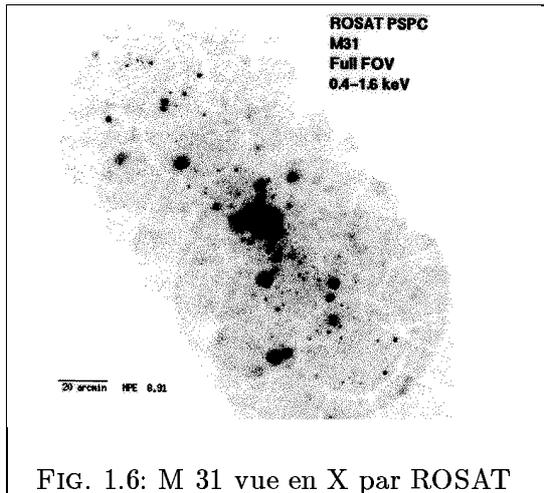


FIG. 1.6: M 31 vue en X par ROSAT

NGC 4559 d=9.7 Mpc ROSAT PSPC ²⁷			
Objet	L_x^o [10^{30} W]	$^{28} N_H$ [10^{21} cm $^{-2}$]	L_x^r [10^{30} W]
bulbe	~ 1400	$^{29} G+1$	700
SN (bras)	$\gtrsim 1500$	G+1.7	600
diffus	~ 300		150

La plupart des sources X des galaxies normales telles que NGC 4559 et M 31 sont probablement des étoiles binaires compactes et des SN. Certaines galaxies calmes présentent cependant une activité centrale plus intense, sur-activité associée soit à une bouffée de formation d'étoiles soit à la présence d'un disque d'accrétion embryonnaire.

Galaxie	Type	Masse [$10^9 M_\odot$]	Nombre sources X détectées	$L_{0.1-4.0 \text{ keV}}$ (noyau) [10^{30} W]	Commentaire
M 104 ³⁰	Sa		5	5400	Noyau $\simeq 50\%$
M 81	Sb	25	9	2000	
M 100	Sc		4	(2000)	
M 51 ³¹	SBc	40	3	800	Noyau étendu
M 82 ³²	Ir	3	8	700	Starburst
M 3	Sc	1.3	13	(100)	
NGC 253	Sc	15	8	100	Starburst
M 31	Sb	32	117	200	

TAB. 1.4: Galaxies normales proches vues en X ³³

À titre d'exemple, la table de la fig.1.6 rend compte des poids typiques de chacune des contributions. La table 1.4 donne un aperçu des différences globales d'activité X pouvant affecter les galaxies normales. On notera aussi que bien qu'elles soient plus importantes, les luminosités X des galaxies calmes ne diffèrent pas énormément de celles d'une seule supernova ou de quelques dizaines de binaires X compactes. La présence de 1-100 sources de ce type au sein d'une galaxie normale peut donc notablement contribuer à sa luminosité X globale ou sensiblement moduler cette luminosité X.

²⁷ Vogler et al : A&A **318**, 768-782 (1997)

²⁸ $10^{21} \text{ H cm}^{-2} \cong$ Colonne de 19 cm de H_2 à P et T normales.

²⁹ G = Colonne-densité propre à *notre* Galaxie

³⁰ [Juda & Fabbiano 1995] (ROSAT HRI)

³¹ Marston et al : ApJ **438**, 663-671 (1995)(ROSAT)

³² Bregman et al : ApJ **439**, 155-162 (1995)(ROSAT HRI)

³³ sauf référence explicite, d'après observations avec Einstein : [Charles & Seward 1995, p.146]

1.1.6 Noyaux Actifs de Galaxies (AGN)³⁴

Certaines galaxies sont jusqu'à $\sim 10^7$ fois plus lumineuses qu'une galaxie normale. Les plus proches d'entre-elles permettent de localiser cette activité au voisinage du centre de la galaxie (\rightarrow Active Galactic Nuclei : AGN). Une flambée de formation d'étoiles semble insuffisante à expliquer ce surcroît de luminosité, et il devient nécessaire d'invoquer l'existence d'un noyau galactique de forte masse, accréant rapidement les étoiles de son voisinage, et abritant probablement un ou plusieurs trous noirs supermassifs.

Cependant, la présence d'un tel trou noir géant ne peut être qu'indirectement observée. Ainsi, en observant le noyau de la galaxie active MCG-6-30-15 avec ASCA, [Tanaka *et al.* 1995] ont montré que la raie Fe $K\alpha$ y est gravitationnellement décalée vers le rouge, indiquant la présence d'un corps extrêmement massif. En outre, les auteurs estiment la vitesse de chute du plasma émetteur de l'ordre de $c/3$, afin d'expliquer le fort élargissement des raies observées.

En outre, l'hypothèse du disque d'accrétion central est étayée par différentes observations multispectrales de ces objets. Même lorsque la galaxie hôte est de type elliptique, certains d'entre eux semblent pourvus d'un plan équatorial particulièrement riche en poussière (figure 1.7). Leur observation radio révèle parfois l'existence de lobes radio très étendus partant du noyau galactique perpendiculairement au plan équatorial. On explique ces lobes par l'émission synchrotron d'électrons débités par un puissant jet polaire de particules issues du noyau galactique (figure 1.9) et spiralant autour des lignes de champ magnétique³⁵. La polarisation du rayonnement radio observé exclut son origine thermique.

La source d'émission X de ces objets est probablement multiple. En premier lieu, il est raisonnable d'invoquer l'existence d'une couche limite d'accrétion relativiste particulièrement active. Cependant, là encore, aucune observation directe nous permet d'appuyer cette hypothèse.

[Feigelson *et al.* 1995] montrent que l'émission radio de la galaxie Fornax A coïncide avec l'émission X du jet et invoquent la comptonisation inverse³⁶ de photons radio sur des électrons ultra-relativistes du jet, comme origine possible des X observés. Pour expliquer la forte luminosité X des AGN, d'autres auteurs invoquent un chauffage efficace du disque d'accrétion par la rétrodiffusion compton inverse d'UV (émis au sein des nuages tièdes ($T \sim 3 \cdot 10^5$ K) situés près de l'axe du jet et à moyenne distance du disque) par les électrons relativistes du jet (par exemple [Torricelli & Courvoisier 1995]). [Mannheim 1995, p.328] compose ainsi le spectre du système (disque+jet) d'un AGN standard entre 0.1 eV et 1 GeV, en tenant compte de l'ensemble des sources possibles de rayonnement.

L'existence d'une forte symétrie axi-cylindrique et la forte opacité de la partie centrale des galaxies actives rendent la vision que l'on en a très dépendante de l'angle entre l'axe du jet et la ligne de visée de l'observateur (figure 1.10). Pour une direction de visée proche de l'axe du jet, le spectre hautes énergies sera très "dur" (AGN du type BL Lac). En s'en écartant légèrement, le spectre deviendra plus doux, et les nuages péri-nucléaires très agités donneront lieu à l'émission de raies spectrales larges (Seyfert 1). Encore plus loin de l'axe, les raies spectrales redeviendront étroites. À 90° de l'axe du jet, une galaxie riche en poussières et nous présentant son disque équatorial de profil pourra nous apparaître comme particulièrement lumineuse en IR. De telles galaxies IR ultralumineuses sont effectivement observées.

³⁴ [Blandford *et al.* 1990] constitue une référence bibliographique particulièrement appréciée en la matière.

³⁵ [Feigelson *et al.* 1995] en déduisent par ex. $B \simeq 2 \mu\text{G}$ au sein des lobes de l'AGN *Fornax A*

³⁶ La particule rapide cède une partie de son impulsion au photon "faible" (la particule ralentit et le photon "bleuit").



FIG. 1.7: Centaurus A (λ visible)

Centaurus A est la plus proche des galaxies actives de notre voisinage. De bandes denses de poussières sont visibles en absorption sur son image "optique". Centaurus A émet copieusement en IR. En outre, des observations en ondes radio ont révélé la présence de 2 lobes étendus situés de part et d'autre des bandes de poussières, perpendiculairement à celles-ci. Cette activité radio traduit l'existence d'un jet polaire de particules émettant par rayonnement synchrotron.



FIG. 1.8: M 87

Vue ici en λ visible, M 87 est une galaxie active géante. Située au centre de l'amas Virgo, elle en domine l'activité. Contrairement à Centaurus A, M 87 ne présente pas de bandes de poussières. Sa partie centrale révèle un jet de $20''$.

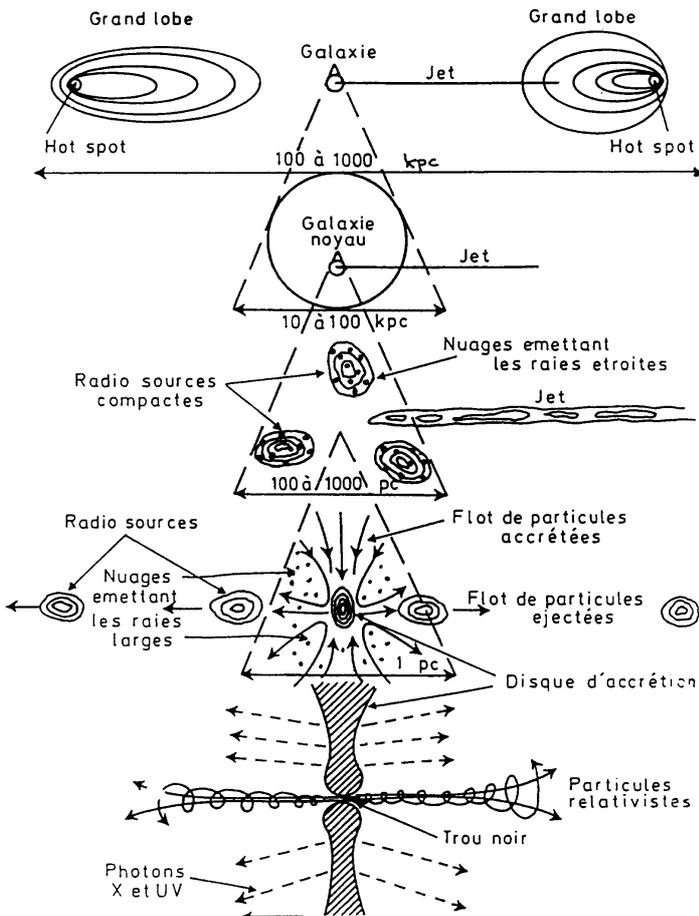


FIG. 1.9: Fonctionnement général des AGN : Schéma multi-échelle [Collin 1987, p.3]

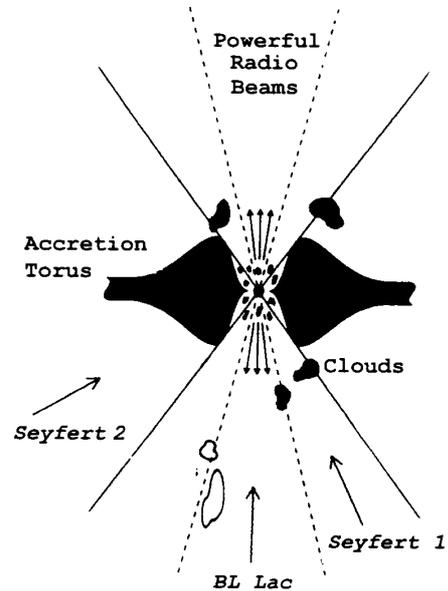
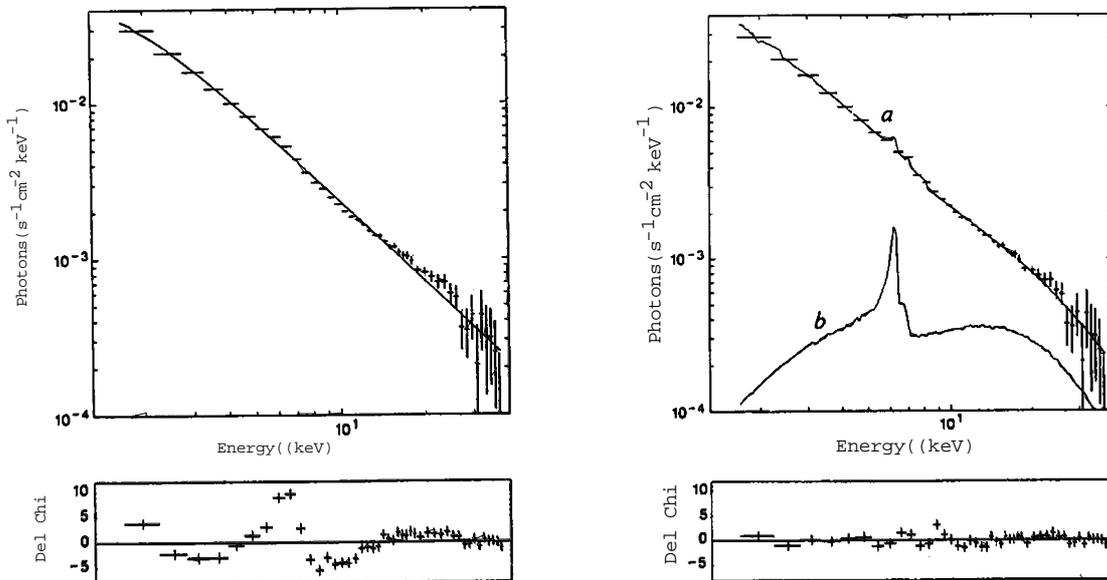


FIG. 1.10: AGN : Incidences observationnelles d'après [Charles & Seward 1995, p.291]. (Pour être comparable au dessin du bas de la figure 1.9, ce schéma doit être pivoté de 90°).

Type d'AGN	${}^{37}L_x$ [10^{30} W]	Galaxie Hôte	Exemple
(Galaxie normale)	$1-10^4$	—	M 33
à raies d'émissions fines	10^3-10^6	—	Mkn 176
Seyfert	10^6-10^8	Spirale	NGC 4151
BL Lac	10^7-10^9	Elliptique	OJ 287
Quasars (QSO ³⁸)	10^8-10^{10}	?	3C273

TAB. 1.5: Typologie observationnelle des galaxies actives ³⁹

La table 1.5 présente les luminosités X *apparentes* typiques de ces différentes classes observationnelles d'AGN. Le modèle unifié évoqué plus haut et illustré en figures 1.9 et 1.10 permet d'avancer que la luminosité X *intrinsèque* des AGN est plus proche de 10^{38} – 10^{39} que de 10^{35} W, les plus faibles éclats étant dus à de plus fortes densités de colonne.

FIG. 1.11: Ginga-12 : Spectre X d'AGN [Pounds *et al.* 1990]

Les formes spectrales quasi-similaires d'AGNs de luminosités intrinsèques très différentes (~ 4 ordres de grandeur) ont invité [Pounds *et al.* 1990] à en faire simplement une moyenne. Le spectre dit *Ginga-12* est ainsi composé des spectres X de 12 AGN observés par le satellite GINGA. À gauche, l'approximation du spectre moyen par une loi de puissance ($\sim E^{-1.36}$) laisse un important résidu, notamment autour de la raie du Fer entre 6 et 7 keV. À droite, un modèle plus raffiné permet de rendre compte des faibles écarts (b) du spectre (a) à la loi de puissance. Ce modèle invoque l'absorption et la "réflexion" partielles des X primaires sur un disque d'accrétion épais et tiède. La loi de puissance du spectre X primaire suggère l'existence d'une source X non thermique (cf 2.4 page 66).

³⁷ Luminosités apparentes, non corrigées de l'absorption par le noyau galactique lui-même.

³⁸ Quasi Stellar Object : Noyau de galaxie très lointaine ($\rightarrow \simeq$ ponctuelle, d'aspect stellaire) mais très active et lumineuse

³⁹ D'après [Charles & Seward 1995, p.289]

1.2 Poussière et rayonnement interstellaires

1.2.1 Formation et nature de la poussière

Le plasma constitue la majeure partie ($\sim 99\%$) de la matière cosmique baryonique. Le 1 % restant se trouve sous forme de gaz neutre et de poussières autour et entre les étoiles. Le **rapport massique poussière/ gaz est lui-même de l'ordre de 1 %**.

1.2.1.1 Abondances cosmiques et déplétion

L'hydrogène est le principal constituant (baryonique) de la matière cosmique. Après l'hélium, les abondances les plus fortes reviennent ensuite à l'oxygène et au carbone⁴⁰. Les fortes réactivités des trois éléments majeurs H, C, et O, donnent lieu à toute la richesse de la chimie organique. Une étude extensive des raies métalliques observées à grande échelle permet d'estimer l'abondance cosmique de chacun des éléments naturels. [Allen 1973] en publie une liste reproduite en table 1.6 pour les éléments d'abondance majoritaires⁴¹.

Élément	Symbole	Z	A	Taux de déplétion	Log ₁₀ (abondance massique)	Log ₁₀ (abondance numérique)		
						Totale	Gaz	Poussière
Hydrogène	H	1	1.008	0.0	12.00	12.00	12.00	-
Hélium	He	2	4.003	0.0	11.53	10.93	10.93	-
Oxygène	O	8	16.00	0.4	10.02	8.82	8.60	8.42
Carbone	C	6	12.01	0.3	9.60	8.52	8.37	8.00
Néon	Ne	10	20.18	0.0	9.48	8.14	8.14	-
Azote	N	7	14.01	0.4	9.11	7.96	7.74	7.56
Fer	Fe	26	55.85	0.98	9.35	7.60	5.90	7.59
Silicium	Si	14	28.09	0.95	8.97	7.52	6.22	7.50
Magnésium	Mg	12	24.31	0.9	8.81	7.42	6.42	7.37
Soufre	S	16	32.06	0.4	8.71	7.20	6.98	6.80
Argon	Ar	18	39.95	0.0	8.4	6.58	6.58	-
Nickel	Ni	28	58.71	1.0	8.07	6.30	-	6.30
Calcium	Ca	20	40.08	1.0	7.90	6.30	-	6.30
Aluminium	Al	13	26.98	1.0	7.78	6.39	-	6.39

TAB. 1.6: Abondances cosmiques dominantes d'après (Allen, 1973) et (Whittet, 1984)

La composition des grains circum et interstellaires ne reflète pas celle du gaz. Certains éléments se condensent plus facilement que d'autres. On appelle *déplétion* du gaz pour un élément donné sa sous-abondance par rapport à l'abondance cosmique moyenne en cet élément. Cette sous-abondance est interprétée comme le résultat de la condensation d'une fraction ou de la totalité de l'élément considéré de sa phase gazeuse en grains solides. Les taux moyens de déplétion du gaz sont évalués à la fois par l'observation spectroscopique du gaz et par l'estimation de l'extinction interstellaire due aux grains. [Whittet 1984] utilise les taux de déplétion ainsi estimés (table 1.6) afin de contraindre la composition moyenne attendue pour les grains réfractaires interstellaires. Les abondances des éléments dans les seuls grains ou dans leur

⁴⁰ En astrophysique, on appelle indistinctement *métal* tout élément de numéro atomique supérieur à celui de l'hélium.

⁴¹ Les corrections apportées à ces abondances depuis 25 ans sont relativement mineures. Elles ont tendance à augmenter de $\sim 20\%$ pour l'ensemble des éléments autres que l'hydrogène. Les abondances tabulées par Allen ont ici été gardées en l'état, à l'exception de celle du néon. La ré-estimation de cette dernière par [Anders & Ebihara 1982] la majore de $\sim 60\%$ et est ici corrigée.

fraction non condensée restant en phase gazeuse sont déduites des abondances totales et des taux de déplétion (deux dernières colonnes de la table).

1.2.1.2 Formation des grains de poussière

Les différentes phases de la formation et de la croissance des grains de poussière circum et interstellaires sont relatées en annexe B. J'en rappelle ici les principaux points.

La plupart des éléments "lourds" sont issus de la nucléosynthèse au sein des intérieurs stellaires⁴². L'évolution d'une étoile amène celle-ci à convertir une fraction de son hydrogène en hélium durant la majeure partie de sa vie, puis l'hélium en carbone, en oxygène et en azote durant les dernières phases "non catastrophiques" de son existence. Cette phase avancée de l'évolution stellaire est cependant turbulente, et les éléments lourds CNO présents ou produits au centre de l'étoile sont brassés et "remontés" à la surface de l'étoile. Des ondes de chocs propulsent même ces matériaux condensables hors de l'étoile. Bien que cette accélération ne permette pas au gaz "HOCN" d'atteindre la vitesse de libération, elle propulse ce gaz en des régions suffisamment froides pour autoriser la nucléation de premiers grains de poussière. Or, la pression de radiation stellaire sur ces grains est supérieure à celle s'appliquant sur les atomes et molécules isolés en phase gazeuse, de sorte que les grains sont progressivement accélérés et s'éloignent de l'étoile *en drainant le gaz* jusque dans le milieu interstellaire. Malgré la très faible fraction massique qu'ils représentent, les grains sont donc les principaux moteurs de la perte de masse des étoiles, en assurant un double couplage rayonnement / grains / gaz.

L'enveloppe de gaz et de poussières drainée autour de l'étoile est thermiquement contrainte par son opacité résultant de la densité en gaz et grains, par le rayonnement de l'étoile centrale, ainsi que par le champ de rayonnement externe du milieu interstellaire. La température y décroît vers l'extérieur et entraîne une différenciation chimique. Les grains acquièrent ainsi des manteaux de natures différentes, les matériaux les plus volatils condensant sur les noyaux réfractaires sous forme de glaces, dans la partie externe de l'enveloppe.

1.2.1.3 Nature des grains. Indices observationnels

Outre la structure des grains des milieux circum et interstellaires, leur nature est déterminée par les abondances des matériaux disponibles. Deux chimies semblent se différencier : L'une dominée par le carbone, l'autre par l'oxygène. Cette différenciation se traduit par l'existence de deux grandes classes de matériaux réfractaires : D'une part, les carbones, plus ou moins amorphes, hydrogénés, etc. D'autre part, les silicates. On notera ici qu'après le carbone, l'oxygène et l'azote, le fer est également un élément majeur du milieu interstellaire, au même titre que le silicium. Nous verrons en chapitre 2.1 que ces éléments plus lourds jouent a priori un rôle déterminant dans la photochimie X du milieu interstellaire. La forme sous laquelle le fer se trouve est une question intéressante. L'olivine ($\text{Fe}_x, \text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ en est une des complexation les plus représentées. En outre, durant les cinq dernières années, des études théoriques et expérimentales ont été menées afin d'évaluer la possibilité de l'existence de molécules organométalliques associant des cycles aromatiques de carbone à des atomes plus lourds tels que le fer ou le silicium ([Klotz *et al.* 1995], [Klotz 1996]). Ce type de molécule n'a cependant toujours pas été observé dans les milieux circum et interstellaires. En revanche, les carbones et les silicates font l'objet de nombreuses détections observationnelles, autant que de travaux théoriques ou expérimentaux visant à améliorer l'interprétation de ces observations. Quelques références vaudront pour exemples :

- Les observations spectroscopiques infrarouges du satellite IRAS (spectres LRS⁴³) ont mis en évidence l'existence fréquente de bandes situées à 6.2, 7.7, 8.6, 11.3 et 12.6 μm , dites bandes

⁴² Quelques rares éléments tels que le béryllium et le bore font cependant exception.

⁴³ Low Resolution Spectrometer

non identifiées (UIB : Unidentified Infrared Bands). [Léger & Puget 1984] proposent d'attribuer ces motifs spectraux à des molécules Poly-Aromatiques Hydrogénées (PAH).

- En observant la nova QV Vul (1987) entre 1.25 et 19.5 μm , [Gehrz *et al.* 1992] montrent que les grains de SiC et de carbone se forment chronologiquement avant ceux de silicates, après l'explosion de cette étoile. Les abondances observées dans son environnement sont approximativement solaires.
- L'observation d'autres environnements circumstellaires tend à montrer que les molécules Poly Aromatiques Hydrogénées (PAH) se forment après les grains de carbone amorphe, et non l'inverse [Lequeux & Jourdain 1990].
- [Kozasa *et al.* 1996] montrent de manière théorique que la formation de grains de SiC intervient avant celle des grains carbonés au sein des enveloppes d'étoiles évoluées carbonées. En outre, ils étudient la dépendance de la position exacte du motif à 11.3 μm (donné par le noyau de SiC des grains) en fonction de l'épaisseur du manteau de matière organique entourant ce noyau.
- [Ivezic & Elitzur 1995] modélisent le spectre infrarouge d'étoiles évoluées en considérant la possible présence de grains de silicate "astronomique", d'olivine cristalline, de SiC, de graphite ou de carbone amorphe. Ils en déduisent notamment que la forme amorphe des grains carbonés est la plus probable.
- Au sein du même type d'environnements circumstellaires, [Greenberg & Li Aigen 1996] modélisent les grains par un coeur de silicate recouvert d'un manteau organique réfractaire et d'une couche de glace. Ils ajustent leur modèle de grains sur des spectres astronomiques.
- Des olivines sont détectées dans le spectre des comètes ([Lagage *et al.* 1994], [Hanner *et al.* 1994]). Par ailleurs, des observations spectroscopiques d'étoiles jeunes sont rapportées par [Van Cleve *et al.* 1994] (T Tauri), ou plus récemment par [Waelkens *et al.* 1996] avec ISO (spectre p.81). Certaines de ces étoiles présentent des indices spectraux de la présence d'un disque d'accrétion poussiéreux riche en silicates. Enfin, mentionnons les observations de [Hanner *et al.* 1995] rapportant la présence d'une bande infrarouge à 10 μm dans le spectre de la région de formation d'étoiles de ρ Ophiuchi. Ils en discutent l'attribution également à des silicates.

1.2.2 Interactions rayonnement – grains

1.2.2.1 Section efficace totale d'absorption cosmique

L'intensité des interactions matière-rayonnement est en premier lieu évaluée par la section efficace d'absorption des éléments en fonction de la longueur d'onde ou de l'énergie du photon incident. En pondérant la section efficace d'absorption de l'ensemble des éléments par leur abondance cosmique respective (table 1.6), et en en faisant la somme, [Ryter 1996] dérive la section efficace d'absorption cosmique moyenne par atome d'hydrogène, de l'infrarouge lointain aux rayons X (figure 1.12). La discontinuité de Lyman située à $\lambda=91.2$ nm correspond au seuil d'ionisation de l'hydrogène (largement majoritaire) et reste le principal motif affectant la courbe. Par ailleurs, les *valeurs comparables des sections efficaces d'absorption en infrarouge et en X* nous invitent à plusieurs remarques :

- Le rapport X/IR des flux réels de sources X et IR spatialement coincidentes est sensiblement égal au rapport des flux observés, quelle que soit l'absorption intermédiaire le long de la ligne de visée de l'observateur.
- Réciproquement, si une source (par exemple stellaire) X+IR est calibrée en flux, les extinctions X et IR permettent alors d'évaluer la densité de colonne selon deux manières distinctes mais nécessairement concourantes.
- Enfin, point essentiel, les fortes valeurs de la section efficace d'absorption séparant les domaines infrarouge et X impliquent que la thermalisation d'un photon X absorbé a de fortes chances de nous apparaître sous forme de rayonnement IR *quelles que soient les étapes intermédiaires de sa thermalisation X \rightarrow IR*. En effet, tous les rayonnements intermédiaires (fluorescence UV/visible, etc) seront rapidement réabsorbés avant de pouvoir s'échapper vers l'observateur, privilège qu'ils ne retrouveront qu'après avoir été convertis en IR.

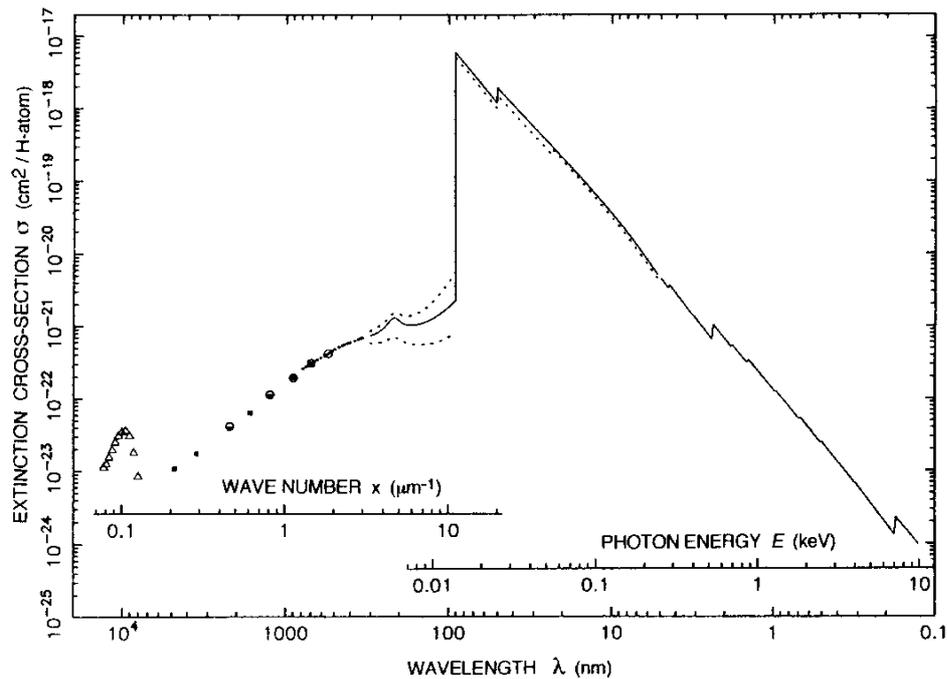


FIG. 1.12: Section efficace totale d'extinction du MIS [Ryter 1996]

1.2.2.2 Environnement radiatif des grains interstellaires

Nous avons vu en section B.3 (page 195) que les grains de poussière se formant dans l'enveloppe de gaz d'une étoile évoluée sont soumis à la pression de radiation de l'étoile centrale. Cette pression accélère les grains de manière centripète, et leur permet de drainer le gaz jusque dans le milieu interstellaire.

Par ailleurs, les rayonnements participent aux *modifications physico-chimiques* des grains, autant qu'à leur *état thermique*. Ces différents effets dépendent essentiellement de l'*environnement radiatif* du grain considéré, du flux et du spectre des photons incidents. Les milieux astrophysiques dilués peuvent être classés en trois catégories principales :

- Le **milieu interstellaire diffus**. La densité en gaz et en grains y est la plus faible ($\rho < 1$ atome / cm^3). Mais il s'étend sur de grandes distances. Les rayonnements plus durs (UV et au delà) n'y sont pas thermalisés et dominent le spectre. Les molécules simples (telle que CO) y sont rares, car elles sont rapidement dissociées. L'ionisation du gaz y est partielle. La fréquence des rencontres entre atomes ou/et poussières y est très faible.
- Les **nuages diffus** ($\rho \sim 1\text{-}100$ atomes/ cm^3). On peut les voir comme de simples *surdensités du MIS diffus*. Ils ne renferment pas de sources.
- Les **nuages moléculaires** ($\rho \sim 1\text{-}10^6$ atome/ cm^3). Ils constituent en fait la partie centrale de nuages diffus qui les protègent de la plus grande partie du rayonnement interstellaire photo-dissociant. Ils sont essentiellement constitués de H_2 .
- Les **régions de formation d'étoiles**, et les Enveloppes de Poussières Circumstellaires des étoiles évoluées (EPC). Elles peuvent être vues comme la partie centrale de nuages moléculaires suffisamment vastes et massifs pour engendrer en leur sein, par effondrement gravitationnel, des sources stellaires. Ces nouvelles sources imposent donc une seconde condition aux limites radiatives — interne — au nuage environnant.

On trouvera une description du rayonnement interstellaire à la fois qualitative et quantitative dans [Allen 1973] ou [Mathis *et al.* 1983]. Plus récemment, [Mezger 1990] en discute également les variations au sein même de la Galaxie, ainsi que de ses effets sur la matière des milieux dilués évoqués plus haut.

On décompose généralement le rayonnement interstellaire en la somme pondérée des contributions de différents corps noirs de températures données : 2.73 K (corps noir cosmologique), 15 K (rayonnement de la poussière), plus le rayonnement issu d'étoiles environnantes décomposé lui-même en 3 corps noirs à ~ 3000 K, ~ 6000 K et ~ 30000 K. Le poids des contributions à 6000 et 30000 K dépend sensiblement de l'environnement stellaire précis dans lequel on se trouve (proximité d'une étoile chaude, etc). Finalement, des sources violentes proches peuvent ajouter des composantes plus dures au champ de rayonnement interstellaire.

1.2.2.3 Photochimie UV des grains de poussière circumstellaires

En poursuivant son voyage vers les parties les plus externes de l'EPC, le grain de poussière recouvert d'un manteau de glaces organiques/ oxygénées/ amoniaquées voit un rayonnement interstellaire de plus en plus énergétique car de moins en moins écranté. La partie externe de son manteau subit ainsi une désorption et une photolyse produisant une "croûte" organique plus ou moins épaisse et réfractaire. Ce type de résidus de photolyse a correctement été reproduit en laboratoire en exposant au rayonnement de lampes UV les glaces organiques d'intérêt astrophysique⁴⁴.

Si le grain traverse à nouveau des zones plus denses et protégées des UV, d'autres manteaux de glaces fraîches pourront venir s'y condenser. Le cas se présente au sein des régions de formation d'étoiles, lesquelles sont pré-inséminées par des grains provenant du MIS diffus. Selon son trajet, le grain sera ainsi constitué de différents manteaux concentriques issus de différents cycles de condensation/ photolyse (figure 1.13).

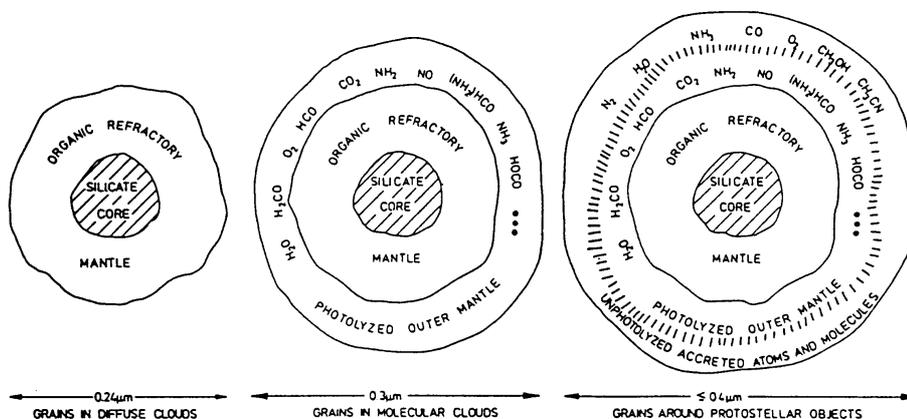


FIG. 1.13: Croissance / évolution d'un grain de poussière du MIS

[Greenberg *et al.* 1983] présentent la croissance (a→c) d'un grain du MIS *entrant progressivement dans une nébuleuse proto-stellaire*. En amont, il serait possible de décrire, par les mêmes schémas (à un facteur d'échelle près), la croissance d'un grain au sein de l'enveloppe de gaz circumstellaire d'une étoile AGB, enveloppe à la base de laquelle il aurait nucléé, et dont il s'échapperait pour rejoindre le MIS. Cette transposition nécessite cependant de considérer le manteau organique réfractaire sec du grain du MIS (a) comme le produit, dans le MIS, d'un *long recuit photolytique UV* du manteau de glaces organiques précédemment acquis par le grain (c) au sein des couches froides de l'enveloppe stellaire dont il est issu (voir texte).

⁴⁴ La nature des grains et glaces est évaluée en premier lieu en fonction des molécules détectées en radio et susceptibles de se condenser. Par ailleurs, les observations astronomiques spectroscopiques IR renseignent "directement" sur la nature des grains émetteurs ou absorbants. L'analyse de ces observations astronomiques nécessite cependant de disposer de bibliothèques de spectres de référence. Outre la nature (éventuellement composite) des grains, leur structure amorphe/ cristalline peut influencer sur leur spectre. Ceci devient particulièrement sensible pour les glaces. [Schmitt *et al.* 1997] proposent une revue quasi-exhaustive des glaces d'intérêt astrophysique et de leurs propriétés optiques UV→IR, et discutent de l'influence spectrale des paramètres physiques de ces glaces.

1.2.2.4 Émission InfraRouge de la poussière

Comme nous venons de le voir, une fraction de l'énergie des rayonnements interceptés par les grains contribue à leurs transformations physico-chimiques. Cependant, la majeure partie de cette énergie est déposée sous forme de chaleur et participe au *chauffage* des grains. La comparaison de la durée moyenne séparant l'arrivée de deux photons consécutifs, avec le temps caractéristique de relaxation thermique des grains invite à considérer deux régimes de chauffage distincts :

Equilibre radiatif (chauffage "thermique") :

Les photons incidents sont nombreux. Leur fréquence d'arrivée sur le grain est telle que l'énergie reçue d'un photon avant l'arrivée du suivant n'a pas le temps d'être re-rayonnée. Un *équilibre radiatif et thermique* s'instaure alors, que l'on peut décrire par l'équation

$$\int_0^{\infty} F(\lambda) \cdot Q_{\text{abs}}(\lambda) \cdot \pi a^2 d\lambda = \int_0^{\infty} B(T, \lambda) \cdot Q_{\text{abs}}(\lambda) \cdot 4\pi a^2 d\lambda \quad (1.1)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\int_0^{\infty} F(\lambda) \cdot Q_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda = 4 \int_0^{\infty} B(T, \lambda) \cdot Q_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda} \quad (1.2)$$

avec

a : Rayon géométrique du grain considéré.

λ : Longueur d'onde du rayonnement.

T : Température d'équilibre du grain.

$F(\lambda)$: Intensité spectrale du rayonnement incident.

$B(T, \lambda)$: Spectre d'émission du corps noir à la température d'équilibre T
[W.m⁻².sr⁻¹.μm⁻¹].

Q_{abs} : Coefficient d'absorption/ émission du grain.

Le coefficient Q_{abs} du grain dépend de l'absorptivité spectrale α du matériau constitutif (équation 5.6 page 109), mais aussi de la structure et de l'état de surface du grain. Sa détermination vise à évaluer l'amplitude des ondes internes et diffusées dans le grain. Dans la limite de Rayleigh où $\frac{2\pi a}{\lambda} \ll 1$, et pour un grain sphérique monolithique homogène de rayon a , Q_{abs} s'écrit [Watson 1974] :

$$Q_{\text{abs}} = -8\pi \frac{a}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (1.3)$$

avec $m=n+ik$ l'indice optique complexe du matériau du grain. Watson [p.191] tabule la température d'équilibre typique de grains de différentes natures.

À population de grains et spectre incident donnés, la température T des grains s'ajuste de sorte qu'en moyenne (sur les grains et dans le temps) l'énergie reçue par les grains (membre de gauche de l'équation (1.2)) soit égale à l'énergie qu'ils re-rayonnent (membre de droite). Cette équation suppose qu'aucun autre terme de chauffage ou de refroidissement non radiatif⁴⁵ des grains n'intervient, ce qui est pratiquement le cas au sein des milieux très dilués que nous considérons.

En pratique, dans le MIS, $T \simeq 15-40$ K. Cette température de corps noir correspond à une émission spectrale maximale dans l'IR. Ceci explique que tous les milieux astrophysiques riches en poussières et excités par des sources sont de forts émetteurs IR.

⁴⁵ Par exemple, collisions avec les atomes du gaz environnant

Chauffage stochastique hors équilibre :

Cependant, certains photons (UV, X, γ), voire des particules élémentaires rapides (e^- , etc...), sont à la fois plus énergétiques et moins fréquents, de sorte que le grain ainsi touché a le temps de dissiper l'énergie interceptée avant l'arrivée du photon ou de la particule suivante. L'équilibre radiatif et thermique du grain est alors momentanément rompu. En fonction de l'énergie de la particule incidente et des propriétés du grain touché, plusieurs voies dissipatives sont envisageables :

- La conductivité thermique du grain est faible. La charge thermique reçue reste alors suffisamment localisée pour provoquer l'altération/vaporisation locale du grain, et un moindre chauffage.
- La répartition calorifique dans tout le grain est rapide. La température impulsionnelle du grain dépend alors de sa capacité calorifique, i.e. de la masse et de la nature du grain. Les très petits grains verront ainsi leur température augmenter rapidement, les vaporisant avant qu'ils aient pu rayonner. Un petit grain pourra dissiper une partie de son surplus d'énergie en désorbant des atomes ou molécules en surface, dissipant le reste en rayonnant. Un grain plus massif verra enfin sa température augmenter subitement mais moins, puis dissipera sa chaleur en rayonnant dans l'IR. [Duley 1973] calcule la température-pic de grains de Fer, Fe_2O_3 , SiO_2 , graphite, SiC et d'olivine pour des tailles de grains variées, et un photon incident d'énergie $E=1$ eV où $E=10$ eV.

À la différence de l'équilibre radiatif et thermique, et après moyenne sur les grains, le chauffage stochastique est caractérisé par le rayonnement d'un spectre IR dépendant de la forme du spectre incident mais non de son intensité (dans la mesure où cette intensité reste faible). Cette situation correspond à des flux UV de l'ordre de 10^{-8} W.cm⁻².

En outre, plus un grain est petit, plus sa section efficace d'absorption et son temps caractéristique de refroidissement sont faibles, le rendant rapidement plus sensible au chauffage stochastique par des photons d'énergie relativement faible.

En pratique, à nature de grains donnée, un spectre astronomique révélant des rapports d'intensités de bandes IR indépendants de l'intensité du champ de rayonnement ambiant est attribué à des grains chauffés de manière stochastique (et donc plutôt petits). En revanche, des rapports d'intensités de bandes variant avec le flux de photons incidents dénotent des variations de température des corps noirs émetteurs, et révèlent le chauffage "thermique" de grains plus gros.

L'ensemble de ces considérations ont amené [Désert *et al.* 1990] à construire un modèle de grains interstellaires constitué de trois classes de grains de tailles distinctes : 1) Les molécules PAH isolées, chauffées de manière impulsionnelle à des températures permettant de rendre compte de la partie 1-30 μ m du spectre infrarouge d'émission de la poussière interstellaire, bandes C-H et C-C incluses. 2) Des très petits grains (Very Small Grains VSG) de graphite de tailles comprises entre 1.2 et 15 nm. Leur chauffage "thermique" permet de rendre compte de la partie FIR 20-100 μ m du spectre IR interstellaire. Ils fournissent également le motif en absorption observé en UV au voisinage de 2200 Å. 3) Enfin, les gros grains (Big Grains BG) sont supposés de tailles supérieures (15-100 nm) et constitués de silicates. Ils émettent à l'équilibre thermique ($\Delta T < 1$ K) et rendent compte de la partie submillimétrique 80-300 μ m du spectre d'émission interstellaire, autant que du continuum d'extinction UV hébergeant le motif à 2200 Å.

Chapitre 2

Intéraction des rayons X avec la matière

2.1 Processus élémentaires d'intéraction rayons X – matière

2.1.1 Atténuation des rayons X

Lorsqu'un faisceau X *traverse* la matière, son atténuation est due à différents effets :

Diffusion Compton (incohérente) : Un électron *libre* de masse m_e , initialement au repos, encaisse une partie de l'impulsion du photon X incident. L'énergie du photon diffusé est moindre, et l'intensité diffusée est angulairement redistribuée. [Agarwal 1991, p.201] donne la section efficace totale de diffusion Compton sur *un* tel électron :

$$\sigma_e = 2\pi r_e^2 \left[\frac{(1 + \alpha)}{\alpha^2} \left(\frac{2(1 + \alpha)}{1 + 2\alpha} - \frac{\log(1 + 2\alpha)}{\alpha} \right) + \frac{\log(1 + 2\alpha)}{2\alpha} - \frac{1 + 3\alpha}{(1 + 2\alpha)^2} \right] \quad (2.1)$$

avec

$$\alpha = \frac{h\nu}{m_e c^2 = 511 \text{ keV}} \quad (2.2)$$

Il en déduit les deux formes asymptotiques

$$\sigma_e = \frac{8\pi r_e^2 (1 - 2\alpha)}{3} \quad \text{pour} \quad \alpha \ll 1 \quad (2.3)$$

$$\sigma_e = \frac{\pi r_e^2}{\alpha} \left(\log 2\alpha + \frac{1}{2} \right) \quad \text{pour} \quad \alpha \gg 1 \quad (2.4)$$

Cette diffusion est parfois qualifiée d'*incohérente* dans la mesure où la longueur d'onde diffusée λ' est différente de la longueur d'onde incidente λ_0 . En outre, cette différence dépend de l'angle de diffusion θ selon la relation

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) \quad (2.5)$$

Ces deux effets empêchent la formation d'interférences contrastées entre les rayonnements Compton diffusés par deux électrons ou plus. En outre, la diffusion Compton est assurée par des électrons *libres*. Au niveau atomique, elle ne concerne donc que les électrons de conduction (matière en phase condensée), ou les électrons faiblement liés au noyau (électrons des couches externes de l'atome, en premier lieu les électrons de valence). Les faibles énergies de liaison de ces électrons peuvent en effet être négligées devant l'énergie des photons X incidents, et les relations données précédemment restent alors valables.

Diffusion Thomson (cohérente) La diffusion Thomson peut être vue comme un cas extrême de diffusion Compton sur des *électrons fortement liés*. Dans ce cas, il est possible d'utiliser les relations données pour la diffusion Compton en posant $m_e \simeq \infty$, soit, aussi, $\alpha = 0$. Ce cas s'applique aux électrons de coeur au sein des atomes. Le transfert d'impulsion affecte alors l'atome entier (le

système (noyau, électron) étant "rigide") et s'annule. Toujours pour un seul électron, les relations 2.1 et 2.5 deviennent [Cagnac & Pebay-Peyroula 1983, p.563] :

$$\sigma_e = \frac{8\pi r_e^2}{3} \simeq 6,65 \cdot 10^{-29} m^2 \quad \text{et} \quad \Delta\lambda = 0 \quad (2.6)$$

Chaque électron voyant une onde incidente de fréquence donnée se met à osciller à cette fréquence, et ré-émet lui-même, de manière *omni-directionnelle*, une onde de *même* fréquence. Les ondes diffusées peuvent donc interférer entre elles. D'où le qualificatif de diffusion *cohérente*.

Les effets coopératifs de cette diffusion peuvent se manifester aux niveaux atomique ou macroscopique. Au sein du cortège électronique d'un même atome, les électrons de coeur peuvent vibrer en phase entre eux¹. Si, en outre, la cohérence atomique est préservée au niveau macroscopique par l'existence d'un ordre cristallin à grande échelle, la *diffraction* efficace de l'onde incidente devient possible : C'est la diffraction des rayons X. Celle-ci repose donc sur la diffusion Thomson. En revanche, le caractère incohérent de la diffusion Compton ne peut donner lieu à une telle diffraction : La diffusion Compton engendre toujours un fond polychromatique et omni-directionnel.

Absorption photo-électrique (partie gauche de la figure 2.2 p.61) : Les diffusions Compton et Thomson sont des interactions *élastiques*, dans la mesure où l'impulsion et l'énergie cinétique du système (photon + électron) sont conservées. Au contraire, l'absorption photo-électrique est un processus *inélastique* : Un électron lié absorbe totalement le photon X incident. Il utilise cette énergie pour s'extraire de l'atome (qu'il laisse ionisé), et emporte l'excès éventuel d'énergie sous forme cinétique. Le caractère inélastique de l'interaction tient au fait que le système considéré est un système à 3 corps : Le photon, l'électron, et le noyau dans le potentiel (fini) duquel l'électron se meut.

Les sections efficaces d'absorption photo-électrique des éléments (à l'état neutre) sont données de manière précise par [Henke *et al.* 1982]. Les sections efficaces mesurées sont en bon accord avec celles calculées, au moins pour les éléments légers jusqu'au Nickel.

[Agarwal 1991, p.195-206] et [Cagnac & Pebay-Peyroula 1983] décrivent de manière détaillée ces différents processus. [Fontaine 1993, p.328] en compare et illustre les contributions respectives en terme de section efficace (figure 2.1) :

- La diffusion Thomson (ligne tiretée) est constante en UV et X mous, puis décroît rapidement dans les X. Elle devient toujours négligeable au delà de 100 keV. Elle est proportionnelle au numéro atomique Z.
- La diffusion Compton illustrée (ligne pointillée)² est toujours maximale pour les rayons X durs (~ 100 keV). Elle est proportionnelle à Z.
- La section efficace d'absorption photo-électrique croît en $\simeq Z^3$, décroît globalement en $1/E^3$ (E=énergie de photon), et est affectée par des sauts brusques dus aux seuils d'absorption.

¹ Une certaine confusion semble régner dans la littérature à ce sujet : En premier lieu, [Agarwal 1991, p.198] mentionne que de tels effets électroniques coopératifs prennent naissance au niveau atomique lorsque la fréquence ν de l'onde excitatrice est très supérieure à la fréquence propre ν_0 des électrons. Il appelle la diffusion cohérente résultante *diffusion Rayleigh*. Au contraire, cette terminologie est par ailleurs réservée au cas $\nu \ll \nu_0$ [Pérez *et al.* 1990, p.366].

Les conditions nécessaires à cette mise en phase ne sont pas claires. Agarwal mentionne que lorsque $\nu \gg \nu_0$, les électrons d'un même atome vibrent ensemble en opposition de phase avec l'onde excitatrice (Il cite James R.W. : The optical principles of the diffraction of X-rays (Bell, East Brunswick, NJ 1967)).

Si seuls les électrons de coeur sont concernés par ce phénomène, on peut alors supposer que les distances séparant ceux-ci sont petites devant la longueur d'onde λ . La cohérence de la diffusion Thomson serait ainsi préservée au niveau atomique. En outre, cet argument permettrait d'expliquer la décroissance de la section efficace Thomson illustrée en figure 2.1. En effet, la seule équation 2.6 ne permet pas de rendre compte de cette décroissance. Cependant, selon l'assertion exposée ci-dessus, la cohérence de la diffusion atomique serait d'autant plus entamée que la longueur d'onde est courte devant les dimensions du volume occupé par l'ensemble des électrons diffusant. La chute de section efficace Thomson donnée par A.Fontaine traduirait alors une perte progressive de cohérence, à l'échelle atomique.

² Il s'agit ici probablement de la seule composante *non Thomson* des relations 2.1 et 2.3.

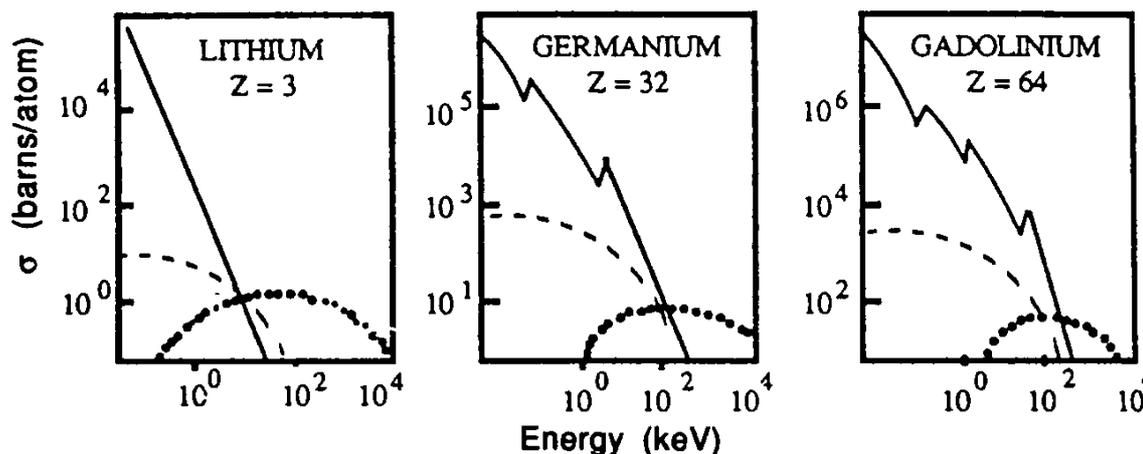


FIG. 2.1: Comparaison des différentes sections efficaces

Ligne pleine : Absorption photoélectrique. Tirets : Diffusion Thomson. Pointillés : Diffusion Compton
(d'après [Fontaine 1993, p.330])

Pour les éléments de numéro atomique $Z > 3$, et sur le domaine $[0.3, 30]$ keV qui nous intéresse, l'absorption photo-électrique domine très largement l'atténuation des X. Les éléments cosmiques majoritaires que constituent l'hydrogène et l'hélium font cependant exception : La section efficace de diffusion (Thomson + Compton) devient comparable à l'absorption photo-électrique à 2.5 keV pour l'hydrogène, et à 5.5 keV pour l'hélium. Elle domine l'atténuation des X par chacun de ces deux éléments au delà.

2.1.2 Relaxation après excitation photoélectrique

L'absorption photoélectrique crée une position vacante au sein du cortège électronique de l'atome atteint. Les photons X ont une énergie suffisante pour extraire un électron dans les couches les plus profondes des atomes les plus lourds tel que le fer. Les seuils d'ionisation de la couche K des éléments cosmiques les plus abondants sont donnés en table 2.1.

Élément	H	(He)	C	N	O	(Ne)	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Ni
Seuil [eV]	16	24.6	284	410	543	870	1303	1559	1839	2472	4039	7112	8333
Raies ³ K α [eV]	-	-	277	392	525	849	1254	1486	1739	2307	3690	6397	7469
Raie K β_1 [eV]	-	-	-	-	-	-	1302	1557	1836	2464	4013	7058	8265
Raie L α [eV]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	341	705	852

TAB. 2.1: Seuil d'ionisation et raies de fluorescence K (et L) des principaux éléments cosmiques

Après l'éjection du photo-électron issu d'une telle couche profonde, l'atome initialement neutre se retrouve dans un état *excité*. En effet, l'énergie de l'ion ainsi créé serait moindre si la position électronique vacante se trouvait en couche de valence plutôt qu'en couche de coeur. L'occupation des couches électronique se modifie alors afin d'atteindre un état de moindre énergie : L'ion se relaxe. Cette relaxation peut s'effectuer de différentes manières :

La fluorescence constitue la voie *radiative* de relaxation (cf schéma central de la figure 2.2).

Afin de venir occuper la vacance initiale, un électron d'un niveau d'énergie supérieure doit perdre exactement l'énergie séparant son niveau initial du niveau vacant. À cette fin, il émet un photon de fluorescence, d'énergie bien déterminée. Si cet électron n'est pas

³ Moyenne des raies K α_1 et K α_2 .

un électron de valence, la place qu'il laisse vacante peut à son tour être occupé par un électron "supérieur" cédant une partie de son énergie sous forme d'un autre photon de fluorescence. La vacance initiale remonte ainsi progressivement les différents niveaux électroniques par émissions fluorescentes en cascade.

L'émission d'électron(s) Auger constitue la voie *non radiative* de désexcitation de l'ion [Agarwal 1991, p.167-176]. L'énergie excédentaire est alors emportée hors de l'ion par un ou plusieurs électron(s) sous forme d'énergie cinétique. Si l'ion "primaire" excité est isolé, sa relaxation Auger conduit donc à l'augmentation de son degré de ionisation.

L'électron e_1 issu de la couche C_1 et venant combler la vacance située sur la couche C_0 cède alors son énergie excédentaire à *un autre électron* e_2 située sur la couche C_2 . Cette énergie est suffisante à l'éjection de e_2 hors de l'atome. L'électron e_2 émis est appelé *électron Auger*. L'interaction entre le photon X et l'atome initial se traduit donc par l'émission de *plusieurs* électrons : Le photo-électron, et le(s) électron(s) Auger. Contrairement à celle du photo-électron, l'énergie des électrons Auger est quantifiée, puisque leur énergie initiale et l'énergie transférée $e_1 \rightarrow e_2$ le sont. Les transitions Auger sont dénommées $C_0C_1C_2$ d'après les couches électroniques qui y sont impliquées. On parle par exemple de transition *KLL*. Il arrive parfois, pour les excitations moins profondes d'atomes lourds, que l'un des deux électrons e_1 ou e_2 appartienne à la *même couche* que la vacance initiale. On parle alors d'effet *Coster-Kronig* (par exemple LLM ou LML). Le super effet Coster-Kronig désigne les transitions du type $C_0C_0C_0$.

Dans la limite non relativiste, l'effet Auger peut aussi être vu comme une conversion interne : Le transfert d'énergie entre les électrons e_1 et e_2 se fait via un photon de fluorescence émis par e_1 et ré-absorbé par e_2 qui devient alors un "pseudo-photoélectron".

De la même manière que pour la fluorescence, la vacance remonte ainsi progressivement les différents niveaux d'énergie des couches électroniques. Le libre parcours moyen des électrons émis est toujours très court (1-100 Å). Si l'atome initial n'est pas isolé, ces électrons sont rapidement thermalisés par les atomes voisins, et conduisent à l'émission d'un spectre quasi-continu d'électrons dans lequel se perdent les pics d'émission Auger. Cependant, ce spectre électronique est limité en énergie haute par l'énergie du photon incident, laquelle peut être complètement transférée aux photoélectrons appartenant à la couche de valence (V) de l'atome considéré.

La voie de relaxation la plus probable dépend du numéro atomique Z de l'atome considéré [Agarwal 1991, p.187]. Pour les transitions relatives à la couche K, les probabilités F et A de Fluorescence et d'émission Auger sont les suivantes :

$Z = 1 - 3$: L'ion est nécessairement non excité (hydrogène, hélium), ou la relaxation ne peut avoir lieu que par fluorescence ($Z=3$).

$3 < Z < 13$: $F=0$: La relaxation se fait *exclusivement* par effet Auger. Ce mode de relaxation concerne donc la plupart des éléments condensables d'abondances cosmiques dominantes : Carbone, azote, oxygène, (néon), et magnésium.

$13 \leq Z \leq 18$: $A/F > 10$: L'effet Auger domine nettement. C'est le cas pour le silicium, l'aluminium et le soufre.

$19 \leq Z \leq 29$: $1 < A/F < 10$. Pour le calcium ($Z=20$), le fer ($Z=26$: $A/F \simeq 1.7$) et le nickel ($Z=28$), l'effet Auger domine toujours, mais la fluorescence devient comparable.

$Z = 30$: $A=F$: Les contributions dues à l'effet Auger et à la fluorescence sont égales.

$Z > 30$ est rare dans le milieu interstellaire, et nous intéresse peu ici.

Notons en outre que pour $Z \geq 18$, la contribution Auger devient quasiment indépendante de Z .

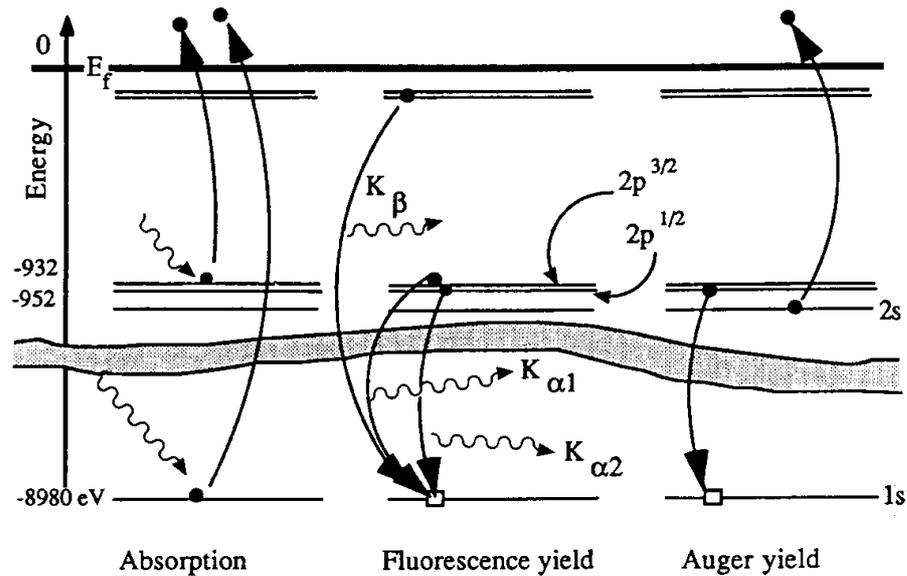


FIG. 2.2: Absorption photo-électrique, fluorescence, et émission Auger d'après [Fontaine 1993, p.332]

Nous voyons donc que l'effet Auger domine qualitativement très largement les processus de relaxation. Cependant, nous verrons (p.64) que de par sa forte absorptivité relative X , le fer joue un rôle non négligeable dans l'interception des X au sein des grains de poussière réfractaires des milieux circum et interstellaires. De ce fait, la fluorescence dont le fer est (de loin) la principale source ne peut pas être a priori complètement négligée.

2.2 Sections efficaces d'absorption cosmiques

2.2.1 Absorptivités X élémentaires

La section efficace d'absorption photoélectrique de chacun des éléments cosmiques (les plus abondants) a été calculée sur le domaine [0.30, 30] keV. Ces calculs ont été effectués à l'aide de l'ensemble de logiciels dénommé *Xop*, disponible à l'ESRF. Le logiciel utilisé interpole simplement les tables données par [Henke *et al.* 1982]. Chaque section efficace élémentaire a ensuite été pondérée par l'abondance relative de l'élément considéré, par rapport à l'abondance de l'hydrogène (table 1.6 p.50). Les courbes résultantes sont affichées en figure 2.3⁴. Leur somme est représentée en figure 1.12 p.53. Notons que ces sections efficaces

- ne tiennent compte que de l'absorption photoélectrique (non des diffusions Thomson et Compton),
- tiennent compte des abondances totales (gaz + poussières),
- et supposent que la "visibilité" des rayons X ne dépend pas de l'élément considéré⁵

Plusieurs remarques s'imposent concernant les éléments cosmiques sujets à la déplétion / condensation :

⁴ La pente peu prononcée des seuils d'absorption ainsi que leurs ébréchures sont dues à un échantillonnage insuffisant en énergie lors du calcul.

⁵ Si le fer se trouvait exclusivement sous forme de gros grains dont le coeur serait inaccessible aux rayons X , et s'il était le seul à souffrir de ce manque de visibilité, l'abondance effective du fer voyant les X serait inférieure à son abondance totale, rapportées à celles des autres éléments, en particulier à celle de l'hydrogène. Ce type d'effets n'est pas considéré ici.

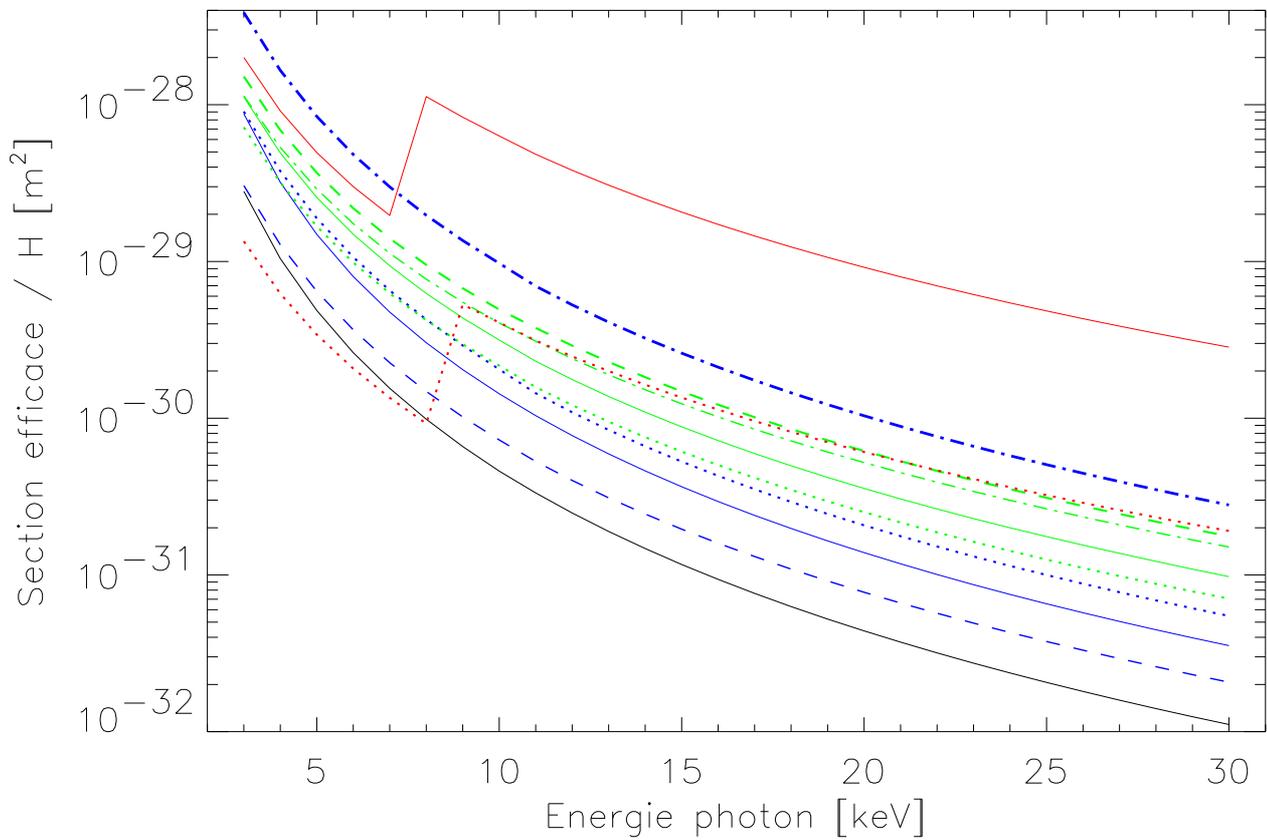
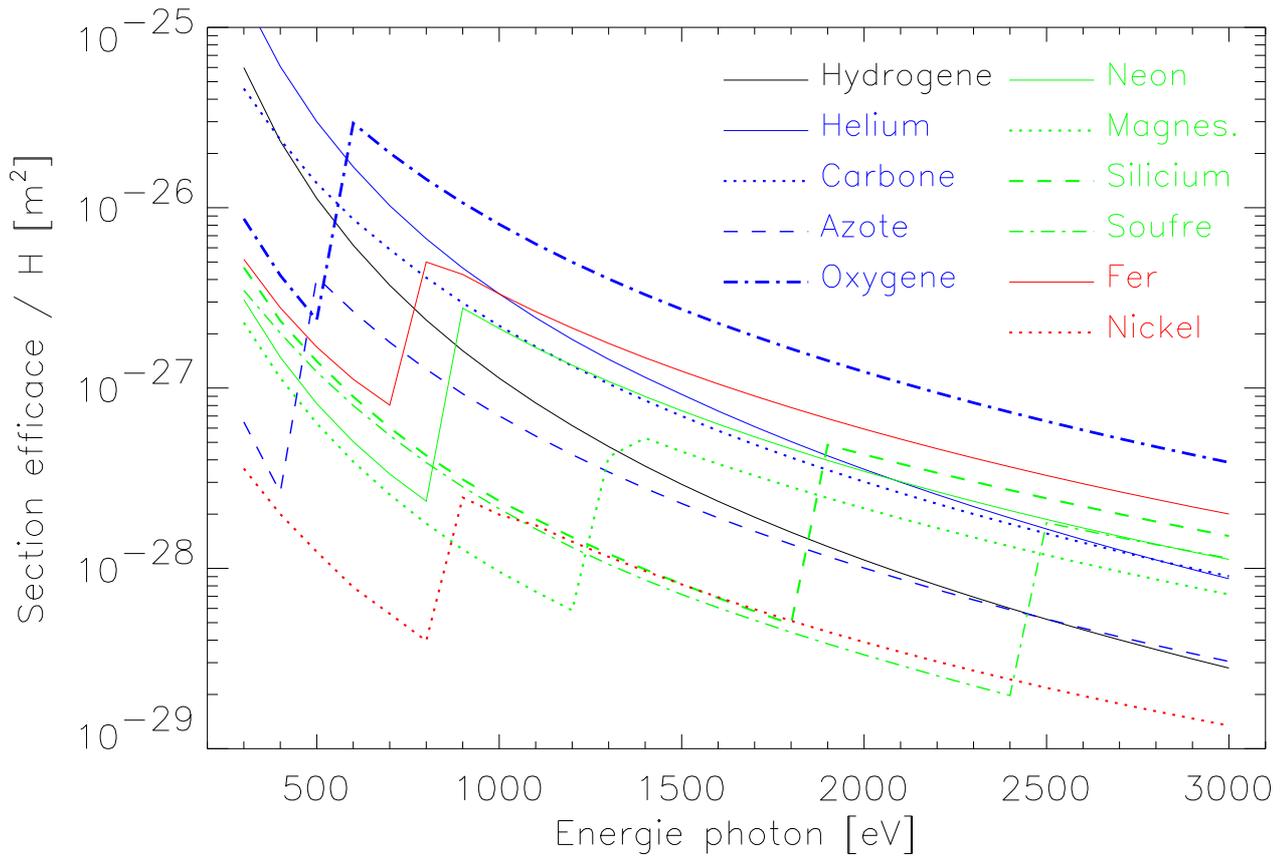
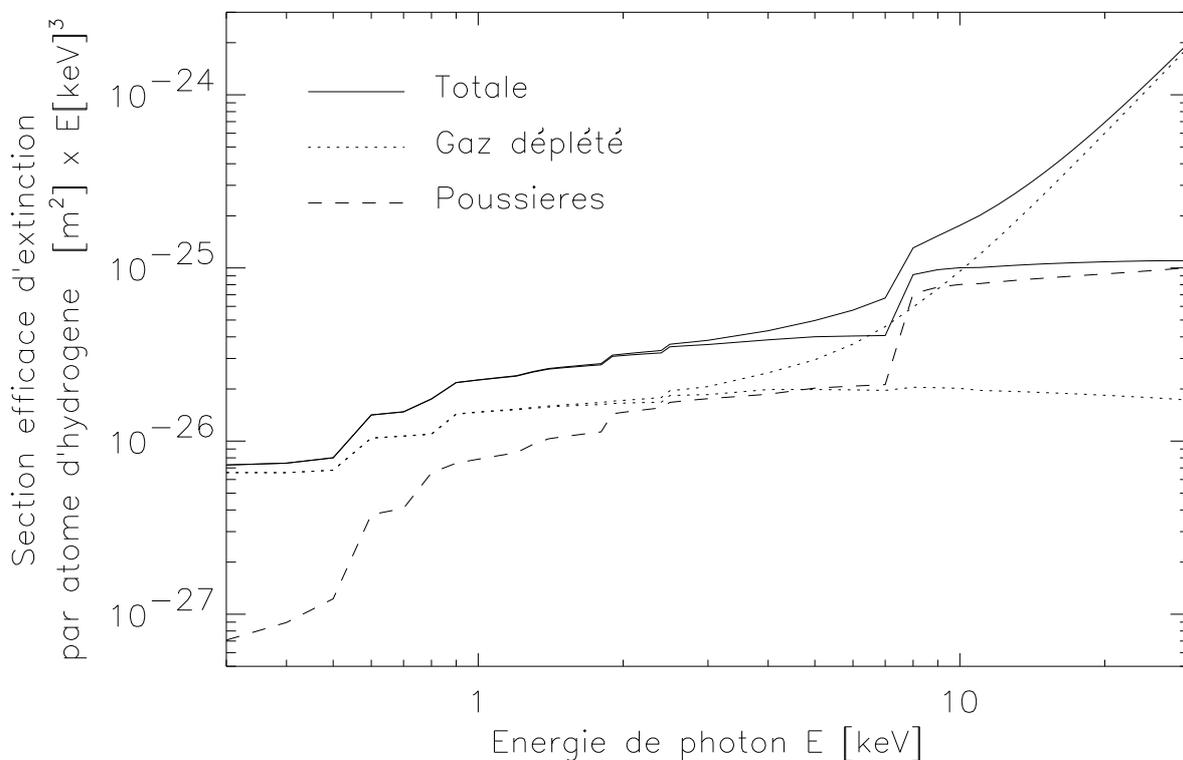


FIG. 2.3: Sections efficaces d'absorption X cosmiques, élémentaires, relatives et dominantes

1. Pour $X < 543$ eV, le carbone et l'hydrogène dominent l'absorption X à hauteur égale, avant l'oxygène. Leur contribution cumulée vaut 10 fois celle de l'oxygène.
2. Au delà du seuil K_{α_1} de l'oxygène à 543 eV (table 2.1 p.59), et jusqu'au seuil du fer (7100 eV), l'oxygène prend le relai.
3. Le fer rivalise d'un petit facteur 2 à partir de 845 eV (seuil L), et prend *définitivement* le dessus (d'un facteur 8) au delà de son seuil K à 7111 eV ⁽⁶⁾.
4. Le carbone reste en troisième place (d'un petit facteur 2 après le fer) entre 845 et 1839 eV, avant de se faire dépasser par le silicium au delà du seuil $K(\text{Si})=1839$ eV.
5. **A partir de 1839 eV, le trio (Oxygène, Fer, Silicium) domine donc largement l'absorption X cosmique. Or ces trois éléments sont fortement déplétés (cf table 1.6 p.50), et sont essentiellement détectés dans le Milieu InterStellaire (MIS) sous forme de grains de silicates, en premier lieu sous forme d'olivine $(\text{Fe}_x, \text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$.**
6. En rayon X "dur" (> 2 keV), l'absorption due au carbone devient donc marginale. Cependant, la photochimie X du carbone pourrait être efficacement activée par sa "complexation" avec des éléments "minéraux" plus lourds tels que l'oxygène, le silicium ou le fer.

2.2.2 Contributions relatives gaz / grains

FIG. 2.4: Extinction X du Milieu InterStellaire



La donnée des sections efficaces élémentaires cosmiques d'absorption photoélectrique (figure 2.3) et des taux de répartition gaz / grains (table 1.6) des éléments les plus abondants permet d'estimer les contributions respectives du gaz et des grains à l'absorption des rayons X

⁶ Il n'est donc pas excessif de dire que la *rouille* domine la photochimie X cosmique!

par les milieux circum et interstellaires. Le gaz est supposé à l'état neutre. Les effets d'absorption propres à son ionisation partielle sont négligés. Les effets de réduction "d'accessibilité" X des matériaux au coeur des grains sont également négligés (⁷).

La figure 2.4 présente ces estimations, soit en tenant compte des diffusions Thomson + Compton additionnelles (branches supérieures des courbes pleines et pointillées), soit sans en tenir compte (branches inférieures des mêmes courbes, en trait fin).

La diffusion n'affecte qu'insensiblement (+5% à 30 keV) l'extinction due aux grains sur le domaine 0.3–30 keV considéré. Ceci n'est pas étonnant, puisque les éléments légers (H et He), qui sont les principaux diffuseurs, restent essentiellement, voire complètement en phase gazeuse.

Une remarque importante s'impose : **Entre 1 et 10 keV, et malgré leurs faibles abondances numériques (table 1.6) et massiques (1 %) relatives, les éléments cosmiques piégés dans les grains participent à l'extinction X à hauteur comparable, voire égale à celle de la phase gazeuse restante. Le rapport résultant des doses accumulées simultanément respectivement par la poussière et par le gaz vaut approximativement (entre 1 et 10 keV)**

$$\frac{\text{Dose}_{\text{poussière}}}{\text{Dose}_{\text{gaz}}} \simeq \frac{0.5 / 0.01}{0.5 / 0.99} \simeq 100 \quad (2.7)$$

En outre,

$$\frac{\text{Dose}_{\text{poussière}}}{\text{Dose}_{\text{totale}}} = \frac{0.5 / 0.01}{1 / 1} = 50 \quad (2.8)$$

Enfin, notons que le gaz domine l'extinction par absorption photoélectrique en deçà de 1 keV, et par diffusion Thomson + Compton au delà de 10 keV.

En ne tenant compte que de l'absorption photoélectrique, les grains domineraient (d'un facteur 5) l'extinction au delà de 7 keV. L'absorption photoélectrique due au fer constitue le principal facteur d'extinction rivalisant avec la diffusion X due à l'hydrogène et à l'hélium.

2.3 Energie déposée dans les grains de poussière

Nous avons vu page 57 que l'absorption photoélectrique, la diffusion Compton et la diffusion Thomson sont les trois processus atomiques *interceptant* les rayons X. Cependant, seuls les deux premiers *transfèrent* une fraction de l'énergie interceptée à l'atome. La diffusion Thomson ne fait que redistribuer angulairement le rayonnement.

Nous avons également vu que l'énergie X capturée est ré-émise selon trois processus : Émission d'un photo-électron ; puis relaxation atomique dominée par l'émission d'un électron Auger primaire, la voie de désexcitation radiative par fluorescence étant non négligeable uniquement pour le fer (du point de vue cosmique).

Après l'éjection de l'électron Auger primaire, l'atome initialement neutre se retrouve deux fois ionisé. Les positions électroniques vacantes sont situées sur les couches C₁ et C₂ (cf. page 60). À leur tour, elles peuvent être remplies par deux électrons plus externes cédant leur énergie excédentaire à deux autres électrons Auger dits "secondaires". La *cascade Auger* peut

⁷ Sur indication de Fireman (1974), [Morrison & McCammon 1983] ont montré que pour des grains de stoechiométrie cosmique de 0.4 μm de diamètre (→ ≈ 0.3 μm d'épaisseur effective) et de densité 2, la diminution d'extinction X cosmique totale par un tel auto-écranage des grains n'excède jamais 4 %.

La discussion porte ici sur le fait que l'*extinction X* que nous cherchons à évaluer pour une densité de colonne donnée est une grandeur *extensive*, alors qu'une *section efficace d'extinction* caractéristique est une grandeur *intensive*. Ces deux grandeurs ne restent proportionnelles que dans la mesure où la densité de colonne globale (intégrée sur la ligne de visée) ou locale (intégrée sur l'épaisseur de chaque grain de poussière) est optiquement fine aux rayons X.

ainsi se poursuivre jusqu'à remontée complète en couche de valence de l'ensemble des positions électroniques vacantes.

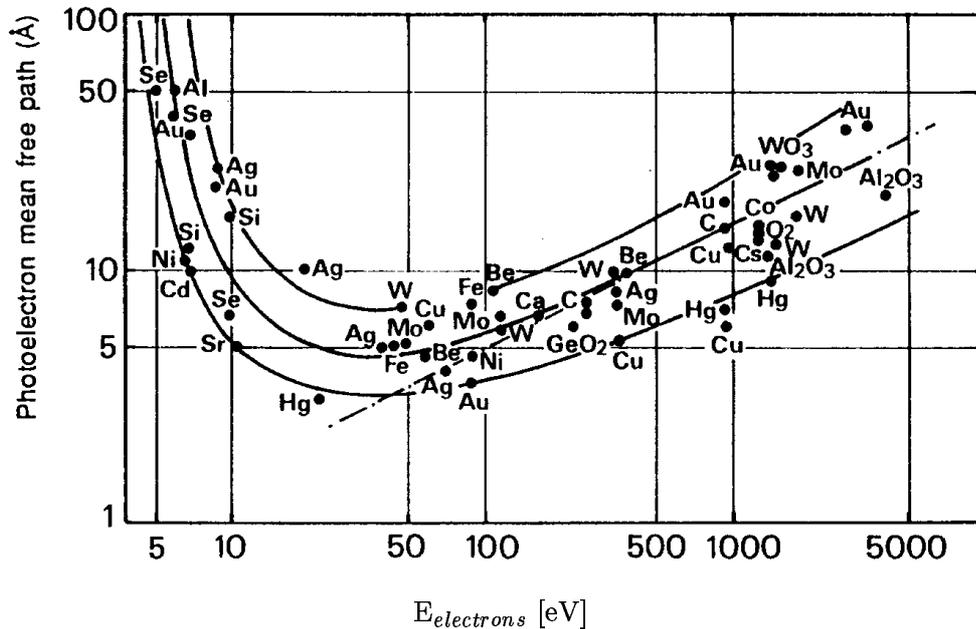


FIG. 2.5: Libre parcours moyen des photo-électrons d'après [Krill 1993, p.391]

La plus grande partie de l'énergie encaissée par l'atome est ainsi convertie en énergie cinétique des électrons. Cette énergie cinétique est au plus égale à l'énergie du photon X incident. Ces électrons quittent le cortège électronique de l'atome considéré. En phase gazeuse, ces électrons sont "perdus" et laissent l'atome plusieurs fois ionisé. Cependant, en phase condensée, notamment au sein d'un grain de poussière, le faible libre parcours moyen des électrons mène rapidement à leur thermalisation au sein du matériau (figure 2.5. Voir aussi [Fitting *et al.* 1978]). Seuls les électrons d'énergie suffisante et émis non loin de la surface du grain peuvent s'échapper de celui-ci. Ils contribuent ainsi, avec les rares photons de fluorescence non réabsorbés, à réduire la fraction de l'énergie déposée au sein du grain.

La fraction de l'énergie incidente déposée au sein d'un grain est en premier lieu à la mesure de la section efficace d'absorption photoélectrique moyenne du grain. À ce titre, les grains de silicates encaissent et retiennent plus l'énergie des X que les matériaux carbonés. En outre, la fraction déposée est d'autant plus grande que le grain est gros devant le libre parcours moyen des électrons.

[Dwek & Smith 1996] calculent les fractions d'énergie déposées dans des grains de graphite ou de silicates par des photons de 10 eV à 1 MeV, pour des rayons de grains de 50 Å, 300 Å, 0.2 μm, et 1 μm. Pour des grains de taille micronique, cette fraction est toujours proche de 100% entre 300 eV et 10 keV, et est comprise entre 10 et 100% entre 10 et 30 keV. Les auteurs détaillent les contributions respectives des photoélectrons, des électrons Auger, de l'effet Compton, et une contribution qu'ils nomment "résiduelle". Cette dernière correspond à l'état excité de l'ion que quittent les deux électrons Auger secondaires. Cette excitation résiduelle est comptée entièrement comme énergie déposée.

Le traitement de la ré-absorption ou de l'échappement de l'ensemble des électrons émis (photo-électron, électrons Auger primaire et secondaires) est effectué et présenté de manière très claire et détaillée, et fait assurément référence. En revanche, celui de la fluorescence et de la diffusion Compton est beaucoup plus éluif⁸.

⁸ La composante Compton qu'ils mentionnent [p.695] est de forme très différente de celle illustrée par

2.4 Typologie des spectres X astrophysiques⁹

Les mécanismes *macroscopiques* produisant des rayons X aux échelles astrophysiques ont été évoqués page 37. Ces mécanismes déterminent les conditions physiques régnant dans le milieu émetteur. La nature de ce milieu et les conditions physiques qui l'affectent conditionnent son émission X via différents processus microphysiques. On considère habituellement trois processus principaux, donnant lieu à trois types de spectre X caractéristiques (figure 2.6) :

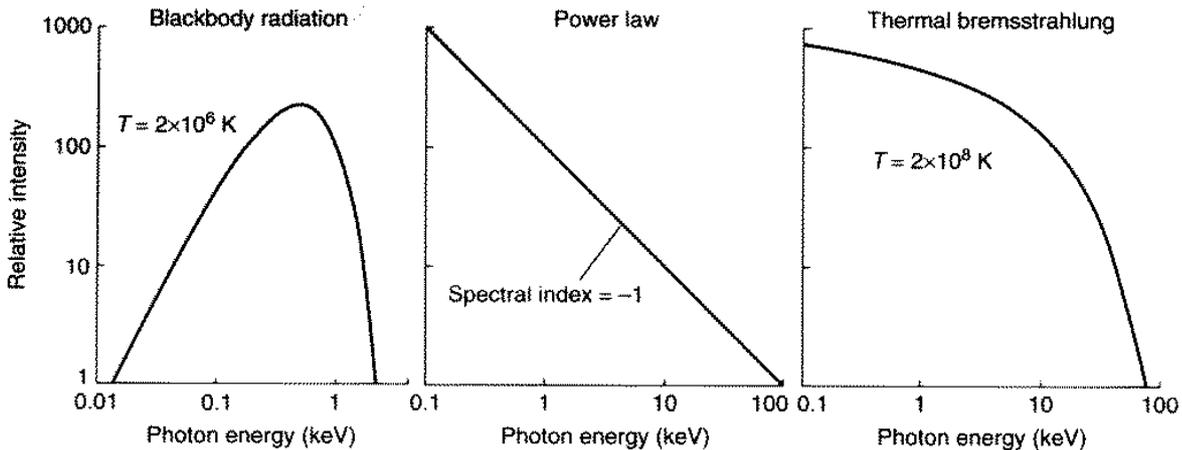


FIG. 2.6: Principaux types de continuum d'émission X [Charles & Seward 1995, p.68]

Modèles thermiques

1. Plasma optiquement mince : Bremsstrahlung thermique.

Les électrons et les ions du plasma émetteur interagissent fréquemment entre eux, de sorte que l'énergie totale d'agitation (thermique) est partagée en moyenne de manière égale entre toutes les particules du plasma. *Le plasma est à l'équilibre thermique.* L'énergie des électrons est, *en moyenne*, supérieure à l'énergie de liaison électronique des ions du plasma. La "collision" entre chaque ion et chaque électron ne résulte donc généralement pas en une capture mais en un freinage électromagnétique de l'électron émettant alors un rayonnement de freinage dit *Bremsstrahlung*. La faible densité du plasma permet au rayonnement émis de s'échapper en interagissant peu avec les autres ions et électrons. Le spectre émergent est donc celui de l'émission de freinage de *l'ensemble* des électrons. L'émission de chacun d'eux dépend de leur vitesse. La distribution maxwellienne des vitesses électroniques dépend seulement de la température du plasma. L'énergie des photons émis est d'autant plus élevée que les vitesses électroniques sont élevées. Pour des températures T supérieures à 10^6 K, le plasma rayonne principalement en rayons X. L'intensité spectrale émise est continue et de la forme

$$I(E, T) = A.G(E, T).Z^2 n_e n_i . \exp(-E/kT) / \sqrt{kT} \quad (2.9)$$

où A est une constante, $G(E, T)$ est le facteur de Gaunt (fonction ne variant que lentement avec E), Z est la charge moyenne des ions, n_i leur densité volumique, et n_e celle des électrons. Différents régimes apparaissent, en fonction de la température du plasma :

$T=2.10^6$ K : La moitié de l'énergie est rayonnée en rayons X mous.

[Fontaine 1993, p.330]. En outre, bien que cette contribution apparaisse sur les graphes d'énergie déposée pour les éléments Carbone (graphite), Oxygène, Magnésium, Silicium et Fer [p.695], elle disparaît (sans explication) des graphes présentant ces contributions de manière relative à l'énergie du photon incident [p.699]. Dwek & Smith font référence à des données Compton peu accessibles. Comme je le mentionnais page 58, il semble donc que les données concernant les sections efficaces Compton soient mal connues.

Par ailleurs, le bilan de l'échappement par photons de fluorescence X du fer n'est pas présenté. L'énergie déposée par photo-réabsorption de ces photons de fluorescence est estimée au plus à 0.5% de l'énergie totale déposée. Cette faible fraction est due aux faibles sections efficaces relatives aux interactions des photons de fluorescence de ~ 6370 eV.

⁹ Les relations sont données et la discussion est inspirée de [Charles & Seward 1995, p.65-68].

$T=10^7$ K : Les ions possèdent encore des électrons. Les transitions électroniques de coeur donnent lieu à l'émission de raies X. À cette température, la moitié de l'énergie X est rayonnée dans les raies, l'autre moitié dans le continuum bremsstrahlung thermique.

$T=5.10^7$ K : Les ions sont tous pratiquement nus. Toute l'énergie est rayonnée dans le continuum X.

2. Plasma optiquement épais : Corps noir.

À la différence du modèle précédent, la densité du plasma est suffisante pour assurer une auto-absorption importante. Cette auto-absorption affecte en premier lieu les photons de basse énergie. Le spectre émis est continu et suit la loi de Planck

$$I(E, T) = \frac{2 E^3 / (h^2 c^2)}{\exp(E / kT) - 1} \quad (2.10)$$

Modèle non thermique

3. Émission synchrotron en loi de puissance.

Un électron circulant dans un champ magnétique \vec{B} subit une force perpendiculaire à sa trajectoire et à \vec{B} . À l'occasion de sa déviation résultant de cette force, l'électron émet un rayonnement continu, dit *rayonnement synchrotron* (aussi appelé rayonnement de freinage magnétique). L'intensité rayonnée dépend de l'énergie initiale de l'électron, de l'intensité du champ \vec{B} , et de l'angle entre \vec{B} et la trajectoire moyenne de l'électron. En considérant une distribution isotrope des vitesses électroniques, et une distribution des énergies électroniques en loi de puissance, le spectre total émis par un ensemble d'électrons suit également une loi de puissance :

$$I(E) = A.E^{-\alpha} \quad (2.11)$$

Au sein des champs magnétiques astrophysiques usuellement considérés, les électrons doivent avoir une énergie de l'ordre de 10^{13} eV avant de pouvoir émettre des rayons X synchrotron. Ainsi, un spectre X en loi de puissance est généralement attribué à l'existence d'électrons ultrarelativiste au sein de champs magnétiques respectables. C'est par exemple le cas au sein des jets (AGNs, pulsars).

2.5 Fluences et doses X cosmiques

2.5.1 Influence de la position relative source / cible

Les études relatives à l'interaction des rayonnements ionisants avec la matière circum et interstellaire considèrent principalement les effets du rayonnement UV *interstellaire externe* aux nuages et enveloppes d'hydrogène et de poussière considérés. La découverte de sources de rayonnements durs UV et X *au sein* de tels nuages pose cependant la question de l'efficacité comparée de l'irradiation de ces milieux, en fonction de la position interne ou externe de la source, et en fonction du pouvoir de pénétration du rayonnement considéré.

Cette étude a été menée en cours de thèse. Ses principales conclusions sont présentées ici.

2.5.1.1 Modèle

L'exemple choisi considère une condensation nébulaire *sphérique* modélisant le nuage entourant chaque étoile naissante, au sein des régions de formation d'étoiles. La géométrie et les paramètres du modèle utilisé sont détaillés en annexe C.1 (page 198). J'en rappelle ici les principaux éléments : La nébulosité est de rayon interne R_i et de rayon externe R_e . Pour $r=0 \rightarrow R_i$, la densité en matière est constante et vaut ρ_0 . Entre R_i et R_e , la loi radiale de densité est continue en R_i , et varie selon une loi de puissance $\rho \propto r^{-\alpha}$. La densité externe ($r > R_e$) est prise nulle. Les valeurs *nominales* utilisées sont $R_i=2$ mpc, $R_e=0.2$ pc. La stoechiométrie de la matière du nuage suit les abondances cosmiques.

L'étude a été menée selon les modalités suivantes :

Absorption (Source centrale) / Absorption (Source externe)

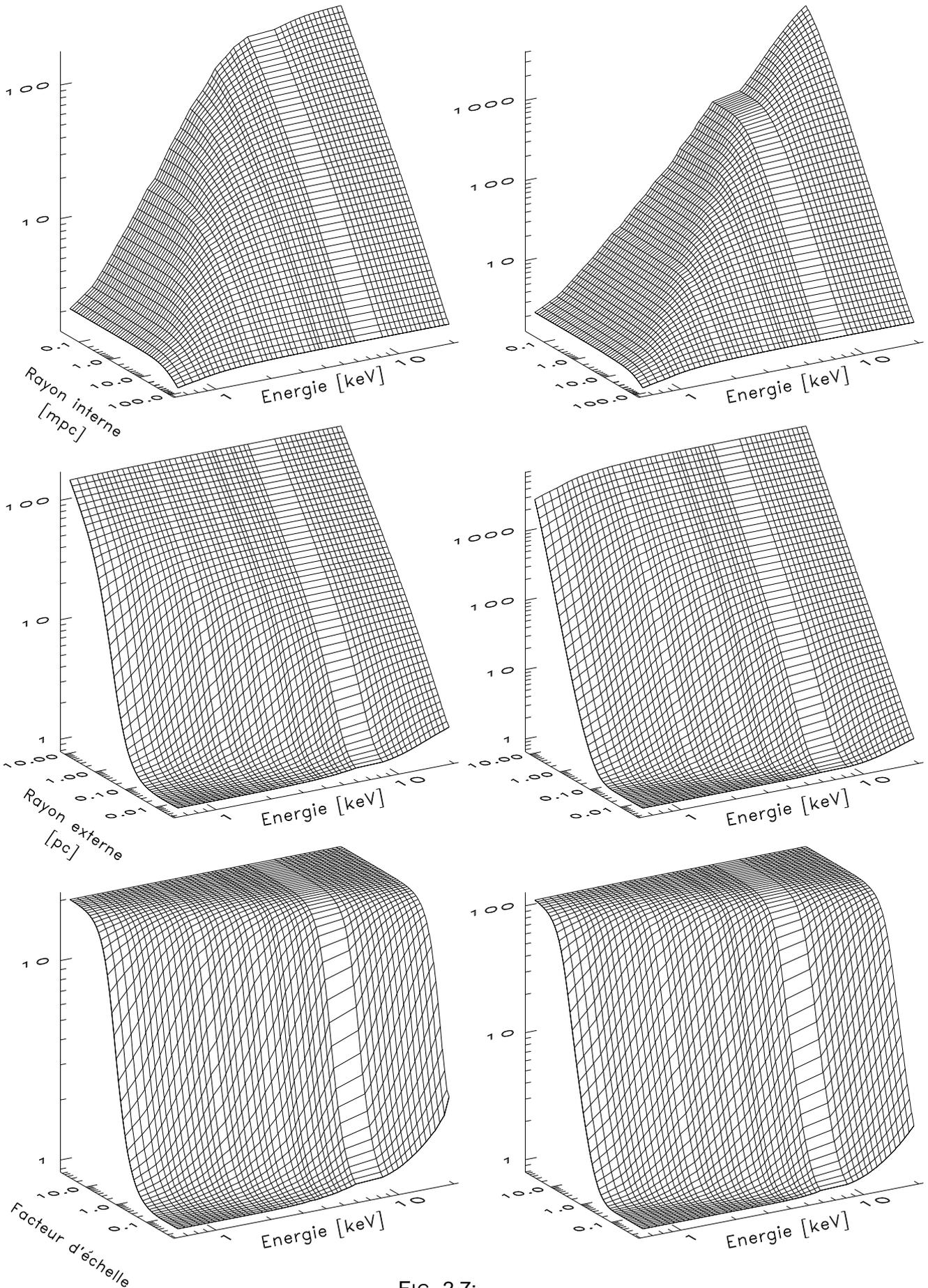
 $\alpha = 1.5$ $\alpha = 2$ 

FIG. 2.7:

- Une source de puissance P et d'énergie de photon E monochromatique est placée
 - soit *au centre* de la nébulosité. Cette source est alors supposée isotrope. La puissance P_c interceptée par le nuage est calculée.
 - soit à l'infini, à *l'extérieur* du nuage. Le flux incident totalement collimaté est supposé homogène et son intégrale sur toute la surface d'irradiation $\pi \cdot R_e^2$ du nuage vaut P . La puissance P_e interceptée par le nuage est déterminée.
- Le rapport $R=P_c/P_e$ est calculé pour différents jeux de paramètres :
 - Deux classes de distribution radiale en densité furent considérées, d'indices de décroissance respectifs $\alpha = 1.5$ et $\alpha = 2$.
 - L'énergie de photon incident fut échantillonnée entre 700 eV et 20 keV.
 - L'influence des dimensions du nuage fut considérée selon trois paramètres *indépendants* :
 1. Le rayon interne fut échantillonné selon un facteur multiplicatif variant de 1/50 à 50 (0.04 à 100 mpc).
 2. Le rayon externe fut échantillonné selon la même amplitude 1/50 à 50 (0.04 à 100 pc).
 3. À proportions nominales fixées, un facteur d'échelle K (contraction / dilatation isotrope) affectant simultanément R_i et R_e fut échantillonné entre 1/50 et 50.

Quelles que soient les valeurs courantes de R_i et R_e , la masse totale du nuage fut maintenue constante et égale à $3 M_\odot$ en ajustant la valeur centrale ρ_0 de la densité du nuage. Pour les valeurs nominales de R_i et R_e , et pour les deux indices α considérés, cette masse correspond à une densité centrale nominale de l'ordre de $10^6 \text{ H}_2/\text{cm}^3$, astrophysiquement pertinente.

Seule l'**absorption photoélectrique** fut considérée. Les puissances P_c et P_e déterminées pour le calcul du rapport $R=P_c/P_e$ sont les puissances totales interceptées par le gaz ET les grains. Aucune correction d'absorption propre à la "mise en grain" n'a été appliquée (cf. remarque en section 2.2.2).

2.5.1.2 Principaux résultats

Les résultats de cette modélisation numérique sont illustrés en figure 2.7. L'ordonnée des six graphiques représente le rapport $R=P_c/P_e$ rappelé en titre de page. Chaque colonne graphique correspond à la classe α mentionnée en en-tête de colonne. Chaque paire graphique horizontale correspond à l'étude de l'influence d'un des trois paramètres géométriques mentionnés ci-dessus. L'énergie de photon est toujours portée en abscisse principale. Les discontinuités graphiques sont dues aux seuils d'absorption des éléments lourds (en premier lieu, du fer)¹⁰.

Plusieurs remarques peuvent alors être formulées¹¹ :

1. **Le mode d'absorption central est toujours plus efficace que le mode externe ($R \geq 1$).**
2. La domination du mode central croît avec la concentration de la masse au centre du nuage (α croissant). La sensibilité à α est forte ($dR/d\alpha \simeq 10$ à 40).
3. **L'efficacité relative du mode central croît toujours avec l'énergie de photon.**
4. Quel que soit le paramètre géométrique variant, la domination du mode central d'absorption croît avec le volume de l'enveloppe externe du nuage ($r \geq R_i$).
5. En première approximation, $R=1+F(\alpha) \cdot G(K,E)$: L'indice α de décroissance radiale en densité influe uniquement sur l'amplitude de $R(K,\alpha,E)$, peu sur sa forme. Le plafonnement de $R(K,\alpha,E)$ observé à dilution maximale du nuage et pour les énergies les plus pénétrantes laisse penser que le nuage devient alors optiquement mince, *quelle que soit la position de*

¹⁰ Les calculs ont été effectués en terme de section efficace d'absorption photoélectrique. L'échantillonnage régulier des section efficaces convertit leurs discontinuités (page 62) en discontinuité en énergie après conversion $\sigma \rightarrow E$.

¹¹ Je nomme ci-après "mode central" et "mode externe" les absorptions pour des positions de la source respectivement au centre ou à l'extérieur de la nébulosité.

la source. Cependant, ce plafonnement n'est pas observé à R_i nominal et pour R_e croissant. Ceci laisse penser que le rayon interne R_i est le paramètre dominant influençant le plafonnement du rapport d'efficacité R : La source externe voit essentiellement la partie externe du nuage. Or l'épaisseur optique de cette partie dépend peu de R_i (fixons-la faible) ; en revanche, la source interne est beaucoup plus sensible à l'épaisseur optique de la partie centrale, et donc à R_i . En régime de faible épaisseur optique centrale (et externe), R_i est donc le principal paramètre déterminant le plafonnement de R . Ce régime est peu intéressant puisqu'il correspond aux plus faibles doses absorbées (cf. page 205).

2.5.2 Estimation des fluences et doses astrophysiques

Comme nous l'avons vu en section 1.1, la variété des sources, des mécanismes et des environnements astrophysiques couvre une gamme très vaste de luminosités, de masses exposées, et de durées caractéristiques d'exposition des matériaux aux rayons X cosmiques. Cette section vise à estimer les intensités, fluences et doses caractéristiques résultantes. Malgré la grande amplitude des variations des paramètres astrophysiques dont dépendent ces estimations, il est possible d'avoir une idée approximative de ces valeurs pour quelques situations astrophysiques tenant lieu de paradigmes :

Étoiles jeunes au sein de leur cocon nébulaire . Les échelles impliquées (Luminosités, masses, durées) sont typiquement stellaires.

Reste de supernova . Bien que d'origine "stellaire", les luminosités X impliquées rivalisent avec celles des galaxies calmes.

Galaxie calme : Les échelles de temps et de masse deviennent galactiques, mais les luminosités intervenant restent de type stellaire (contributions principales des "étoiles" binaires compactes et des restes de supernovae).

Noyaux Actifs de Galaxies (AGN) : Les luminosités X sont propres aux AGNs et sont très supérieures à celles rayonnées dans les galaxies normales. Les masses statiques cèdent la place au taux d'accrétion central.

Les estimations de fluences et doses relatives à ces situations seront ultérieurement comparées aux quantités similaires auxquelles nous avons eu affaire en laboratoire (page 103).

2.5.2.1 Étoile jeune au sein de son cocon nébulaire

L'évaluation détaillée de la dose X absorbée par la nébulosité entourant encore une jeune étoile présentant une activité X intense est présentée en annexe C. Rappelons-en ici les principaux éléments :

- La luminosité X de la source centrale, évaluée sur le domaine [0.1–3] keV, est de l'ordre de $L_x \simeq 10^{22-24}$ W (table 1.1).
- Cette puissance est débitée durant une période caractéristique de l'ordre de $\Delta t \sim 10^8$ ans.
- Le nuage entourant cette source a typiquement une masse de $M_{nuage} \simeq 3 M_\odot$. Ce nuage absorbe en général quasi-complètement le rayonnement de la source.
- Les dimensions de ce type de condensations nébulaires sont de l'ordre d'une fraction de parsec ($R_{externe} \simeq 0.2 pc$). Plaçons-nous à une distance médiane $d=0.1 pc$ de la source centrale.

Nous pouvons alors estimer les principales grandeurs photométriques. À la distance $d=0.1 pc$, $1 m^2$ représente un angle solide de $1,0 \cdot 10^{-31}$ str. La masse de nuage (totale gaz + poussière) présente dans cet angle solide est de 50 g. La puissance reçue y est de $8 \cdot 10^{-9a-11}$ W, soit $3 \cdot 10^{5-7}$ photons(1.5 keV)/s. La fluence correspondante durant $\Delta t=10^8$ ans est donc 0.3–30 MJ/m². La dose X accumulée par les 50 g de (gaz + poussières) vaut donc 6–600 J/kg. La dose relative à la poussière seule vaut enfin 50 fois cette valeur (éq. 2.8). Elle est donc de l'ordre de **0.3–30 GGy**.

2.5.2.2 Reste de supernova

Le front de choc issu de l'explosion d'une SuperNova rayonne une puissance X [0.1-4] keV de l'ordre de $1-10 \cdot 10^{29}$ W durant **10^4 à 10^5 ans**, i.e. $3-30 \cdot 10^{11}$ s (table 1.1.4), soit une énergie X totale de l'ordre de **$3 \cdot 10^{40-42}$ J**. La masse totale de matière balayée par le front de choc dépend sensiblement de l'environnement initial de la SN. **$10-100 M_{\odot}$** constitue une plage de valeurs honnête. Le front de choc réabsorbe la plupart des X qu'il produit (cf. page 45). La dose X absorbée par le (gaz + poussière) vaut donc ~ 2 à 2000 GGy. La dose X absorbée par la seule poussière vaut enfin 50 fois plus (éq. 2.8), soit **10^{2-5} GGy**.

2.5.2.3 Galaxie normale

La luminosité X d'une galaxie normale estimée sur le domaine [0.1, 4] keV est de l'ordre de $5 \cdot 10^{32-33}$ W (table 1.4 page 46). En un temps cosmologique caractéristique $\Delta t = 5 \cdot 10^9$ ans, l'énergie X totale rayonnée vaut donc approximativement **10^{50-51} J**.

En considérant les restes de supernovae comme sources galactiques X dominantes, nous avons vu (p.45) que cette énergie X est quasi-entièrement absorbée (et réémise en IR) par les restes eux-mêmes.

En revanche, si les binaires compactes sont considérées comme sources dominantes, l'énergie X effectivement déposée dans le milieu galactique doit être évaluée à plus longue distance des binaires, celles-ci n'ayant pas d'environnement proche dense comparable aux restes de SN : La densité de colonne galactique en hydrogène est typiquement de l'ordre de 10^{21} H/cm² (¹²). Or à 3 keV, la section efficace moyenne du milieu galactique vaut $\sigma \simeq 10^{-23}$ cm²/H (figure 1.12), correspondant donc à une épaisseur optique $\tau \simeq 10^{-2}$. Seule la fraction $1-e^{-\tau} \simeq \tau$ de l'énergie rayonnée est alors interceptée par le milieu galactique, soit $\sim 10^{48-49}$ J.

Par ailleurs, la masse totale d'une galaxie normale est de l'ordre de $10^{10} M_{\odot}$. Environ 1 % de cette masse constitue les milieux inter et circumstellaires. Sur ce pourcent, 1 %, soit 0.01 % de la masse totale se trouve sous forme de poussière (cf. annexe B). La masse de poussière concernée est donc de l'ordre de **$M_{poussière} = 10^6 M_{\odot}$** . Cette poussière absorbe 50 % des photons X disponibles (cf figure 2.4), accumulant ainsi en $5 \cdot 10^9$ ans une dose X moyenne de l'ordre de **$2 \cdot 10^{2-5}$ GGy**, selon le type de sources dominantes retenu.

2.5.2.4 Noyau Actif de Galaxie

La partie centrale du disque d'accrétion du noyau galactique nous intéresse au premier chef. Selon les modèles standard d'AGNs, cette partie est constituée d'un disque (ou tore) de gaz et de poussière de rayon interne R_i de l'ordre de 1 pc, et de rayon externe R_e classiquement évalué à 100 pc (cf figure 1.9 page 48, ou [Blandford *et al.* 1990, p.258-9], [Taniguchi *et al.* 1997, p.L4]). La région à 1 pc est communément appelée *Broad Line Region* (BLR). Elle est le siège de mouvements violents élargissant les raies spectrales qui y sont émises. À 100 pc du centre galactique, les mouvements sont plus calmes et les raies émises sont plus étroites (Narrow Line Region : NLR).

La luminosité intrinsèque des AGNs est de l'ordre de $\sim 10^{39}$ W. Cette luminosité totale est rayonnée principalement en rayons X (page 49) (¹³). À un parsec (BLR), cette luminosité correspond à un flux X de $\sim 10^5$ W/m², soit $\sim 3 \cdot 10^{20}$ photons(2 keV)/s/m². L'énergie X annuelle

¹² Cf. petite table page 46. Cette valeur peut évidemment se prêter à des variations notables, selon la galaxie considérée, et surtout selon la distribution des binaires compactes au sein de leur galaxie. Elle constitue cependant en première approximation une hypothèse de travail moyenne plausible.

¹³ La *luminosité d'Eddington* constitue également une référence utile en la matière. Elle est définie comme la puissance nécessaire rayonnée induisant une pression de radiation équilibrant juste la force gravitationnelle s'exerçant sur une paire électron-proton en chute libre sur le centre de l'AGN. Elle vaut $L_E = 4\pi M_{AGN} m_p / \sigma_T \simeq 10^{39} M_8$ W, où $M_8 = M_{AGN} / 10^8 M_{\odot}$.

rayonnée s'élève à 3.10^{46} J. La forte décroissance de la luminosité X apparente des AGNs à angle polaire d'observation croissant indique que la majeure partie de cette énergie est absorbée au sein du disque/tore d'accrétion (figure 1.10 et table 1.5 page 49) .

Il est par ailleurs possible d'estimer le taux d'accrétion central ⁽¹⁴⁾ : À la luminosité d'Eddington L_E on fait correspondre un flux de masse \dot{M} tel que $\varepsilon \cdot \dot{M} \cdot c^2 = L_E$ [Blandford *et al.* 1990]. L'efficacité ε de la conversion (masse \rightarrow énergie) capable de produire L_E est en fait inférieure à 1. Elle est en outre limitée par valeur inférieure à l'efficacité nucléaire $\varepsilon \sim 0.01$, incapable de rendre compte des luminosités observées. En pratique, on peut la fixer à quelques pourcents ($\varepsilon \simeq 0.05$, selon [Blandford *et al.* 1990, p.197]). D'où le taux d'accrétion central $\dot{M} = L_E / (\varepsilon c^2) \simeq 4 M_\odot / \text{an}$, pour une valeur moyenne $M_{AGN} = 10^8 M_\odot$ ⁽¹⁵⁾. En supposant l'accrétion centrale stationnaire, il est enfin possible de préciser une valeur caractéristique de la dose X moyenne centrale :

$$Dose = \frac{L_E}{\dot{M}} \simeq \varepsilon c^2 \simeq 4.10^6 \text{ GGy} \quad (2.12)$$

Cette dose est cependant celle de la masse totale (gaz + grains). Or les grains seuls accumulent une dose X 50 fois plus importante (éq.2.8). Ceux survivant au passage central encaissent donc, en première approximation, des doses X de l'ordre de **2.10⁸ GGy**.

¹⁴ Ce taux d'accrétion ne doit pas être confondu avec le "cooling flow". Ce dernier décrit l'accrétion éventuelle que la galaxie active considérée exerce sur son environnement global externe (milieu intra-amas, et autres galaxies proches). Il s'applique en particulier aux galaxies géantes dominant le centre de certains amas galactiques. Il est beaucoup plus élevé que le taux central, et peut atteindre des valeurs de l'ordre de $10^3 M_\odot / \text{an}$ [Blandford *et al.* 1990, p.260]. La convergence de tels flux de masse vers le centre galactique produit alors des luminosités propres aux quasars.

¹⁵ Il s'agit de la masse du coeur, non de celle de la galaxie entière.

Chapitre 3

Échantillons

3.1 Introduction

Diversité des échantillons

Deux approches distinctes étaient envisageables. Le mi-temps limité d'une thèse ne pouvait me permettre de les traiter ensemble :

- Soit je restreignais le nombre d'échantillons étudiés en en considérant une seule classe (par exemple les charbons). Cette approche aurait permis non seulement une évaluation spectroscopique IR des effets des X sur cette classe d'échantillons — évaluation directement exploitable par l'astronome —, mais aussi une analyse plus approfondie des mécanismes physico-chimiques oeuvrant à la transformation des échantillons exposés aux X. Cette analyse aurait pu par exemple utiliser les rayons X *non plus comme agent modificateur* du matériau mais comme *sonde* pouvant donner des informations *chimiques, physiques*, et structurales sur le matériau scruté (usage habituel des rayons X).
- Soit j'ouvrais la panoplie d'échantillons en me restreignant à en évaluer les seules modifications spectrales IR, sans plus donner libre cours à ma curiosité tentée de comprendre *dans le détail* les mécanismes transformant les échantillons et les signatures micro-physiques de ces mécanismes.

Dans le cadre de cette partie de la thèse, j'ai déjà évoqué en avant-propos (p.23) mon choix pour la diversité et mon deuil du détail. En effet, le champ d'investigation étant pratiquement vierge, il m'a semblé souhaitable d'avoir en premier lieu une idée de la *sensibilité comparée de différentes classes d'échantillons* aux X. C'est-à-dire éviter d'aborder le sujet "par le petit bout de la lorgnette". Par ailleurs, la pléthore de spectres IR astronomiques donnée par ISO demande avec urgence des spectres IR de référence obtenus en laboratoire. Me restreindre à une évaluation IR des échantillons alla dans ce sens. En pratique, les difficultés de la spectroscopie IR suffirent à m'occuper amplement sans que je ressente le besoin de cumuler ces difficultés avec celles inhérentes à d'autres méthodes de caractérisation complémentaires ou plus fines.

Matériaux réfractaires et glaces

Pour des raisons historiques (j'ai commencé mon étude sur des charbons) et pratiques (complexité expérimentale), *je restreignis pourtant la panoplie de mes échantillons aux matériaux réfractaires, sans, donc, me préoccuper de l'effet des rayons X sur les glaces*. A priori, l'étude sur cette classe complémentaire de matériaux ne manquerait pas de pertinence : Nous avons vu pages 54 et 197 que le noyau réfractaire des grains ensemençant les nuages circumstellaires ou interstellaires denses se recouvre d'un manteau de glace lors de leur séjour au sein des parties froides de ces milieux. En revanche, dans la partie externe de ces nuages, les UV *d'origine externe* ne sont plus écartés et entraînent la photolyse UV des manteaux de glaces. Les rayons X pénètrent cependant plus profondément au sein de ces nuages et peuvent donc

voir des grains glacés "encore frais". En outre, je montre en section 2.5.1 que l'influence relative X/UV est majorée lorsque la source de rayonnement est centrale plutôt qu'externe, ce que les observations astronomiques X des régions profondes de formation d'étoiles semblent révéler comme fréquent.

Mes premières recherches bibliographiques concernant les effets de l'irradiation X sur *tout* matériau d'intérêt astrophysique n'a mis en évidence *aucune* publication récente (1989-1997) s'intéressant aux glaces. Cette étude reste donc ouverte et figurerait comme un complément naturel au travail exposé ici.

Pour résumer, l'étude de l'influence des rayons X sur les matériaux réfractaires interesse en premier lieu la physico-chimie du MIS et de la partie péristellaire des nuages denses abritant des sources enfouies. En revanche, l'effet des X sur les glaces est a priori le plus sensible au coeur des nuages denses et froids n'abritant pas de source, ou dans la partie médiane des enveloppes circumstellaires.

Intéactions rayons X – matériaux réfractaires au sein du MIS

L'étude de l'influence des X sur les matériaux réfractaires (largement majoritaires, voire exclusivement présents au sein du MIS) peut être justifiée par le *long séjour des grains au sein du MIS*. Ce séjour permet une photo-chimie X comparable à celle UV des glaces déjà mentionnée en d'autres lieux. Cependant, de par le fort pouvoir de pénétration (microphysique) des rayons X, leurs effets affectent non seulement la surface des grains (à l'instar des UV), mais aussi leur *volume*.

Le "poids spectroscopique astronomique IR" des grains du MIS en fonction de leur taille ¹ est une question discutable. En effet, le volume des grains les plus gros ne participe que faiblement à leurs signatures spectrales IR. Cependant, la production de petits grains à partir des plus gros — par ablation ou par destruction — peut rendre visible en IR les effets prédominants des X dans la *masse* des grains à l'origine des fragments. Les contributions respectives des phénomènes de croissance et de destruction des grains est une question difficile et circonstancielle à l'environnement des grains considérés (taille initiale des grains, densité en grains, fronts de chocs, etc).

Plan du chapitre

Ce chapitre présente en premier lieu les principaux paramètres physiques caractérisant les grains utilisés expérimentalement (table 3.1). Les biais possibles résultant du léger surdimensionnement et du confinement des grains expérimentaux par rapport aux grains astrophysiques sont discutés. Les conditions de manipulation et de stockage des échantillons sont mentionnées. Chaque classe d'échantillons fait ensuite l'objet d'une section indépendante. Les données astronomiques appuyant le choix des échantillons sont discutées en section 1.2.1.3 (p.51). Je rappelle les principales propriétés structurales des matériaux considérés. Leurs propriétés spectrales IR initiales seront évoquées conjointement avec leurs spectres IR après irradiations X.

¹ On considère habituellement que les grains du MIS ont une taille comprise entre 1 μm et 1 nm, avec une distribution en rayon de grains a variant en $a^{-3.5}$

Matériaux	Composition	\mathcal{M} g / mole	Densité g / cm ³	$\sim \varnothing$ "grains" μm	T(fusion) °C	Indice n
Ferrocène	Fe(C ₅ H ₅) ₂	186	1.49 ⁴	20-200	175	
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	128	0.983 ⁶	20-200	81	
Pyrène	C ₁₆ H ₁₀	202	1.271 ⁶	20-200	151	
Coronène	C ₂₄ H ₁₂	300	1.371 ⁶	10×2000	442	
Rubrène	C ₄₂ H ₂₈	532	1.4 ⁴	1-10	> 315	
Vouters	C ₁₀₀₀ H ₇₆₀ O ₅₉ N ₁₁ S _{4.0}	14.0/C	1.35 ⁵	1-100		1.5
Vouters brut	C ₁₀₀₀ H ₇₆₀ O ₈₂ N ₁₁ Si _{6.4} Al _{5.2} S _{4.0} Fe _{3.7}	14.9/C	1.45 ⁴	1-100		à
Escarpelle	C ₁₀₀₀ H ₄₅₀ O ₁₈ N ₁₄ S _{3.4}	13.0/C	1.50 ⁵	1-100		1.8
Escarpelle brut	C ₁₀₀₀ H ₄₅₀ O ₆₁ N ₁₄ Si ₁₄ Al _{9.3} S _{3.4} Fe _{3.1}	14.5/C	1.80 ⁴	1-100		(¹¹)
Graphite	C	12	2.5 ¹⁰	1-2		
SiC	SiC	40	3.22 ⁷	20-30 nm	~ 2700	2.47 ³
SiO ₂	SiO ₂	60	2.4 ⁸	1-10	~ 1700	1.42 ²
Olivine	(Fe _x , Mg _{1-x}) ₂ SiO ₄ , x=0.19	153	3.3 ⁹	1-10		1.76 ¹

TAB. 3.1: Échantillons : Données physiques avant irradiation

3.2 Conditions physiques expérimentales

3.2.1 Etat physique des échantillons

À température et pression ambiantes, tous les échantillons considérés sont à l'état solide. La plupart se présentent sous forme de poudres plus ou moins grasses/sèches, fines ou dures. Le naphtalène est sous forme de paillettes dont le broyage se révèle délicat (très électrostatique). Le broyage du pyrène pose un problème identique. Le coronène se présente sous forme de fibres jaunes utilisables en l'état.

3.2.2 Taille des grains

Les dimensions typiques des grains, fibres et paillettes des échantillons exposés aux rayons X sont données en table 3.1. Elles sont pour la plupart supérieures ou dans la limite supérieure des tailles habituellement considérées pour les grains de matière interstellaire. En outre, les grains sont en contact les uns avec les autres (la poudre d'échantillon est confinée — non dispersée — durant l'irradiation). Dans quelle mesure ces écarts aux conditions astrophysiques

⁰ $n(\text{KBr})_{10\mu\text{m}}=1.52$ [Alpert *et al.* 1970, p.33]

¹ à 589.0 nm [P.C.HandB.76, p 4.134]

² à 3.0 μm [Catalogue WILMAD]. $n(1\mu\text{m})=1.45$ [Alpert *et al.* 1970, p.33]. $n(589\text{nm})=1.49$ [¹]

³ à 5.0 μm [Choyke & Palik 1985, p.593]. $n(\text{SiC})$ varie violemment (2↔30) entre 5 et 15 μm .

⁴ Les densités de ces matériaux étant indisponibles, elles ont été évaluées comme suit : Une pastille a été réalisée par frittage/pressage à froid de Vouters pur en poudre. La pesée et les dimensions de la pastille ont permis d'en déduire sa densité ρ' . La densité ρ du Vouters massif étant connue, j'en ai déduit un facteur $F=\rho/\rho'$ de correction en densité. Une pastille similaire a été préparée avec la poudre pure du matériau de densité inconnue. Après calcul de la densité ρ' de cette pastille, la densité réelle ρ du matériau a été évaluée = $F.\rho'$. La précision de la méthode est estimée à 1-10% sur les densités.

⁵ C. Reynaud (CEA, Saclay)(Communication personnelle)

⁶ [P.C.HandB.75, § C]

⁷ [P.C.HandB.75, § B]

⁸ Moyenne sur 2.17-2.60 (nombreuses références bibliographiques)

⁹ [Duda 1986, p.412]

¹⁰ [P.C.HandB.76, p 2.15-27]. Moyenne sur 2.30-2.72

¹¹ [Rouxhet *et al.* 1980, p.170] mentionne cette gamme d'indices de réfraction dans le visible. L'indice croît à taux de carbone croissant.

invitent-ils à relativiser cette étude en vue de l'exploiter dans les contextes réels ?

1. Chauffage des grains :

Nous avons vu en 1.2.2.4 que la taille des grains conditionne notamment leur température. Or, nous ne nous intéressons qu'aux *effets photochimiques non thermiques des rayons X*¹⁴. Il importe donc que les grains ne chauffent pas au cours de leur irradiation. En cela, leur grande taille et leurs contacts mutuels sont 2 facteurs améliorants. Le cas limite idéal serait probablement de pouvoir disposer de ces échantillons sous forme de films minces¹⁵.

2. Auto-écrantage des X :

La visibilité du volume du grain pour les rayons X dépend directement de son rayon et de la profondeur de pénétration des X. Le sur-dimensionnement des grains expérimentaux pourrait donc faire craindre un auto-écrantage abusif des X par la surface des grains utilisés. Il n'en est rien, la profondeur de pénétration des rayons X utilisés étant toujours très supérieure à la taille des grains exposés (cf table 4.2 : Comparer col.3 aux col.4-6).

3. Perméabilité chimique en volume :

La question de la mobilité des espèces chimiques migrant entre le coeur et l'extérieur du grain est également à considérer. Le chemin à parcourir pour diffuser dans le grain ou au contraire dégazer à partir du grain sera fonction de sa taille. En pratique, l'espèce la plus abondante et la plus mobile est l'hydrogène atomique. Or les grains de charbons sont poreux ([Guillois 1996, p.59], [Charcosset, 111]) et la très faible énergie de cohésion des solides moléculaires de PAH y assure également une excellente mobilité des H.

Les grains de SiC utilisés sont de tailles astrophysiques.

L'hydrogénation de grains de silicates peut prêter à plus âpre débat. Cette question est relativement marginale, mais ne manque pas d'intérêt. Je la reconsidérerai au chapitre des résultats.

4. Photo-chimie réactive de surface :

Le volume d'activation par les rayons X et l'aire de l'interface réactive solide/gaz sont égaux respectivement au volume V du grain et à sa surface S . La réactivité R photo-induite en volume à la surface — réactivité que l'on peut voir comme proportionnelle à l'énergie X déposée dans le grain par unité de surface du grain — varie donc approximativement en V/S . À masse ou volume total de matière donné, $R \propto a^{-2}$ (résultat connu en catalyse hétérogène). Des grains sur-dimensionnés devraient donc présenter une réactivité moindre. La plupart des résultats obtenus ici sont issus d'irradiations en atmosphère neutre. Un test d'hydrogénation sous X a cependant été effectué. Je reviendrai à cette question en section 6.7

3.2.3 Manipulation et stockage des échantillons

La plupart des échantillons ont été broyés et manipulés dans un **mortier en agate**. L'agate est une variété de calcédoine, silice SiO_2 cristalline *de dureté 6-7*. Les risques d'endommagement du mortier et de pollution des échantillons par l'agate sont nuls pour les PAH, pour le ferrocène et pour les charbons, faibles pour les silicates, et forts pour SiC.

Le port systématique de gants de manipulation limite les principales causes de pollution anodogène des échantillons. En outre, les gants préviennent l'expérimentateur des risques d'intoxication (les PAH sont cancérigènes, et les charbons et silicates sont peu digestes).

¹⁴ Les effets de recuit thermique peuvent être étudiés en IR par ailleurs, sans qu'ils aient nécessairement pour origine un chauffage par rayon X. Pour les effets IR du recuit thermique des charbons, cf [Guillois 1996].

¹⁵ Cette assertion est cependant à vérifier. Si le refroidissement du matériau est dominé par la conduction, le film est préférable. S'il a lieu par rayonnement, les grains auront une surface effective rayonnante supérieure à celle du film et seront donc préférables au film.

Les échantillons non irradiés sont stockés en piluliers¹⁶ non purgés. Ils contiennent probablement tous de la *vapeur d'eau à l'état de traces*. Cependant, ces traces sont invisibles (en tant que H₂O) en IR¹⁷. Leur présence au sein des échantillons a cependant pu se traduire par une faible oxydation parasite, oxydation antérieure (ferrocène) ou postérieure aux irradiations.

Les spectres IR des premiers échantillons irradiés puis stockés à l'air libre mirent en évidence une post-oxydation progressive¹⁸ de ces échantillons (charbons). Le stockage en dessiccateur¹⁹ sous argon d'échantillons comparables entraîna la quasi disparition des effets de post-oxydation, confirmant ainsi l'origine atmosphérique de ces effets. Par la suite, tous les échantillons irradiés furent stockés en dessiccateur sous vide.

3.3 PAHs

La littérature astrophysique concernant les molécules PAH est considérable, celles-ci constituant — *en phase vapeur (isolées les unes des autres)* — un des trois types de "grains" composant le modèle de grains interstellaires développés par [Desert *et al.* 1990] (cf. page 56). Pour des raisons de stabilité moléculaire, les PAHs généralement considérés ont une configuration compacte (cycles connexes groupés). Pour des raisons thermodynamiques, le modèle sus-cité considère en outre que ces PAHs regroupent un *nombre limité de cycles* aromatiques. Le naphthalène, le pyrène et le coronène usuellement considérés furent donc également retenus pour notre étude (figure 3.1).

Pour ma part, j'ai cependant considéré des *solides moléculaires de PAHs*, non des molécules libres. Plusieurs raisons justifient ce choix. En premier lieu, j'ai restreint a priori les expériences d'irradiation à des solides. Par ailleurs, [Allain *et al.* 1996] ont montré de manière théorique que seuls les PAHs de plus de 50 atomes de carbone peuvent résister au champ de rayonnement UV du MIS ($E < 13$ eV). Cette limite en taille devrait être a fortiori notablement relevée dans le cas de rayonnements beaucoup plus énergétiques tels que les rayons X, de sorte que le résultat de l'irradiation X des petits PAHs usuellement considérés et à l'état libre prêterait à un pronostic peu risqué : La destruction totale rapide des molécules. Pourtant, rien ne nous empêche a priori de penser que les PAHs existent également à l'état de grains condensés dans le MIS. Ainsi m'a-t-il paru opportun de les considérer comme tels dans la liste des échantillons à irradier.

J'ajoutai ultérieurement le *rubrène* à la collection des trois PAHs classiques mentionnés plus haut (figure 3.2). Ma principale motivation fut l'obtention de données comparatives concernant la stabilité *effective*, sous X, d'un PAH plus massif et encombrant que ne le sont les trois premiers. La fragilité présumée du rubrène tient à 2 facteurs différents : 1) Le coeur de la molécule est constitué de cycles *chainés* plutôt que regroupés. 2) La molécule possède des *cycles satellites* liés au coeur par des liaisons σ^{20} plus fragiles que les liaisons aromatiques issues de l'hybridation sp^2 des carbones en cycles. Contre toute attente, la radioastronomie a mis en évidence l'existence de très longues chaînes carbonées a priori instables dans le MIS (cf p.ex. [Guélin *et al.* 1997]). L'hypothèse de la présence de PAHs moins robustes que leurs configurations compactes ne manque donc pas de pertinence a priori. Notons enfin que la

¹⁶ Pilulier : Petit bocal de quelques cm³, en verre, hermétiquement fermé par un couvercle en plastique.

¹⁷ L'étuvage modéré (~ 100 °C, 2 jours) des échantillons de charbons n'a eu aucun effet détectable sur leurs spectres IR avant irradiation.

¹⁸ Temps caractéristique ~ 1 semaine.

¹⁹ Dessiccateur : Récipient de 1-10 litres exclusivement en verre, hermétiquement fermé par un couvercle de verre. L'étanchéité du couvercle est assurée soit par un joint torique soit par une pellicule de graisse à vide. On y dépose de l'agent dessiccant et tout échantillon, avant d'y faire le vide. Un vide primaire y est conservé durant de nombreux mois sans aucun problème.

²⁰ à rotation axiale "libre".

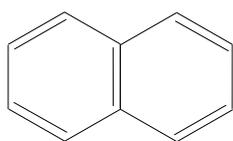
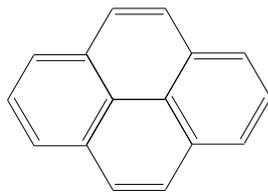
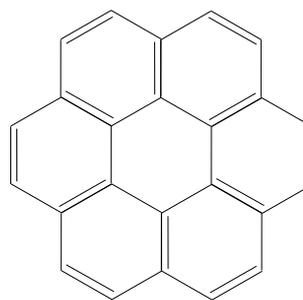
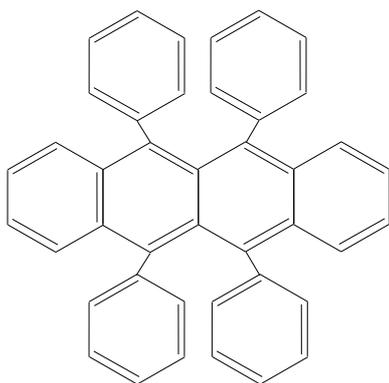
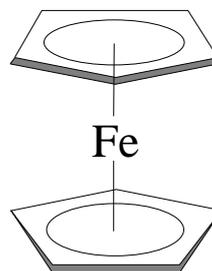
Naphthalène $C_{10}H_8$ Pyrène $C_{16}H_{10}$ Coronène $C_{24}H_{12}$

FIG. 3.1: PAH connexes

FIG. 3.2: Rubrène $C_{18}H_8(C_6H_5)_4$ FIG. 3.3: Férocène $Fe(C_5H_5)_2$

géométrie ouverte de la molécule de rubrène permet un taux d'hydrogénation plus important que celui d'un PAH de masse comparable mais "compact".

Les PAH utilisés sont d'origine commerciale (Catalogue Sigma-Aldrich).

3.4 Ferrocène

L'intérêt du ferrocène²¹ est multiple et de premier ordre pour l'étude envisagée ici (figure 3.3) :

1. Après l'oxygène et le carbone²², le fer est le métal le plus abondant dans le MIS (cf. table page 50). En outre, le rapport cosmique numérique Carbone/Fer ~ 10 est suffisamment faible pour pouvoir considérer le fer non comme un simple dopant mais comme un constituant lourd majeur du MIS, au même titre que le silicium. Durant les 10 dernières années, l'étude des organo-métalliques a retenu l'attention d'un nombre croissant d'astrochimistes et d'astronomes spectroscopistes (cf par exemple [Klotz 1996]). Cependant, à ce jour, aucune signature IR du MIS *marquée* et attribuable aux seuls organométalliques n'a été observée. La question principale concerne donc la *forme sous laquelle le fer du MIS est condensé*²³. Comme nous le verrons page 175, les signatures spectrales IR dépendent notablement de cette forme.
2. Les molécules organo-métalliques sont particulièrement actives dans les domaines spectraux MIR et FIR.
3. Enfin — et surtout — la présence d'atomes de fort numéro atomique au sein des molécules organométalliques telles que le ferrocène accroît considérablement leur section efficace

²¹ Les physico-chimistes parlent *des ferrocènes* comme d'une *classe de molécules organométalliques* associant un ou plusieurs atomes de fer à des molécules PAH. Dans sa forme singulière, LE ferrocène désigne la plus simple de ces molécules, celle considérée ici.

²² L'azote est chimiquement moins réactif.

²³ Les astrophysiciens parlent de *déplétion* d'une espèce chimique de sa phase gazeuse en sa phase solide.

d'absorption aux rayons X ²⁴. A priori, si le fer existe sous forme organométallique dans le MIS, il serait alors amené à y jouer un rôle fondamental dans la photochimie X des composés réfractaires carbonés.

La molécule de ferrocène fut synthétisée pour la première fois en 1951. Elle apparut comme une molécule d'une stabilité inattendue. Elle est constituée de deux cycles **Carbonés pentaédriques** (dénommé **Cp**) prenant un atome de fer en sandwich. La liaison Fe-Cp est une liaison π délocalisée à laquelle les 5 atomes du cycle considéré participent de manière indistinguable. Cette liaison est donc bloquée en rotation. La forme la plus stable du ferrocène lie les deux cycles en position "décalée", la projection d'un des cycles ne se superposant pas au second [Nakamoto 1978, p.390].

Le ferrocène utilisé est d'origine commerciale. Il a été utilisé en l'état.

3.5 Charbons

Les charbons sont des composés plus complexes que les PAHs. À l'instar des PAHs, ils sont constitués majoritairement de C et de H. Mais ils comportent en outre des *hétéro-atomes* d'oxygène, et, dans une moindre mesure, d'azote. Cette composition "CHON" est comparable à celle des météorites carbonées. Leur structure cristalline à courte distance mais amorphe à plus grande échelle²⁵ permet de rendre compte de bandes IR astronomiques dont la largeur ne peut être due aux PAHs. Ces différentes qualités, ont contribué à promouvoir les charbons comme modèle complémentaire (plutôt qu'alternatif) à celui – pré-existant – des PAHs, pour décrire la matière carbonée du MIS [Guillois 1996]. La ressemblance entre les spectres IR de charbons assez évolués (tels que l'anthracite) avec les spectres astronomiques apparaît parfois spectaculaire (figure 3.4).

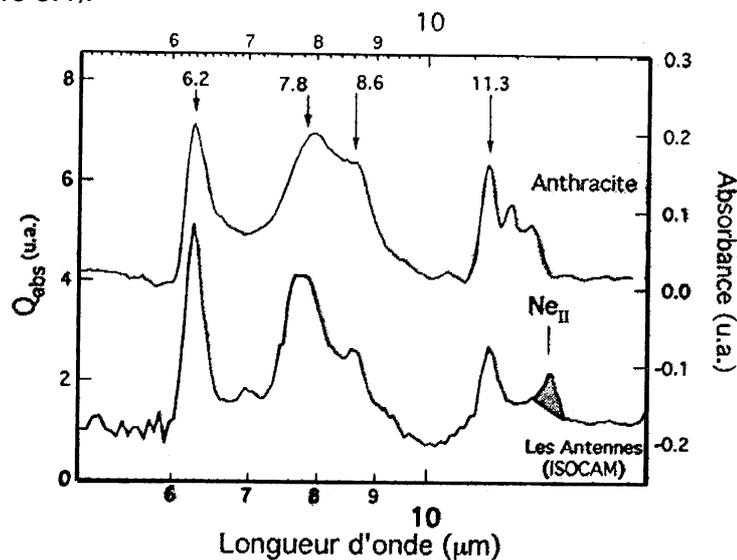


FIG. 3.4: Comparaison spectrale IR ²⁵: La galaxie des Antennes a-t-elle son "sac à charbon" ²⁶ ?

²⁴ La loi expérimentale de Bragg et Pierce donne le coefficient massique α d'absorption des photons X d'énergie E par l'élément de numéro atomique Z : $\alpha \approx Z^3/E^3$ [Cagnac & Pebay-Peyroula 1983, p.170]. Voir aussi figure page 62.

²⁵ Blocs de quelques plans graphitiques de $\sim 10 \text{ \AA}$ (appelés Unités Structurales de Base : USB), entourés de H, et reliés entre eux par des ponts d'O insérant des C et N (cf figure 3.5)

²⁵ D'après I. Nenner (Communication personnelle)

²⁶ Nom désignant, dès le XIX^{ème} siècle, une région de la voie lactée située dans la constellation du cygne, au sein de laquelle la densité apparente en étoiles devient localement très faible, par contraste avec la profusion d'étoiles alentour. Cette zone de la voie lactée nous est en fait cachée par une région opaque dense en poussières, située en avant plan. Bien que cette poussière ne soit pas exclusivement carbonée, la métaphore populaire avait bien vu !

Les deux charbons étudiés ici sont d'origine terrestre. Ils font parties de la mini-banque d'échantillons du CERCHAR²⁷. Leurs noms — Vouters et Escarpelle — sont empruntés à leur site d'extraction²⁸. La pseudo-stoechiométrie en est donnée en table 3.1. Elle a été calculée d'après l'analyse pétrographique mentionnée par [Charcosset, p.43-47]. Les charbons occupent une branche médiane dans le diagramme (O/C, H/C) de Van Krevelen ([Van Krevelen 1993]), lequel en donne une description extensive.

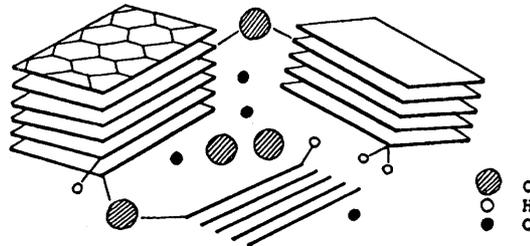


FIG. 3.5: Nano-structure des charbons d'après [Guillois *et al.*]

Le degré d'évolution — ou rang — d'un charbon correspond à son état métamorphique. Les charbons les plus évolués sont les moins hydrogénés et oxygénés et les plus stratifiés (effets respectifs de la température et de la pression. On les trouve la plupart du temps en profondeur). Vouters et Escarpelle ont été choisis pour leurs rangs différents quoique non extrêmes. Outre leurs principaux éléments "CHON", les charbons bruts comportent des minéraux (silicates, kaolinite, argiles, etc.) qui en constituent les cendres. Les éléments présents uniquement sous forme de traces ne sont pas tabulés (Mg, Ca, K, etc.). Une fraction de chacun des deux charbons bruts a été confiée à Mme M. Vandenbroucke (IFP) qui en a assuré la déminéralisation. Cette opération chimique²⁹ épargne cependant le soufre³⁰.

Cet élément apparait donc aux cotés des "CHON". Il est intéressant de noter l'opiniâtreté avec laquelle beaucoup d'astrochimistes du MIS admettent difficilement de considérer les matériaux du Milieu InterStellaire comme des *composés complexes intégrant les éléments plus lourds (Fe, Si,...)*, et avec quel empressement et élégance l'esprit analytique et la main experte soustraient à l'aide des mêmes méthodes les mêmes minéraux des charbons terrestres ET des météorites^{31,32}.

Pourtant, les abondances minérales (relatives à celle du carbone) des charbons bruts sont

²⁷ Centre d'Étude et de Recherche sur les CHARbons (Charbonnages de France)

²⁸ Nord Pas de Calais, France.

²⁹ cf [Chaalal *et al.* 1996]

³⁰ cf [Rodríguez *et al.* 1996]

³¹ cf. par exemple [Jovanovic & Reed 1989]

³² Un de mes proches pairs me dissuada de faire des tests X sur des échantillons de météorites réelles. Il argumenta en mentionnant les natures différentes du milieu circum-solaire et du MIS. Cette assertion me parut aussi étrange qu'intéressante, et j'interpellai un spécialiste de la question en précisant mon point de vue : 1) Une source — sinon LA source — dominante de météorites actuelles sont les trainées de poussières libérées par les comètes lors de leur passage à proximité du Soleil (les essaims météoritiques correspondent à la traversée annuelle de l'orbite de ces trainées par la Terre). 2) Les comètes viennent des confins du système solaire (cf annexe B.4). 3) La limite externe du système solaire est généralement identifiée comme la limite d'influence magnétique du Soleil et du vent qu'il souffle, limite appelée héliopause. Elle constitue un bouclier filtrant les particules cosmiques provenant du milieu interstellaire, filtrage qui rendrait le milieu interplanétaire non représentatif du MIS. Mes questions furent alors les suivantes : a) Le nuage de Oort (réservoir de comètes) est-il situé en deçà ou au delà de l'héliopause ? b) Quelle est l'origine du vent ou du magnétisme adverses définissant l'héliopause ? S'agit-il du vent des étoiles voisines ? Ou au contraire, existe-t-il un MIS réellement dominé par un champ et un vent propres à la Galaxie dans son ensemble, et non soumis à l'influence d'aucune étoile ?

Si un tel milieu galactique indépendant existe effectivement, la question de la différence de nature des milieux interplanétaire et interstellaire se pose avec une réelle acuité. Dans le cas contraire, le milieu existant au delà de l'héliopause est alors sous l'influence d'une autre étoile comparable au Soleil. Sauf anthropocentrisme envahissant, il sera alors difficile de lui attribuer des propriétés différentes de celles de la matière circum-solaire. La bien-nommée sonde Pioneer 10 a confirmé l'existence de l'héliopause. Mais notre connaissance directe du milieu extra-solaire est symbolique. Mes questions n'ont pas retenu l'attention de mon interlocuteur.

de même nature et de même ordre de grandeur que les valeurs cosmiques. Ceci m'invita à poursuivre l'étude de l'irradiation X des charbons bruts en parallèle à celle de leur phase déminéralisée. À l'instar du fer dans le ferrocène, les minéraux plus lourds et absorbants des charbons naturels peuvent potentiellement jouer le rôle de catalyseurs photochimiques X pour le carbone environnant.

3.6 Graphite

Le graphite est une forme semi-cristalline de carbone pur. Il est constitué de feuillets plans exclusivement aromatiques, parallèles et liés entre eux par des liaisons (faibles) de Van der Waals. Chaque feuillet peut être considéré comme une molécule PAH de taille quasi-infinie. Le rapport C/H des PAHs croissant avec le nombre de carbones, l'hydrogénation d'un PAH infini serait nulle, comme l'est celle du graphite. De manière concourante, le graphite peut être considéré comme un charbon infiniment évolué. Il constitue un matériau de référence dont la forte symétrie interne (due au caractère élémentaire et à l'ordre semi-cristallin du graphite) ne peut cependant annoncer une activité spectrale IR riche. Il sera a priori surtout intéressant lors des tests d'irradiation X sous hydrogène.

Le graphite utilisé est pur, synthétique, et d'origine commerciale.

3.7 Silicium

Le noyau des premiers grains se formant autour des étoiles évoluées est constitué de composés silicés, notamment de carbure de silicium SiC dans l'environnement des étoiles carbonées. Des formes plus complexes de silicates, telles que des pyroxènes ou des olivines sont également détectées dans la poussière d'origine cométaire, dans les météorites, ou encore dans le spectre d'étoiles jeunes probablement entourées d'un disque de poussière (figure 3.6). Nous ne saurions en outre oublier que les silicates sont les principaux constituants de la croûte et du manteau des planètes telluriques !

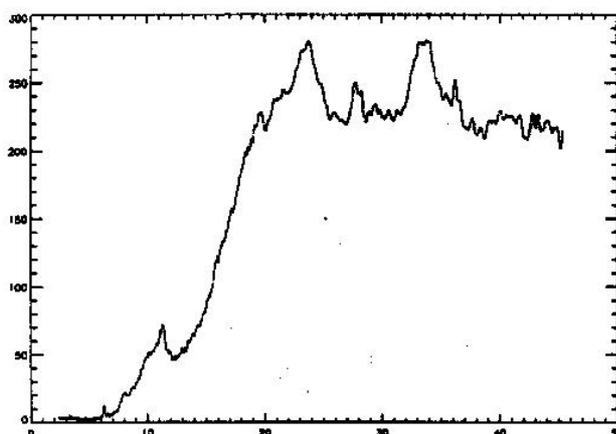


FIG. 3.6: Spectre ISO SWS de l'étoile jeune HD100546 : Présence des silicates (³²)

³² D'après [Waelkens *et al.* 1996]. Cette étoile jeune située sur la séquence principale est très probablement entourée d'un disque de poussières. Les auteurs attribuent les principales bandes du spectre à des silicates (11, 19, 24, 28, 34 μm), plus particulièrement à des olivines cristallines. La ressemblance de cette série spectrale avec celle des bandes IR de l'olivine étudiée dans cette thèse est en effet remarquable (fig.6.2 page 135).

3.7.1 SiC

Le carbure de silicium SiC est un matériau de composition médiane entre les silicates et les matériaux organiques. À ce titre, il était a priori intéressant de l'inclure dans cette étude.

Malgré la simplicité de sa stoechiométrie, et à l'instar de la glace d'eau ou du carbone pur sous forme solide, le SiC est un matériau complexe présentant de multiples singularités. Il en existe plusieurs types, dont les plus répandus sont le *alpha*-SiC (ou 6H-SiC) et le *beta*-SiC [Jepps & Page 1983].

La synthèse de poudres nanométriques de SiC et d'autres composés silicés fait actuellement l'objet de très nombreux travaux³³. In fine, ces poudres sont le plus souvent utilisées pour la fabrication de céramiques, dont l'industrie est très florissante.

Le carbure de silicium utilisé se présente sous forme d'une poudre de surface spécifique $\sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ synthétisée³⁴ par pyrolyse LASER d'un mélange $\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$. Cette poudre n'a subi aucun recuit sous argon. Taille des grains $\simeq 20\text{-}30 \text{ nm}$. Dureté 9-10.

La manipulation de cette poudre s'est montrée particulièrement sensible à l'électricité statique ("volatilité")³⁵.

Le SiC (encore appelé de *carborandum*) est communément utilisé³⁶ sous forme de sables fins (grains $10\text{-}100 \mu\text{m}$). Cependant, l'extrême dureté de SiC rend délicat le broyage fin d'un tel sable. En outre, son broyage — même prolongé — ne permet pas d'obtenir une poudre à grains sub-micrométriques. Or, SiC est optiquement très diffuseur. L'utilisation de SiC en grains nanométriques fut une condition impérative à l'obtention de spectres IR exempts de tout effet de diffusion.

3.7.2 Silice SiO_2

La silice existe sous forme amorphe (verres) ou en cristaux (quartz). D'origine commerciale, la silice utilisée est synthétique et pure. Elle est vendue en sable (grains $10\text{-}100 \mu\text{m}$). Elle fut broyée plus finement ($1\text{-}10 \mu\text{m}$) avant exposition X.

3.7.3 Olivine

L'olivine est le plus répandu des péridots (silicates naturels de magnésium et de fer). Elle en constitue une *classe* dont la stoechiométrie est $(\text{Fe}_x, \text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$, $x=0 \rightarrow 1$. La forstérite ($x=0$) et la fayalite ($x=1$) en sont les deux formes extrêmes. L'olivine $x=0.19$ étudiée ici est d'origine terrestre³⁷. Les abondances cosmiques de Mg et Fe (table p.1.6) suggèreraient une valeur canonique $x \sim 0.60$. Si $x=0$ aurait été un choix peu pertinent, nous verrons que le cas $x=0.19$ a déjà permis de travailler.

L'olivine utilisée est *entièrement cristalline*³⁸. Sa dureté est de 6.5-7. Elle se présentait initialement sous la forme d'un gemme monolithique. Elle fut (difficilement) pulvérisée (au marteau et mortier) en grains de $1\text{-}10 \mu\text{m}$, avant exposition aux rayons X.

³³ Voir par exemple [Drost *et al.* 1997]. Les méthodes de synthèse sont diverses et variées. La littérature est pléthorique à ce sujet.

³⁴ et caractérisée par Michel Cauchetier (DRECAM, CEA Saclay), et mise à disposition par I. Nenner (DRECAM).

³⁵ Cette propriété est probablement due à la faible taille des grains. Le SiC industriel à grains plus gros ($\sim 1 \mu\text{m}$) ne présente pas cette volatilité, pas plus que les autres poudres micrométriques manipulées. En revanche, la manipulation (marginale) d'une autre poudre nanométrique de synthèse (SiOC) s'est montrée tout aussi volatile.

³⁶ notamment en optique, pour l'ébauchage des miroirs en verre

³⁷ Claude Perron (MNHN) en est le généreux donateur

³⁸ La structure cristalline des olivines est étudiée par [Birle *et al.* 1968].

Chapitre 4

Expériences d'irradiation X

4.1 Faisceau électronique et Sources d'émission synchrotron

Les rayons X utilisés à l'ESRF sont produits par l'*émission synchrotron* d'électrons ultra-relativistes déviés à l'aide de champs magnétiques. L'activité de l'ESRF est donc entièrement déterminée par le bon fonctionnement de *la machine*, accélérateur produisant et stockant un faisceau d'*électrons* d'énergie individuelle $E=6$ GeV. La procédure de production des électrons, de leur regroupement en paquets¹, d'accélération et d'injection de ces paquets dans l'anneau de stockage dure typiquement 10 mn, durant lesquelles l'ESRF consomme une puissance typique de 30 MW. Une fois injecté dans l'anneau, le faisceau d'électrons y circule et voit son intensité diminuer selon une demi-vie de l'ordre de 10h. Cette décroissance est due aux collisions des électrons avec les atomes résiduels présents dans l'anneau².

La trajectoire des électrons serait rectiligne s'ils n'étaient horizontalement déviés afin de suivre une trajectoire fermée périodique et stable. À l'ESRF, 32 *aimants de courbure* (AC) disposés aux angles d'un polygone régulier assure ainsi une circulation des électrons en circuit fermé. Le rayon de courbure local R des trajectoires électroniques au sein de chaque aimant vaut

$$R \simeq \frac{m_e \gamma c}{eB} = \frac{E_e}{eBc} \quad \text{avec} \quad E_e = m_e \gamma c^2 \quad (4.1)$$

e et m_e étant la charge et la masse propre de l'électron, E_e leur énergie totale, γ le facteur relativiste de Lorentz, et B l'intensité du champ magnétique appliqué ([Raoux 1993]). Les aimants de courbure de l'ESRF génèrent $B=0.8$ T donnant $R=25$ m pour $E_e=6$ GeV.

Chaque déviation se traduit par l'émission de rayonnement électromagnétique synchrotron par les électrons. Ceux-ci perdent donc une fraction de leur énergie à chaque passage d'aimant. L'obtention d'un faisceau électronique stable exige une compensation de ces pertes à chaque tour d'anneau. À cette fin, 3 klystrons de forte puissance sont disposés sur le pourtour de l'anneau et réaccélèrent les électrons à leur énergie nominale de 6 GeV. La puissance totale consommée par la machine en régime de stockage est alors de l'ordre de 5 MW.

Le champ magnétique des aimants de courbure n'étant pas absolument homogène, toute dispersion minimale de la distribution en énergie des électrons (distribution centrée autour de 6 GeV) se traduit à la fois par un accroissement de cette dispersion en énergie et par celle des trajectoires électroniques au

¹ Le faisceau d'électrons — et par conséquent le rayonnement synchrotron émis — a donc une *structure pulsée*. La longueur d'un paquet est de l'ordre 3 cm (1 ps). Les paquets circulent à $\simeq 85$ cm les uns des autres. La structure temporelle du faisceau fait l'objet de recherches et d'utilisations croissantes. Les modes de remplissage de l'anneau de stockage (1 seul paquet, 300 paquets consécutifs + 1 paquet isolé diamétralement opposé, etc...) se diversifient afin de répondre aux exigences variées et simultanées des expérimentateurs. L'étude des cinétiques chimiques *en temps réel* constitue une utilisation majeure originale de cette structure pulsée. Elle affecte notamment notre connaissance des mécanismes autant chimiques que *bio-chimiques*. Ces performances dépendent aussi, de manière cruciale, de la qualité des détecteurs (rapidité, sensibilité) et des moyens d'acquisition et de stockage de l'information en temps réel, à très hauts débits.

² La pression résiduelle au sein de l'anneau de stockage est de l'ordre de 10^{-13} mbar. Ce "vide" est parmi les meilleurs réalisés sur Terre. Il correspond pourtant à une densité de l'ordre de 2.10^3 atomes/cm³, densité comparable à celle d'un nuage moléculaire galactique. Ceci illustre le caractère extrêmement ténu des milieux dilués astrophysiques.

sein du faisceau.

La recherche constante de sources de rayonnement d'émittance minimale³ ne peut se satisfaire de ces dispersions. En effet, la surface de la source de rayonnement est celle de la section droite du faisceau d'électrons émetteurs. En outre, à chaque instant, chaque électron émet *tangentiellement* à sa trajectoire locale dans un cône d'angle au sommet

$$\alpha \simeq \frac{E_e}{m_e c^2} \simeq \frac{1}{\gamma} \quad , \quad (4.2)$$

L'angle total d'émission de photons par le faisceau électronique est ainsi égal à celui de la convolution de la distribution angulaire des vecteurs vitesse des électrons par la distribution angulaire du rayonnement individuel de chaque électron. Les dispersions en vitesse et en énergie du faisceau électronique dégrade donc l'émittance de la source de photons et doivent être maîtrisées. Des électro-aimants quadrupolaires et sextupolaires sont insérés en aval de chaque aimant de courbure afin d'en corriger les effets dispersifs. À l'ESRF, le faisceau d'électrons est ainsi confiné sur une section droite inférieure à $(300 \mu\text{m})^2$, le long des $\sim 850\text{m}$ de son orbite. Couplée avec la faible ouverture α du faisceau synchrotron émis par chaque électron et due à la forte valeur de E_e (eq.4.2), cette performance fait de l'ESRF la source de photons (X durs) d'émittance encore actuellement la plus faible au monde⁴

Chaque AC dévie le faisceau électronique d'un angle horizontal total de $2\pi/32$ rad. Le rayonnement synchrotron émis en aval est ainsi étalé en une nappe horizontale de dimensions angulaires ($2\pi/32$ rad $\times 1/\gamma \simeq 15''$).

Historiquement, l'utilité première des aimants de courbure au sein des grands accélérateurs de particules était de fermer les trajectoires. Le but recherché y était la montée en énergie des particules. Le rayonnement synchrotron des particules au sein des AC leur faisait perdre de l'énergie et était donc considéré comme un effet secondaire indésirable. Cependant, les qualités exceptionnelles du rayonnement émis attirèrent vite l'attention de physiciens qui utilisèrent ce rayonnement de manière "parasitique". L'idée de construire des machines spécialement conçues pour produire du rayonnement synchrotron émergea dans les années 1970.

De nos jours, les sections rectilignes de la trajectoire des électrons entre 2 AC sont elles-mêmes aménagées de manière à y produire du rayonnement de brillance beaucoup plus élevée qu'au sein des AC. La dispersion angulaire horizontale ayant lieu au sein des AC — dispersion fonctionnelle — limite en effet la concentration angulaire des photons produits. Une solution consiste donc à faire suivre aux électrons une trajectoire sinusoïdale légèrement modulée horizontalement ou verticalement, leur parcours moyen restant rectiligne. Les dispositifs magnétiques permettant ces perturbations sont appelés *dispositifs d'insertion*⁵. Ils sont constitués de 2 machoires situées de part et d'autre du faisceau électronique et équipées d'aimants permanents. La séquence, la polarité et la judicieuse disposition de ces aimants, ainsi que la distance variable entre les 2 machoires déterminent la période spatiale des trajectoires électroniques et permettent d'en varier l'amplitude. Deux principaux régimes de rayonnement peuvent alors être distingués :

- À forte amplitude, la tangente aux trajectoires électroniques balaie un angle de déviation nettement plus large que le cône d'émission synchrotron individuelle α (figures 4.1). Les rayonnements émis à l'occasion des successives déviations n'interfèrent que faiblement entre eux.

³ L'émittance d'une source de rayonnement est définie comme le produit (surface émettrice) \times (angle solide d'émission). Sa brillance spectrale est définie comme le rapport (puissance spectrale [photon/s/(bin d'énergie de photon)]) / (émittance [$\text{m}^2 \cdot \text{steradian}$]). De même, nous pouvons définir l'*Ouverture Numérique (O.N.)* d'un faisceau en une quelconque de ses sections droites par le produit (surface de section droite) \times (angle solide de l'intensité en cette section). On montre que, au sein de tout système optique, l'O.N. du faisceau est toujours minimale à la source. i.e. qu'aucun système optique ne peut réduire l'O.N. du faisceau en deça de l'émittance de la source. Des mesures optiques à haute résolution angulaire ET spatiale nécessiteront l'utilisation d'un faisceau d'O.N. minimale. Cette O.N. sera *fondamentalement* limitée par l'émittance de la source, quelles que soient les performances du système optique utilisé. Bien que l'utilisation de systèmes focalisants ou collimateurs parfaits conservent l'O.N. du faisceau, il est en revanche facile d'augmenter cette O.N., par exemple par diffusion.

⁴ Le nouveau synchrotron APS (Chicago, USA) a des performances comparables à celles de l'ESRF. Le synchrotron Spring 8 actuellement en construction au Japon stockera des émetteurs à une énergie $E=8$ GeV. Cependant, les progrès en matière d'optique des rayons X sont moins rapides que ceux des anneaux de stockage. Pour de nombreuses applications, la qualité du faisceau X délivré à l'expérimentateur est désormais moins limitée par la source que par les optiques l'ayant réfléchi ou façonné en angle, dimension ou énergie.

⁵ Insertion Device (ID), insérés entre les aimants de courbure, au même titre que les quadrupôles et sextupôles correcteurs de faisceau.

C'est le régime d'émission incohérente des ID *wigglers*. Le spectre total émis par un wiggler a une forme identique à celui délivré par un aimant de courbure de champ B équivalent (figure 4.10, courbes - - - ou - ...). cependant, la dispersion angulaire en étant considérablement amoindrie, sa brillance spectrale est 100 à 1000 fois supérieure.

- Au contraire, à faible l'amplitude, les cônes des différentes parties émétrices de la trajectoire se recouvrent largement et donnent lieu à des termes de forte interférence auxquels ne survivent que des longueurs d'onde singulières. C'est l'émission cohérente et discrète du régime des *onduleurs*. Dans ce cas, la concentration des photons émis est non seulement angulaire mais aussi *spectrale* (figure 4.2).

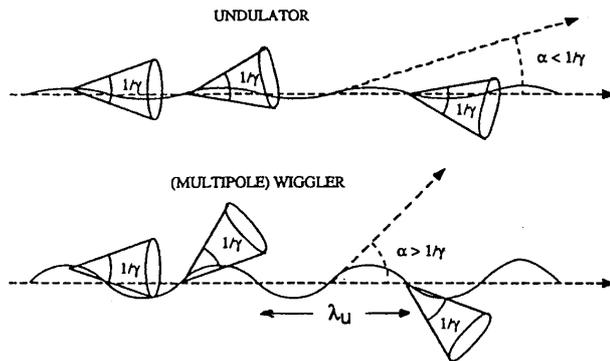


FIG. 4.1: Régimes onduleur / wiggler d'après [Raoux 1993, p.45]

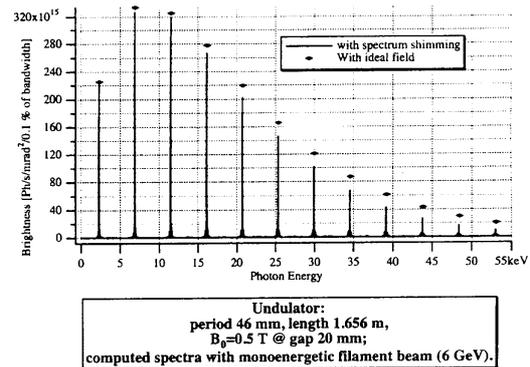


FIG. 4.2: Spectre issu d'un onduleur

Enfin, mentionnons que la polarisation du rayonnement synchrotron fait l'objet d'autant de subtilités de conception des ID que d'exigences de la part des physiciens.

L'ESRF a été conçue afin de produire des photons X (cf 4.6.1). L'intensité du faisceau X est directement proportionnelle au nombre d'électrons émetteurs stockés. La vitesse de ceux-ci étant constante (c), l'intensité X est donc également proportionnelle à l'intensité du courant électrique [cA] circulant dans l'anneau de stockage.

4.2 Ligne de lumière

Une issue est ménagée dans l'anneau de stockage, en aval de chaque aimant de courbure ou dans le prolongement de chaque élément d'insertion, afin de laisser sortir les rayons X produits. L'ensemble des éléments et dispositifs optiques, électriques, mécaniques, hydrauliques et informatiques nécessaires à la transformation du faisceau et à son exploitation constitue une *ligne de lumière*⁶. Elle gère directement l'exploitation de 26 lignes alimentées par les éléments d'insertion qui participent à l'originalité et aux performances de l'institut. En outre, les faisceaux issus de 13 des aimants de courbure sont également exploités. Bien que ces dispositifs classiques puissent paraître désuets, la qualité exceptionnelle du faisceau électronique de l'ESRF se traduit par un faisceau X particulièrement prisé, même en aval de simples AC. L'exploitation de 9 de ces 13 AC a été vendue à des groupes de recherche indépendants.

La plupart des expériences réalisées à l'ESRF utilisent le faisceau X à pression ambiante. L'énergie élevée des photons X limite leur absorption dans l'air et permet ainsi de s'affranchir des nombreuses contraintes expérimentales liées au vide. Cependant, de ses électrons-sources circulant en ultra-vide à son lieu d'utilisation, le faisceau X traverse différents compartiments de qualité de vide dégressive. Ce sectionnement permet de limiter au minimum les risques majeurs de pollution de l'ultra-vide de l'anneau de stockage. En effet, une configuration moins

⁶ Pour une raison d'encombrement des lignes de lumière au sol, les $2 \times 32 = 64$ "robinets" X potentiellement disponibles ne sont pas tous exploités, certains robinets alimentant plusieurs lignes distinctes.

prudente placerait l'ultra-vide de l'anneau à la merci de la moindre fuite d'un des 41 "robinets", fuite qui provoquerait la coupure durable du faisceau pour les 40 autres lignes. Le prix à payer pour cette sécurité est la traversée des fenêtres séparant les différentes sections de vides. Ces fenêtres sont en béryllium, afin de minimiser l'absorption du faisceau. En effet, l'absorption des rayons X croît selon Z^3 , Z étant le numéro atomique de l'élément absorbant. Le béryllium est le matériau solide de plus petit Z .

L'ensemble du travail de ces 3 années de thèse a été effectué sur la ligne BM 5 gérée par le groupe optique de l'ESRF et alimentée par un aimant de courbure. La configuration de BM 5 nécessaire aux irradiations d'échantillons fut minimale, le faisceau X étant utilisé en l'état après avoir seulement traversé les 2.5 mm des 5 fenêtres de béryllium séparant les 4 différentes sections de vides de la ligne et débouchant à pression atmosphérique.

La divergence totale horizontale initiale $2\pi/32 \simeq 200$ mrad de la nappe de rayons X issue de l'aimant de courbure de BM5 est limitée à $\simeq 3$ mrad par un système de fentes. La sortie expérimentalement exploitable du faisceau est située à $\simeq 40.0$ m de l'aimant. La nappe de lumière y atteint une dimension de $\simeq 110 \times 6 \text{ mm}^2$.

La dernière fenêtre de béryllium traversée par les X équipe cette sortie de ligne. Un contact direct de cette fenêtre avec l'air ambiant (et avec l'ozone produit par les rayons X dans l'air) résulterait en une rapide oxydation de la fenêtre. Cette oxydation 1) diminuerait la transmission de la fenêtre. 2) produirait de l'oxyde de béryllium pulvérulent et très toxique, susceptible de se disperser dans l'air de la pièce. Afin d'éviter ces effets néfastes, la sortie de ligne est équipée d'un ultime et court compartiment (figure 4.5 p.92), clos par une fine feuille d'aluminium (épaisseur $12 \mu\text{m}$), et dans lequel on fait circuler un faible flux d'hélium. L'hélium protège la fenêtre de toute oxydation et est évacué via un bulle-à-bulle, en circuit ouvert et à pression atmosphérique.

4.3 Montage expérimental

Le montage présenté ici est la version finale — quoique perfectible — d'une série de ~ 10 montages préliminaires, de complexité croissante. Ces essais ont eu pour principal mérite de mettre graduellement en évidence les différentes contraintes expérimentales relatives à l'irradiation des échantillons. Tous les résultats présentés en chapitre 6 ont été obtenus en utilisant le montage final.

Outre la fonctionnalité et la fiabilité du montage, son faible coût (< 4000 FF) et sa simplicité (limitant les délais d'exécution des versions intermédiaires) ont guidé sa réalisation.

L'énoncé des différentes contraintes à considérer permet de dégager les principales caractéristiques fonctionnelles du montage.

4.3.1 Contraintes expérimentales

1. Quantité suffisante d'échantillon exposé :

pour pouvoir correctement analyser celui-ci. Cette condition maximalise donc a priori le volume d'échantillon à exposer, les quantités d'échantillons disponibles pour irradiation n'étant pas limitatives. Malgré toutes les précautions de manipulations, le volume exposé — limité par d'autres contraintes (cf ci-après) — s'est parfois révélé insuffisant pour permettre de pousser certaines analyses (celles-ci se font à perte). Certains échantillons furent donc "épuisés" après une première analyse. Une marge de sécurité est nécessaire, afin de

- Compenser les inévitables pertes relatives aux diverses manipulations des échantillons (vidage des cellules d'exposition, conditionnement des échantillons pour specro IR,

etc).

- Permettre, en cas de doute, une éventuelle itération de l'analyse IR.
- Permettre une éventuelle analyse complémentaire, telle que l'évaluation de la cristallinité de l'échantillon par diffraction des rayons X (X utilisés cette fois comme *sonde*).

2. Irradiation homogène de l'échantillon :

Tous les échantillons exposés étaient sous forme de poudre. L'homogénéité d'irradiation de cette poudre posa 3 contraintes :

- *Homogénéité de la poudre.* Si l'homogénéité des échantillons indemnes est patente pour les échantillons de synthèse, elle requiert plus d'attention pour les échantillons "naturels" composés, tels que les charbons. Elle peut être améliorée par un broyage supplémentaire et attentif de ces échantillons *avant* leur irradiation.
- *Couverture de toute la surface disponible de l'échantillon par le faisceau X incident.* En effet, il n'est pas toujours possible de distinguer les parties exposées des parties non exposées aux rayons X. En outre, lorsque la zone exposée peut être distinguée, son prélèvement exclusif reste délicat et avec pertes. Le mélange des 2 phases exposée + non exposée brouillerait l'analyse ultérieure. La hauteur de 5-6 mm de la nappe X incidente est le principal facteur limitant la surface exposable.
- *Homogénéité de l'irradiation en épaisseur.* Là encore, il n'est pas possible de prélever la seule couche superficielle de l'échantillon exposé (en outre, les couches plus profondes seraient inutiles et donc à proscrire). L'épaisseur de poudre exposée doit donc être, au plus, de l'ordre de grandeur de la profondeur de pénétration des X. Cette profondeur dépend, à spectre X incident donné, de la densité de la *poudre* et de l'absorptivité X du matériau. Nous verrons en section 4.6 (table 4.2, colonnes 3-6) que ce critère d'homogénéité fut largement respecté pour les matériaux carbonés. Il constitue cependant une contrainte plus sévère pour les silicates et le ferrocène, lesquels absorbent plus efficacement les X.

3. Position verticale de la surface exposée :

Cette contrainte est directement dictée par l'horizontalité de la nappe de rayons X incidents, et par l'incidence normale souhaitable des rayons X sur l'échantillon. Elle peut induire un certain tassement de la poudre dans la partie inférieure de la cellule à échantillon. Ce tassement peut être limité en remplissant correctement la cellule, et en évitant de la choquer ou de la faire vibrer *en position verticale et après remplissage*. Outre le tassement, la verticalité de la cellule peut induire une fuite de la poudre dans la partie inférieure de la cellule, fuites qui devront être évitées.

4. Non échauffement de l'échantillon :

Le projet de cette thèse étant l'étude des modifications des échantillons sous l'effet des rayons X et non sous l'effet d'un rayonnement IR thermique externe, il convient d'éviter tout échauffement du montage, en particulier à proximité immédiate de l'échantillon.

La contrainte imposant l'exposition de toute la surface de l'échantillon invite à utiliser un faisceau incident légèrement surdimensionné par rapport à cette surface. Ceci assure en effet une liberté minimale du positionnement de l'échantillon dans le faisceau X, sans pour autant remettre en cause le caractère total de la surface exposée. Cependant, le faisceau débordant de l'échantillon est absorbé par la cellule contenant celui-ci. Ce débordement constitue la principale cause d'échauffement de la cellule (cf. figure 4.5 p.92).

Il est alors possible d'évaluer la puissance à évacuer : Le diamètre du faisceau incident tombant sur chaque cellule est de 9 mm. La surface de l'échantillon est de 35.3 mm². La surface de débordement est donc de 28.3 mm² par cellule. La nappe X pouvant éclairer simultanément 5 cellules porte-échantillons, la surface totale de débordement des faisceaux X atteignant les cellules est de 142 mm². Or, la puissance surfacique keV-intégrée

(ou intensité bolométrique) du faisceau X de BM5 est de $0.61 \text{ W/mm}^2/175 \text{ mA}$, le courant d'anneau de stockage moyen utilisé étant de 175 mA . La puissance totale à évacuer est donc de l'ordre de 90 W .

L'échauffement résultant a été effectivement mesuré en différents points des cellules, et pour différents couplages thermiques entre les cellules et leur support. Ces mesures ont confirmé qu'un simple refroidissement du montage par eau est nécessaire et suffisant.

Par ailleurs, le faisceau traversant et non absorbé par les échantillons doit être arrêté hors montage, afin d'éloigner des échantillons la source de chaleur que son absorption représente.

5. Contrôle de l'environnement chimique des échantillons en cours d'irradiation :

Les premières irradiations furent menées en laissant les cellules porte-échantillons à l'air libre. Ceci se traduit par une forte, générale et rapide oxydation de toutes les pièces métalliques du montage confinées dans l'ozone produit par les rayons X dans l'air. Bien que gênantes, ces dégradations furent moins préoccupantes que les signes d'oxydation et de post-oxydation détectés par spectroscopie IR sur les échantillons exposés aux rayons X dans ces conditions (voir aussi la fin de la section 3.2.3). Il devint donc nécessaire de confiner les cellules d'irradiation sous atmosphère neutre d'argon durant les expositions. Un boîtier quasi-hermétique parcouru par un faible flux d'argon et enfermant l'ensemble des cellules fut donc conçu et réalisé. Plus tard, ce même dispositif fut également utilisé sous atmosphère d'hydrogène.

6. Spectre X incident aussi "mou" que possible :

Bien que le spectre du faisceau X délivré par l'aimant de courbure de la ligne BM5 soit raisonnablement comparable aux spectres astrophysiques mentionnés en chapitre 1, la composante X-mous du faisceau parvenant au montage est rudement coupée (cf section et figure 4.10 p.100). Cette coupure est essentiellement due aux fenêtres de béryllium traversées par le faisceau en amont du montage. (cf fin de section 4.2 p.85). Il convient donc avant tout de ne pas accentuer cette limitation spectrale. L'épaisseur des milieux traversés par le faisceau entre sa sortie de la ligne et les échantillons doit donc être minimale. À cette fin, le montage fut installé directement à la sortie du faisceau X dans l'air. En outre, les fenêtres d'entrée du boîtier d'irradiation et du compartiment à échantillon des cellules furent choisies en conséquence.

7. Neutralité chimique et Intégrité physique du compartiment à échantillon :

La neutralité chimique du compartiment fut remise en cause par l'apparition d'oxyde affectant le laiton des cellules irradiées, lors des premières irradiations menées à l'air libre. Cette forte oxydation était principalement due à l'ozone produit par les X lors des premières irradiations effectuées à l'air libre. Il devenait alors difficile de prélever les échantillons exposés sans les polluer par un peu d'oxyde. Le confinement des cellules en atmosphère neutre suffit à résoudre ce problème.

Le compartiment à échantillon des cellules était initialement clos, sur ses 2 faces, par un film de Kapton⁷ de $25 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les premières irradiations de quelques heures ne remirent pas en cause l'excellente résistance mécanique du Kapton. Cependant, au delà de $\sim 10 \text{ h}$ d'irradiation en faisceau blanc, le Kapton s'est révélé fragile en devenant cassant⁸. Des crevaisons affectèrent plusieurs compartiments à échantillons, laissant ceux-ci s'écouler dans la boîte d'irradiation. Pour les irradiations de longue durée, il fut ainsi nécessaire d'ajouter / substituer un film d'aluminium de $12 \mu\text{m}$ à celui de Kapton.

⁷ Marque déposée de Dupont de Nemours. Le Kapton est un film de polyimide constitué exclusivement de "CHON". Il est utilisé notamment pour son excellente résistance mécanique et sa stabilité chimique, qualités qu'il tient même en conditions agressives.

⁸ L'atmosphère d'argon ni changea rien.

4.3.2 Éléments et caractéristiques du montage

Le montage est globalement composé de 5 parties :

1. Les cellules porte-échantillons.
2. Un support en cuivre massif, refroidi par eau, surveillé en température, et pouvant recevoir un maximum de 8 cellules.
3. Le boîtier d'irradiation recevant le support en cuivre. Le boîtier hermétiquement fermé confine le support et les cellules en atmosphère contrôlée.
4. Les écrans découpant la nappe X en faisceaux de diamètre ajusté à la taille des compartiments à échantillons.
5. La circuiterie :
 - Fils et connecteurs des thermocouples
 - Circuit d'alimentation en argon (ou H₂).
 - Circuit de refroidissement par eau.

4.3.2.1 Cellule porte-échantillon

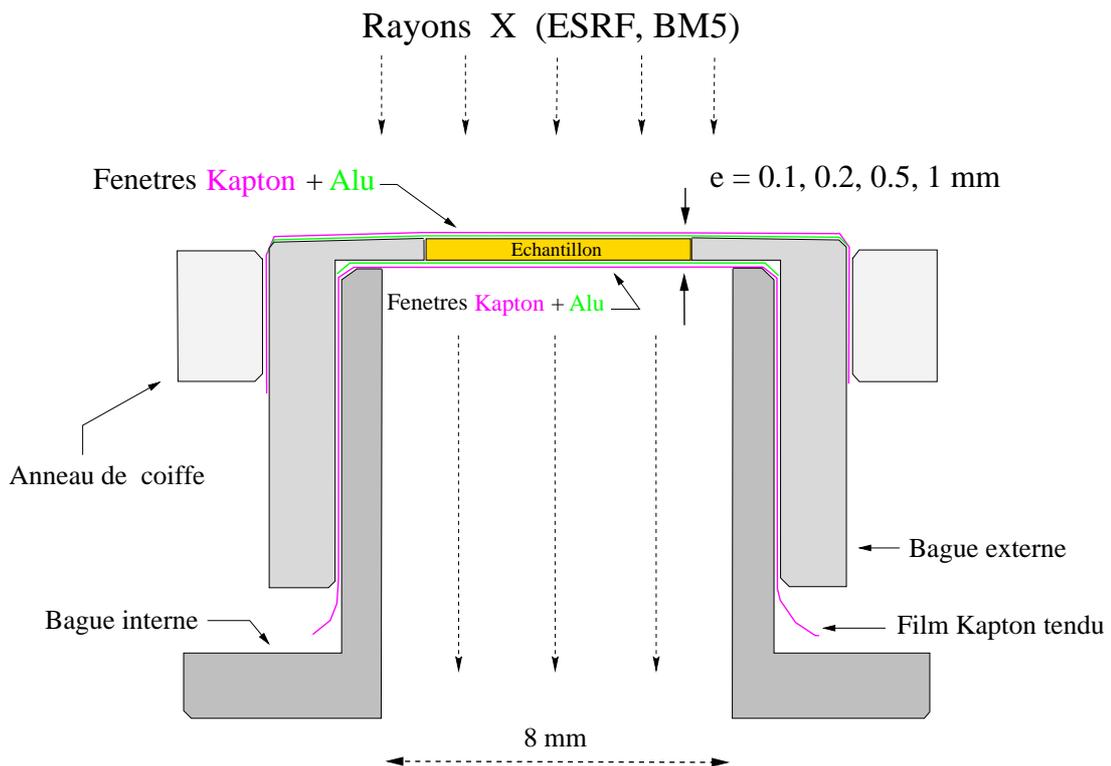


FIG. 4.3: Cellule d'irradiation X des échantillons

Chaque cellule se compose de 3 bagues en laiton (Figures 4.3 et 4.8). Le compartiment à échantillon est percé dans la partie initialement borgne de la bague externe. Il consiste en un évidement *carré de 6 mm de côté à angles arrondis* (6 mm=dimension verticale du faisceau. forme carrée : afin de rester dans les limites de la géométrie cylindrique de chaque cellule, tout en **maximisant le volume du compartiment**. coins arrondis : afin de faciliter le nettoyage du compartiment après irradiation, ainsi que son usinage). La paroi supérieure évidée de la bague externe est *calibrée en épaisseur*. L'**épaisseur de l'échantillon** qui y est entreposé et nivelé est donc **homogène et connue**.

Cette bague externe s'enfile sur la bague interne en prenant en sandwich une feuille d'aluminium de $12\mu\text{m}$ et une feuille de Kapton de $25\mu\text{m}$, la feuille d'Al servant de base au compartiment à échantillon. La seule feuille de Kapton ne supporte pas les longues irradiations. L'enfilement des 2 bagues poinçonne la feuille d'Al (peu souple et résistant). La feuille de Kapton résiste au poinçonnage et permet de maintenir le poinçon d'Al.

Après remplissage et nivellement de l'échantillon dans la loge ainsi créée, le compartiment est fermé à l'aide de nouvelles feuilles d'Al et de Kapton prises en sandwich entre la bague externe et l'anneau de coiffe.

Afin d'**éviter toute fuite d'échantillon** entre les feuilles d'Aluminium et les parois du "plafond calibré" de la bague externe, ces parois sont usinées très légèrement convexes, forçant ainsi les feuilles à se tendre sur les bords *saillants* du compartiment.

Les plis de la feuille de Kapton dépassant sous l'anneau de coiffe sont éliminés au cutter, afin de **ménager un bon contact thermique** entre la partie libre de la bague externe et le berceau du support refroidi qui la recevra.

Finalement, 3 incisions sont percées dans l'épaisseur des 2 feuilles coiffant la cellule, sur 3 des 4 cotés du compartiment. Elles visent à **faciliter la purge de l'échantillon avant l'irradiation**. Le côté non percé sera positionné en bas lors de l'exposition aux X.

Une vingtaine de cellules furent ainsi usinées et numérotées (dans la masse : l'encre résiste difficilement aux rayons X), avec des épaisseurs calibrées allant de 0.1 à 1 mm. Leur surnombre permet de préparer plusieurs séries d'irradiations *sans avoir à attendre, à vider et à nettoyer les cellules de l'irradiation précédente* pour préparer l'irradiation suivante. Ces manoeuvres s'étant montrées longues et parfois délicates, il apparut grandement préférable de les anticiper, ou de les différer à l'issue de la session d'irradiations.

4.3.2.2 Support des cellules

Le support des cellules fut usiné dans du cuivre massif et refroidi par eau. La nappe de rayons X incidente ayant une largeur totale de 110 mm, il fut possible d'exposer simultanément jusqu'à 5 cellules adjacentes. Cependant, le support fut conçu afin de pouvoir recevoir un total de 8 cellules. Ce surnombre permet de gérer les temps d'exposition de manière plus souple et varié (le temps de faisceau est précieux). Exemple : on équipe le support avec 8 cellules. On irradie les 5 de gauche pendant 45 mn. On translate manuellement le boîtier pour irradier les 5 de droite pendant 1h15. Résultat : Les 3 de gauche ont vu 45 mn de faisceau, les 2 du centre : 2 h, les 3 de droite : 1h15. Ce qui permet en outre d'économiser sur le temps de purge du boîtier, purge nécessaire avant toute irradiation.

Le positionnement des cellules sur leur support est représenté en figures 4.4 et 4.8. Un dégagement est ménagé dans le support au dessus de chaque berceau de cellule afin de pouvoir positionner et retirer les cellules *déjà assemblées et sans les désassembler*.

Une fois posée sur son berceau, chaque cellule est poussée vers l'avant de sorte que la collerette de sa bague interne touche le berceau. Puis la vis supérieure est serrée de manière à maintenir la cellule et assurer un bon contact entre sa bague externe et son berceau. Enfin, l'anneau de coiffe est poussé à fond contre le berceau. L'ensemble de ces opérations visent à maximiser le contact thermique de la cellule avec le berceau.

Le refroidissement du support est assuré par circulation d'eau dans sa base. Les soudures "chaudes" des 3 thermocouples de surveillance en température sont implantées dans le cuivre presque à hauteur de faisceau (celui-ci est masqué en amont), entre les cellules (cf photo 4.8). Leur distance aux berceaux est minimale, de l'ordre de 6 mm.

Le support est flanqué du couvercle latéral du boîtier d'irradiation. Ce couvercle est recouvert d'une pellicule de caoutchouc assurant l'étanchéité du boîtier fermé. En outre, le couvercle

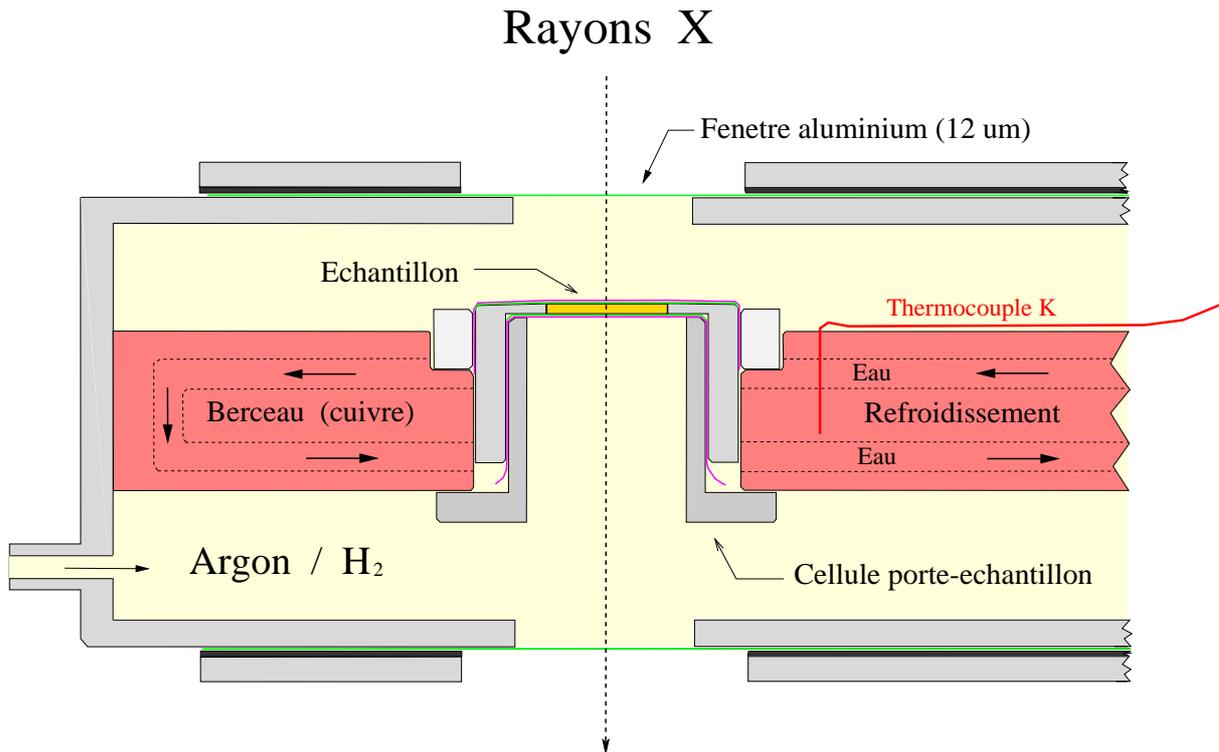


FIG. 4.4: Boîtier d'irradiation X et support des cellules

est percé de manière à laisser passer les fils des thermocouples (de la cire est coulée dans le couvercle le long des fils, une fois ceux-ci passés). Enfin, la base du couvercle est percée et filetée de manière à recevoir les 2 tuyaux d'alimentation et d'évacuation en eau, lesquels sont équipés d'une bride de raccord et d'un robinet (figure 4.7).

4.3.2.3 Boîtier d'irradiation

Il est constitué d'une section de profilé en aluminium. Un des cotés en a été hermétiquement et définitivement bouché. Le boîtier est percé de 2x8 fenêtres d'entrée/sortie du faisceau X. Ces fenêtres de 12 mm de diamètre sont centrés sur l'axe des berceaux à cellules. Elles sont recouvertes d'une feuille d'Aluminium de 12 μm hermétiquement maintenue contre le boîtier par une plaquette d'aluminium percée et recouverte d'une pellicule de caoutchouc (cf photos 4.6 et 4.7).

La fermeture du boîtier est assurée par le couvercle latéral fixé sur le support à cellules : Une vis s'appuyant sur le coté fixe du boîtier tire le support à cellules et plaque hermétiquement le caoutchouc du couvercle latéral contre le boîtier.

4.3.2.4 Écrans de réduction de la nappe X en faisceaux (figure 4.5)

Un premier écran de plomb de 5mm d'épaisseur est directement fixé sur la flasque de sortie de la nappe X dans l'air. Il est percé de 5 trous de Ø 12 mm, lesquels définissent les 5 faisceaux X tombant sur le module d'irradiation. Cet écran intercepte une puissance de 180 W. La flasque d'acier inox lui servant de support fait office de radiateur passif. Cependant, un radiateur additionnel constitué d'une simple plaque d'aluminium de $\sim 0.1 \text{ m}^2$ fut fixée à ce premier écran en plomb, afin de soulager thermiquement la flasque.

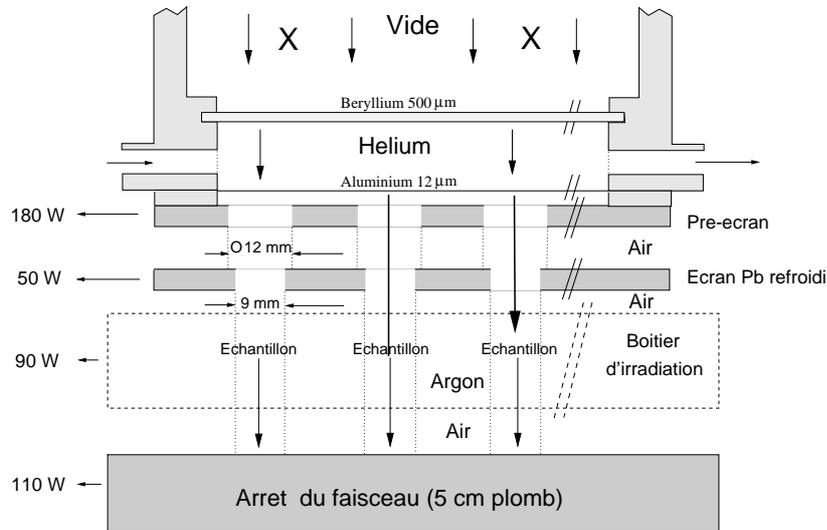


FIG. 4.5: Nappe X : Sortie du vide et configuration

Figure 4.6 :

De haut en bas, on peut distinguer : 1) L'écran de plomb réduisant la largeur des pinces X de 12 à 9 mm. Il est fixé sur une équerre, elle-même fixée sur un tube refroidi par eau. 2) Le boîtier d'irradiation, équipé de ses 2 raccords + robinets pour Ar/H₂. Il vient se fixer sur la base de l'équerre ci-dessus (Base refroidie, équerre et boîtier sont couplés avec les 2 mêmes vis). 3) Le support des cellules, en cuivre massif refroidi par eau (raccords + robinets à droite). Sur les 8 berceaux à cellules, 7 sont ici équipés (collerettes arrière des cellules visibles). On distingue en outre les fils et connecteurs des 3 thermocouples.

Figure 4.7 :

Le module d'irradiation est ici assemblé. Après complète introduction du porte-cellules dans le boîtier, le couvercle latéral ferme hermétiquement le boîtier sous atmosphère confinée.

Figure 4.8 :

Le porte-cellule est ici vu de face. 2 des 3 thermocouples sont visibles. Un des berceaux des cellules a été laissé vacant afin d'en laisser voir la géométrie. Seule la 4^{ème} cellule est prête à l'emploi. On distingue la forme carrée du compartiment à échantillon des différentes cellules. La cellule à fente n'a pas été utilisée. L'anneau de coiffe équipe les 2 cellules centrales. Le filetage des vis de maintien a été lissé sur les 2/3 de leur longueur, afin d'être réduit à sa seule partie utile. Ceci permet un retrait plus rapide des cellules irradiées. Ce retrait se faisant à l'air ambiant, cette rapidité permet de limiter les risques de post-oxydation. Après leur retrait, les cellules sont promptement stockées, *en l'état*, dans un dessiccateur sous vide, en attendant, après la session d'irradiations, l'analyse spectroscopique IR des échantillons qu'elles contiennent.

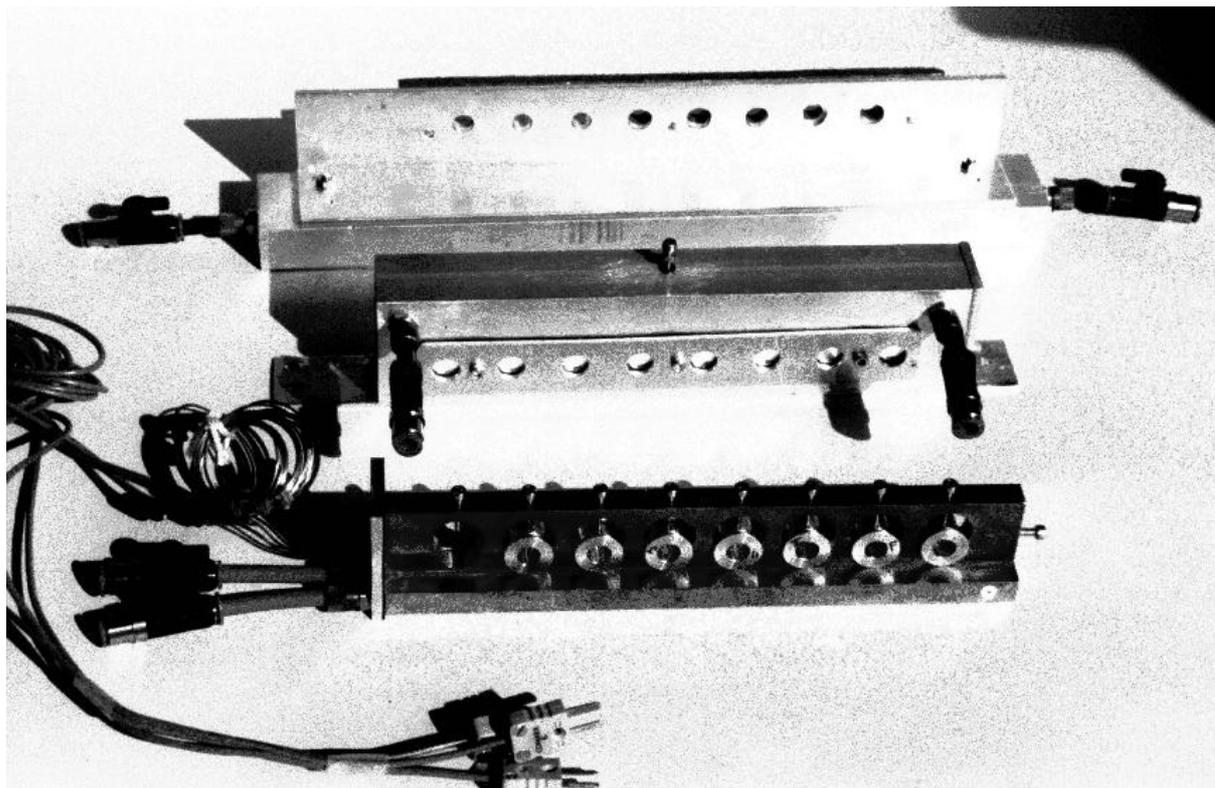


FIG. 4.6: Module d'irradiation : Écran refroidi, boîtier, Porte-cellules.

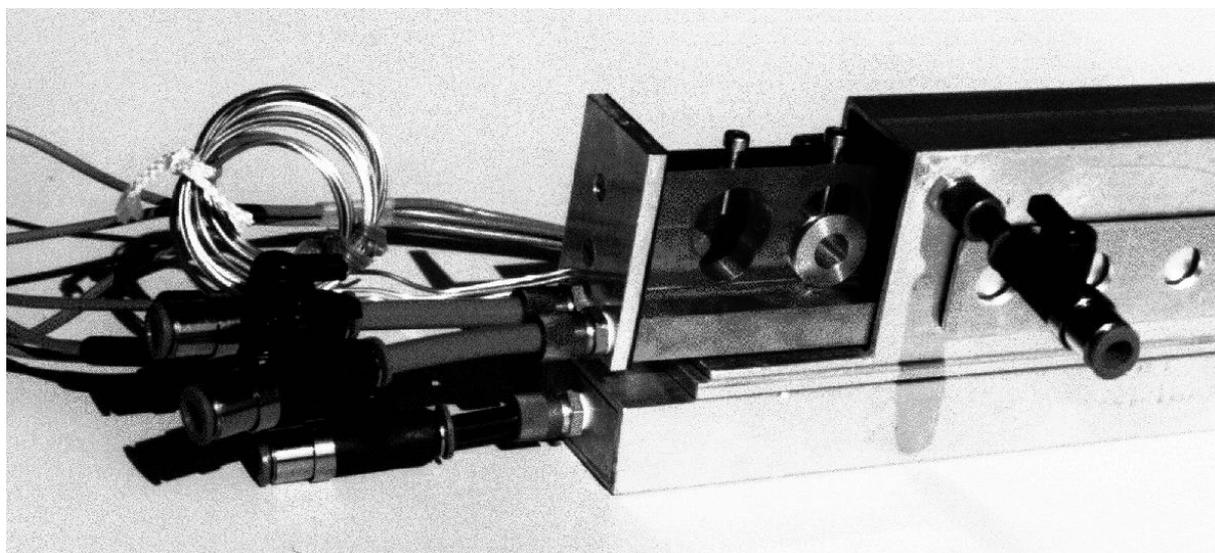


FIG. 4.7: Montage du module d'irradiation



FIG. 4.8: Détail du porte-cellules équipé

Figure 4.9

- Ar : Bouteille B20 et circuit d'Argon C (ou d'hydrogène H₂) alimentant le boîtier d'irradiation *en circuit ouvert et en légère surpression*. 2 robinets équipent l'entrée et la sortie du circuit d'argon au niveau du boîtier d'irradiation.
- Base : Base du module d'irradiation, solidaire de l'écran secondaire et refroidie par eau (cf "eau").
- BB : Bulle-à-Bulle (eau) situé en sortie du circuit d'argon. Son débit permet de visualiser la très légère surpression en Ar ou H₂ maintenue à l'intérieur du boîtier d'irradiation. Cette surpression compense les pertes en Ar ou H₂ dues aux micro-fuites du boîtier, et préserve ainsi le contenu du boîtier de toute pollution par l'air ambiant.
- Circuit d'hydrogène* : Pour des raisons de sécurité, les irradiations sous hydrogène demandèrent une présence continue. La sortie du bulle-à-bulle fut équipée d'un tuyau d'évacuation du trop-plein de H₂ débouchant dans la hotte H. Afin d'estimer la pertinence d'une ventilation supplémentaire du montage, le débit des micro-fuites du boîtier fut évalué en disposant un autre bulle-à-bulle à l'entrée du boîtier, la différence de débit des 2 bulle-à-bulle visualisant le débit des fuites. Ces fuites se sont révélées modestes. La position de la hotte fut ajustée au mieux. Le barbotage continu du gaz alimentant le boîtier dans l'eau d'un B-a-B est à éviter, dans la mesure où il accroît les risques de pollution du boîtier par des traces d'eau.
- Boîtier : Boîtier d'irradiation contenant les cellules porte-échantillons et leur support refroidi par eau.
- eau : Le circuit d'eau de refroidissement se dédouble pour alimenter et traverser simultanément 1) le porte-cellules en cuivre enfermé dans le boîtier d'irradiation. 2) la base du boîtier, solidaire de l'écran de plomb vertical situé juste en amont du boîtier (cf 4.3.2.4). Les entrées et sorties d'eau de la base du boîtier sont équipées d'un robinet simple. Celles alimentant le porte-cellules en cuivre sont chacune équipées de 2 robinets en série, robinets permettant le débranchement du porte-cellules sans risque d'écoulement provenant ni du porte-cellule ni de la pompe.
- H : Hotte d'aspiration de l'ozone produit par le faisceau X lors de son parcours dans l'air ambiant (44 mm en amont du boîtier + ~ 4 cm en aval).
- R : Réservoir d'eau thermostaté et pompe indépendante fonctionnant en circuit fermé et alimentant le circuit de refroidissement par eau du montage.
- T : Fils et connecteurs des 3 thermocouples K de surveillance thermique du support des cellules à échantillons. Les données thermiques sont lues et affichées de manière logicielle depuis la salle de contrôle de la ligne.
- X : Bride de sortie de la nappe de rayons X, en bout de ligne. Cette bride supporte les fenêtres de béryllium et d'aluminium de sortie de ligne, fenêtres ventilées sous hélium en circuit ouvert. Lors des irradiations sous argon, le trop-plein de ce circuit d'hélium fut détourné de son bulle-à-bulle afin d'être injecté et venir contribuer à l'alimentation du boîtier en gaz inerte (ce branchement est ici non représenté).
- XY : Table à 3 vis, supportant le montage et permettant le réglage manuel de son horizontalité face au faisceau X.
- Z : Table en Z permettant l'ajustement manuel fin de la hauteur du boîtier au niveau du faisceau X.
- Le bloc de 5x12x20 cm³ de plomb servant d'arrêt-faisceau a ici été retiré afin de laisser apparaître le boîtier d'irradiation. Ce bloc est normalement posé sur la platine XY, en regard des trous de sortie X du boîtier, et au plus près de ceux-ci afin de limiter au minimum le trajet du faisceau X dans l'air ambiant (→ ozone → forte oxydation des pièces métalliques environnantes.). Ce bloc arrête une puissance de ~ 110 W. L'échauffement notable (T ~ 50-100 °C) mais raisonnable qui en résulte dispense de son refroidissement actif.
-

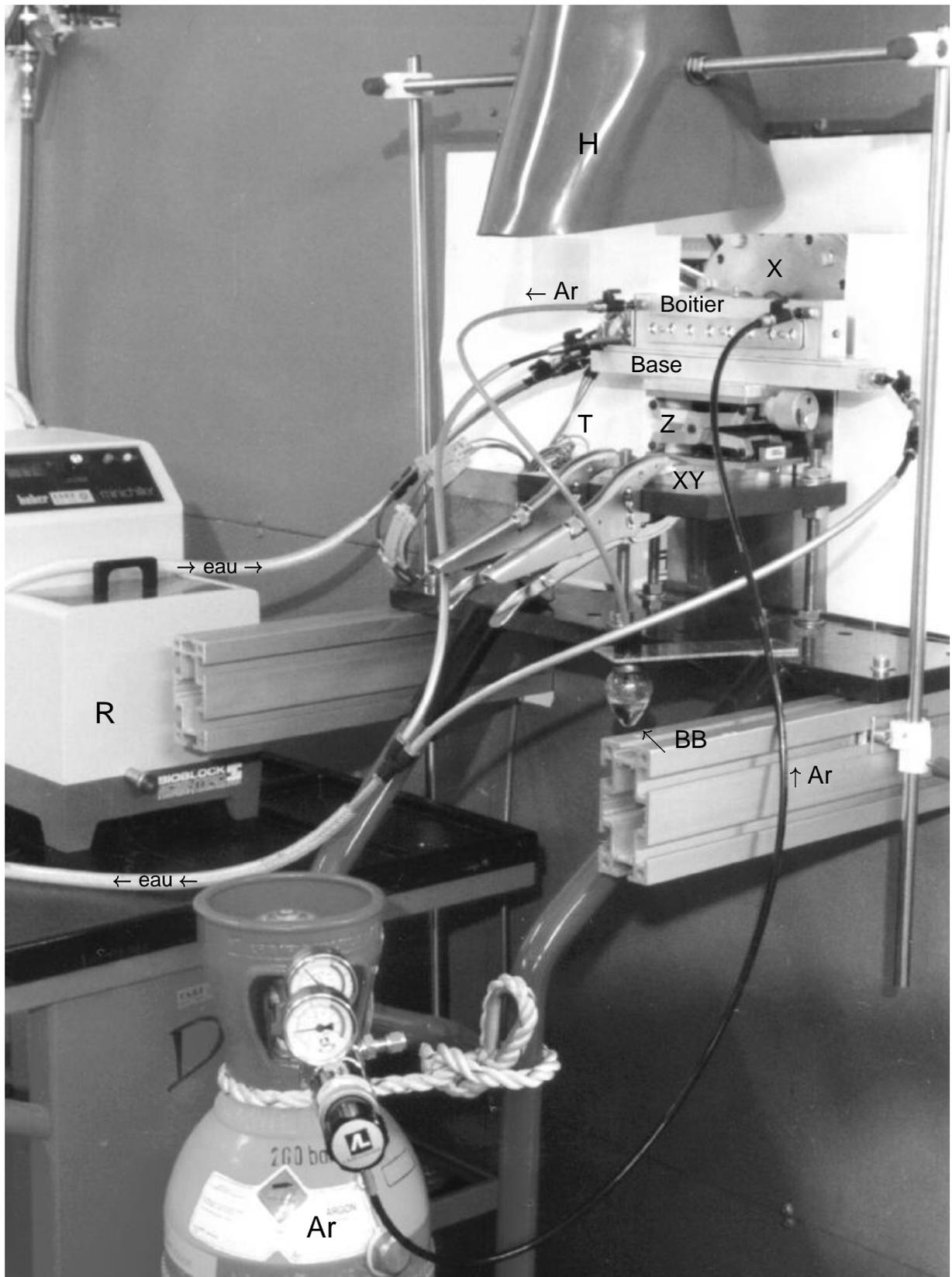


FIG. 4.9: Montage expérimental : Vue d'ensemble

Afin de réduire de 12 à 9 mm le diamètre des faisceaux X tombant sur les cellules, un second écran de 5 mm de plomb fut usiné et disposé à 1 cm en amont du boîtier d'irradiation (haut de la photo 4.6). Cet écran est fixé sur une équerre en aluminium. Cette équerre est elle-même fixée sur une tube de profilé Alu fermé et refroidi par eau. La puissance à dissiper est ici de l'ordre de 50 W.

Une marge de manoeuvre de $\sim(12-9)/2=1.5$ mm est ainsi autorisée pour le positionnement du module d'irradiation en regard des faisceaux issus de l'écran primaire.

4.4 Protocole expérimental

Le protocole systématiquement appliqué fut le suivant :

1. Planification des irradiations durant une session

Cette planification est préparée en fonction du temps de faisceau disponible, des échantillons et des durées d'exposition choisies pour chacun d'eux, du nombre maximal de cellules disponibles pour un certain type d'échantillon (épaisseur), etc.

2. Préparation des cellules

Le choix et l'ordre de passage des échantillons étant fixés, les cellules respectives sont vérifiées, préparées, remplies, closes, incisées et stockées sous vide en dessiccateur (de 2h à 1 jour avant l'irradiation). Le remplissage des compartiments à échantillon doit être total, mais sans tassement excessif.

3. Installation du montage sur la ligne BM5

- Mise en état de la ligne de manière à obtenir la largeur totale maximale du faisceau blanc disponible (mise hors faisceau du monochromateur, ouverture maximale des systèmes de fentes de la ligne, flux d'hélium pour la fenêtre de sortie en béryllium, etc). Cablage pour les thermocouples.
- Installation et réglage de l'écran primaire sur la flasque de sortie à l'air du faisceau. Alignement dans la nappe X.
- Installation du module d'irradiation, "collé" contre l'écran primaire. Alignement sur les faisceaux X débités par l'écran primaire : Cet alignement est effectué avec le module complet, support de cellules compris. 2 cellules VIDES sont disposées sur le support, en face des 2 faisceaux de bord. Sous argon, afin de ne pas endommager le montage par oxydation interne. Le réglage est considéré comme correct lorsque les marques projetées des faisceaux traversant les 2 cellules et émergents du boîtier ont la forme des compartiments à échantillon des 2 cellules, prouvant que la surface totale des échantillons sera irradiée (pour les autres positions comme pour les 2 testées). Installation de la circuiterie.

4. Installation des cellules dans leur berceau sur le support

- Cassage du vide du dessiccateur avec de l'argon.
- Sortie des cellules concernées.
- Mise en pompage du dessiccateur.
- Installation des cellules sur le support.

5. Irradiation

- Fermeture et purge (~ 10 mn) du boîtier d'irradiation.
- Réglage fin du débit d'argon. Mise en marche du circuit de refroidissement. Vérification de la surveillance en température. Réglage de la position de la hotte.

- Ouverture du faisceau X.
L'asservissement en température fut réglé à 18°C, avec des modulations de $\pm 1^\circ\text{C}$ d'une période de l'ordre de 10 mn. Le saut en température à l'ouverture / fermeture du faisceau, mesuré avec les thermocouples au niveau du support des cellules était de l'ordre de 1.5°C. Les températures mesurées aux 3 points étaient peu sensibles à la position des 5 cellules adjacentes exposées, sur les 8 positions possibles. Ceci illustre la faiblesse des inhomogénéités thermiques au niveau du support refroidi, et donc l'efficacité du refroidissement jusqu'au niveau des cellules.
- Vérification régulière du débit du bulle-à-bulle du circuit d'argon.

6. Fin de l'irradiation, stockage des cellules irradiées

- Arrêt du faisceau X.
- Éventuelle translation du module d'irradiation face à l'écran primaire, en vue d'une seconde irradiation sans déchargement des cellules. Dans ce cas, itération de la procédure décrite au point précédent. Puis,
- Sortie du support du boîtier.
- Dégagement des cellules irradiées.
- Cassage du vide du dessiccateur avec de l'argon.
- Stockage des cellules irradiées dans le dessiccateur. Retrait du dessiccateur des cellules de l'irradiation suivante.
- Mise en pompage du dessiccateur.

L'intensité du courant d'anneau variait quasi-linéairement de 200 à 150 mA durant les sessions d'irradiation, soit en moyenne 17.5 cA.

L'ensemble des irradiations de tests et mise au point du montage se déroulèrent en 5 sessions totalisant 4 jours de faisceau, entre le 23/8/96 et le 26/3/97. Les irradiations effectives d'échantillons eurent lieu les 7,13/4, 1,10,11,21/5, 14/6 et 5,14/7 1997, totalisant 8.5×24 h de faisceau réparties en 7-8 sessions sur 4 mois.

Un minimum de quelques jours était requis entre 2 sessions, afin de pouvoir effectuer l'analyse spectroscopique des échantillons de la session passée, et ainsi d'orienter l'étude en fonction des résultats fraîchement acquis.

4.5 Remarques

4.5.1 Focalisation

Les durées d'exposition des échantillons aux rayons X furent souvent non négligeables. Certaines d'entre elles dépassaient 24 h continues. La pertinence d'une focalisation du faisceau sur les échantillons est donc à examiner. En premier lieu, une telle focalisation devrait conserver toute l'étendue spectrale du faisceau X⁹ Car les spectres astrophysiques X sont essentiellement constitués d'un continuum.

Quels que soient les moyens employés pour assurer une telle focalisation, 2 problèmes majeurs apparaîtraient :

- La focalisation résulterait en une plus grande densité d'énergie sur les échantillons. L'intégrité *physique* de ceux-ci serait alors sérieusement remise en cause, empêchant d'en étudier a posteriori les modifications *photo-chimiques*.

⁹ et donc toute la puissance spectrale incidente.

- Au moins une des 2 dimensions du faisceau disponible sera réduite par le facteur de focalisation, ce facteur affectant de la même manière la surface exposée de l'échantillon. Or, la focalisation du faisceau n'augmente pas sa profondeur de pénétration¹⁰. Ceci interdirait d'augmenter l'épaisseur d'échantillon exposé, afin que l'irradiation reste homogène en épaisseur. Le *volume* d'échantillon exposé serait donc restreint d'un facteur égal au facteur de focalisation. Or, avec le dispositif actuellement utilisé, ce volume d'échantillon s'est révélé nominal, voire parfois légèrement inconfortable.

Il apparaît donc finalement qu'une telle focalisation n'est pas souhaitable. La densité d'énergie et les dimensions du faisceau X actuellement disponibles en aval d'un aimant de courbure tel que celui alimentant la ligne ESRF BM5 paraissent en fait optimales.

4.5.2 Utilisation d'une source X wiggler ou onduleur

La constante préoccupation de réduction des durées d'irradiation amène à envisager l'utilisation d'un wiggler ou d'un onduleur comme source X.

Le spectre émis en aval d'un onduleur est un spectre de raies (figure 4.2) difficilement comparable aux spectres astrophysiques (cf. 1.1). L'utilisation d'un onduleur n'est donc pas indiquée pour le présent travail.

Le faisceau disponible en aval d'un wiggler a une surface typique $< 10\text{mm}^2$, pour une puissance spectrale 100-1000 fois supérieure à celle délivrée par un aimant de courbure. Les remarques faites concernant la focalisation (ci-dessus) s'appliquent de la même manière ici, et rendent les wigglers inadaptés au but recherché.

4.5.3 Filtrage spectral

À source X disponible donnée, il pourrait être intéressant d'isoler certaines bandes spectrales **larges**¹¹, afin d'étudier les *contributions respectives* de rayons X ayant des gammes d'énergies différentes.

La limite d'énergie inférieure d'une bande peut être aisément fixée soit par le spectre incident soit en faisant passer le faisceau à travers un *atténuateur*. Le choix du matériau et de l'épaisseur du milieu traversé permet d'ajuster l'énergie de photon de cette coupure "douce" et la transmission maximale souhaitée. Un exemple de courbe de transmission d'un tel atténuateur est donné en ligne pointillée en figure 4.10.

La coupure en énergie haute est couramment effectuée à l'aide d'un miroir travaillant en réflexion spéculaire (régime de Fresnel)¹². Cependant, les angles d'incidence¹³ requis sont usuellement $< 1^\circ$. Ces faibles angles imposent l'utilisation de miroirs très longs, typiquement 100-200 fois plus longs que la largeur du faisceau à intercepter et réfléchir. En outre, ces miroirs

¹⁰ Les dispositifs de focalisation filtrant toujours les hautes énergies, cette profondeur de pénétration serait même réduite par la focalisation

¹¹ i.e. beaucoup plus larges que les bandes spectrales fines usuellement obtenues à l'aide de cristaux utilisés en diffraction de Bragg ($\Delta E/E \sim 10^{-3} - 10^{-4}$). Les faisceaux "monochromatiques" obtenus avec de tels cristaux sont utilisés comme *sonde calibrée*, alors que notre but est de *modifier* le matériau exposé, non de le sonder.

¹² L'indice de réfraction de *tous* les matériaux (miroirs) étant très légèrement inférieur à 1 ($n=1-\delta$, $0 < \delta < 10^{-4}$) dans le domaine des rayons X, il existe un angle d'incidence critique $\alpha_c(E) \simeq \sqrt{2\delta(E)}$ au delà duquel le faisceau provenant de l'air (ou du vide) n'est plus réfléchi (loi de Fresnel). Réciproquement, à angle d'incidence i donné, seules les composantes spectrales E du faisceau pour lesquelles $\alpha_c(E) \simeq \sqrt{2\delta(E)} > i$ seront réfléchies. $\delta(E)$ étant une fonction *décroissante*, seules les bases énergies sont réfléchies, le miroir absorbant les autres. Un tel miroir constitue donc un filtre passe-bas en énergies de photon.

¹³ En optique X, ceux-ci sont comptés à partir de la surface, non à partir de sa normale

doivent être super-polis (avec une rugosité résiduelle de surface typiquement de l'ordre de 1-5 Å)¹⁴, ce qui les rend rares et chers. La ligne BM5 est normalement équipée d'un miroir de 1 m de long permettant d'intercepter et réfléchir le faisceau sur les 6 mm de sa hauteur. Cependant, ce miroir fut indisponible durant toute la durée de ce travail.

Une telle étude spectrale n'a, ici, pas été menée. Elle peut donc constituer un développement intéressant au travail exposé ici.

4.5.4 Aménagement possible du montage

Sans remettre en cause la complète conception de l'expérience déjà montée, il serait possible d'améliorer le dispositif disponible. Principalement, le remplacement des fenêtres de 12 µm d'aluminium fermant actuellement le boîtier d'irradiation, par des fenêtres de 0.5 mm de béryllium, permettrait de soumettre le boîtier à des différences de pression plus importantes. Il deviendrait alors possible d'effectuer les irradiations sous vide primaire local. Une autre exploitation possible serait l'irradiation d'échantillons sous H_2 en sur-pression (~2 bars) à flux de H_2 quasi-nul (ce qui conduirait, par confinement, à une plus forte présence d'hydrogène atomique dans le boîtier, hydrogène H_2 dissociée par les faisceaux X.). Cet aménagement demanderait en premier lieu de réaliser un nouveau boîtier dans les règles de l'art technique, les micro-fuites du boîtier actuel n'étant dues qu'à mon talent limité de bricoleur amateur (limité quoique utile, en cas de pénurie de temps, d'argent, et de personnes compétentes disponibles).

4.6 Spectre et dose X

4.6.1 Spectre X utilisé

Le spectre du rayonnement synchrotron est un *spectre continu* couvrant tout le domaine électromagnétique. Il est cependant possible de définir l'*énergie caractéristique*, ou *critique* E_c d'une source de rayonnement synchrotron comme la borne spectrale en deçà de laquelle la moitié de la puissance spectrale totale est rayonnée. En reprenant les notations données pour l'équation (4.1), nous avons alors :

$$E_c = K \frac{B E_e^2}{m_e^3} \quad \text{avec} \quad K = \frac{3he}{4\pi c^4} \quad (4.3)$$

La production de photons de haute énergie tels que les rayons X nécessite donc l'utilisation d'émetteurs chargés de faible masse propre et de forte énergie totale. Le stockage et le rayonnement d'*électrons*, et parfois, ailleurs qu'à l'ESRF, de *positons*, répond au mieux à cette contrainte.

Le spectre émis en aval de l'aimant de courbure BM5 utilisé à l'ESRF est représenté par la courbe tiretée-pointillée en figure 4.10. L'échelle absolue de brillance vaut pour une distance à l'anneau égale à 40 m, c'est-à-dire à l'emplacement du montage utilisé et décrit en section précédente.

La ligne de lumière BM5 est en fait équipée d'un second aimant de courbure, de champ $B=0.4$ T, placé en série avec le premier. Pour comparaison, le spectre délivré par cet aimant et mesuré à 40 m en aval de celui-ci est représenté en tirets. Il illustre le décalage du spectre vers les X plus mous, amollissement dû au moindre champ B et prévu par l'équation (4.3).

¹⁴ La diffusion engendrée par la rugosité de surface croît en E^3 . À qualité de surface donnée, elle est donc $\sim 10^{10}$ fois plus intense à $E=10$ keV qu'à $\lambda \simeq 5000$ Å

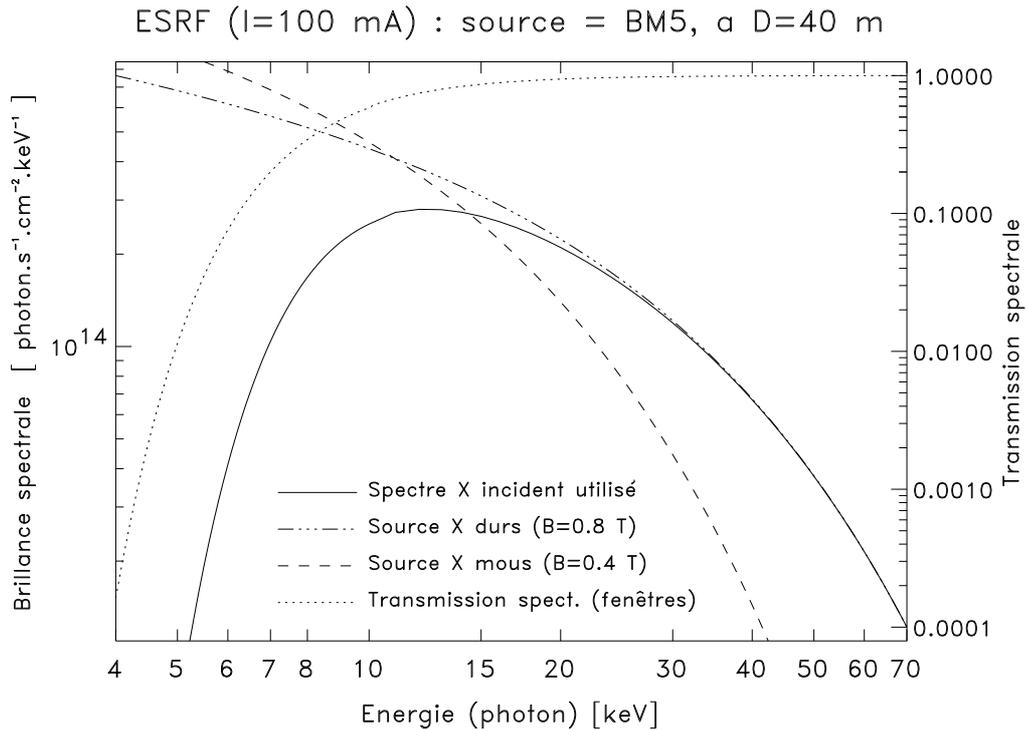


FIG. 4.10: Source X (ESRF, BM 5)

Cependant, au niveau du module d'irradiation, ces spectres ne sont pas accessibles en l'état. Le rayonnement issu de l'aimant de 0.4 T est stoppé par un système de fentes, au niveau de la seconde section de vide de la ligne, à ~ 20 m de l'aimant. Cette partie de la ligne a été conçue de manière modulable, afin de pouvoir éventuellement utiliser ces X plus mous, dans un avenir à moyen terme. Ces X ne furent pas accessibles durant la période de cette thèse.

Le spectre délivré par l'aimant de 0.8 T n'arrive pas non plus intact au niveau de sa sortie dans l'air. Nous avons évoqué en 4.2 les différentes fenêtres de béryllium séparant les 4 sections de vides de la ligne. Ces fenêtres absorbent essentiellement les X mous du faisceau.

Ainsi, le calcul du spectre X atteignant effectivement les échantillons doit tenir compte de l'ensemble des milieux filtrants interposés entre l'aimant de courbure et la surface des échantillons, soit :

- 2.5 mm de béryllium (fenêtres de la ligne BM5).
- 36 μm d'aluminium = 3 feuilles de 12 μm : Feuille de sortie de ligne (cf figure 4.5), 1 feuille sur le boîtier d'irradiation, une dernière fermant les compartiments à échantillons (fig.4.3). Notons qu'une fenêtre de béryllium de 0.50 mm a une transmission quasiment égale à celle d'une feuille d'aluminium de 12 μm . Ainsi, l'aménagement du boîtier évoqué en section 4.5.4 ne changerait pas la transmission totale du montage.
- 25 μm de Kapton : Feuille couvrant les cellules porte-échantillon.
- 44 mm d'air.
- 5.5 mm d'argon, au sein du boîtier d'irradiation. Malgré l'état gazeux de l'argon, son fort Z rend sa contribution à l'absorption aucunement négligeable, même sur une si courte distance.

La courbe totale de transmission résultant de ces filtrages est représentée en pointillés (échelle de droite) en figure 4.10. Cette courbe met en évidence la coupure des basses énergies par la chaîne de transmission optique de la ligne.

Finalement, le spectre du faisceau atteignant les échantillons est le produit du spectre de la source d'X durs par la transmission spectrale. Il est représenté en trait plein.

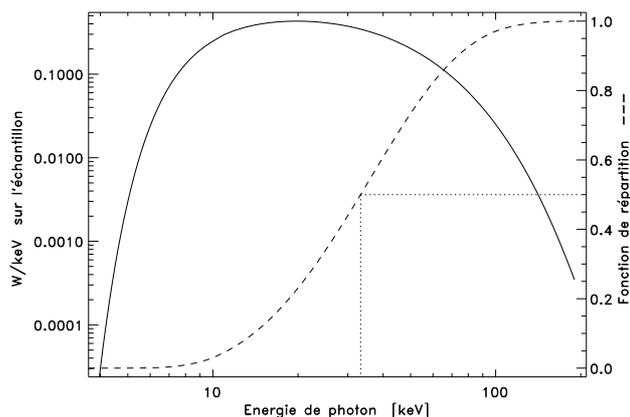


FIG. 4.11: Puissance spectrale incidente

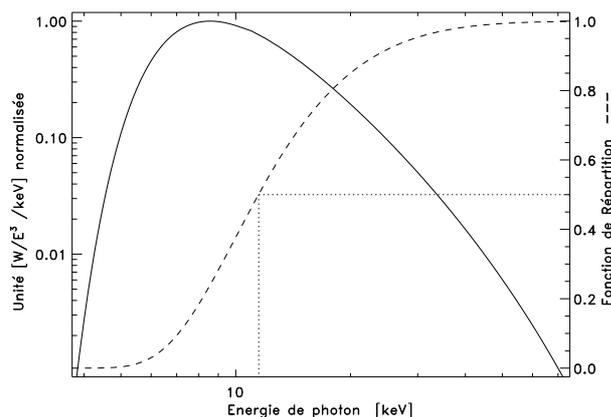


FIG. 4.12: Puissance spectrale absorbée

On en déduit la puissance spectrale incidente sur chaque échantillon (figure 4.11) en multipliant par E le spectre $Y(E)$ incident utilisé (figure 4.10), puis par les 35.3 mm^2 de surface exposée de chaque échantillon.

On notera que les figures 4.10 et 4.11 sont calculées pour un courant standard d'anneau de stockage $I=100 \text{ mA}$, alors que les expériences ont, en moyenne, été menées avec $I=175 \text{ mA}$.

Enfin, la puissance spectrale *standard et normalisée* absorbée par les échantillons est affichée en figure 4.12. Elle a été évaluée en multipliant la puissance spectrale incidente par $1/E^3$, loi décrivant la décroissance asymptotique de la section efficace d'absorption de tout matériau. Cette évaluation ne tient aucunement compte des seuils d'absorption des matériaux considérés. Elle est donc particulièrement sujette à caution en deçà de 7 keV.

4.6.2 Comparaison avec les spectres astrophysiques

Les unités et échelles logarithmiques utilisées pour l'affichage du spectre incident expérimental (figure 4.10) et les spectres astrophysiques de la section 1.1 étant au moins équivalentes sinon identiques, la comparaison visuelle de ces différents spectres est immédiate. Cette comparaison révèle essentiellement un **fort déficit en X mous expérimentaux**. Ce déficit fixe une des limites de l'exploitation *directe* de ce travail.

Cependant, la limite spectrale de validité de ce travail peut être nuancée et discutée selon 2 approches :

- Les données astronomiques, notamment en imagerie, sont rares ou de faibles résolutions, sur le domaine 10-200 keV. Les satellites ASCA, AXAF et XMM commencent ou s'apprêtent à explorer plus avant la gamme 5-10 keV. Et déjà ASCA observe des flashes en X durs (8 keV) autour de certaines étoiles. Mais les observations *détaillées et extensives* au delà de 10 keV restent à acquérir. Ces observations sont directement tributaires des moyens technologiques susceptibles de les effectuer. Pour des raisons physiques fondamentales, les faisceaux blancs d'X durs se laissent difficilement focaliser, expliquant ainsi le retard des développements technologiques et des observations astronomiques au delà de 10 keV.

Historiquement, nous pouvons remarquer que les observations nouvelles, issues d'avancées technologiques, modifient sensiblement, sinon profondément la vision que l'on a des objets observés. Les récents exemples du télescope spatial Hubble (dans sa version à lunettes), ou du satellite ISO, sont à ce titre particulièrement illustratifs.

Si de nouvelles données astronomiques ne modifient probablement pas les poids relatifs

des X mous et X durs¹⁵, notre appréciation de la contribution des rayonnements plus durs à la physique des objets ré-observés peut, elle, encore évoluer.

- Les processus d'interaction X-matière en deçà et au-delà de 10 keV ne sont pas foncièrement différents. Les différences entre les 2 domaines se manifestent surtout en terme de *répartition spatiale des effets* (surface/volume d'un grain ou d'une nébuleuse protostellaire).

4.6.3 Intensité et fluence incidente. Dose absorbée

4.6.3.1 Terminologie "photométrique"

Quelques rappels de définitions clarifieront l'exposé :

Bolométrique : Relatif à une quantité intégrée sur tout le spectre considéré.

Luminosité (stellaire) : Puissance totale bolométrique rayonnée (par une étoile) [W].

Intensité, Flux : Puissance surfacique [W/m^2].

Fluence : Intensité ou flux intégré dans le temps = énergie reçue par unité de surface [J/m^2].

Dose : Énergie interceptée par unité de masse d'échantillon exposé [J/kg]=[Gy]. Pour un échantillon se présentant sous forme solide en grains (ou agglomérats de grains) de tailles micrométriques, nous avons vu en section 2.3 (p.65) que la *dose déposée* (essentiellement par les électrons Auger et les photo-électrons) dans l'échantillon est pratiquement égale à la *dose interceptée* par celui-ci.

4.6.3.2 Intensité, ou flux incident

Nous avons vu (point 4.3.1 page 88) que l'intensité bolométrique délivrée par la ligne BM5 de l'ESRF et arrivant sur les échantillons est de $6,1 \cdot 10^5 W/m^2/(175 mA)$, pour une intensité de courant d'anneau de stockage moyenne utilisée de l'ordre de 175 mA.

4.6.3.3 Fluence incidente

À forme spectrale X incidente donnée (figure 4.10), la puissance surfacique bolométrique¹⁶ tombant sur les échantillons ne dépend plus que de l'intensité I du courant d'anneau de stockage (I exprimé en [cA]). L'énergie incidente en est déduite par intégration sur la durée de l'irradiation (exprimée en [h]).

Spectre X [keV]	Commentaire	Intensité bolométrique	
		surfacique [kJ/cm ² /cA.h]	∫ sur cellule [kJ/cA.h]
0.1 – 100	à la source	12.17	4.29
0.1 – 100	sur échantillon	10.33	3.64
0.1 – 200	à la source	12.49	4.40
0.1 – 200	sur échantillon	10.69	3.76

TAB. 4.1: Énergie X incidente : Facteurs de conversion

¹⁵ Les X durs finissent toujours par se thermaliser en rayonnements plus mous... Par exemple sur de la poussière.

¹⁶ = keV-intégrée

La table 4.1 présente les différents coefficients de conversion [cA.h]→[kJ/cm²] ou [kJ/cellule]. La contribution spectrale au delà de 100 keV apparaît marginale (2.5%) (cf. aussi la fonction de répartition de puissance spectrale représentée en tirets figure 4.11). En outre, le filtrage dû aux différentes fenêtres traversées par le faisceau depuis sa source jusque sur l'échantillon prélève environ 15% de la puissance bolométrique de la source X.

En pratique, seuls les chiffres encadrés seront utilisés.

Exemple : L'irradiation dure 2 h, avec un courant d'anneau $I=17.5$ cA. Elle est donc complètement caractérisée par la donnée du spectre en figure 4.10 et de la quantité $2 \times 17.5=35$ [cA.h]. Durant cette irradiation, l'énergie reçue par unité de surface exposée de l'échantillon vaut $10.69 \times 35=374$ [kJ/cm²], et sur toute la cellule porte-échantillon : $3.76 \times 35=132$ [kJ].

4.6.3.4 Dose absorbée

Les processus d'absorption, de relaxation et de dépôt de l'énergie des photons X au sein de la matière exposée sont détaillés en sections 2.1 à 2.3.

La dose absorbée par un échantillon dépend

- Du spectre et de l'énergie du faisceau incident.
- De l'absorptivité spectrale du matériau.
- De l'épaisseur du matériau (auto-écrantage).

L'absorptivité spectrale dépend principalement de la densité électronique vue par le photon X incident.

- Au niveau atomique, cette densité électronique dépend du nombre atomique Z des atomes. Ainsi, seule la stoechiométrie de l'échantillon compte. Sa forme chimique importe peu (les rayons X voient essentiellement les électrons de coeur des atomes, non les électrons de valence assurant les liaisons chimiques. Autrement dit, l'énergie d'un photon X est toujours très supérieure à l'énergie d'une liaison chimique).
- Au niveau microscopique, la densité électronique dépend du confinement des atomes entre eux, c'est-à-dire de la densité du matériau.

La quantification des niveaux d'énergie des atomes ne remet pas en cause les grands traits de cette description schématique de l'absorptivité X.

La table 4.2 présente les principaux paramètres d'irradiation des divers échantillons considérés.

Les doses X maximales administrées sont donc de l'ordre de 1 GGy pour les échantillons carbonés, et de 10 GGy pour les échantillons silicés et le ferrocène. Ces doses sont du même ordre de grandeur que les doses X absorbées au sein des régions de formation d'étoile, mais considérablement moindres (facteur $\sim 10^{4 \rightarrow 7}$) que celles calculées au sein des restes de supernovae, pour les galaxies calmes ou les noyaux actifs de galaxies (section 2.5).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Matériaux	Densité poudre g / cm ³	Epaisseur exposée mm	Epaisseur pénétrée [mm]			Fluence X		Dose X absorbée		
			E _{photon} [keV] =			incid. max cA.h	MJ	unitaire MGy / (cA.h)	maximale	
			6	10	20				GGy	keV/ C ou Si
Ferrocène	0.72	0.4	0.44	0.26	1.8	432	4.62	43.4	18.7	36.1
Naphtalène	0.63	1.0	1.6	8.2	81	86	0.92	2.27	0.20	0.027
Pyrène	0.63	1.0	1.6	8.1	81	432	4.62	2.31	0.97	0.127
Coronène	0.25	1.0	4.0	21	203	432	4.62	2.44	1.05	0.136
Rubrène	0.56	0.50	1.8	9.2	91	395	4.22	2.32	0.92	0.121
Vouters	0.61	0.5	1.3	6.3	59	399	4.27	3.22	1.28	0.186
Vouters brut	0.62	0.45	0.96	2.9	23	395	4.22	6.68	2.64	0.41
Escarpelle	0.62	0.50	1.3	6.5	62	399	4.27	3.03	1.21	0.163
Escarpelle brut	0.75	0.50	0.71	2.3	19	395	4.22	6.74	2.66	0.40
Graphite	0.43	1.0	2.2	11	112	198	2.12	2.48	0.41	0.051
SiC	0.070	1.0	1.41	6.3	50	432	4.62	28.3	12.2	5.06
SiO ₂	1.40	0.11	0.088	0.40	3.3	399	4.27	20.7	8.26	5.14
Olivine	1.50	0.11	0.092	0.18	1.4	432	4.62	37.4	16.2	25.7

TAB. 4.2: Échantillons : Paramètres d'irradiation X

Table 4.2 :

- C.1 : Les échantillons sont regroupés en leurs différentes classes : Organométallique, PAHs, Charbons, Siliciums.
- C.2 : La densité *effective* des échantillons *en poudre* est estimée de manière expérimentale : La masse d'échantillon issue du remplissage d'une cellule porte-échantillon (1 mm d'épaisseur) est pesée. Le volume de la cellule étant connue, on en déduit la densité de l'échantillon dans des conditions similaires aux conditions d'irradiation. Ce procédé est itéré 3-4 fois. La densité présentée ici est la moyenne de ces 3-4 estimations. La dispersion de ces estimations est de l'ordre de 4%. L'incertitude plus grande (10%) sur la densité du coronène est due à sa consistance fibreuse, la longueur des fibres étant de l'ordre de grandeur des dimensions de la cellule.
La faible densité du coronène est due à sa structure fibreuse. La sur-densité de la forme brute du charbon Escarpelle est due à sa minéralisation particulièrement prononcée. La très faible densité de la poudre nanométrique de SiC explique la sensibilité de cette poudre à l'électricité statique.
- C.3 : L'épaisseur exposée est celle du compartiment des cellules respectivement utilisées. Les compartiments ayant une surface de 35.3 mm², les colonnes 2-3 permettent de calculer la masse d'échantillons exposée. L'incertitude du niveau de remplissage des compartiments est de l'ordre de 20-50 μm. L'incertitude relative des épaisseurs en SiO₂ et Olivine est donc forte.
- C.4-6 : Les profondeurs de pénétration sont relatives à la forme *pulvérulente* des échantillons, non à leur forme monolithique. La comparaison des colonnes 4-6 avec la colonne 3 permet d'estimer l'homogénéité de l'irradiation en épaisseur. La décroissance de la pénétration du ferrocène entre 6 et 10 keV est due au seuil d'absorption du fer à 6.4 keV. Les PAH sont, à toutes énergies, pénétrés de manières comparables. L'exception du coronène est due à sa faible densité. Les faibles épaisseurs de silicates pénétrées rendent critique l'homogénéité de leur irradiation. Cependant, il convient de garder en mémoire (figure 4.12) que l'énergie des photons de la puissance spectrale moyenne absorbée est de ~12 keV.
- C.7-8 : Ces colonnes caractérisent les irradiations les plus longues et intenses réalisées. La conversion de la colonne 7 en la colonne 8 fait usage du coefficient 10.69 du tableau 4.1. Le naphthalène montra des changements remarquables dès les faibles doses. Son irradiation n'a pas été poussée. Au contraire, le graphite s'est révélé particulièrement stable. N'ayant montré aucune altération pour des doses médianes, son irradiation n'a pas été prolongée.
- C.9 : Cette colonne est une mesure directe de l'absorptivité X keV-intégrée des matériaux, mesure indépendante de leur densité effective. L'absorptivité du ferrocène apparaît nettement dominante. Celles des siliciums sont également respectables.
- C.10 : Ces doses sont calculées à l'aide des colonnes 7 et 9. **Les doses infligées aux échantillons en laboratoire sont du même ordre de grandeur que la plupart des doses astrophysiques** estimées en 1.1. L'éventail des conditions X astrophysiques étant très large (flux X débités, masses absorbantes, durées d'irradiation), la comparaison labo/astro *détaillée* de ces doses devra ensuite être traitée au cas par cas.
- C.11 : Cette colonne est une formulation microscopique locale de la colonne 10. La relation C.10→C.11 est :

$$\text{Dose [eV/e}^{nt}] = \frac{\text{Dose [Gy]} \mathcal{M}}{1000 e \mathcal{N}}$$

avec \mathcal{M} : Masse molaire (table 3.1), \mathcal{N} : Nombre d'Avogadro, et $e=1.61 \cdot 10^{-19}$ J/eV. On gardera en mémoire le fait que cette dose est *interceptée*, non stockée.

Chapitre 5

Spectrométrie infrarouge des échantillons

5.1 Introduction

De manière générale, la spectrométrie IR recouvre des aspects aussi vastes et variés que peuvent l'être les différents états physiques et formes des échantillons à étudier : Molécules isolées d'un gaz, liquides, solides en film, en poudre, ou monolithiques, etc. Pour la forme solide des échantillons considérés ici, différentes techniques spectroscopiques peuvent être utilisées. La première section de ce chapitre évoque brièvement trois de ces techniques et justifie mon **choix pour la spectrométrie par transmission**. Appliquée à des solides en poudre, cette méthode requiert la fabrication d'une pastille solide de matière (matrice) transparente dans le domaine infrarouge considéré, dans laquelle les grains d'échantillon sont dispersés et maintenus. Le **protocole spectrométrique** adopté est décrit en section 2. La fabrication des pastilles en est une phase déterminante. Son caractère très technique m'a invité à en rendre précisément compte en annexe G. Le **traitement des spectres** est évoqué en troisième section. Enfin, la quatrième et dernière section de ce chapitre est consacrée à l'étude et à l'évaluation des **incertitudes expérimentales** relatives à la spectrométrie pratiquée. Les principaux paramètres du protocole expérimental et leurs influences sur les résultats y sont passés en revue.

La spectroscopie InfraRouge des échantillons fut effectuée sur le spectromètre à transformée de Fourier IFS 28 (Bruker) du laboratoire de chimie de l'ESRF.

La première analyse IR des échantillons irradiés et stockés en dessiccateur sous vide fut souvent faite dans les jours suivant leur irradiation, exceptionnellement jusqu'à 2 semaines après. Le calendrier "spectroscopique" fut donc contemporain à celui des irradiations, et débuta essentiellement en avril 1997. Durant cette période (1/4-15/7), la spectroscopie effectuée permit de définir les orientations et la pertinence des irradiations à poursuivre, à pousser, ou au contraire à arrêter. Cette période fut aussi l'occasion d'affiner progressivement le protocole d'analyse spectroscopique. Suite aux dernières irradiations, un mois complet fut dédié à une ré-analyse systématique et homogène de l'ensemble des échantillons, selon le protocole finalement mis au point. Ce mois fut aussi celui des tests de vérifications et de répétabilité spectroscopiques.

5.2 Choix d'une méthode

5.2.1 Différentes spectroscopies IR

Il n'existe pas *UNE* spectroscopie IR mais différentes techniques permettant d'estimer la réponse spectrale IR ou les constantes optiques d'un matériau à l'état solide. Ces techniques diffèrent en fonction de

- la *forme* de l'échantillon : monolithique ou divisée.
- son environnement : milieu d'indices différents de ceux du matériau.
- son *mode d'interaction* avec le rayonnement incident : Absorption, ou réflexion.

On distingue principalement trois méthodes, basées sur l'analyse des modifications spectrales d'un faisceau IR incident d'intensité connue :

1. La *spectroscopie par transmission* mesure l'atténuation du faisceau IR après traversée dans le matériau à caractériser.
2. La *spectroscopie par réflexion diffuse* (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (Spectroscopy) : DRIFT(S)) mesure le taux de lumière qu'un échantillon pulvérulent diffuse.
3. La *spectroscopie à réflexion totale atténuée* (Attenuated Total Reflectance : ATR). Un faisceau IR subit une réflexion totale sur la face interne d'un cristal de fort indice de réfraction. Un échantillon plaqué contre la face externe du cristal frustre alors la réflexion totale en favorisant plus ou moins l'atténuation de l'onde évanescente qui s'y propage. La mesure du faisceau IR réfléchi frustré permet d'en déduire une information sur l'absorptivité de l'échantillon (cf par exemple [Harrick 1965] ou [Colthup *et al.* 1990, p.92-94]).

Ces méthodes utilisent souvent le même spectromètre (source, interféromètre, détecteur). Chaque méthode peut alors être pratiquée en équipant le compartiment à échantillon du spectromètre avec le montage spécifique à la méthode retenue.

La méthode par réflexion totale frustrée s'applique exclusivement aux échantillons solides massifs ou sous forme de films. Son emploi est donc inadapté aux échantillons en poudre.

La méthode DRIFT est utilisable uniquement avec des échantillons finement pulvérisés, dilués ou non dans une poudre-matrice transparente en IR. Cette méthode était donc a priori utilisable dans le cadre de ce travail, et instrumentalement disponible à l'ESRF.

Enfin, la spectroscopie par transmission est la plus pratiquée. Elle est utilisable soit pour des échantillons en film ou lame, soit pour des échantillons en poudre. Pour ces derniers, il est nécessaire de "simuler" un film d'échantillon apte à être traversé par le faisceau IR. À cette fin, les grains d'échantillon sont dispersés dans une matrice pulvérulente transparente aux IR. Le frittage¹ à froid du mélange pulvérulent échantillon + matrice permet alors d'obtenir une pastille solide "tenant" le pseudo-film d'échantillon dispersé. L'atténuation du faisceau IR à travers la pastille est alors directement fonction de l'absorptivité de l'échantillon et de sa concentration au sein de la pastille. Le dosage de cette concentration permet ainsi d'ajuster l'épaisseur de ce pseudo-film afin d'optimiser le rapport Signal/Bruit de l'atténuation.

[Pieters & Englert 1993] discutent et comparent de manière extensive ces différentes méthodes.

5.2.2 Spectroscopie par transmission

En *spectroscopie par transmission*, on définit usuellement

¹ Frittage : Mise sous pression du matériau granulaire, aboutissant à l'obtention d'un solide (polycristallin) par coalescence des grains initiaux.

- La *transmittance* :

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (5.1)$$

- L'*absorbance* :

$$A(\lambda) = -\text{Log}_{10}(T(\lambda)) \quad (5.2)$$

où I_0 et I sont respectivement l'intensité incidente et l'intensité transmise du faisceau IR, à la longueur d'onde λ considérée.

La *loi de Beer-Lambert* traduit l'atténuation d'un faisceau incident d'intensité I_0 par un *matériau homogène, d'épaisseur constante e, et d'absorptivité α* :

$$I = I_0 \exp(-\alpha e) \quad (5.3)$$

En supposant que seul le matériau dispersé dans la matrice absorbe le faisceau, nous pouvons alors écrire :

$$A = \frac{e}{\text{Ln}(10)} \alpha(\lambda) \quad (5.4)$$

Enfin, l'épaisseur e du pseudo-film d'échantillon traversé vaut :

$$e = \frac{m}{S \rho} \quad (5.5)$$

d'où finalement

$$\alpha(\lambda) = A(\lambda) \text{Ln}(10) S \frac{\rho}{m} \quad (5.6)$$

avec

λ : Longueur d'onde.

A : Absorbance mesurée (cf éq.5.2).

S : Surface de la pastille traversée.

m : Masse d'échantillon dans la pastille.

ρ : Densité de l'échantillon (monolithique) (cf table 3.1).

La pesée de l'échantillon entrant dans la composition de la pastille, ainsi que la mesure expérimentale de l'absorbance A à travers la pastille, permettent ainsi de déterminer l'absorptivité spectrale $\alpha(\lambda)$ de l'échantillon. De là, il est possible d'en déduire la partie imaginaire k de l'indice optique complexe $p=n+i.k$ du matériau :

$$k = \frac{\alpha(\lambda) \lambda}{4\pi} \quad (5.7)$$

Enfin, les relations de dispersion de Kramers-Krönig liant les parties réelle et imaginaire n et k de l'indice optique permettent de calculer n à partir de k . Leur forme originelle est ([Krönig 1926], [Kramers 1928]) :

$$n(\nu) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\nu' \cdot k(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu' \quad \text{et} \quad k(\nu) = \frac{2\nu}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{n(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu' \quad (5.8)$$

où \mathcal{P} désigne la valeur principale des intégrales prise aux singularités des intégrandes, et $\nu = c/\lambda$. En pratique, on préfère à ces intégrales indéfinies une forme soustractive à point d'ancrage en une fréquence ν_0 pour laquelle n est connu ([Ahrenkiel 1971]). Cette formulation permet de restreindre l'intégration sur un domaine fini en nombres d'ondes :

$$n(\nu) = n(\nu_0) + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \left[\frac{\nu' k(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} - \frac{\nu' k(\nu')}{\nu'^2 - \nu_0^2} \right] d\nu' \quad (5.9)$$

Charbon Vouters

Charbon Escarpelle

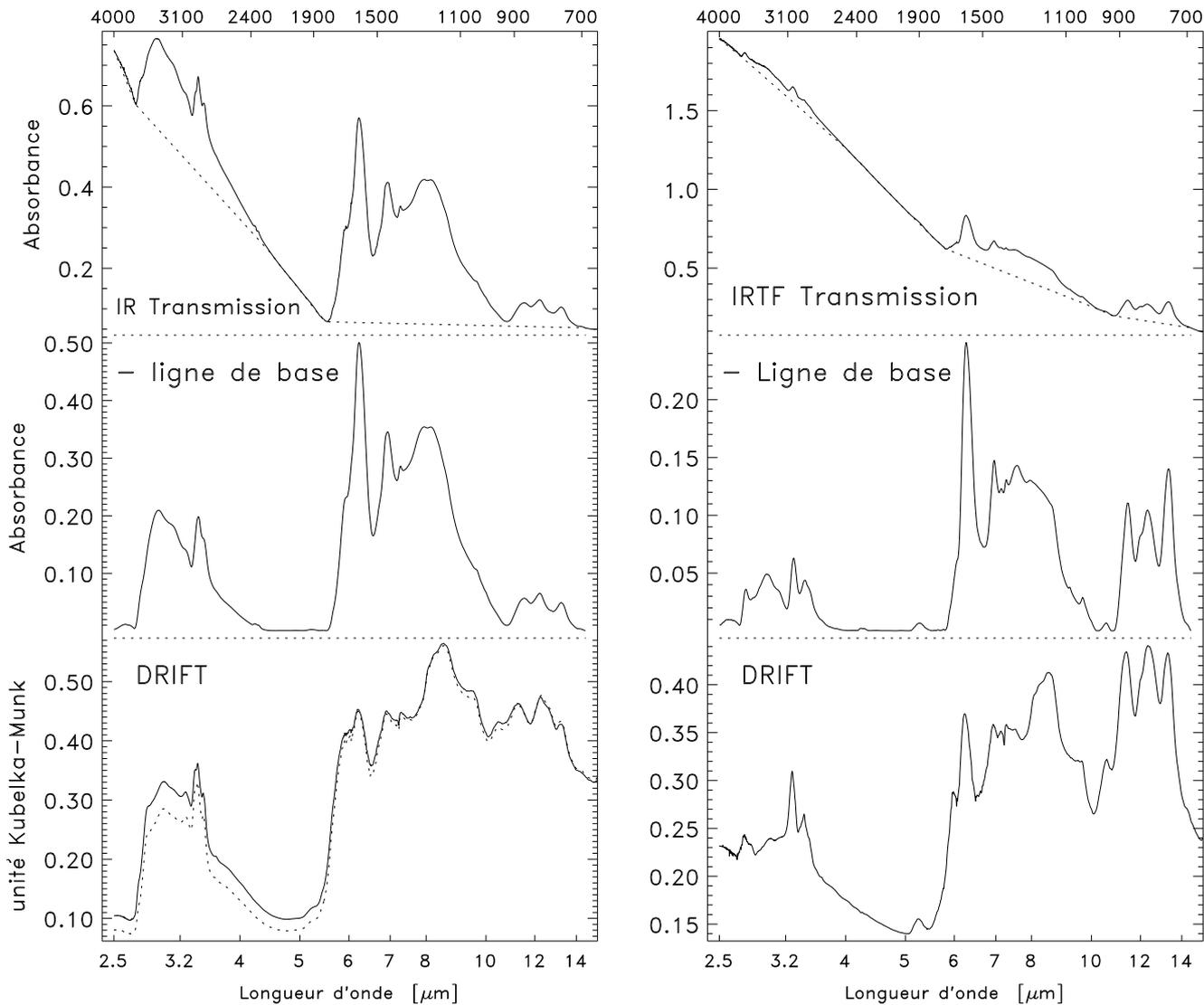


FIG. 5.1: Comparaison des mesures IR en transmission et en réflexion

Les deux échantillons de test (charbons) ont été soumis aux mêmes protocoles expérimentaux (pour les attributions, cf section 3.5).

En haut : Spectres en transmission → absorbance, sans traitement.

À mi-hauteur : Spectres en absorbance après correction de ligne de base "élastique" (cf section 6) (cette ligne de base figure en pointillés sur les graphes du haut).

En bas : Spectres mesurés en réflectance et convertis selon la relation (5.11).

La forme des spectres bruts en absorbance est pratiquement irreconnaissable en DRIFT. En absorbance, la forte pente du continuum à faible λ est attribuable au caractère semi-conducteur des charbons. Ce continuum n'est pratiquement pas visible en DRIFT. En revanche, les bandes O-H à $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ et C-H à $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ sont clairement identifiables avec les 2 méthodes. Un continuum croissant à grandes longueurs d'onde semble affecter exclusivement les spectres DRIFT. La bosse DRIFT remarquable à $8.5 \mu\text{m}$ a probablement pour contre-partie le massif Vouters à $8.0 \mu\text{m}$ en absorbance, le décalage étant dû à la pente du continuum DRIFT sous-jacent. Cette bosse est également remarquable pour le charbon Escarpelle, *mais seulement en DRIFT*. La bande étroite à $6 \mu\text{m}$ est dominante en absorbance mais pratiquement effacée en DRIFT. L'origine controversée de cette bande (vibrations C-C aromatiques) et sa versatilité illustrent la complexité de l'analyse spectrale et la potentielle complémentarité des différentes méthodes.

La courbe pointillée en bas à gauche est le spectre DRIFT du charbon Vouters après en avoir poussé le broyage. La forme du spectre est peu affectée, mais son niveau baisse sensiblement aux courtes longueurs d'onde. [Fuller & Griffiths 1978] étudient les effets de taille de grains en DRIFT et remarquent que les variations relatives d'intensité des bandes dépendent de la position de celles-ci. Ces effets sont étudiés en section 5.5.3 pour les spectres en absorbance. Enfin, [Arnold & Wagner 1988] les évaluent en *émittance* pour différents minéraux.

La diffusion engendrée par les grains de l'échantillon au sein de leur matrice constitue la principale difficulté expérimentale de la spectroscopie par transmission. En effet, si la lumière transmise par la pastille n'est pas assez largement collectée, sa partie diffuse échappe au bilan détecté et est comptée comme terme d'absorption additionnel (= terme d'*extinction*).

L'intensité de la diffusion Rayleigh d'une onde de longueur λ par un ensemble de particules de tailles $a < \lambda/20$ est d'intensité ([Van Krevelen 1993, p.276])

$$I_d = \frac{24 \pi^3}{\lambda_0^4} \cdot \frac{(n^2 - n_0^2)^2 n_0^2}{(n^2 + 2n_0^2)^2} V I_0 \quad (5.10)$$

où I_0 est l'intensité incidente, λ_0 : la longueur d'onde dans le milieu baignant les particules (ici la matrice), n_0 : l'indice de réfraction de ce milieu, n : l'indice de réfraction des particules, et V : le volume total des particules diffusantes.

Il est possible de réduire, voire de pratiquement annuler cet effet :

1. En choisissant une matrice d'indice de réfraction comparable à celui de l'échantillon. Les effets d'interface grains/matrice responsables de la diffusion s'en trouvent réduits. Cependant, le choix en matrices IR-transparentes est limité. En outre, la proximité des indices de réfraction de la matrice et de l'échantillon ne peut être respectée que sur un domaine spectral limité. Les matériaux dont les spectres présentent des bandes fines et intenses diffusent facilement la lumière au voisinage des longueurs d'onde concernées. Dans notre cas, le carbure de silicium SiC en est un exemple frappant. **Les seules matrices considérées ici furent le KBr pour le MIR, et le polyéthylène pour le FIR.**
2. En réduisant au minimum la taille a des grains, relativement à la longueur d'onde considérée. En effet, l'intensité diffusée (en 3-d) varie en $(a/\lambda)^4$. Cette précaution a donc un effet sensible. En pratique, elle dépend essentiellement du **mode de broyage** de l'échantillon.
3. En disposant d'un hémisphère total de collection de la lumière, en aval de l'échantillon. L'optique standard du spectromètre FTIR disponible à l'ESRF n'est pas hémisphérique et a été utilisée en l'état.

5.2.3 Spectroscopie par réflexion diffuse (DRIFT)

Si la diffusion peut handicaper la spectroscopie par transmission, elle constitue en revanche le fondement de la méthode DRIFT. Cependant, **les mesures de réflectance diffuse ne permettent pas de déterminer quantitativement l'indice optique complexe de l'échantillon.** Cette difficulté résulte principalement de la nature non-linéaire de la diffusion. [Kubelka 1948] et Munk ont défini une fonction f convertissant la réflectance diffuse en un spectre de forme comparable aux spectres obtenus en absorbance :

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\chi}{s} \quad \text{avec} \quad R_\infty = \frac{R_\infty(\text{échantillon})}{R_\infty(\text{référence})} \quad (5.11)$$

où R_∞ dénote la réflectance diffuse pour une profondeur infinie de poudre diffusante (pas d'effet du support), la réflectance de référence étant par exemple mesurée sur de la poudre pure de KBr. χ est le coefficient molaire d'extinction, et s un coefficient de diffusion variant avec la taille des grains et la compacité de la poudre éclairée².

Les difficultés de reproductibilité expérimentale liées à la méthode DRIFT, ainsi que son incapacité à pleinement caractériser l'indice optique des matériaux, m'ont invité à systématiquement pratiquer la spectroscopie par transmission pour l'ensemble des

² L'effet de la taille des grains et de la compacité de la poudre sur la forme des bandes spectrales DRIFT est discuté par [Salisbury & Eastes 1985]. Voir aussi le bas de la légende de la figure 5.1.

échantillons³ (figure 5.1). En outre, à rapports signal/bruit égaux, la spectroscopie DRIFT nécessite un temps d'intégration plus long, ainsi qu'une masse d'échantillon diffusant plus importante que la masse absorbante nécessaire à la confection d'une pastille.

5.3 Protocole spectroscopique

5.3.1 Introduction

Le protocole expérimental adopté dépend pour beaucoup du projet de la spectroscopie effectuée, et de la précision requise pour servir ce projet. Les expérimentateurs en chimie analytique utilisent couramment la spectroscopie IR afin de guider et corriger le protocole de synthèse de leurs échantillons. Il s'agit alors le plus souvent de repérer l'apparition ou la disparition de bandes dénotant le déroulement correct — ou incorrect — de la réaction chimique attendue. La seule *information qualitative ou relative* est alors suffisante : Présence et position des bandes, *variations* d'intensité dénotant des variations de concentration en liaisons émettrices et donc en efficacité de réaction de synthèse, éventuellement variations des rapports d'intensité.

Bien que l'évaluation IR de la photochimie induite par rayons X ne se distingue pas fondamentalement de la spectroscopie pratiquée en chimie analytique, j'ai voulu pousser cette pratique de manière à **obtenir des spectres quantitativement exploitables**. C'est à dire, non seulement accéder à des *formes et variations de formes spectrales fiables*, mais aussi obtenir des spectres IR en *absorptivité*⁴ telle que définie par l'équation (5.6). Le surplus de travail permettant d'accéder aux absorptivités est assez modeste, puisqu'il consiste principalement à *peser* les échantillons composant les pastilles⁵. En revanche, la recherche d'une reproductibilité spectroscopique allant au delà de la simple présence/absence et position fixes des bandes spectrales est plus épineuse et relève d'un protocole qui s'est montré rigoureux. J'expose ci-après la méthode vers laquelle la *pratique* de la spectroscopie m'a conduit⁶. J'en donne le détail et mentionne les difficultés auxquelles on s'expose en s'en écartant. La consultation de la section 5.5 pourra souvent illustrer le propos de celle-ci.

5.3.2 InfraRouge moyen (2.5–25 μm) et lointain (20–125 μm)

La méthode générale de préparation des pastilles est strictement la même en MIR et en FIR. La principale différence réside dans la nature de la matrice au sein de laquelle l'échantillon est dispersé. Dans notre cas, cette matrice fut constituée de KBr en MIR, et de polyéthylène en FIR. En effet, le KBr devient opaque en FIR, et le polyéthylène en MIR. L'étude de chaque échantillon sur tout le domaine spectral 2.5–125 μm requiert donc la préparation systématique de 2 pastilles différentes : L'une en KBr, l'autre en polyéthylène.

Le même spectromètre est utilisé pour les 2 domaines spectraux. Cependant, sa configuration doit être modifiée en fonction du domaine de travail choisi :

³ L'information spectrale accessible en DRIFT est riche. Mais les contributions spectrales de nombreux facteurs indépendants et la nature non-linéaire de la diffusion rendent complexe l'exploitation de cette méthode.

⁴ Seule cette quantité permet de déterminer l'émissivité des grains de poussières astrophysiques, et par là de déduire la température d'équilibre de ces grains selon la relation (1.2) p.55.

⁵ La donnée de la *densité* "monolithique" des échantillons est également nécessaire. L'origine ou la détermination de ces densités sont mentionnées en table page 75.

⁶ La littérature présente souvent les grands traits et principes de la méthode. Mais les détails pratiques sont souvent inabordés. Comme on en jugera par la suite, ces détails sont pourtant significatifs.

- Le *global* (tige de SiC électriquement chauffée) servant de source est unique. Le chargement de la version MIR ou FIR de paramétrage du spectromètre ajuste automatiquement la température du global en fonction du domaine spectral de travail.
- La *lame séparatrice* de l'interféromètre doit être manuellement changée. Elle est constituée d'un film mince ($5\mu\text{m}$) de mylar pour le FIR, et d'une lame de KBr pour le MIR.
- Le détecteur doit également être permuté à la main. Les 2 détecteurs utilisés sont des détecteurs pyroélectriques de type DTGS⁷ fonctionnant à température ambiante. Dans les 2 cas, aucun système cryogénique ne fut donc requis.
- La version du logiciel de paramétrage et de pilotage du spectromètre relative au domaine de travail considéré doit être chargée.

Les changements de séparatrice et de détecteur nécessitent l'ouverture de l'interféromètre. Il est alors nécessaire de purger⁸ complètement le spectromètre après chacun de ses changements de configuration. 10 mn de purge suffisent pour travailler en MIR, alors qu'au moins 30 mn sont requises avant de pouvoir travailler en FIR.

Bien que cette procédure ne soit pas excessivement lourde, les séances de spectrométrie se déroulèrent donc en sessions distinctes MIR *ou* FIR.

La version FIR du spectromètre fut installée à l'ESRF en avril 1997. Cette installation fut accompagnée de celle d'un sécheur d'air permettant une purge efficace du spectromètre ET de son compartiment à échantillon. Cette purge est impérative en FIR, mais est également très profitable en MIR (cf. figure 5.5). L'ensemble des spectres "d'essais" antérieurs à cette purge souffrirent donc de pollution par la vapeur d'eau atmosphérique. Cependant, les irradiations et séances de spectrométrie IR systématiques eurent lieu elles aussi à partir du mois d'avril 1997. Tous les spectres présentés en chapitre 6 sont donc exempts de raies atmosphériques.

5.3.3 Spectre de référence de la matrice

Chaque séance spectroscopique MIR commence par la préparation d'une pastille de KBr *pur* confectionnée avec le même KBr que celui prévu pour la fabrication des pastilles avec échantillons. Cette première pastille permet en outre de vérifier la qualité du KBr, celui-ci pouvant être affecté par diverses pollutions : Pollution par le fabricant, par l'outil permettant d'en prélever dans sa boîte de stockage, ou encore par la vapeur d'eau de l'air ambiant⁹. Bien que le mortier en agate — au sein duquel le KBr et les échantillons sont broyés et mélangés — subisse un attentif et préliminaire nettoyage à l'éthanol, la première pastille de KBr "pur" permet aussi de détecter d'éventuelles traces polluantes affectant encore le mortier. En cas de doute, une nouvelle pastille de KBr pur est préparée (autre source de KBr, nettoyage du mortier, etc).

En FIR, la confection de 2 pastilles de polyéthylène pur durant 2 sessions FIR distinctes a montré que le spectre FIR du polyéthylène est beaucoup plus reproductible que celui du KBr en MIR. Ces 2 pastilles ont donc suffi à établir un spectre de polyéthylène de référence *une fois pour toute* (figure 5.3 droite). Le polyéthylène n'est pas hygroscopique.

5.3.4 Préparation des pastilles

Comme nous le verrons page 125, la fiabilité du spectromètre utilisé garantit des résultats stables, à *pastille donnée*. En revanche, **le mode de préparation des pastilles est déterminant**

⁷ Deuterated Tri-Glycine Sulfate

⁸ Les pollutions spectrales dues à la vapeur d'eau et au CO₂ de l'air atmosphérique sont illustrées page 126.

⁹ Le KBr est hygroscopique. De multiples ouvertures/fermetures de la boîte dans laquelle il est stocké peuvent entraîner son hydratation progressive. En outre, le KBr est toxique.

pour la précision des spectres obtenus. La lourdeur de cette préparation participe à la promotion de la spectroscopie DRIFT, laquelle n'en demande pas tant. Les différentes étapes de la préparation des pastilles sont décrites en annexe G (p.215). Cette annexe relate également l'ensemble des problèmes pratiques rencontrés, ainsi que les solutions apportées. Les détails techniques mentionnés ne sont jamais évoqués dans la littérature. À ce titre, ils pourraient paraître futiles... s'ils ne prétendaient faciliter la préparation de pastilles fiables, laquelle représente environ 75% du temps total passé en spectrométrie.

Sur près de 300 pastilles préparées, une petite centaine d'échecs ont conduit au dépistage et à la prévention des problèmes évoqués et traités.

La mise en train d'une séance de spectroscopie prend ~ 30 mn. Le temps moyen de préparation et de pleine exploitation spectroscopique d'une pastille MIR est de l'ordre de 1h-1h15. Il est d'environ 1h30-2h pour une pastille FIR.

5.3.5 Spectrométrie

Le faisceau IR du spectromètre a un diamètre de ~ 5 à 8 mm au niveau des pastilles. Il n'est pas tout à fait centré sur l'axe du porte-pastille.

Tout accès au compartiment à échantillon est effectué via la petite trappe plafonnant le compartiment. L'ouverture complète du compartiment est ainsi évitée. La turbulence au sein du compartiment, et son délai de stabilisation en sont notablement réduits (facteur $\sim 2-4$). Pour chaque pastille, la séquence des opérations est la suivante :

1. En Infrarouge moyen :

La purge en air sec comprimé est laissée ouverte. 4 spectres sont saisis pour chaque pastille, en 4 azimuts $A=0, 180, 90, 270^\circ$ autour de l'axe du faisceau. Ces 4 spectres permettent d'évaluer l'homogénéité de la pastille. Après démoulage de la pastille, un délai de 3-5 mn est respecté avant la saisie du premier spectre $A=0^\circ$. En effet, les pastilles semblent alors affectées d'un phénomène de relaxation. Durant les 3-5 premières minutes après le démoulage, les signatures spectrales de l'eau résiduelle contenue dans le KBr *diminuent* assez rapidement¹⁰. Après ce délai, la décroissance de ces signatures est suffisamment lente pour que la spectrométrie puisse être effectuée en régime quasi-stationnaire. Quelle que soit la pastille (KBr pur ou avec échantillon), la séquence des 4 spectres est alors la suivante :

- Mise en place du porte-pastille vide dans le compartiment à échantillon du spectromètre. Délai de purge et de stabilisation de $\sim 1-2$ mn.
- Saisie du spectre du fond instrumental (background) : Intégration et moyenne sur 10 balayages du miroir de l'interféromètre. Stockage du spectre en mémoire.
- Marquage d'un index sur le pourtour de la pastille. Mise en place de la pastille sur le porte-pastille, et du porte-pastille dans le compartiment. Délai de purge et de stabilisation de ~ 1 mn.
- Saisie du spectre $A=0^\circ$ de la pastille : 10 balayages de miroir.
- Le porte-pastille est tourné de 180° ("tête-bêche"). Itération de la purge, stabilisation et saisie du spectre $A=180^\circ$.

¹⁰ L'effet peut paraître étrange ; mais il est bien réel. La bande O-H particulièrement intense entre 2.7 et $3.2 \mu\text{m}$ (fig.5.3) *diminue* notablement (fig.5.7). Cette diminution n'est pas clairement expliquée : Il peut s'agir soit d'une perte en eau de la pastille (alors qu'on s'attendrait plutôt à son hydratation, après manipulation dans l'air de la pièce), soit d'une diminution d'activité IR des vibrations O-H (diminution dont la corrélation avec la "pression interne" de la pastille relèverait d'un processus à préciser). Cette diminution d'intensité IR(O-H) a également été observée sur les premières pastilles mesurées à l'air atmosphérique.

- La pastille est tournée de 90° dans le porte-pastille. Le porte-pastille est remis à l'endroit dans le compartiment. Purge, stabilisation, saisie du spectre $A=90^\circ$.
- Rotation de 180° du porte-pastille. Itération de la purge, stabilisation et saisie du spectre $A=270^\circ$.
- Retrait de la pastille et stockage dans un sachet de papier glacé dûment étiqueté.

Chaque spectre est automatiquement corrigé du dernier fond instrumental mesuré (en l'occurrence, celui du début de série). Chaque séquence de 4 spectres est effectuée en ~ 10 -15 mn.

2. En Infrarouge lointain :

La purge d'air sec est réduite à un très faible débit avant chaque acquisition, et réouverte juste après. Quoique faible, le courant d'air parcourant le spectromètre suffit à faire vibrer la fine lame séparatrice de mylar et à perturber les interférogrammes. Ce courant d'air doit donc être réduit à son minimum, sans être complètement coupé.

Après chaque ouverture du compartiment, le délai de stabilisation et de purge est notablement plus long qu'en MIR : Typiquement 3-5 mn.

Le signal étant plus faible qu'en MIR, il est nécessaire d'effectuer et de moyennner un plus grand nombre de balayages du miroir de l'interféromètre. 100 balayages constituerent un optimum (cf fig.5.6).

À l'instar des pastilles de KBr, une période de relaxation de ~ 15 mn doit être respectée entre la sortie de presse et le premier spectre FIR. Cependant, la signature de cette relaxation ne tient pas aux bandes O-H (le polyéthylène n'en présente pas) mais à l'augmentation progressive et asymptotique du continuum de la matrice (fig.5.3). Ce continuum est entièrement dû à la diffusion. Cette diffusion croissante est attribuable à l'augmentation progressive des dimensions des domaines diffuseurs. En effet, un gonflement progressif des pastilles de polyéthylène est manifeste, dans l'heure suivant leur sortie de presse.

Après marquage d'un repère sur le pourtour de la pastille, 5 spectres sont effectués selon la séquence d'azimuts $A=0, 180, 90, 270, 360^\circ$. La redondance $A=0=360^\circ$ permet d'estimer la stabilité temporelle du continuum entre le premier et le dernier spectre, indépendamment des variations spectrales fonction de l'azimut et dues aux défauts d'homogénéité ou d'épaisseur.

Les acquisitions étant beaucoup plus longues en FIR qu'en MIR, il est utile de régulièrement mesurer le fond instrumental, au mieux avant chaque *spectre* (et non seulement en début de série). Finalement, les 4 derniers spectres corrigés de leur fond instrumental respectif sont moyennés.

5.4 Traitement des spectres

5.4.1 Développement d'un logiciel

L'informatique de pilotage du spectromètre dispose d'un logiciel intégré¹¹ permettant de traiter, d'analyser et d'afficher les spectres acquis. Cependant, plusieurs difficultés apparurent :

- Le spectromètre est utilisé par l'ensemble des personnes du laboratoire de chimie de l'ESRF. Bien que cette équipe sut aménager son emploi du temps afin d'éviter que j'y

¹¹ OPUS

travaille systématiquement la nuit, il s'avéra rapidement exclu que je puisse traiter les spectres sur place, les sessions de traitement mobilisant l'informatique du spectromètre de manière prohibitive.

- L'accès et la sauvegarde de la plupart des paramètres de traitement des spectres sont impossibles. En outre, l'emploi des procédures standard me sembla trop rigide. Les corrections spectrales ou examens plus fins sont exclus.
- Les capacités graphiques du logiciel sont limitées.

Ces circonstances m'invitèrent rapidement à développer un ensemble de routines de traitement, d'analyse et d'affichage des spectres qui me permettent de travailler de manière indépendante.

Ce travail de programmation fut effectué en langage IDL¹², sur station de travail, et conduisit à l'écriture d'une cinquantaine de routines. La philosophie de cet ensemble est basée sur l'exploitation systématique de

1. La **base de donnée** constituée par les **~ 900 spectres bruts** mesurés en cours de thèse. Cette base regroupe pour chaque spectre brut les informations concernant
 - La nature et l'identification de l'échantillon.
 - Les paramètres de son irradiation : Date, source X, durée, dose, environnement (air, Ar, H₂), température, épaisseur d'échantillon exposé.
 - Les paramètres de la pastille : Identification, date de fabrication, pression et durée de frittage, masse d'échantillon, masse de matrice, masse de la pastille, nature de la matrice.
 - Les paramètres d'acquisition du spectre : Date, nombre de balayages du miroir du spectromètre, nom du fichier de données. Ce nom est constitué de différents champs permettant de retenir les principaux paramètres du spectre. Exemple : `sio2_x0_243_F360` dénote un spectre de SiO₂, non irradié (x0), de la pastille n° 243¹³, en FIR (F), à l'azimut 360°.
 - Les commentaires : Etat de la pastille, conditions spectrométriques spéciales, etc.
2. Une **base de donnée** regroupant **des raies spectrales IR** connues, attribuées, et a priori pertinentes pour le type d'échantillons considérés dans ce travail. Cette base fut également constituée en cours de thèse. Elle est issue d'un dépouillement partiel de la littérature.
3. Fichiers ASCII de directives et paramètres de traitement, d'analyse et d'affichage des spectres¹⁴

¹² Interactive Data Language

¹³ Les pastilles sont numérotées de manière chronologique et linéaire, tous échantillons et types de matrices confondus.

¹⁴ L'édition de chaque ensemble de graphes de spectres ne requiert qu'un seul fichier de paramètres et directives. À cette unicité s'ajoutent la lisibilité, la concision et la souplesse d'utilisation et de modification de ce fichier. Ces paramètres et directives sont hiérarchisés en différentes catégories :

- Les paramètres de mode d'édition/ mise en page/ articulation/ annotations-légendes de plusieurs graphiques sur une même page ou sur plusieurs pages graphiques consécutives.
- Pour chaque graphique : Paramètres d'affichage / légendage de la fenêtre graphique. Identification des spectres à afficher. Identification / annotation des bandes spectrales.
- Pour chaque spectre à afficher :
 - Identification du fichier(s)-source(s) de données.
 - Chaîne logique de traitement du fichier (coupure, correction de matrice, lignes de base, conversion en absorbance, normalisation, etc).
 - Paramètres d'affichage (style, couleur, épaisseur de ligne ; ombrage ; détermination, attributions et annotations des extréma ; etc.)

5.4.2 Traitement

Le traitement des spectres bruts suit les différentes étapes suivantes :

1. **Moyenne** des 4 spectres en absorbance mesurés **aux 4 azimuts de la pastille d'échantillon** (cf.114) → Spectre (E).
2. **Moyenne** des 4 spectres en absorbance mesurés **aux 4 azimuts de la pastille de matrice pure** de masse M_m → Spectre (M).
3. Calcul de la quantité M_e de matrice présente dans la pastille d'échantillon.
4. **Correction de matrice** : Calcul du spectre en absorbance (C) corrigé de l'absorbance propre à la matrice : $(C)=(E)-(M)/M_m \times M_e$
5. **Conversion** (éventuelle) de (C) **en absorptivité**, selon la relation (5.6, p.109). Pour les pastilles MIR (KBr), et dans les cas où la bande O-H à $\sim 3\mu\text{m}$ ne se superpose pas à un important continuum sous-jacent, le résidu de cette bande après correction avec le coefficient "standard" $K=M_e/M_m$ apparaît clairement et est parfois non négligeable. Le coefficient K fut alors pondéré afin d'annuler totalement cette bande, ainsi que, simultanément, les 2 autres bandes corrélées.
6. **Ligne de base** : Certains graphes présentés sont issus de spectres "mis à plats". Dans tous les cas, la ligne de base définissant le continuum soustrait est déterminée selon l'algorithme suivant :
 - Le spectre est en absorbance : $A(\lambda)$.
 - La ligne de base est attachée à la borne λ_{\min} du domaine spectral affiché.
 - Cette ligne de base est alors la ligne *concave de pente ≤ 0 la plus tendue sous le spectre affiché* (tous les mots sont significatifs)(pour de rares exceptions dans ce document, la borne λ_{\max} effectivement considérée est légèrement au-delà de λ_{\max} (affichée)).

Ces lignes de base sont donc *élastiques*. Les principaux mérites de cette définition sont sa *simplicité*, sa *souplesse d'utilisation* (domaine spectral local ou large), et sa *fonctionnalité*.

Le critère de négativité de la pente est issu de l'a priori selon lequel le continuum décrit par la ligne de base est dû à la diffusion, celle-ci étant une fonction décroissante de λ . Cela ne nous empêche cependant nullement d'étendre l'utilisation de ce type de ligne de base à la soustraction de continua ayant d'autres origines que la diffusion.

7. Continuité des spectres MIR et FIR :

Un décalage en absorbance (toujours inférieur à 0.1) fut observé de manière quasi-systématique sur l'ensemble des matériaux évalués à la fois en MIR et en FIR. Les spectres FIR apparaissent plus stables. En outre, leurs minima descendent souvent naturellement à zéro, sans aucune correction de ligne de base ajustée a posteriori (la correction de matrice est systématique et invariable en fonction du matériau considéré). Ce décalage est attribué à la bande affectant les pastilles de KBr entre 15 et $25\mu\text{m}$ (cf. section 5.5.7 page 128). L'eau résiduelle du KBr qui en est responsable est absente du polyéthylène constituant la matrice des pastilles FIR, engendrant ainsi ce décalage. Ces différentes remarques invitent à considérer le niveau du bord gauche des spectres FIR comme le niveau de référence pour le bord droit des spectres MIR. En conséquence, un décalage moyen est calculé d'après les différents couples (MIR,FIR) disponibles pour le matériau considéré. Puis ce décalage est appliqué à TOUS les spectres MIR du matériau, y compris à ceux n'ayant pas de prolongement en FIR.

Chaque fichier peut en outre être annoté à volonté.

Pour exemple, une quarantaine de lignes de directives et paramètres suffirent à produire complètement la figure 6.11 à partir de la seule base de donnée des spectres bruts (cette figure n'utilise pas la base des raies spectrales).

8. **Asymétrie des bandes (diffusion, effet Christiansen)** (cf. note de bas de page 120) : Cette asymétrie n'a jamais été corrigée. Les spectres n'en présentant pas en sont donc dépourvus de manière naturelle.

De manière générale, la philosophie adoptée en matière de correction des **effets parasites dus à la diffusion (continuum ou asymétrie des raies)** est la suivante : **Le meilleur moyen de s'en affranchir est de ne pas en produire**. Ces effets sont en pratique toujours difficiles à corriger de manière rigoureuse. Aussi m'a-t-il semblé préférable d'investir plus de temps au broyage des échantillons (cf.p.121) qu'au traitement des spectres.

9. **Position des raies et bandes :**

Les longueurs ou nombres d'onde des maxima des bandes annotant les spectres dénotent les maxima des *spectres mesurés*. Ces positions n'ont subi aucune correction. Elles peuvent diverger des positions "théoriques" (fréquences de vibration des molécules libres) sous l'effet de divers facteurs, parmi lesquels :

- (a) La **pente du continuum** sous-jacent : Une bande théorique $b(\lambda)$ a son maximum en λ_0 : $b'(\lambda_0)=0$. Si elle se superpose à un continuum de pente p , sa position est alors décalée de $\Delta\lambda = -p/b''(\lambda_0)$. Une raie pointue n'est donc pratiquement pas décalée, au contraire d'une bande large. Travaillant en absorbance, nous avons en outre $b''(\lambda_0) < 0$. $\Delta\lambda$ est donc du signe de p .

- (b) Les **effets de la matrice** environnant les grains sont multiples :

- La position des raies et bandes de l'échantillon dépend légèrement de l'**indice de réfraction de la matrice** baignant les grains. Les maxima des raies des grains en matrice sont décalés *vers le rouge* par rapport aux grains dans le vide. Cependant, ce décalage n'est pas constant sur toute la largeur de raie, et s'évanouit dans les ailes de raie (cf. par exemple [Papoular *et al.* 1997] pour la bande du SiC à $\sim 11.3 \mu\text{m}$). Le décalage engendré est donc local et tend à déformer la bande.
- Même si, à proprement parler, il n'y a pas de réaction chimique entre eux, des **affinités électroniques entre la matrice et l'échantillon ("effets de champ")** peuvent également faire glisser les fréquences de résonance des molécules de l'échantillon. Des grains très petits peuvent être affectés dans tout leur volume, rendant l'influence de la matrice particulièrement sensible.

- (c) Le champ électrostatique stationnaire régnant au sein d'un solide moléculaire peut perdre sa symétrie sous l'effet de l'agencement particulier des molécules au sein du solide. Le **champ cristallin** auquel sont soumises les molécules individuelles modifie alors les fréquences de vibration de celles-ci. Les décalages résultant en fréquence restent inférieurs à 10 cm^{-1} (soit $0.1 \mu\text{m}$ à $10 \mu\text{m}$) ([Quirico 1995, p.50]).

En pratique, les biais rencontrés sur la position des bandes se sont révélés très faibles (de 0 à quelques cm^{-1}) (voir par exemple la table 6.5 d'identification des bandes du ferrocène).

10. **Dédoublage des maxima :**

On observe habituellement un tel partage des fréquences de vibration des molécules isolées *au sein des cristaux moléculaires*. Cet effet est alors appelé *dédoublage de Davydov*. Les molécules ne sont plus isolées au sein d'un tel cristal. Chaque molécule doit tenir compte de l'état vibrationnel de ses voisines (champ de corrélation dynamique) (cf. [Poulet & Mathieu 1970],[Quirico 1995, p.53]). Ces interactions lèvent la dégénérescence de niveaux d'énergie vibrationnels et donnent lieu à un dédoublement des bandes spectrales.

5.5 Incertitudes expérimentales

5.5.1 Nature et origines

La nature et l'origine des incertitudes expérimentales sont multiples. Elles peuvent affecter

- La forme du spectre.
- Le niveau moyen du spectre.
- L'échelle des absorptivités.
- La position des bandes.

Elles ont pour possibles origines

1. **L'influence locale des atomes/molécules de la matrice** dans laquelle l'échantillon est dispersé (effets d'environnement, de champ).
2. Les **signatures spectrales propres à la matrice**. La matrice est choisie de manière à minimiser ces signatures. Ces signatures peuvent être corrigées par soustraction spectrale. Mais cette correction n'est jamais parfaite.
3. **La diffusion**. La relation de Beer-Lambert (5.3) est valable pour un *milieu monolithique uniphase homogène d'épaisseur constante*. Or, le pseudo-film d'échantillon n'est pas monolithique. La présence de la matrice dans laquelle il est noyé induit de nombreuses interfaces produisant de la diffusion. Cette diffusion dépend directement de la distribution de taille des grains d'échantillon, et donc de la procédure de broyage adoptée.
4. **La nature fractionnée du pseudo-film d'échantillon**. Si l'absorptivité du matériau est très élevée, l'épaisseur e du pseudo-film requise pour obtenir des absorbances non saturantes peut devenir si faible que la taille des grains d'échantillon est alors comparable ou supérieure à cette épaisseur nominale. Le pseudo-film peut alors ne pas être complet. Il peut présenter des trous par lesquels le faisceau IR passera sans être atténué. La loi de Beer est exponentielle (et donc *non-linéaire*). À quantité d'échantillon donnée, l'atténuation du faisceau IR à travers les "trop gros" grains sera donc globalement plus faible que si cette atténuation avait eu lieu à travers les trous "homogènement bouchés" du pseudo-film. Il en résulte une intensité transmise supérieure à celle qu'un pseudo-film plein aurait transmise. La transmittance apparente T' est donc plus forte. L'excès de transmittance ΔT est le même quelle que soit λ . Il est égal au taux de non-couverture du faisceau IR par le pseudo-film, i.e. au "taux de porosité" du film.

$$T' = T + \Delta T \quad \rightarrow \quad A' = -\text{Log}_{10}(T') = A + \Delta A(\lambda) \quad (5.12)$$

A et A' étant les absorbances associées aux transmittances T et T' . Le spectre en transmittance est donc uniformément décalé, alors que celui en absorbance est globalement *déformé*.

Ce problème fut rencontré avec les silicates. Le traitement numérique des spectres par un algorithme simple permet d'évaluer la portée et de corriger ce problème. Cet algorithme permet en outre d'estimer la taille moyenne des grains. Cependant, cette correction s'est révélée incomplète. Une solution accessible plus radicale fut de réduire la taille des grains en deçà de l'épaisseur du pseudo-film, en poussant le broyage des silicates. Comme les résultats le montreront (page 134 et suivante), cette solution donne entière satisfaction.

5. **Les incertitudes de pesées** de l'échantillon, de la matrice, de la pastille. Elles affectent uniquement l'échelle des absorptivités.
6. **L'homogénéité des pastilles**. À l'instar des variations en épaisseur, cet effet affecte uniquement l'échelle des absorptivités. Il est facilement estimé et limité en acquérant des spectres à différents endroits (= azimuts décentrés) de la pastille.

7. **La stabilité temporelle des pastilles.** À court terme, elle est liée à leur relaxation après frittage. À long terme, cette stabilité dépend essentiellement de la présence de traces d'eau dans la matrice.
8. **La résolution et la reproductibilité instrumentales.**

5.5.2 Echelle en absorptivité

La relation (5.6) montre que la précision de l'échelle en absorptivité α dépend non seulement de celle de l'absorbance, mais aussi à la fois de la précision de la densité et de la masse d'échantillon participant à la pastille.

Dosage des échantillons

Parmi l'ensemble des pesées nécessaires à la fabrication d'une pastille, celle de l'échantillon est la plus incertaine. En moyenne, cette précision est de l'ordre de $\Delta m \simeq \pm 1 \mu\text{g}$. D'après les masses d'échantillon composant les pastilles (table G.1), l'incertitude relative en masse vaut donc $\Delta m/m < \pm 0.6 \%$.

Densité des échantillons

L'incertitude relative de la densité des échantillons s'ajoute à celle de leur masse. La table 3.1 (p.75) précise ces densités monolithiques selon les conventions habituelles en physique, en matière de chiffres significatifs. *Pour la plupart des échantillons non exposés aux rayons X*, l'incertitude en densité est donc inférieure à 1 %. Cependant, la densité des échantillons irradiés peut légèrement différer des densités originales. **Tous les spectres en absorptivité présentés ici font usage de la densité des matériaux non irradiés.** On peut néanmoins s'attendre à des écarts de densité nuls pour les silicium et le graphite, très négligeables pour les charbons et le coronène, négligeable pour le pyrène, mais potentiellement sensibles pour le naphthalène et le ferrocène. Ces 2 matériaux ont en effet visiblement subi un changement de phase (au sens large) lors des irradiations.

5.5.3 Broyage des échantillons

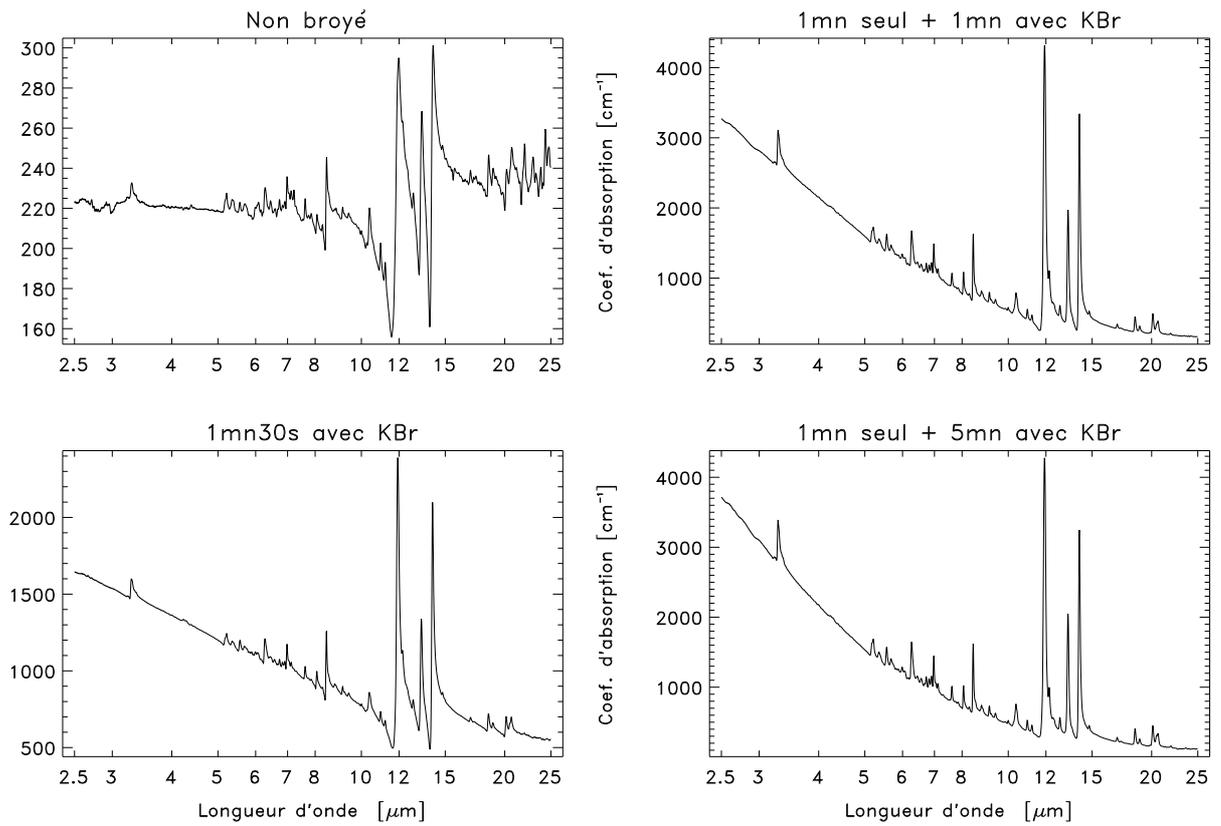
La figure 5.2 présente des spectres MIR issus de différentes méthodes de broyage. Ces 8 spectres ont été corrigés des effets de matrice et d'homogénéité, et ont été convertis en absorptivité. Les effets du broyage sont estimés sur un spectre à *bandes fines* (pyrène non irradié aux X), et sur un autre à *bandes larges* (charbon Vouters non irradié). Le protocole du broyage figure en titre de chaque graphique.

• Spectre à raies fines :

1. **Non broyé** : Les absorptivités sont très faibles et peu amples (cf "fractionnement du pseudo-film d'échantillon" p.119). Les raies sont très distordues par la diffusion¹⁵
2. **Broyage 1mn30s avec le KBr** : L'échelle et l'amplitude de l'absorptivité ont considérablement augmenté. L'asymétrie des raies a beaucoup diminué, mais les motifs de Christiansen demeurent. Le continuum devient pentu.
3. **Broyage 1mn seul + 1mn avec KBr** : Le broyage de l'échantillon *seul* est plus efficace et diminue encore sensiblement la taille des grains. La diffusion (Christiansen) s'en trouve également amoindrie. Le contraste des bandes s'est encore multiplié par 2. La pente du continuum a augmenté.

¹⁵ À l'instar de l'indice d'absorption k et donc de l'absorptivité α du matériau, l'indice de réfraction $n(\text{matériau})$ varie rapidement au voisinage d'une raie (la forme approximative de $n(\lambda)$ est celle de $-dk(\lambda)/d\lambda$). Avant la raie, $n(\text{matériau})$ s'approche de $n(\text{matrice})$. Les effets d'interface grains/matrice — dont la diffusion est une expression — diminuent → La diffusion diminue → L'extinction diminue → La transmittance augmente → L'absorbance diminue : Cette absorbance accuse alors un minimum au pied de la raie. Ce minimum est appelé **motif de Christiansen** [Conel 1969] (les variations peuvent être inversées, suivant le rapport $n(\text{matériau})/n(\text{matrice})$). De l'autre côté de la raie, la diffusion est au contraire plus intense et persistente. Elle élargit l'aile de la raie. Cette double contribution (pied profond + aile opposée élargie) rendent la raie disymétrique.

Effets du broyage (Pyrène)



Effets du broyage (Charbon)

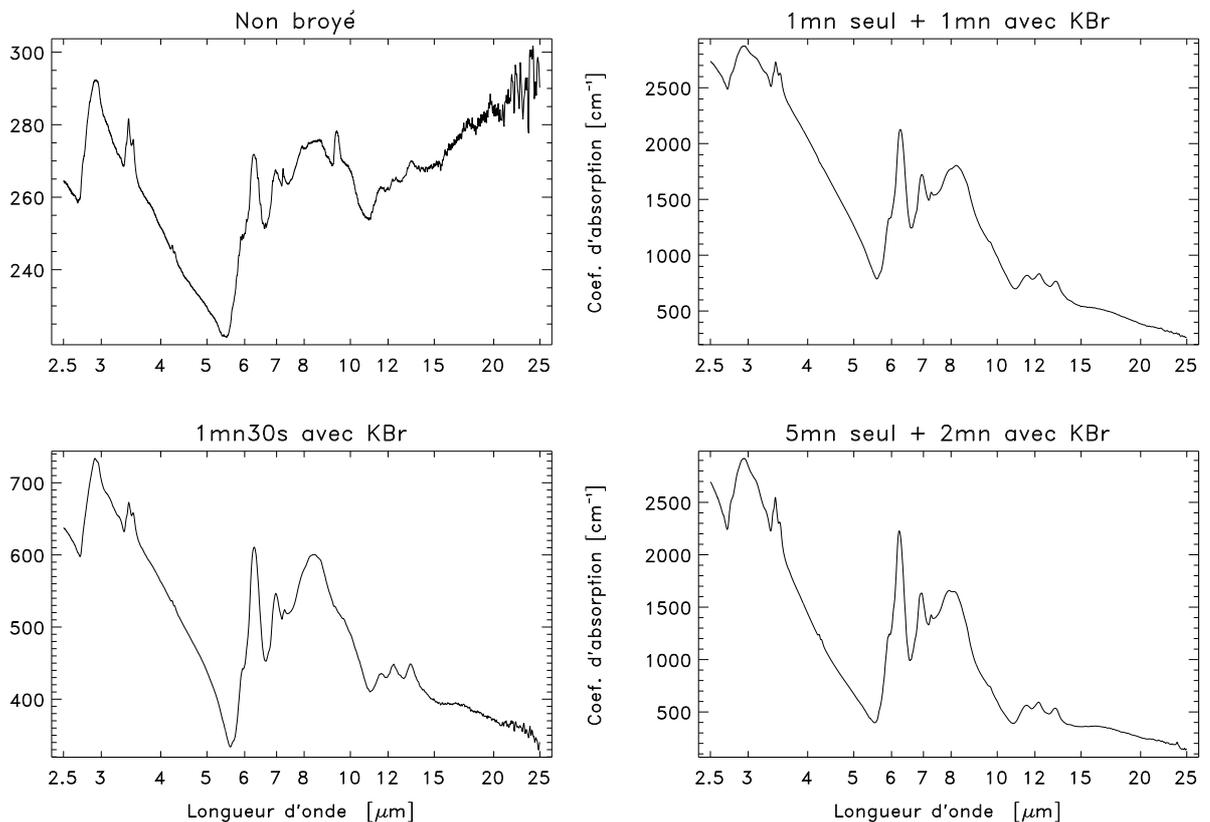


FIG. 5.2: Effets spectraux du broyage des échantillons

4. **Broyage 1mn seul + 5mn avec KBr** : Les minima de Christiansen sont pratiquement effacés, mais les raies sont toujours légèrement asymétriques. L'échelle en absorptivité se stabilise. Le continuum se creuse encore légèrement. À ce stade, le protocole devient reproductible : Le spectre d'une seconde pastille de pyrène préparée dans des conditions identiques à la première devient superposable à celui de la première pastille, à l'épaisseur du trait près.

5. **Broyage excessif** : La poussée du broyage du pyrène (seul ou avec le KBr) n'induit aucune modification notable du spectre. Il convient cependant de garder en mémoire qu'une durée de broyage excessive favorise l'hydratation du KBr et l'oxydation des échantillons activés aux X. Ces 2 effets négatifs doivent être évités plutôt que promus.

• **Spectre à bandes larges** (4 graphes du bas) :

Les évolutions spectrales sont comparables à celles notées pour le pyrène : Augmentation progressive de l'amplitude en absorptivité, diminution de l'effet Christiansen au pied de la bande à $6 \mu\text{m}$, augmentation du contraste de cette bande, stabilisation du niveau du continuum à grande λ , désinflation du "ventre de diffusion" affectant la pente entre 3.5 et $5.5 \mu\text{m}$. Là encore, le dernier protocole de broyage illustré donne lieu à des spectres reproductibles. On notera le temps de broyage utile sensiblement plus long que celui du pyrène (La cohésion du charbon est beaucoup plus forte que celle du pyrène).

La comparaison des évolutions spectrales dues respectivement aux protocoles (non broyé → 1mn30 avec KBr) et (non broyé → 1mn seul + 1mn avec KBr) illustre parfaitement la plus grande efficacité du broyage de l'échantillon *seul* avant mélange avec la matrice de KBr.

Enfin, il est intéressant de noter que le spectre du charbon non broyé présenté ici est très proche du spectre DRIFT du même charbon présenté en page 110 (en bas à gauche).

5.5.4 Signature des matrices

Les signatures spectrales des pastilles de matrice pure sont illustrées en figure 5.3. Ces spectres (graphes du haut) ont été obtenus de la manière suivante :

- Fabrication d'une pastille.
- Mesure de 4 spectres en 4 lieux différents de la pastille → spectre moyen "P". Normalisation du spectre "P" pour une masse standard de pastille de 300 mg (KBr) ou de 50 mg (polyéthylène) → spectre "N".
- Moyenne de 5 spectres (KBr) ou de 2 spectres (polyéthylène) "N" indépendants obtenus sur autant de pastilles différentes.

La conversion en absorptivité n'a pas été effectuée, car le rapport signal(=échantillon) / bruit (=matrice) doit être évalué sur les absorbances¹⁶. Gardons en mémoire que **l'absorbance moyenne des pastilles avec échantillon est de l'ordre de 0.5, et que leur absorbance maximale croît communément jusqu'à 1.2-1.5**. Les spectres du KBr et du polyéthylène sont corrigés des défauts d'uniformité des pastilles en épaisseur (moyenne de spectres mesurés en différents points de la surface des pastilles).

1. Matrice de KBr :

Le spectre se compose :

- D'un continuum plat situé typiquement à $A=0.04-0.05$

¹⁶ Les spectres en absorptivité des échantillons sont obtenus APRÈS soustraction de l'absorbance de la matrice de celle de la pastille. Cf section "Traitement des spectres".

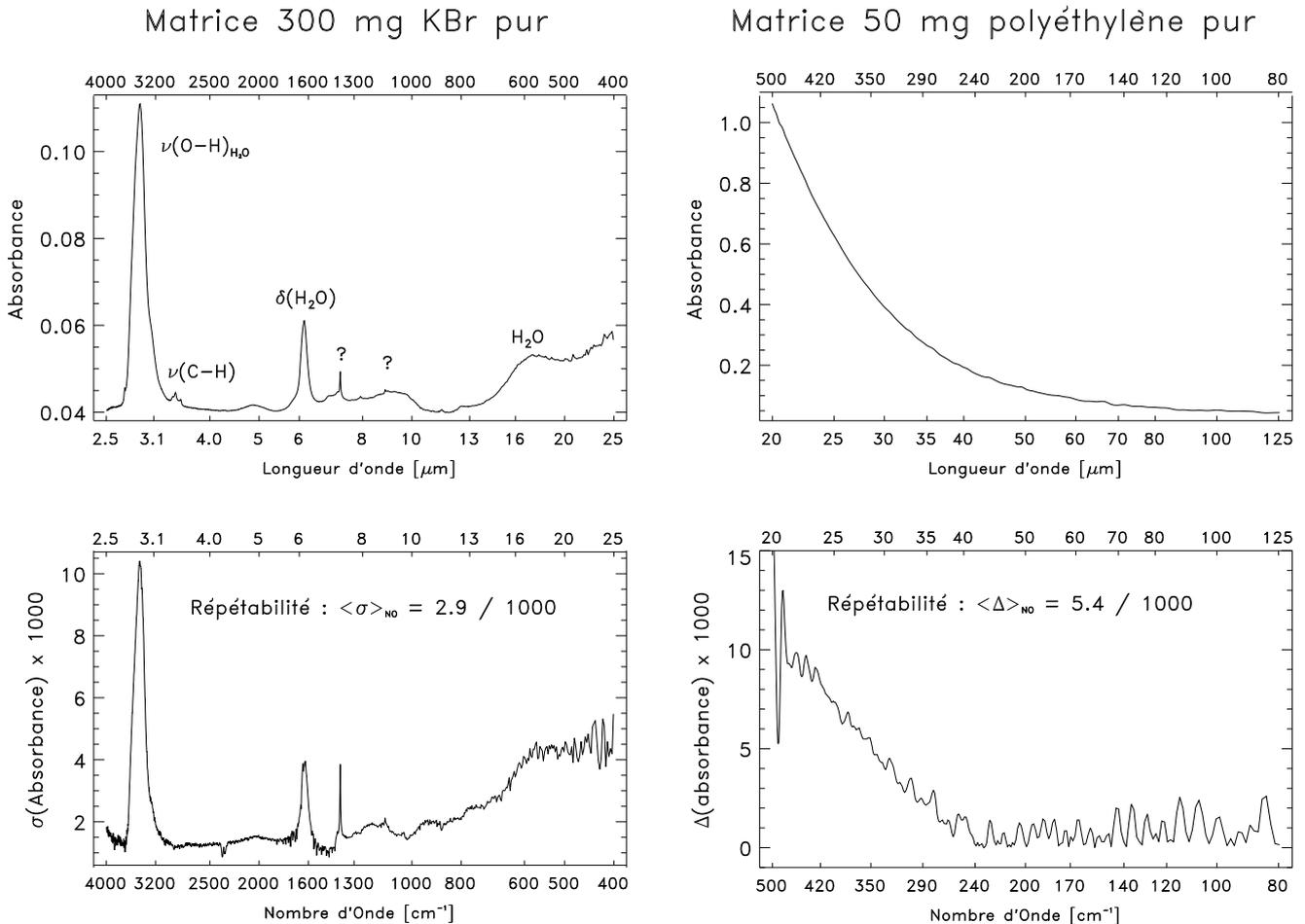


FIG. 5.3: Signatures IR des matrices de KBr et de polyéthylène

- De bandes intenses attribuées aux traces d'eau affectant le KBr : La bande plus large entre 15-25 μm varie de manière directement corrélée avec les bandes de l'eau. Si elle est *due à la présence d'eau*, elle est probablement attribuable à des interactions entre l'eau et le KBr.
- D'une faible signature de C-H issus d'une pollution du KBr par le producteur.
- D'une raie parasite non identifiée à $\sim 7 \mu\text{m}$. L'intensité de cette raie fut assez variable. Elle est probablement due à une pollution résiduelle très prégnante du mortier de broyage (le même mortier est utilisé par les chimistes du laboratoire).
- Et enfin d'une bande large mais faible, non attribuée, à 9-10 μm .

L'écart-type canal par canal des 5 spectres composant le spectre moyen est donné sur le graphe inférieur gauche. Il est grossièrement homothétique au spectre moyen (facteur 1/10). La répétabilité des pastilles de KBr peut être évaluée en moyennant cet écart-type sur l'ensemble des canaux en nombres d'onde. Elle vaut $\Delta A(\text{KBr}) \simeq 0.0029$, soit, en valeur relative par rapport à l'absorbance moyenne $A=0.5$ des spectres des échantillons : $(\Delta A/A)_{\text{KBr}} \sim 0.6\%$. **Cette incertitude est une évaluation approximative de la contribution résiduelle des matrices de KBr à l'incertitude des absorptivités, après soustraction du spectre standard du KBr de celui de chaque pastille-échantillon.**

2. Matrice de polyéthylène :

Le spectre est entièrement dominé par la diffusion. L'absorbance variant proportionnellement à la masse de la pastille, sa forte valeur entre 20 et 25 μm interdit d'augmenter plus

la masse de polyéthylène composant les pastilles, afin de garder un rapport S/B suffisant. Le demi-écart entre les 2 spectres moyennés est donné sur la figure du dessous. Il est pratiquement homothétique à celui du spectre moyen (facteur 1/100). Sa moyenne sur l'ensemble des canaux en Nombres d'Onde vaut $\Delta A \simeq 0.0054$. D'où $\Delta A/0.5 \simeq 0.011 \rightarrow$

$$\boxed{(\Delta A/A)_{\text{Polyéthylène}} \sim 1.1 \%}$$

5.5.5 Homogénéité des pastilles

Les 2 facteurs affectant l'homogénéité d'une pastille sont ses variations en épaisseur et en répartition d'échantillon au sein de la matrice. Ces inhomogénéités peuvent être estimées en éclairant différentes parties de la pastille avec le faisceau IR du spectromètre.

La figure 5.4 illustre de manière caractéristique ces inhomogénéités au sein de pastilles MIR d'échantillons présentant des bandes spectrales larges (charbon, à gauche) ou des raies spectrales fines (pyrène, à droite). Ces inhomogénéités sont du même ordre de grandeur pour des pastilles de polyéthylène en FIR.

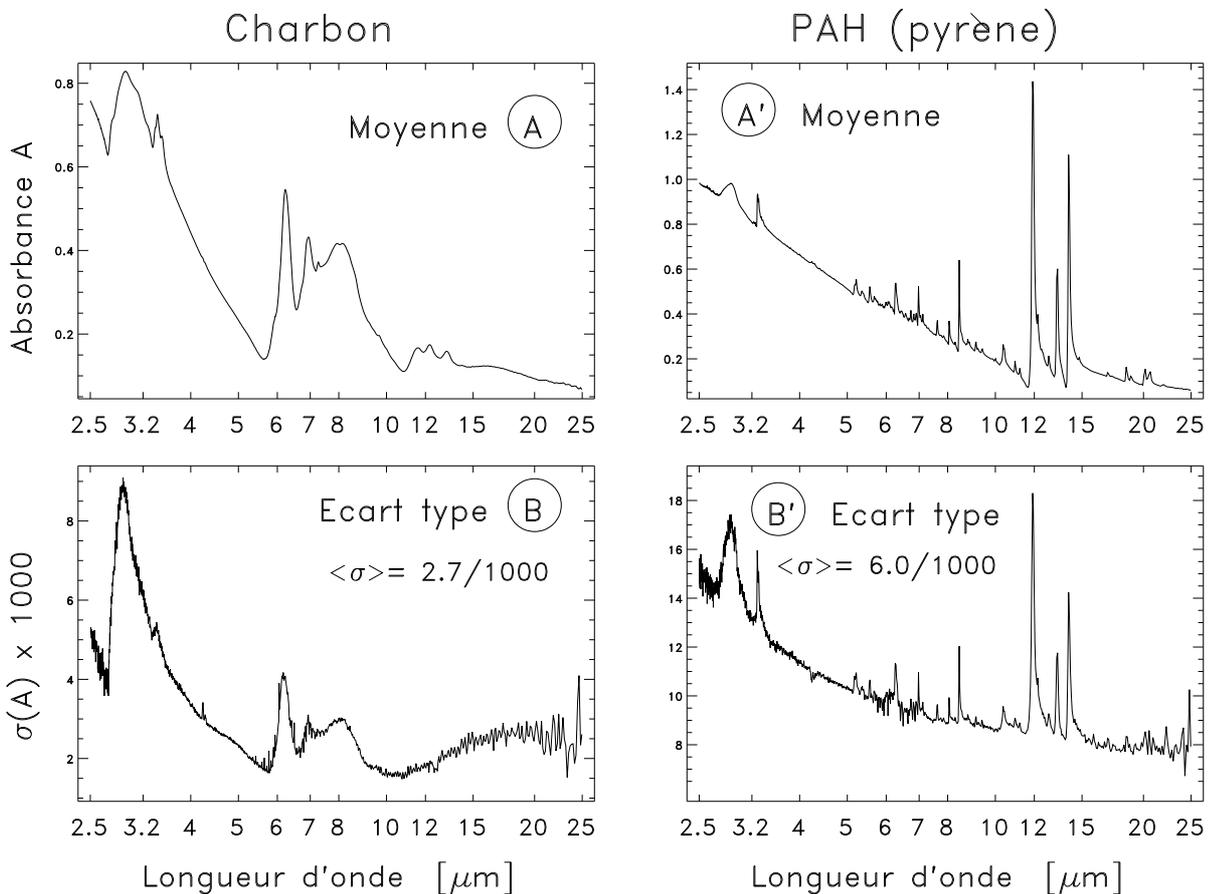


FIG. 5.4: Incertitude en homogénéité (et stabilité) des pastilles

Pour chaque échantillon :

Le spectre du haut est la moyenne de 8 spectres mesurés en 8 endroits différents sur une même pastille.

Le graphe du bas représente l'écart-type σ , canal par canal, de l'ensemble des 8 spectres moyennés. La forme de σ est comparable à celle du spectre. Les excès de σ au voisinage des bandes dues à l'eau ($\sim 3.0, 6.0, 13-25 \mu\text{m}$) sont en fait principalement dus à l'instabilité (décroissance) de ces bandes durant la période totale d'exécution des 8 spectres sur chaque

pastille (cf texte p.114 et fig.5.7 page 129). La bande entre 2.7 et 3.5 μm est particulièrement concernée. Or cette bande domine les écarts-types. En outre, elle couvre à elle seule 24 %¹⁷ des canaux en Nombres d'Onde. Les variations temporelles de cette seule bande contribuent donc de manière significative aux écarts-types moyennés sur l'ensemble des canaux en nombres d'onde (mentionnés sur les graphes). Pour résumer, ces écarts-types moyens reflètent autant les incertitudes dues

- à l'inhomogénéité des pastilles.
- aux variations temporelles des bandes des traces d'eau du KBr durant la série de mesure des spectres.

Pour fixer les idées, on peut en première approximation estimer que ces 2 contributions ont parts égales.

Les pastilles de polyéthylène sont dénuées d'eau. Cependant, le continuum IR de diffusion que leurs spectres présentent varie légèrement durant la série de spectres faits sur une même pastille. Là encore, et de manière générale, **on pourra en première approximation estimer que les effets de relaxation en sortie de presse induisent des incertitudes spectrales comparables aux effets d'inhomogénéité, quelle que soit l'expression de ces effets de relaxation (variations des bandes de l'eau ou du continuum de diffusion)**. En prenant toujours $A=0.5$ comme absorbance de référence moyenne, nous pouvons alors estimer

$$\left(\frac{\Delta A}{A}\right)_{\text{Homogénéité}} \simeq \left(\frac{\Delta A}{A}\right)_{\text{Stabilité spectrale}} \simeq \begin{cases} 0.3 \% & \text{pour les spectres à bandes larges} \\ 0.6 \% & \text{pour les spectres à raies fines} \end{cases}$$

5.5.6 Répétabilité instrumentale

5.5.6.1 Infrarouge moyen (MIR)

La figure 5.5 présente les principales caractéristiques instrumentales de la version MIR du spectromètre.

Le graphe en haut de page représente l'intensité IR mesurée alors que le compartiment à échantillon est équipé du porte-pastille VIDE. Deux mesures ont été effectuées : L'une sans purger le compartiment (courbe inférieure en trait fin), l'autre après purge de la vapeur d'eau et du CO_2 atmosphériques (courbe supérieure en trait gras). **L'amplitude en absorbance des raies de la vapeur d'eau atteint $\simeq \text{Log}_{10}(0.4/0.2) \simeq 0,30$** . Notons que la purge ne délivre pas totalement le fond instrumental des raies de la vapeur, puisque quelques courtes barbes affectent encore le fond purgé au voisinage des raies les plus intenses.

En outre, les 2 échancrures du haut du spectre purgé et celle à $\simeq 2.8 \mu\text{m}$ sont vraisemblablement attribuables à de l'eau piégée dans un solide, probablement dans la séparatrice en KBr du spectromètre. Ces motifs apparaissent en absorption. En revanche, les 2 inflexions visibles entre 9 et 14 μm sont des signatures de l'émissivité spectrale de la source IR du spectromètre (SiC chauffé). Elles affectent la forme générale du spectre de corps noir de la source. La dernière inflexion à 18 μm provient probablement de l'oxydation en SiO_2 de la surface du globar en SiC.

Notons enfin que **l'intensité IR délivrée par la source du spectromètre devient très faible au delà de 20 μm . Ceci se traduit par un rapport S/N dégradé sur la plage 20-25 μm . Ce bruitage est visible sur la plupart des données MIR présentées dans ce mémoire.**

Le double graphe en bas de page illustre une mesure de la répétabilité instrumentale. Chacun des 2 graphes a été obtenu par saisie de 2 spectres en série¹⁸, à porte-pastille vide, et en en faisant la différence en absorbance. La turbulence résiduelle de l'air au sein du compartiment non purgé fait apparaître les raies de la vapeur d'eau. Un délai de stabilisation plus long

¹⁷ $(3700-2850)\text{cm}^{-1} / (4000-400)\text{cm}^{-1} \times 100$.

¹⁸ Le second 30s après le premier, chacun étant issu de la moyenne de 10 balayages du miroir de l'interféromètre.

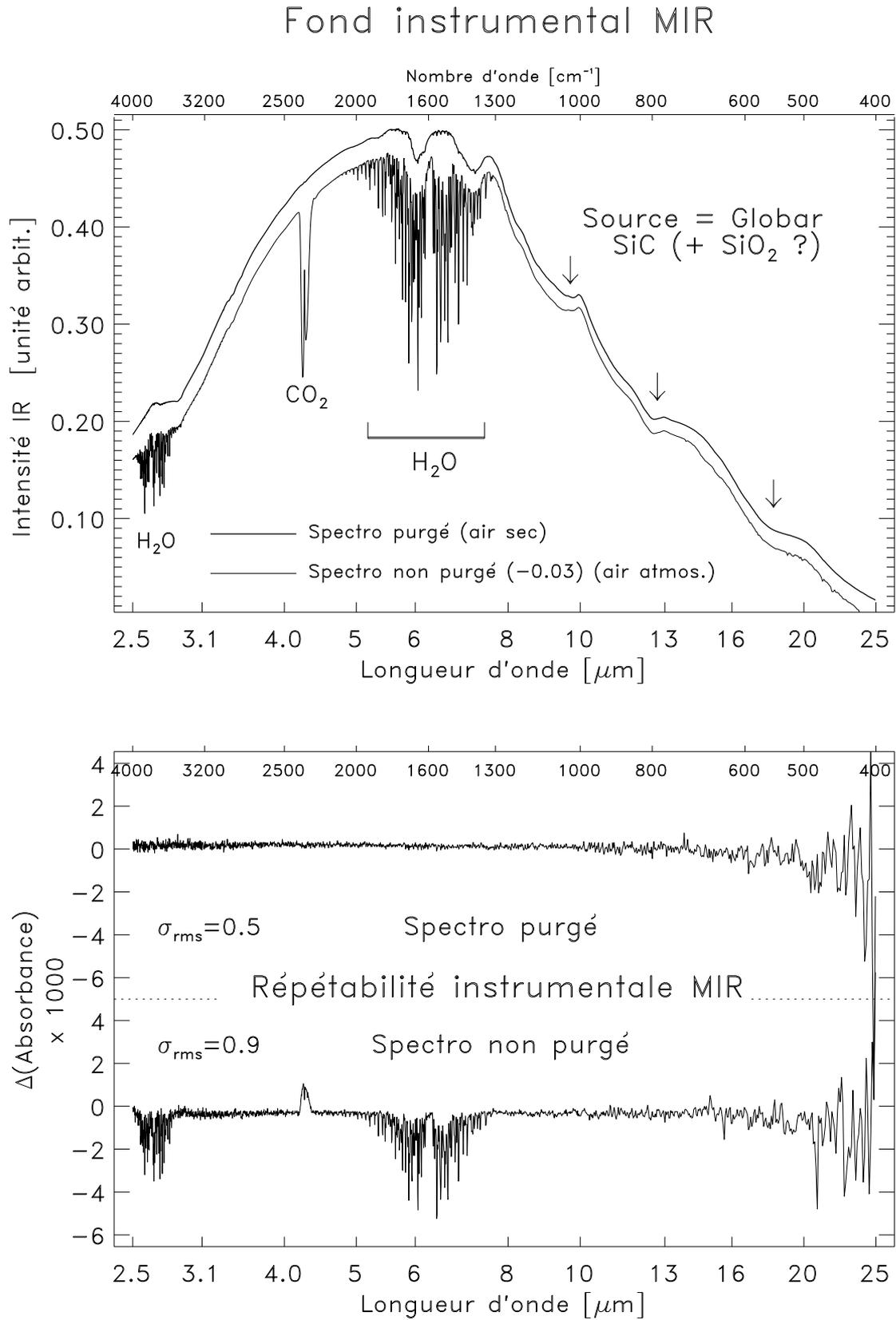


FIG. 5.5: Signatures instrumentales en infrarouge moyen

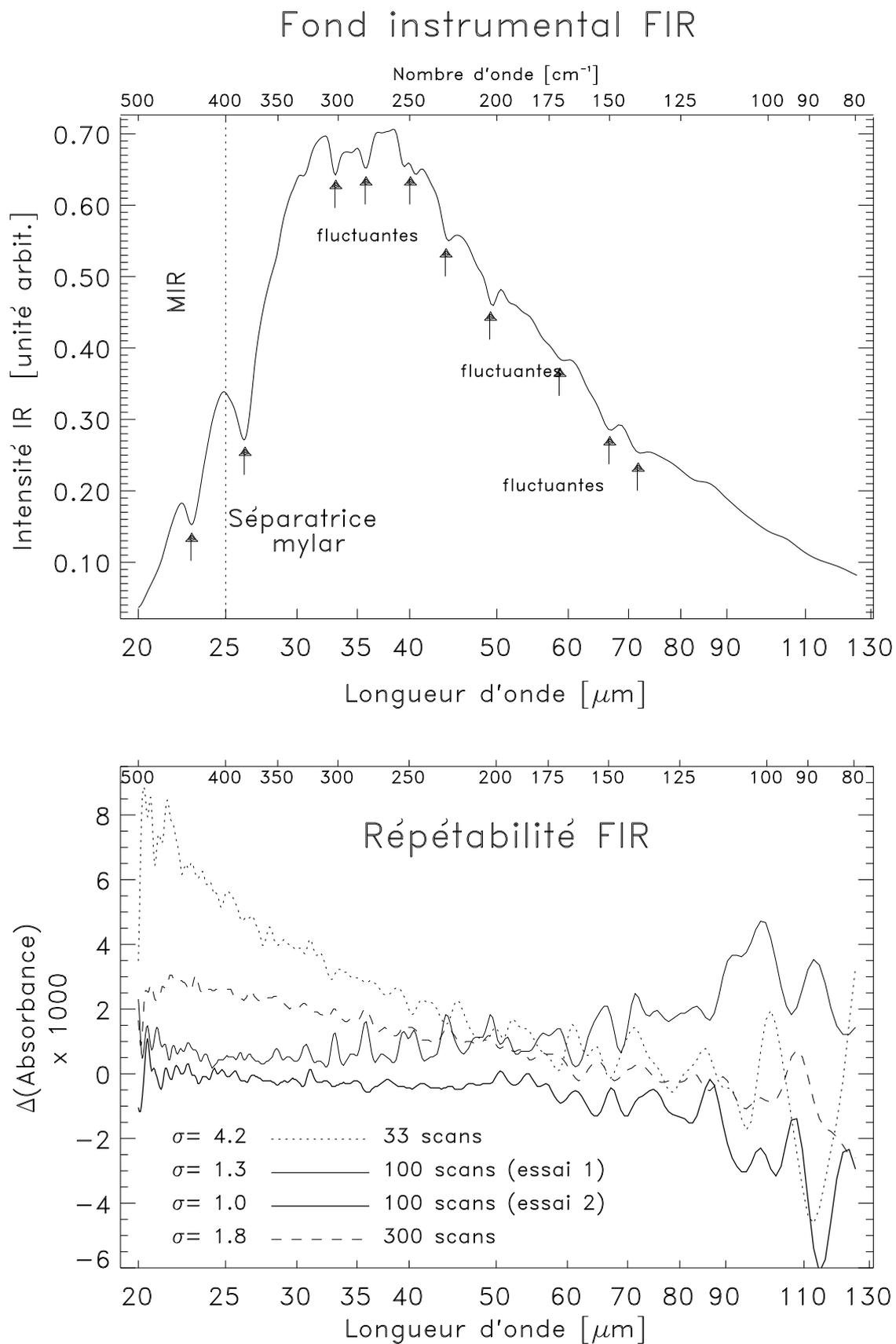


FIG. 5.6: Signatures instrumentales en IR lointain

après fermeture du compartiment ne suffit pas à les faire disparaître. Bien qu'il soit possible de travailler sans elle, *la purge du compartiment à échantillon du spectromètre est grandement souhaitable. Elle fut utilisée pour l'ensemble des spectres présentés ici.*

Enfin, ces 2 graphes mettent clairement en évidence la dégradation du rapport S/N entre 20 et 25 μm .

5.5.6.2 Infrarouge lointain (FIR)

Alors qu'il est possible de travailler sans purge du compartiment en MIR, cette purge devient *impérative* en FIR.

Le graphe du haut de la figure 5.6 présente le fond instrumental de la version FIR du spectromètre. Ce spectre est essentiellement celui de la source (global). Deux bandes larges et stables l'affectent en absorption entre 20 et 30 μm . Ces bandes sont dues à la séparatrice de mylar de l'interféromètre.

Au delà de 30 μm , une collection de bandes moins profondes échancrent le spectre de la source jusqu'à 80 μm . L'origine de ces bandes et les causes de leur notable instabilité ne me sont pas apparues clairement. La turbulence de l'air sec au sein du spectromètre peut difficilement être invoquée : On s'attendrait alors à des raies beaucoup plus fines, en cas d'absorption par des atomes ou molécules à l'état libre.

Ici encore, l'intensité de la plage 20-25 μm est faible. **Le recouvrement des domaines spectraux des versions MIR et FIR du spectromètre s'annonce donc assez bruyé.**

Le graphe en bas de page présente les tests de répétabilité instrumentale en FIR. La sensibilité moindre du détecteur FIR impose un temps d'intégration typiquement 10 fois supérieur à ceux adoptés en MIR. Ce temps peut être augmenté soit en ralentissant la vitesse de balayage du miroir à nombre de balayages fixés, soit en fixant la vitesse et en augmentant le nombre de balayages à moyenniser. Cette seconde option fut retenue. Le temps d'acquisition total devenant conséquent, la contribution des instabilités instrumentales à l'incertitude des acquisitions doit être considérée avec attention. Cette contribution tend à fixer une limite supérieure au nombre de balayages nécessaires, limite au delà de laquelle les instabilités dégradent plus le signal que le temps d'intégration ne l'améliore.

Ce graphe présente les tests de répétabilité effectués pour différents nombres de balayages du miroirs. Le protocole des tests est identique à celui utilisé en MIR. Un nombre de **100 balayages** s'imposa comme un optimum, pour une durée totale d'acquisition de l'ordre de 2-3mn. Les causes d'instabilité des spectres pour $\lambda > 70\mu\text{m}$ n'ont pas été identifiées. En revanche, **la répétabilité des mesures s'est montrée clairement moindre aux positions des motifs spectraux affectant le fond instrumental entre 30 et 70 μm .**

5.5.7 Stabilité des pastilles

L'instabilité des pastilles à court terme a été évoquée à plusieurs reprises au cours de ce chapitre (p.114, 115). Elle a été assimilée à un effet de relaxation de la pastille juste après son frittage. Cette relaxation s'exprime par une décroissance des bandes de l'eau dans le KBr (notamment de la bande à 2.9 μm : cf. encart de la figure 5.7), et par une amplification du continuum de diffusion des pastilles de polyéthylène.

Ces variations spectrales sont répétables. La "relaxation spectrale" du polyéthylène ne montre aucune dépendance claire en fonction de la nature de l'échantillon inclus. En revanche, pour les pastilles de KBr, l'amplitude et la rapidité de ces variations changent en fonction du matériau dispersé dans la matrice. Certains échantillons semblent mieux "fixer" les bandes de

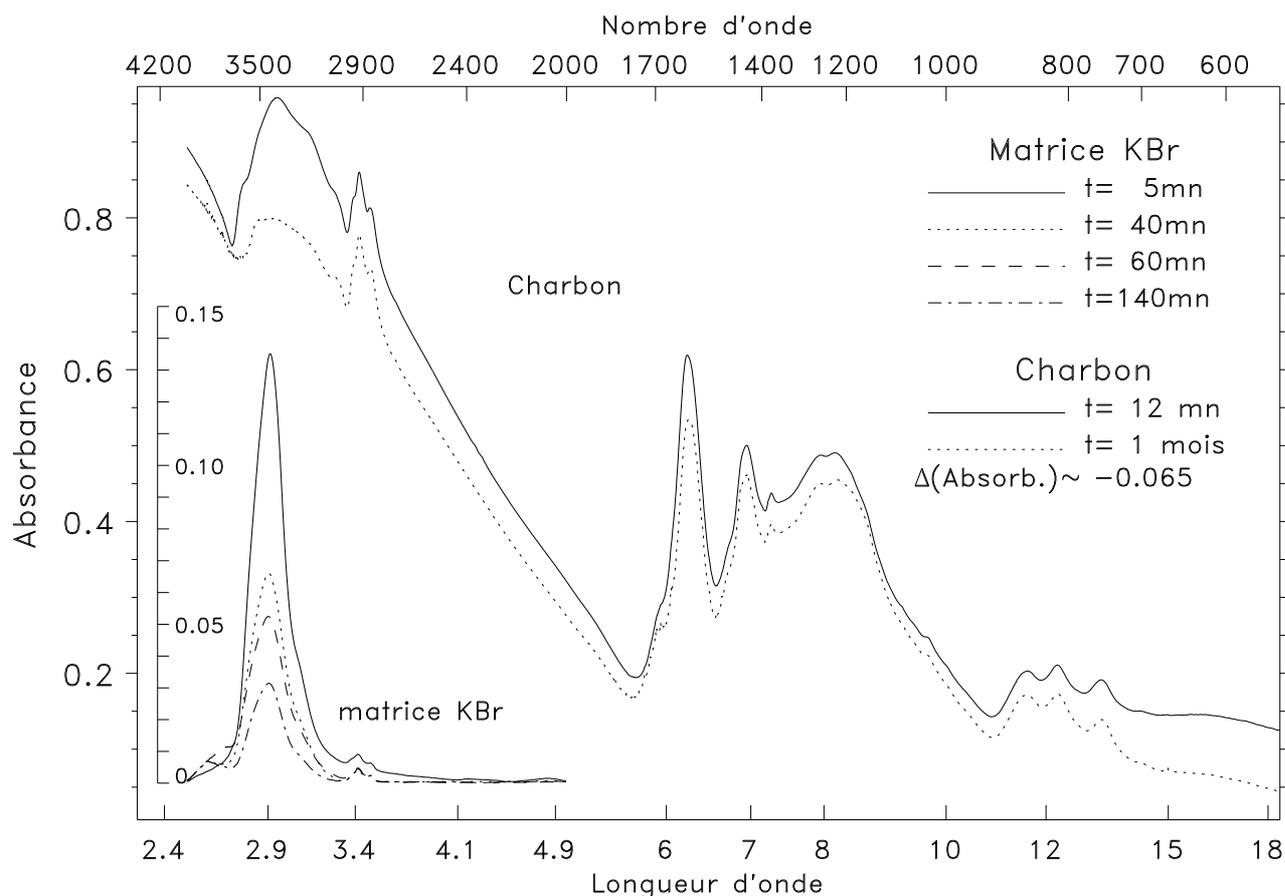


FIG. 5.7: Stabilité IR des pastilles après démoulage

l'eau que d'autres. Pour un même échantillon, la vitesse de variation est à peu près toujours la même. Dans la mesure où le "timing" de la spectroscopie de toutes les pastilles (MIR ou FIR) fut également quasi-invariable, les *variations spectrales mesurées* d'une pastille à une autre sont pratiquement indemnes de ces instabilités à court terme (lesquelles, estimées p.??, restent modestes).

À plus long terme, après stockage en *dessicateur* durant 1 mois ou plus, les pastilles présentent un spectre (MIR) parfois sensiblement changé. La figure 5.7 illustre ce type de changements en prenant l'exemple du spectre d'un charbon. L'absorbance subit une **diminution générale**. Il est intéressant de noter que cette diminution moyenne $\Delta A \simeq -0.06$ est de l'ordre du niveau du continuum du spectre d'une pastille standard de KBr pur (cf.5.3). En outre, cette diminution est nettement plus importante aux fréquences des bandes de l'eau (2.9, 6.2, 15-25 μm). Ceci laisse penser qu'un séjour prolongé en dessicateur suffit à soustraire toute l'eau des pastilles. Un tel délai serait donc nécessaire avant de pouvoir idéalement effectuer la spectroscopie des pastilles de KBr.

5.5.8 Bilan des incertitudes et biais

5.5.8.1 Nombres et longueurs d'onde

La résolution du spectromètre en nombre d'onde est $\Delta n = 1 \text{ cm}^{-1}$ en MIR et $\Delta n = 4 \text{ cm}^{-1}$ en FIR. Or $R = n/\Delta n = \lambda/\Delta\lambda$. Nous avons donc $R = 4000-400$ sur 2.5-25 μm , et $R = 100-20$ sur 25-125 μm .

La calibration par laser de l'interféromètre assure un calage des longueurs d'onde (dans le vide) plus précis que la résolution (généralement mieux que 0.01 cm^{-1}).

Comme je l'ai mentionné page 118, la position des motifs spectraux mesurés en matrice peut être biaisée par rapport aux positions spectrales de grains dans le vide. Les spectres de PAH mesurés en laboratoire montrent des raies dont le décalage atteint plusieurs dixièmes de micron par rapport aux positions usuellement données dans la littérature pour les grains astronomiques.

5.5.8.2 Absorbances

Les défauts de reproductibilité globale des spectres en absorbance d'échantillons corrigés du spectre de la matrice sont estimés à $\sim 1-2\%$ de l'*amplitude totale du spectre total considéré* (non de l'absorbance au canal considéré). Cette valeur tient compte de différentes contributions (valeurs approximatives) :

1. Correction de matrice : 0.6% en MIR (plus au voisinage des bandes de l'eau, moins ailleurs), 1% en FIR (plus entre 20-30 μm , moins au-delà).
2. Reproductibilité du broyage : 0.5%.
3. Inhomogénéités et variations d'épaisseur résiduelles des pastilles : $\sim 0.4\%$ (moins pour bandes larges, plus pour raies).
4. Stabilité des pastilles fraîchement démoulées, en cours de spectrométrie : $\sim 0.5\%$ (moins pour bandes larges, plus pour raies).
5. Répétabilité instrumentale : 0.1% en MIR, 0.2% en FIR.

Les principaux défauts de forme spectrale (correction de matrice, broyage) affectent essentiellement le continuum. Les détails spectraux hébergés par un continuum simple et ayant fait l'objet d'une mise à plat par soustraction de ligne de base peuvent donc être moins imprécis. Pour ces détails spectraux, nous pouvons en première approximation estimer que l'incertitude de 1-2% mentionnée plus haut est relative non plus à l'amplitude totale du spectre total duquel est extrait le détail, mais à celle du détail spectral considéré.

5.5.8.3 Absorptivités

L'incertitude exclusivement relative à l'échelle des absorptivités est au plus égale à $\sim 5\%$. Elle est déterminée par

1. Les incertitudes de pesée de la masse d'échantillon dans la pastille (graphite, SiC, SiO₂) (< 0.6 %).
2. Les incertitudes de détermination de la densité des échantillons (Olivine, charbons, PAH) (< 4 %).
3. Les probables variations de densité des échantillons dues à l'irradiation (naphtalène, ferrocène)(% non évalué).

Chapitre 6

Résultats et interprétations

6.1 Introduction

Ce chapitre vise en premier lieu à *rendre compte* des spectres infrarouges mesurés sur les différents échantillons présentés en chapitre 3 et irradiés aux rayons X. J'ai déjà évoqué mon parti pris pour la diversité des échantillons étudiés. À cette diversité physico-chimique s'ajoute la large étendue spectrale infrarouge couverte, ainsi que la multiplicité des doses X administrées aux échantillons.

Le parti de la diversité rend l'espace (échantillon) x (dose X) x (domaine IR) particulièrement vaste et se traduit par le caractère partiel des analyses et interprétations développées. Ce chapitre ambitionne principalement de mettre en évidence les résultats les plus remarquables et les plus prospectifs. Il s'agit plus d'ouvrir des pistes et de suggérer des suites à ce travail que d'en épuiser le sujet.

Le terme de cette thèse voit complètement inabordée l'exploitation concrète des spectres IR obtenus. Certains résultats présentés ici invitent explicitement à quelques développements astrophysiques. La plupart des développements envisageables relèvent cependant de l'initiative du lecteur.

6.1.1 Plan du chapitre

En premier lieu, je rappelle quelques éléments de nomenclature, de terminologie et de méthode en matière d'analyse spectroscopique. Les spectres IR des échantillons irradiés en X sous ARGON sont ensuite présentés par classes distinctes de matériaux. Chaque classe fait l'objet d'une section particulière de ce chapitre. En général, chaque section se compose de différentes parties :

- La littérature relatant la spectroscopie des matériaux considérés est parfois mentionnée. Elle permet soit de compléter la description spectrale générale donnée ici, soit de la relativiser.
- Puis chaque composé fait l'objet d'une sous-section particulière :
 - L'ensemble des spectres de chaque matériau est présenté. Leurs spécificités sont mentionnées (traitement, incertitudes, traitement ou biais inhabituels, etc.)
 - L'évolution des spectres en fonction de la dose X administrée est décrite et interprétée.
 - En parallèle, une liste non exhaustive d'attributions identifiant les vibrations moléculaires responsables des principales bandes IR observées est dressée. Cette liste en général copieusement commentée. Elle permet d'étayer l'interprétation des spectres qui vise à identifier la nature des processus photochimiques les plus probables ayant modifié le matériau. Cette liste et les remarques attenantes font donc figure d'annexe et peuvent être passées en première lecture.

- La comparaison des évolutions spectrales des différents matériaux de la classe considérée fait parfois l'objet d'une sous-section à part.

Une dernière section du chapitre est consacrée aux irradiations X effectuées sous hydrogène moléculaire et à leurs résultats. Tous les échantillons concernés sont traités dans cette même section.

6.1.2 Principaux modes vibratoires normaux moléculaires

La dénomination des vibrations simples associées aux bandes ou raies spectrales observées fait l'objet de 2 nomenclatures différentes : Une première méthode consiste à appeler indistinctement ces vibrations ν_i avec $i=1,2,3,4,\dots$ etc. "i" désigne alors le mode vibratoire considéré. La configuration spatiale de chaque mode est alors explicitement consigné dans l'ouvrage utilisant cette nomenclature. L'avantage de cette méthode est sa généralité. En principe, elle permet de définir de manière systématique un nombre illimité de modes, quel que soit le nombre d'atomes et de liaisons participant aux vibrations.

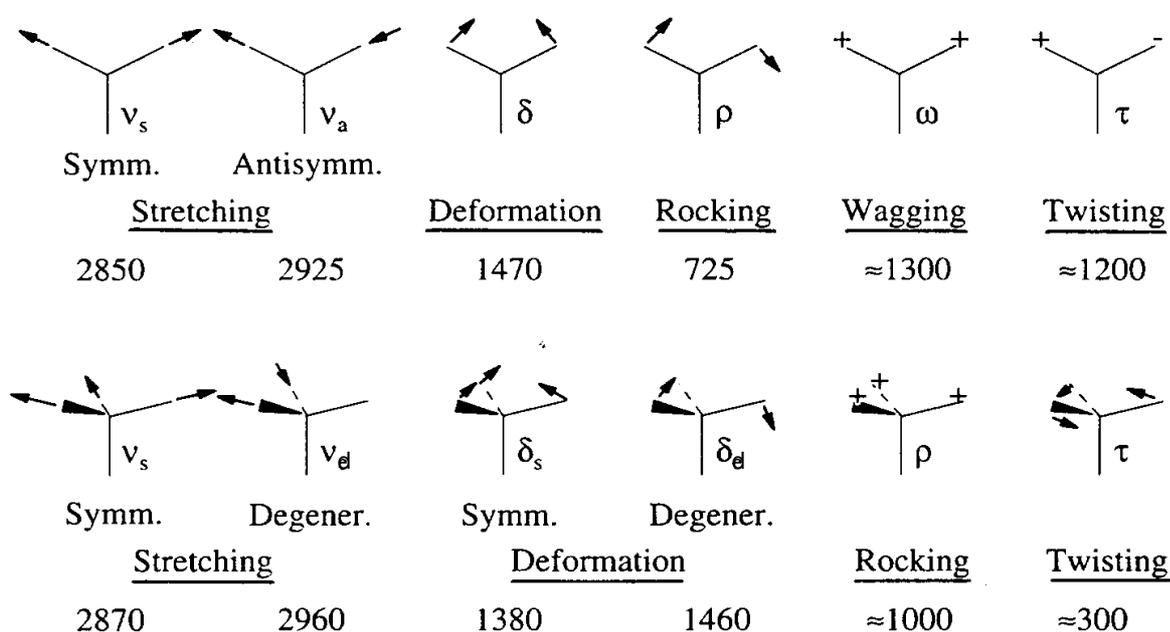


FIG. 6.1: Désignation des principaux modes vibratoires : Exemple des groupes =CH₂ et -CH₃

Cependant, les bandes spectrales les plus intenses sont souvent associées à des modes vibratoires simples dans lesquels seules 1, 2, 3 voire 4 liaisons moléculaires sont simultanément impliquées. Il est alors commode de désigner le petit nombre de modes existants par des lettres grecques (indiquées) choisies de manière mnémotechnique.

La figure 6.1 donnée par [Schrader 1995, p.192] illustre les différents modes identifiables pour les groupes de 3 atomes (2 liaisons. Exemple : Liaisons C-H dans le groupe éthylène =CH₂) ou 4 atomes (3 liaisons. Exemple : Liaisons C-H dans le groupe éthyle -CH₃). La liaison représentée verticalement est la liaison de référence, considérée comme fixe ("=" dans =CH₂, ou "-" dans -CH₃) (le noeud de chaque mode est occupé par l'atome de carbone). Les nombres affichés correspondent aux nombres d'ondes approximatifs [cm⁻¹] associés à chaque mode de vibration dans le cas de =CH₂ et de -CH₃.

De manière générale, les modes en élongation des liaisons sont désignés par la lettre ν . Les modes de déformation transversales aux liaisons sont plus nombreux et font l'objet d'une désignation détaillée.

Pour les liaisons solitaires, de type aromatique C₆-H :

L'unique mode d'élongation est noté ν . Celui de vibration dans le Plan aromatique est noté π ⁽¹⁾.

Enfin, la vibration hors plan est notée γ .

¹ [Nakamoto 1978] réserve cette appellation au mode de déformation hors-plan, alors que [Guillois 1996] désigne la déformation hors-plan par γ . De manière générale, les notations peuvent donc légèrement changer d'un auteur à l'autre. Je m'en tiendrai pour ma part aux désignations explicitement données dans cette section.

Pour les groupes plans, du type =CH₂ :

Il existe 2 modes d'élongation du groupe : Un mode **symétrique** ν_s , et un mode **antisymétrique** noté ν_a (figure 6.1). Pour les vibrations transverses, les flèches correspondent à des mouvements dans le plan du groupe, les + et - pour des mouvements perpendiculaires au plan. Dans le plan, δ désigne le mode de **déformation** (symétrique) en *ciseaux*, et ρ le mode (antisymétrique) "**rocking**" de *balancement*. Hors plan, ω est le mode (symétrique) de *hochement*, alors que τ désigne le mode (antisymétrique) de *torsion* (ou *vrille*).

Pour les groupes non plans, du type -CH₃ :

Le mode d'élongation **symétrique** est unique et est noté ν_s . Le mode d'élongation antisymétrique est 3 fois **dégénéré** et est noté ν_d . Le mode de **déformation** (*parapluie*) **symétrique** est noté δ_s ; le mode antisymétrique 3 fois dégénéré est noté δ_d . Enfin, les mode de *balancement* "**Rocking**" (ou *hochement*), et de *torsion* (ou *vrille*) sont uniques et sont respectivement dénotés par ρ et τ .

6.1.3 Terminologie

Aliphatique : Ce terme qualifie les atomes de carbone saturés, c'est-à-dire liés à 4 atomes voisins (le carbone est de valence 4). L'hybridation des orbitales électroniques des carbones aliphatiques est de type sp^3 . Les quatre orbitales forment une structure régulière tétraédrique. Le recouvrement de deux orbitales sp^3 appartenant à deux carbones aliphatiques voisins donne lieu à une liaison covalente de type σ . Les alcanes sont ainsi des chaînes aliphatiques hydrogénées *en zig-zag*².

Aromatique : Ce terme qualifie les carbones et composés carbonés structurés en cycles benzéniques hexagonaux. L'hybridation des orbitales électroniques de ces carbones est de type sp^2 : Trois orbitales coplanaires à 120° forment des liaisons σ covalentes fortes avec les orbitales similaires de carbones aromatiques voisins. Six carbones aromatiques peuvent ainsi former un cycle hexagonal résistant. En outre, plusieurs cycles coplanaires peuvent paver le plan en formant un feuillet.

Pour chaque carbone aromatique, la dernière orbitale est symétrique, perpendiculaire au plan des trois autres, et moins étendue que celles-ci. Au sein d'un cycle complet, les six orbitales "résiduelles" représentent six électrons délocalisés sur l'ensemble et les deux faces du cycle.

Le graphite est la phase cristalline thermodynamiquement la plus stable formée uniquement de carbones sp^2 . Il est constitué de feuillets parallèles de cycles aromatiques. Les feuillets interagissent faiblement entre eux par des liaisons de type Van der Waals. Ces liaisons faibles contrastent avec les liaisons covalentes fortes intra-planaires, conférant ainsi au graphite une structure et des propriétés très anisotropes.

Cp : Cycle **p**entaédrique **C**arboné. C'est donc un cycle hétéro-aromatique. On le trouve par exemple dans le ferrocène.

Hétéro-aromatique : Ce terme qualifie les cycles carbonés non hexagonaux comportant moins ou plus de 6 carbones, les atomes de carbone constituant ces cycles, ou les molécules comportant un ou plusieurs de ces cycles.

Oléfinique : Les molécules organiques oléfiniques sont celles comportant au moins une double liaison C=C .

Substitution : On parle de molécule n fois substituée lorsque n atomes d'hydrogène de la molécule sont remplacés par n atomes ou groupes moléculaires plus "lourds", typiquement des groupements -CH₃.

6.1.4 Éléments d'analyse spectrale

Certains spectres, notamment ceux des PAHs, présentent un grand nombre de bandes. Outre la diversité des intensités de ces bandes, leurs amplitudes dépendent de la dose X

² Contrairement à ce que leur représentation linéaire classique peut laisser penser.

et varient souvent à des vitesses différentes les unes des autres. L'identification des modes vibratoires donnant lieu à ces bandes se révèle souvent délicate. L'extraction spectrale d'informations concernant les processus photochimiques à l'oeuvre dans l'altération des groupes moléculaires est donc une entreprise qu'il convient de mener de manière prudente. Différentes informations et méthodes orientent l'analyse spectrale :

1. La connaissance de la structure initiale des molécules est de première importance. Nous en disposons effectivement pour les molécules simples considérées ici.
2. Les bandes d'absorption attribuables à différents modes de vibration d'un même groupe moléculaire varient (souvent) de manière corrélée, en accord avec l'altération du groupe. Cependant, la réciproque n'est pas nécessairement vraie : Les variations (apparemment) corrélées de différentes bandes n'attestent pas de leur origine commune au niveau moléculaire.
3. En première approximation, la "versatilité" d'une bande dépend
 - de la complexité du mode vibratoire présumé comme origine. Pour un groupe de liaisons de robustesses égales et fixées, un mode impliquant deux liaisons sera deux fois plus fragile qu'un mode impliquant une seule liaison (puisque la rupture d'une seule des deux liaisons suffit à interrompre le mode vibratoire). Si les liaisons sont de robustesses différentes, la liaison la moins robuste détermine l'évolution du mode vibratoire du groupe.
 - de la robustesse des liaisons impliquées.
4. Les données de la littérature sont irremplaçables. Cependant, les attributions précises des bandes ne sont que très rarement données.
5. Quelques règles élémentaires d'analyse peuvent enfin nous guider : Un mode de vibration est d'autant plus lent que les atomes y participant sont massifs et que les liaisons intervenant sont moins "tendues". En outre, on se souviendra que l'intensité d'une bande IR est proportionnelle aux variations du moment dipolaire engendrées par la vibration. Pour les molécules planes de type PAH neutres, les bandes les plus intenses correspondent ainsi aux vibrations en phase et hors plan des atomes d'hydrogène (ce qui brise la symétrie plane des molécules). En outre, elles sont d'autant plus intenses que le nombre d'hydrogènes y participant est grand.

6.2 Silicium

6.2.1 Olivine

Résultats

Les spectres de l'olivine non irradiée et irradiée au maximum sont présentés en figure 6.2. Ces spectres ont été traités selon la procédure standard décrite au chapitre 5. En particulier, ils n'ont fait l'objet d'aucune correction de ligne de base additionnelle aux soustractions de matrices habituelles.

Toutes les bandes observables entre 2.5 et 125 μm sont localisées entre 8 et 40 μm ³. Les deux spectres sont quasiment superposés ! Deux principales informations peuvent être déduites de cette invariance :

³ [Mukai & Koike 1990] extraient les constantes optiques d'une olivine entre 7 et 200 μm . Ils en déduisent le spectre d'extinction de grains d'olivine de taille allant de 30 nm à 30 μm .

⁴ [Salisbury *et al.* 1991]. Plus précisément, [Koike *et al.* 1993] mentionnent un affaiblissement et un décalage des bandes vers les basses fréquences à rapport Mg/(Mg+Fe) décroissant.

⁵ Outre l'influence du facteur Mg/(Mg+Fe), [Orofino *et al.* 1994] mentionnent un décalage de $\approx 0.3 \mu\text{m}$ pouvant affecter la bande à 11.2 μm pour des grains en matrice de KBr, par rapport à sa position pour des grains dans le vide.

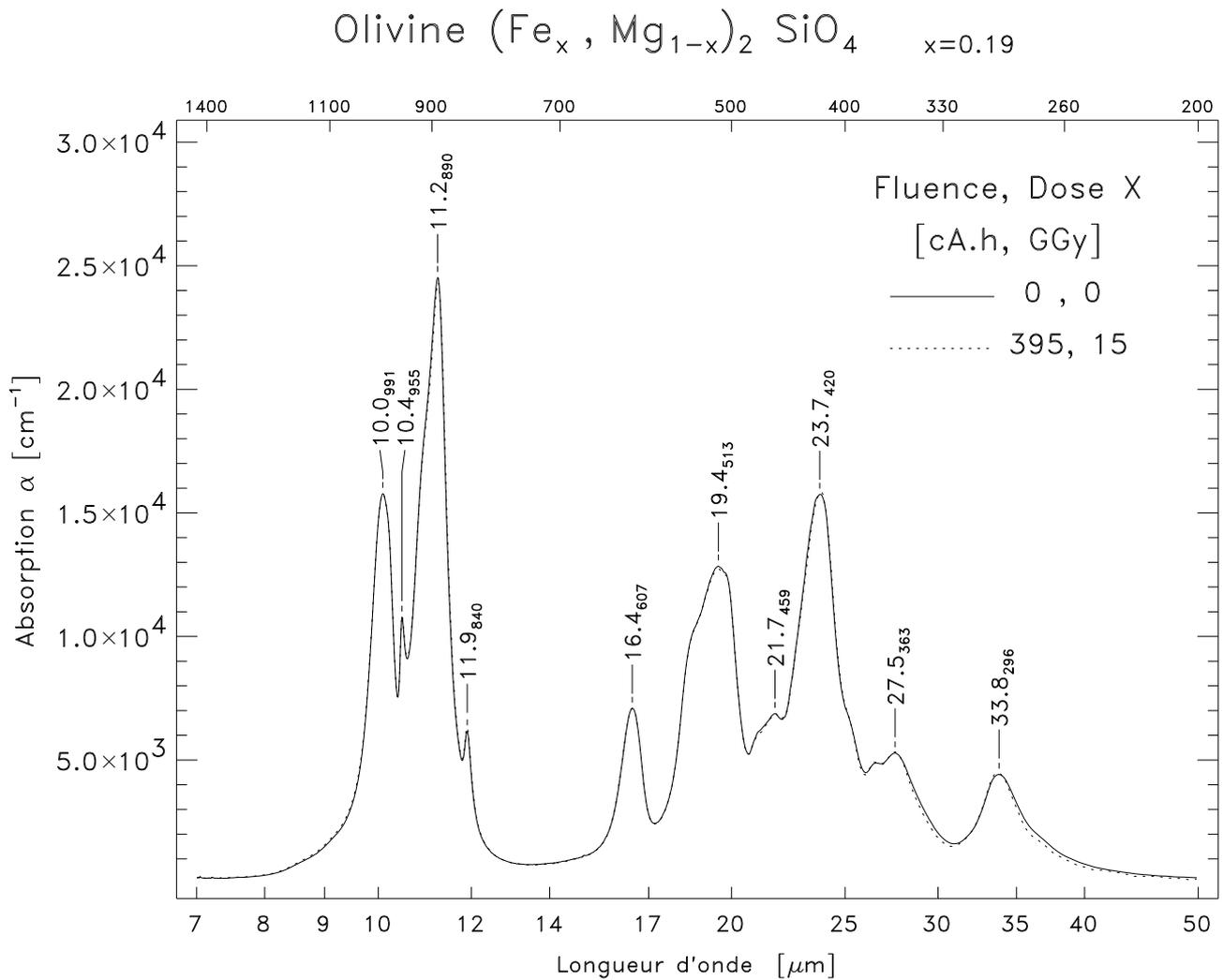


FIG. 6.2:

Attributions des bandes de l'olivine

Bien que la position exacte des bandes d'une olivine dépende de son rapport $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ ⁽⁴⁾, il est possible d'identifier (prudemment⁵) les vibrations à l'origine de certaines d'entre elles, notamment les vibrations propres au groupe SiO_4 .

La bande forte située à 991 cm^{-1} est due à la vibration $\nu_A(\text{Si-O-Si})$, effectivement forte en IR et attendue entre 1000 et 1110 cm^{-1} [Schrader 1995, p.191]. [Nakamoto 1978, p.142] donne $\nu_D([\text{SiO}_4]^{4-})$ à 956 cm^{-1} . Enfin, pour le massif de gauche, Nakamoto donne $\nu_S([\text{SiO}_4]^{4-})$ à 819 cm^{-1} . Cette vibration faisant fortement varier le moment dipolaire du groupe, une forte intensité de bande est attendue en IR. Aussi faut-il probablement voir la bande principale du spectre visible à 890 cm^{-1} comme l'expression de cette vibration fortement décalée, plutôt que ne le serait le petit ergot situé à $11.9 \mu\text{m}$ (840 cm^{-1}). Cet ergot pourrait en revanche être attribué à la première harmonique de la bande à 420 cm^{-1} .

À plus basse fréquence, les bandes du massif de droite sont probablement dues aux vibrations de déformations, ou à celles impliquant les atomes plus lourds. Nakamoto donne $\delta_D(\text{O-Si-O})_{[\text{SiO}_4]^{4-}}$ à 527 cm^{-1} , à directe proximité de la bande large (épaulée) et intense observée ici à 513 cm^{-1} . Le même auteur donne $\delta_D(\text{OSiO})_{[\text{SiO}_4]^{4-}}$ à 340 cm^{-1} , laquelle pourrait donner lieu à une des composantes de la bande double d'intensité moyenne observée à 377 et 363 cm^{-1} . La bande à $33.8 \mu\text{m}$ n'est pas clairement identifiée mais implique "nécessairement" le fer. En outre, [Schrader 1995, p.230] mentionne une fréquence canonique de 440 cm^{-1} pour $\nu(\text{Si-Si})$, laquelle, étant ralentie par son environnement, serait ici visible et dominante à 420 cm^{-1} . Enfin, la bande mesurée à $16.5 \mu\text{m}$ n'a pas été identifiée. Elle pourrait cependant être due à une vibration impliquant le magnésium.

- La reproductibilité des mesures spectroscopiques est excellente ⁶.
- Malgré la forte dose X absorbée résultant de sa grande absorptivité X (cf col.9 table page 104), l'olivine considérée ici est totalement insensible aux rayons X. Nous avons vu (page 82) que l'état initial de cette olivine est totalement cristallin. Or, les changements de cristallinité/amorphicité d'un matériau se traduisent communément par des variations de la largeur spectrale des bandes IR ⁷. L'absence de telles variations conduit donc à penser que *les rayons X ne perturbe pas l'ordre cristallin total initial de l'olivine*.

6.2.2 SiO₂

Le spectre IR de SiO₂ fut mesuré de 2.5 à 125 μm . L'ensemble des bandes observées sur ce domaine se situent entre 7 et 40 μm (figure 6.3). Les spectres ont été traité de manière standard. En particulier, aucune retouche de la ligne de base n'a été effectuée après soustraction du spectre des matrices MIR et FIR. Pour chaque échantillon de SiO₂, les spectres de différentes pastilles se sont montrés quasiment superposables. Au pic de la bande principale, la dispersion statistique des deux groupes de spectres a lieu est maximale et vaut $\simeq \pm 500 \text{ cm}^{-1}$ (une demi division). Cette dispersion d'origine expérimentale est pratiquement nulle ailleurs.

Résultats

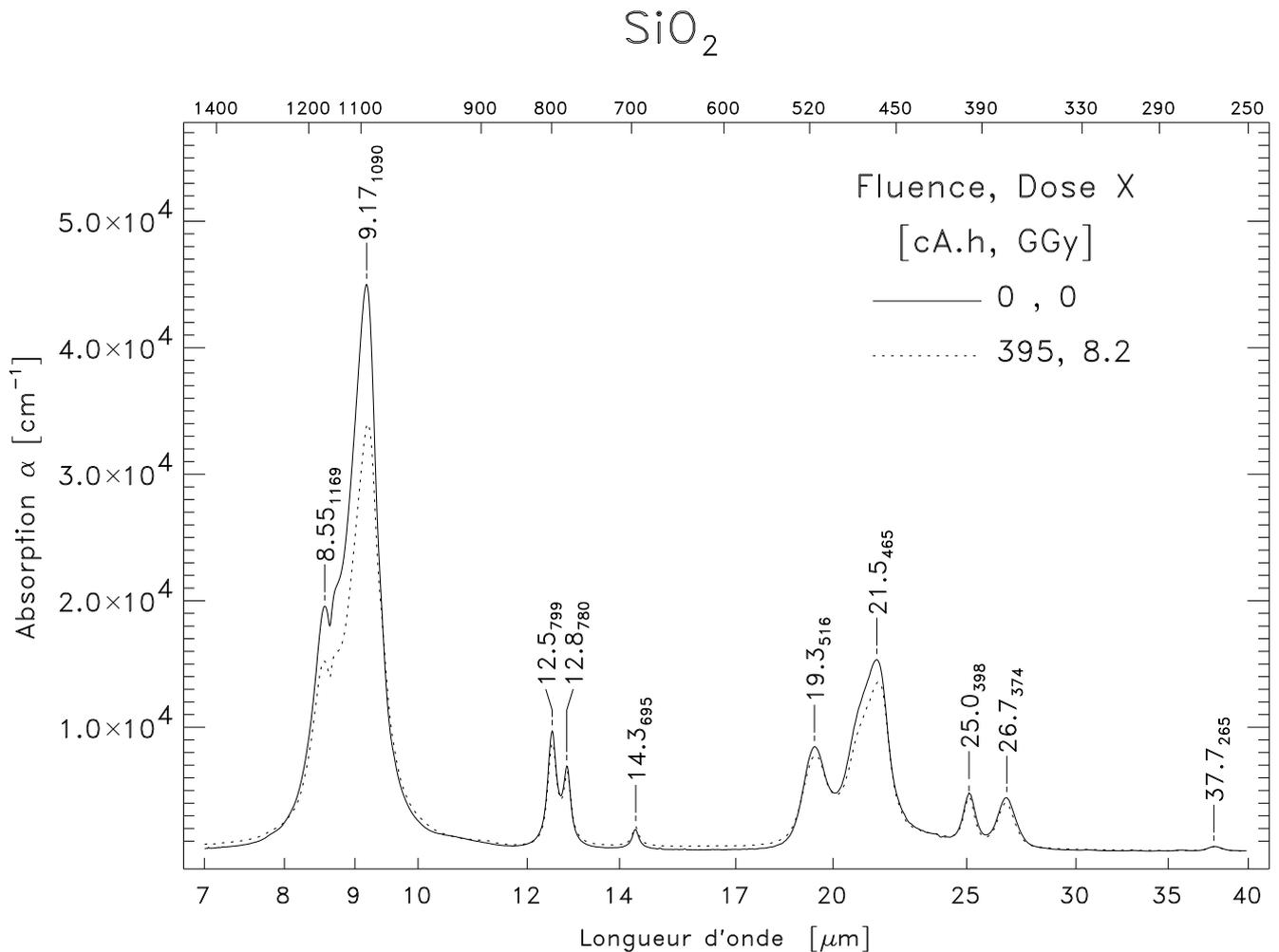
Contrairement à celui de l'olivine, le spectre IR de SiO₂ est modifié par l'irradiation. Pourtant, l'absorptivité et la dose X maximale administrée à SiO₂ sont environ 2 fois moindres que celles de l'olivine (cf. table page 104). Plusieurs remarques peuvent être formulées :

- Seules les trois bandes les plus intenses et les plus probablement attribuables à SiO₂ sont affectées (9.17, 21.5 et 19.3 μm). Cela tend à confirmer la nature parasite des autres bandes mineures (8.55, 12.5, 12.8, 14.3, 25.0 et 26.7 μm), non imputables au seul SiO₂, comme leurs attributions le suggèrent.
- La forme des 3 bandes concernées est peu modifiée. Aucun élargissement *spectaculaire* n'est observé. Cependant, la stabilité de la base des bandes, associée à l'affaissement de leur maximum, se traduisent par une augmentation insensible de leur largeur à mi-hauteur (0.61→0.66 μm , à 9.17 μm).
- La bande à 21.5 μm décroît deux fois moins rapidement ($\simeq -12\%$) que celle à 9.17 μm ($\simeq -24\%$).
- Aucune bande supplémentaire n'apparaît. Aucune bande déjà existante ne grandit.

⁶ La compensation fortuite d'écart à la reproductibilité par des effets de l'irradiation est très peu probable. La reproductibilité du spectre de la seule olivine non irradiée s'est montrée comparable à celle illustrée. De manière générale, la reproductibilité spectroscopique s'est montrée maximale pour les silicates. Cela va clairement à l'encontre du grief généralement fait à la spectroscopie IR des composés minéraux par transmission , grief selon lequel l'absorptivité habituellement élevée des minéraux rendrait cette spectroscopie impraticable. L'illustration contraire est ici probante. Comme nous l'avons vu en section 5.5.3, la qualité des spectres dépend pour beaucoup de la petitesse des grains d'échantillons inclus dans la matrice. *La qualité du broyage des minéraux est donc déterminante, laquelle dépend ultimement de leur dureté*. Le carbure de silicium SiC est trop dur (9-10), ce qui rend son broyage problématique. En fin de broyage, les composés trop tendres (tels que les solides moléculaires (PAH), et à la limite, les charbons) sont plus écrasés par le pilon qu'ils ne sont véritablement réduits en poudre, ce qui engendre des petites pellicules et ne permet pas de descendre très bas en tailles de "grains". La dureté moyenne des silicates (de l'ordre de 7) permet de prolonger leur broyage et d'obtenir un état final quasi fluide, "gras", "mouillant" le mortier. In fine, seul cet état permet d'obtenir des spectres propres comme ceux présentés ici, sans traitement de données particulier.

⁷ [Koike & Tsuchiyama 1992] étudient expérimentalement l'effet de la cristallinité sur les spectres MIR et FIR d'olivines et de pyroxènes.

⁸ $\delta(\text{H-Si-Br})=774 \text{ cm}^{-1}$ [P.C.HandB.76, p.9-76]. Bien que l'agate du mortier ait une dureté comparable à celles de l'olivine et de SiO₂, une pollution par l'agate est exclue. En effet, les petites bandes non identifiées ici seraient alors présentes également dans le spectre de l'olivine, ce que nous n'observons pas.

FIG. 6.3: SiO_2 : 7–40 μm

Attributions des bandes de SiO_2 (tentative)

La bande la plus intense (1090 cm^{-1}) est attribuable à $\nu_A(\text{Si-O-Si})$. La fréquence de cette vibration est attendue sur le domaine $1000\text{-}1110 \text{ cm}^{-1}$, et son intensité est habituellement très forte [Schrader 1995, p.191]. L'ergot situé dans l'aile gauche de cette bande (1169 cm^{-1}) est probablement issu de la combinaison $2 \times 398 + 374 = 1170 \text{ cm}^{-1}$. La bande visible à $21.5 \mu\text{m}$ (465 cm^{-1}) n'a pas été identifiée. Il peut s'agir du mode $\nu(\text{Si-Si})$ donné à 440 cm^{-1} par [Schrader 1995, p.230]. Cependant, le décalage est assez fort. [Schrader 1995, p.191] mentionne également $\nu_S(\text{Si-O-Si})$ sur le domaine $450\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$. Cependant, cette bande est normalement forte en Raman *mais faible en IR*, ce qui n'est pas le cas ici. La bande observée à $19.3 \mu\text{m}$ (516 cm^{-1}) pourrait également être attribuée à $\nu_S(\text{Si-O-Si})$, à une réserve près concernant son intensité assez forte.

Les autres bandes visibles n'ont pas été clairement identifiées. Il peut s'agir de combinaisons ou d'harmoniques (par exemple à $12.5 \mu\text{m}$: $2 \times 398 = 796 \text{ cm}^{-1}$), de vibrations issues d'interactions entre SiO_2 et la matrice de KBr ($25 \mu\text{m} = \nu(\text{Br-Si-Br})$ (402 cm^{-1}) [P.C.HandB.76, p.9-75] ?), ou encore de bandes issues de polluants (⁸). La voie de synthèse du SiO_2 utilisé n'est pas connue.

Le changement spectral observé est indiscutable. Cependant, la seule caractérisation IR du SiO_2 ne permet pas de préciser la nature de la transformation du matériau provoquée par les rayons X. En particulier, aucune conclusion ne peut être tirée en matière de cristallisation/amorphisation. L'irradiation à plus forte dose de l'olivine entièrement cristalline n'a montré aucun signe d'amorphisation de celle-ci, effet qui aurait été détectable sous forme d'un élargissement des bandes. La dose X étant moindre pour SiO_2 , il serait a priori imprudent d'interpréter ses modifications spectrales comme résultant d'une telle amorphisation. En outre, la cristallinité initiale du SiO_2 est inconnue. L'estimation par diffraction des rayons X des variations de cristallinité⁹ serait déterminante. Bien que ces mesures aient été initialement envisagées, la très faible quantité de SiO_2 irradié disponible rendit l'opération hasardeuse. Le manque de temps nécessaire au traitement de ce problème me fit renoncer à ces mesures. Celles-ci ne constituent pas moins une des suites souhaitables au travail déjà effectué.

6.2.3 SiC

[Harada *et al.* 1996] étudient les propriétés de SiC en IR lointain. La spectrométrie de SiC par réflectance est discutée par [MacMillan *et al.* 1996].

Seul le spectre *MIR* de SiC a été considéré ici. Tous les motifs spectraux observés se situent entre 7.5 et 14 μm (figures 6.4 et 6.5). Les spectres ont été traités de manière standard, sans correction de ligne de base particulière. La figure 6.4 présente les spectres respectivement issus de trois pastilles de KBr + SiC non irradié, préparées selon le "même" protocole standard, en prélevant le SiC dans le même pilulier. Le pic principal à 12.2 μm est attribué à la vibration $\nu(\text{Si-C})$. *L'intensité de ce pic est stable*. La dispersion des trois courbes au niveau de ce maximum ainsi qu'au niveau de l'aile droite de la bande (14 μm) donne une idée juste de la répétabilité des spectres ($\Delta\alpha \simeq \pm 500 \text{ cm}^{-1}$).

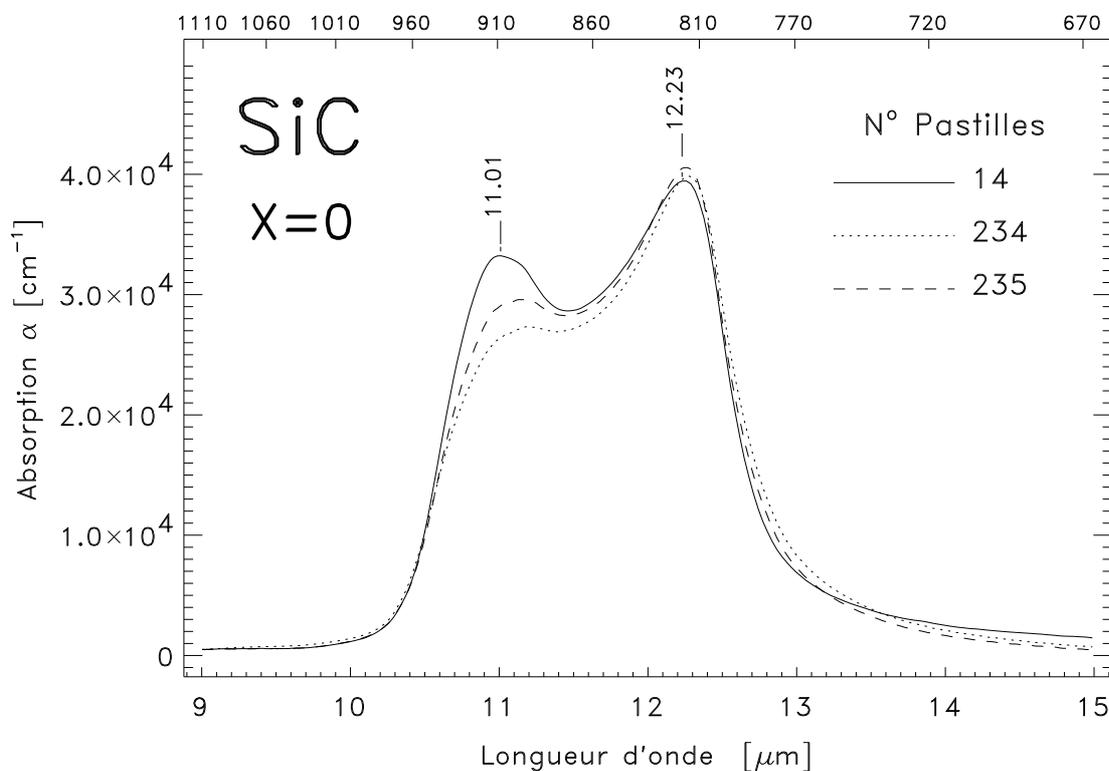


FIG. 6.4: SiC : Effets sans rayons X

⁹ Utilisés comme sonde, et non plus comme modificateur d'état.

Le pic principal est flanqué d'un jumeau situé à $11.1 \mu\text{m}$, de moindre intensité, dont l'origine est discutée par ailleurs ¹⁰. La plupart des explications invoquent de manière directe ou indirecte un effet de la dimension des grains (ou effet de surface/ volume : Coeur cristallin + surface amorphe, oxydation partielle de la surface des grains, etc) ou de leur forme (distribution de rapports d'aspect d'ellipsoïdes). Les possibles effets d'agglutination de grains entre eux pourraient également être invoqués.

Quelle qu'en soit l'origine, et contrairement à la bande principale, l'intensité du pic secondaire apparut éminemment "instable", i.e. non reproductible à échantillon donné. La possible influence des rayons X sur l'intensité de ce pic secondaire se montra totalement noyée dans les variations expérimentales de ce pic. Par conséquent, l'étude de la corrélation entre l'intensité de ce pic secondaire et la dose X absorbée fut abandonnée.

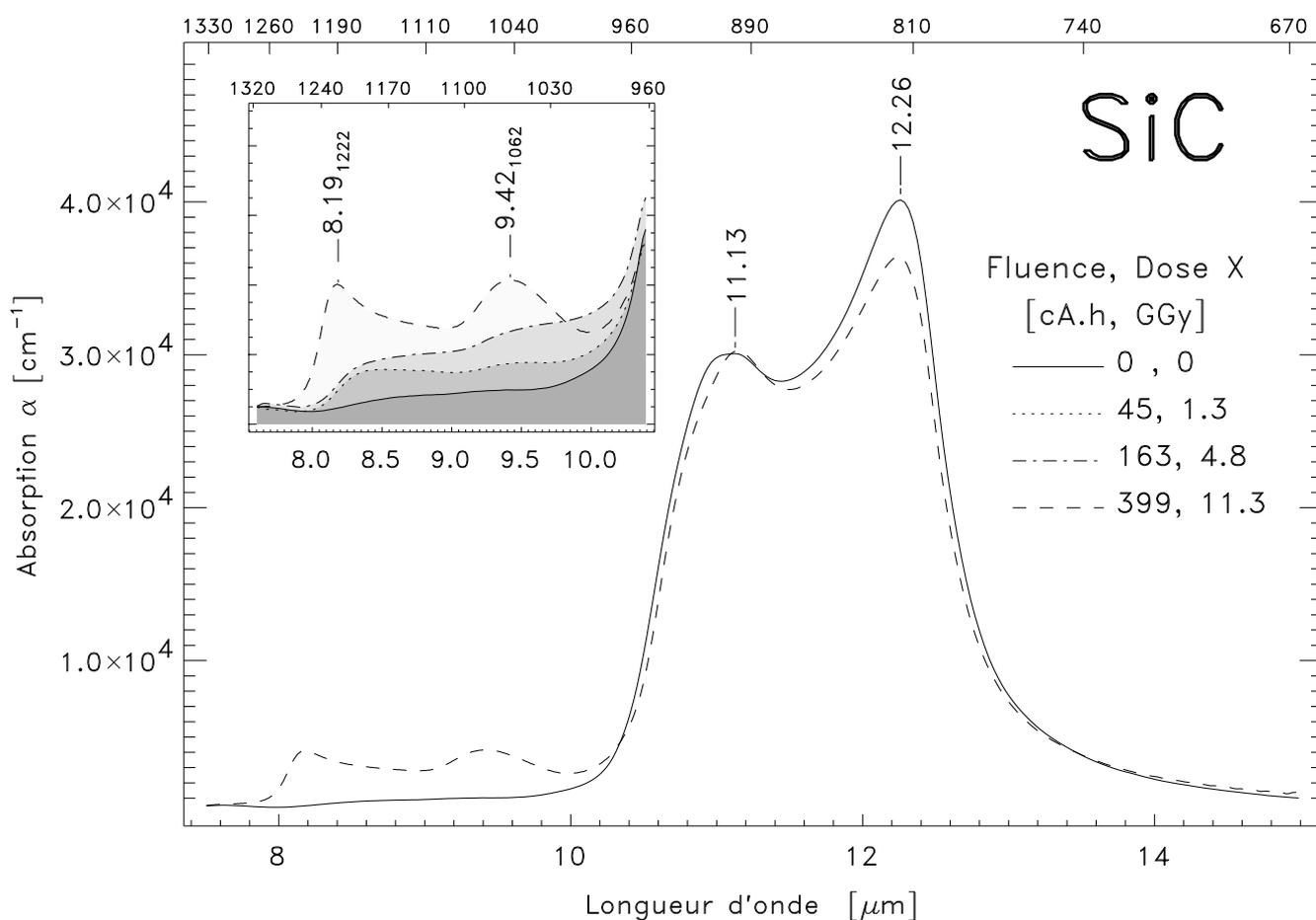


FIG. 6.5: Oxydation du SiC irradié

Cependant, l'irradiation X prolongée de la poudre de SiC mit en évidence l'apparition de nouvelles bandes situées entre 8 et $10 \mu\text{m}$, ainsi qu'une décroissance sensible simultanée de la bande principale à $12.2 \mu\text{m}$ (figure 6.5). Une oxydation partielle de SiC expliquerait l'ensemble de ces observations, l'oxygène provenant probablement de traces d'eau dans l'échantillon initial. En effet, [Nakamoto 1978, p.109] mentionne une fréquence de 1224 cm^{-1} ($8.17 \mu\text{m}$) pour la vibration $\nu(\text{Si-O})$ de la molécule diatomique SiO. Cette position est très proche des 1222 cm^{-1} de l'extrémité du pied observé (cf. détail figure 6.5). En outre, nous avons vu pour

¹⁰ [Papoular *et al.* 1997] étudie l'influence de la forme des grains. [Kaito *et al.* 1995] comparent les spectres de grains synthétisés selon trois protocoles différents. etc.)

SiO_2 que $\nu_A(\text{Si-O-Si})=1000-1110 \text{ cm}^{-1} (9-10 \mu\text{m})$ ¹¹. Cette gamme de fréquences est directement centrée sur la bande à $9.42 \mu\text{m}$ observée ici. La duplicité de cette aile indique donc à la fois la formation de molécules SiO isolées les unes des autres, et le pontage progressif des atomes de silicium par intercalation d'atomes d'oxygène.

À plus forte dose X, nous devrions donc nous attendre à une augmentation progressive du rapport de bande $[9.42 \mu\text{m}]/[8.19 \mu\text{m}]$, ce qui n'est pas (encore) observé pour le régime de dose exploré. À ce titre, l'augmentation soudaine de la bande à $8.19 \mu\text{m}$ pour la dose maximale administrée est plutôt étonnante.

Quoi qu'il en soit, le régime de dose X exploré suffit à mettre clairement en évidence le rôle photocatalytique des rayons X dans l'oxydation de SiC . Il est probable que cette oxydation aboutisse, à terme, à l'obtention de SiO_2 plutôt que de SiO . L'amplitude de cet effet permet d'ores et déjà d'estimer sa cinétique en fonction de la dose X interceptée, en supposant que l'environnement est suffisamment oxydant pour que cette cinétique soit réglée non pas par l'abondance en oxygène libre disponible mais par la seule dose X.

Cet effet contribue donc vraisemblablement à la destruction du SiC du MIS. En effet, SiC est présent dans les éjecta stellaires riches en carbone. En outre, des particules de SiC d'origine probablement extra-solaire ont été isolées dans des météorites de type carboné. Cependant, comme le notent [Whittet *et al.* 1990], SiC n'a jamais clairement été identifié dans le MIS, au sein duquel il contribuerait pour moins de 5 % à l'abondance totale en silicium. Whittet *et al.* interprètent cette absence comme la probable destruction du SiC par oxydation au sein des nuages diffus.

À titre de poursuite du travail engagé, il serait souhaitable d'estimer la fluence X cosmique au sein des nuages diffus, intégrée durant le temps caractéristique d'oxydation de 5.10^7 ans estimés par les auteurs. La comparaison de cette fluence à celle administrée à SiC en labo et extrapolée à un affaïssement total de la bande de SiC à $12.3 \mu\text{m}$ permettrait alors d'évaluer la contribution catalytique relative des rayons X à la destruction chimique de SiC , par rapport à la possible contribution d'autres rayonnements ionisants.

6.3 Graphite

Le spectre MIR du graphite non irradié est illustré en figure 6.6. Il fut traité de manière standard. Son spectre FIR n'a pas été mesuré. Les indices d'absorption et de réfraction du graphite sont par ailleurs donnés de l'UV à l'IR par [Borghesi & Guizzetti 1991, p.449-460]. Profitons de ce spectre pour noter la très forte absorptivité *continue* du graphite, très supérieure aux absorptivités maximales enregistrées pour les PAHs et les charbons (facteur 5 à 10). Cette absorptivité rend compte du caractère semi-conducteur marqué du graphite. Cette remarque vise aussi à souligner le caractère a priori très peu naturel du graphite comme matériau modèle des grains de poussière cosmiques, ainsi que l'influence importante des hétéro-atomes et du désordre sur les propriétés spectrales des matériaux carbonés. L'efficacité Q_{abs} d'émission/absorption du rayonnement IR par un grain carboné (cf équation 1.2 page 55) serait donc arbitrairement surestimée par l'emploi d'un modèle graphitique de grain.

L'absence de motif spectral prononcé est également remarquable. Seule une petite bande semblant fortement affectée par un "fossé" de Christiansen est visible au voisinage de $6.2 \mu\text{m}$ (1600 cm^{-1}), traduisant l'existence de liaisons C-C aromatiques au sein d'un matériau partiellement désordonné (ici peu) (cf. rubrique "petit massif $6.0-6.4 \mu\text{m}$ ", page 176).

¹¹ La position exacte dépend de l'environnement du groupe Si-O-Si, ainsi que de l'ordre au sein du matériau.

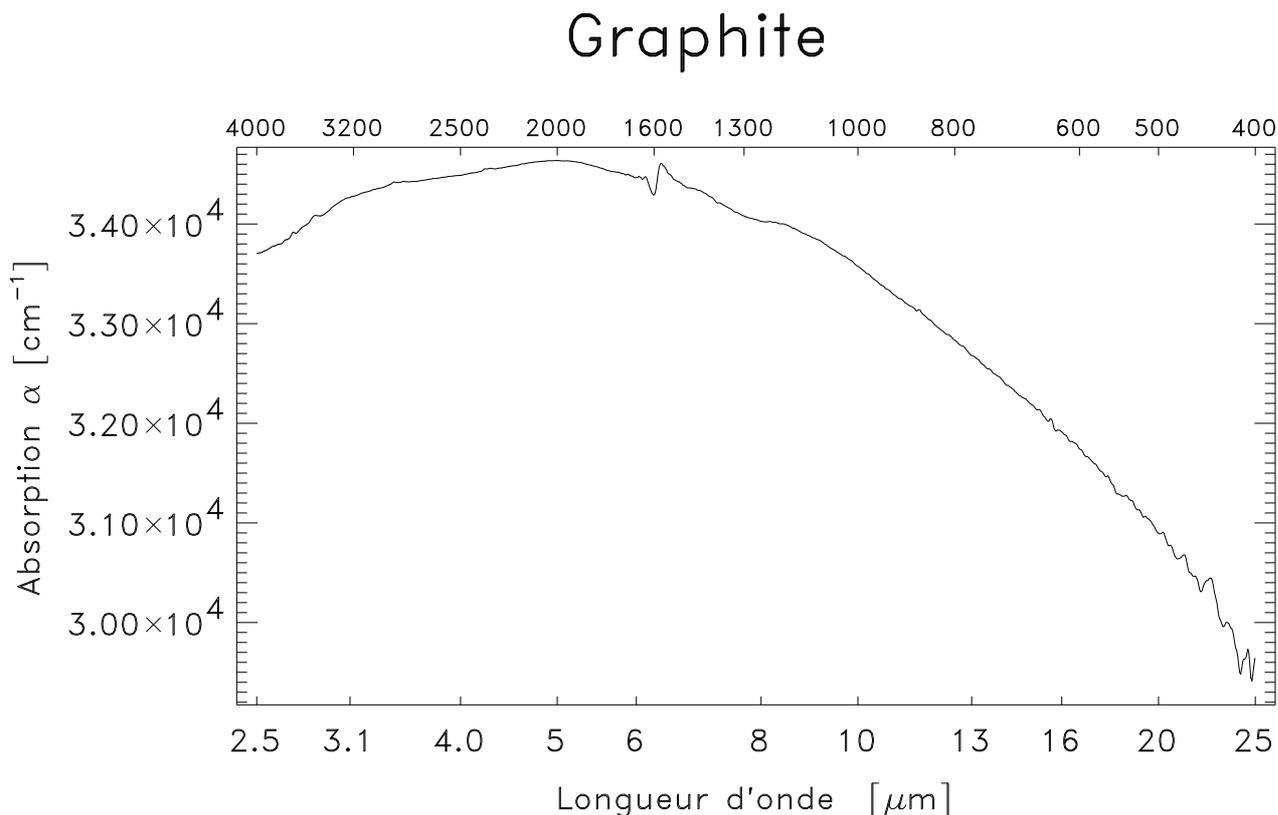


FIG. 6.6:

Le graphite fut irradié selon une fluence maximale de 198 cA.h correspondant à une dose interceptée de 61 eV par atome de carbone. Dans ce domaine de fluence, aucune modification sensible du spectre n'est observable. Notamment, aucune bande traduisant la formation de groupes aliphatiques par rupture de cycle aromatique n'est apparue. Cette stabilité spectrale peut être expliquée soit par la forte résistance effective des cycles aromatiques au sein du graphite, soit par l'abondance insuffisante d'agents oxydants et hydrogénants (en premier lieu des traces d'eau de l'échantillon initial) permettant de saturer les atomes de carbones libérés par une telle rupture des cycles. La première explication paraît la plus probable.

6.4 Charbons

6.4.1 Introduction

6.4.1.1 Les différents charbons

Comme je l'évoquais en section 3.5, les charbons considérés sont de 4 natures différentes :

Vouters brut est un charbon peu évolué ($\text{H/C}=0.76$) et comportant des minéraux.

Vouters déminéralisé a été traité afin de ne comporter plus que les éléments "CHON" + S.

Escarpelle brut est un charbon plus évolué ($\text{H/C}=0.45$), non traité après extraction.

Escarpelle déminéralisé a été traité, et ne comporte plus que les éléments "CHON" + S

La stoechiométrie de ces quatre échantillons est donnée en table page 75. Une mesure de leur absorptivité X figure en colonne 9 de la table page 104. Les formes brutes des deux charbons apparaissent avoir une absorptivité moyenne X à peu près double de leur forme déminéralisée.

6.4.1.2 Présentation générale des spectres. Origine du continuum.

La spectrométrie IR des charbons est décrite par [Rouxhet *et al.* 1980] et [Van Krevelen 1993, chap.10].

L'ensemble des spectres infrarouges présentés dans cette section ont été traités de manière standard. Ils présentent tous un fort continuum, notamment à courtes longueurs d'onde. [Rouxhet *et al.* 1980, p.164] attribue ce continuum (4000-2000) cm^{-1} à la diffusion. Il écrit : "*This is due to increase of scattering, as the radiation wavelength approaches the particle size. The effect is stronger as the material is darker; therefore, as already observed for coals, the slope of the baseline rises as the degree of evolution becomes higher*". Comme le note Durand, cette augmentation de pente à courtes longueurs d'onde est effectivement d'autant plus marquée que le charbon est évolué : Ainsi le charbon Escarpelle (page 150) présente une absorptivité IR deux à trois fois supérieure à celle de Vouters (page 144).

L'argumentation de Durand est cependant moins claire que sa remarque. Elle élude les véritables causes du noir du matériau et de l'augmentation de la pente IR. Elle sous-entend indirectement que plus le matériau est noir, plus la diffusion augmente. Pourquoi en serait-il ainsi ?

1. La diffusion augmente lorsque la longueur d'onde devient comparable à la taille des grains. Les spectres observés pour différents charbons montreraient alors que les grains des charbons évolués sont plus gros que ceux des charbons moins évolués, puisque l'effet part de longueurs d'onde plus longues pour ceux-là que pour ceux-ci. Or, il n'y a aucune raison de penser qu'il en est ainsi. Au contraire, les charbons plus évolués sont plus durs, moins gras, plus "cassants" que les autres. Leur broyage tend donc à produire une poudre plus fine, à la manière des silicates SiO_2 et olivine.
2. La diffusion augmente lorsque la différence entre l'indice de réfraction de la matrice et celui du charbon augmente. Ceci dénoterait alors *une variation de l'indice de réfraction des charbons en fonction de leur rang* (degré évolution)...

Il me semble plus vraisemblable d'attribuer l'accroissement de la pente IR à une augmentation de l'*indice d'absorption k* des charbons de rang croissant, sans à avoir à considérer la diffusion. En effet, cette pente apparaît en premier lieu comme très peu dépendante de la taille des grains du charbon (figure page 121). En outre, l'accroissement du rang d'un charbon se traduit communément par son aromatisation et sa graphitisation (le graphite peut être considéré comme un charbon de rang "infini"). Or le graphite est connu pour sa semi-conductivité, propriété qui le rend opaque. À semi-conductivité croissante, l'opacité d'un matériau augmente en premier lieu aux courtes longueurs d'onde (en visible et en proche infrarouge), pour gagner progressivement le spectre à plus grande longueur d'onde. La diffusion augmente l'opacité d'un matériau (insuffisamment divisé) *en transmission* (= extinction) mais pas nécessairement par réflexion. En revanche, la noirceur d'un matériau *observée par réflexion* est principalement due à son fort *indice d'absorption k*.

La reproductibilité des spectres des charbons s'est montrée moins bonne que celle des silicates (cf note de bas de page 136). Cependant, les défauts de reproductibilité sont très en deçà des effets affectant le continuum et discutés plus haut. En outre, à charbon donné, *ces effets de continuum sont reproductibles*. Ils sont donc "intrinsèques" au charbon, non à la méthode.

Le continuum spectral est donc ici considéré comme significatif. Pour cette raison, les spectres sont en premier lieu présentés avec leur continuum. Par ailleurs, la forte déformation de ce continuum rend difficile l'appréciation de l'évolution des motifs spectraux faiblement contrastés qu'il héberge. La plupart des spectres sont donc également présentés après retrait de leur ligne de base.

6.4.1.3 Identification des bandes

La plupart des bandes observables dans l'ensemble des spectres des charbons sont identifiées et répertoriées en table 6.1

$\lambda_{\text{mesurée}}^a$ μm	$n_{\text{mesuré}}$ cm^{-1}	$n_{\text{Littérature}}$ cm^{-1}	Attribution	Activ. IR	Rem.
(2.76)	3613		4 bandes de caolinite et Illite		1
2.97	3359	4000-2500	$\nu(-\text{OH})$	s	
3.28	3050	3050	$\nu(\text{CH})$ aromatique	s	
3.42	2921	2936-2916	$\nu_a(>\text{CH}_2)$	s	
3.49	2863	2882-2862	$\nu_s(\text{CH}_3)$	s	
5.26	1900	2000-1650	Combinaisons et harmoniques ?	w	0,2
5.9	1695	1740-1680	$\nu(\text{C}=\text{O})$ aldéhydes	s	2
5.99	1670	1680-1650	$\nu(\text{C}=\text{C})$ oléfinique		
6.24	1603	1600 ± 10	$\nu(\text{CC})$ aromatique	v	
6.95	1440	1450 ± 20	$\delta_a(\text{CH}_3) + \delta_s(\text{CH}_2)$ aliphatique	m	
		$\simeq 1450$	$\nu(\text{CC})$ aromatique	m	2
		1433	Si-C ₆		2
7.27	1375	1380-1370	$\delta_s(\text{CH}_3)$ aliphatique	s	2
7.6-10.0	1300-1000	1300-1000	Bandes $\nu(\text{C-N-C})$, $\nu(\text{C-O-C})$ alcool, phénol; $\nu(\text{C}_6\text{-N})$ (cf figure 6.24).		
(9.7)	1033	1030	$\nu(\text{SiO})$ silicates		1
11.4	877	900-860	$\gamma(\text{CH})_{\text{mono}}$ aromatique	m	2
(11.4)	877	875	Calcite		1
12.2	817	860-800	$\gamma(\text{CH})_{\text{duo}}$ aromatique	vs	2
13.2	758	810-750	$\gamma(\text{CH})_{\text{trio}}$ aromatique	vs	2
13.4	746	770-735	$\gamma(\text{CH})_{\text{quarto}}$ aromatique	vs	2
14.3	700	~ 690	$\gamma(\text{CH})$ -HC=CH- (trans)	w	2
(18.6)	537		Minéraux ($\delta_d(\text{SiO}_2)$?)		3
		545	Kaolinite		3
(21.0)	475	475	Kaolinite		3
(23.8)	419	425	Pyrite		4
		435	Kaolinite		3
(26.9)	372		Minéraux		
(28.7)	348	350	Pyrite		4

TAB. 6.1: Bandes infrarouges des charbons

^a : Les bandes notées entre parenthèses sont relatives aux minéraux affectant les charbons bruts.

Toutes les activités IR sont issues de [Bellamy 1958]. w=weak, m=medium, s=strong, vs=very strong, v=variable.

Kaolinite=(Al₂O₃, 2 SiO₂, 2 H₂O) (argiles).

0 : [Colthup *et al.* 1990] 1 : [Van Krevelen 1993, p.278-281] 2 : [Bellamy 1958] 3 : [Kister *et al.* 1985] 4 : [Rouxhet *et al.* 1980, p.164]

6.4.1.4 Signatures minérales

[Van Krevelen 1993, p.137-142] dresse une liste extensive des minéraux usuellement présents au sein des charbons naturels. Il n'en donne toutefois pas les signatures infrarouges propres. La figure 6.7 compare le spectre MIR du charbon Vouters brut au spectre de sa forme déminéralisée. L'analogie est illustré en encart de la figure 6.11 (p.150) pour le charbon Escarpelle. Vouters n'a pas été étudié en infrarouge lointain.

Charbon Vouters : Minéralisation

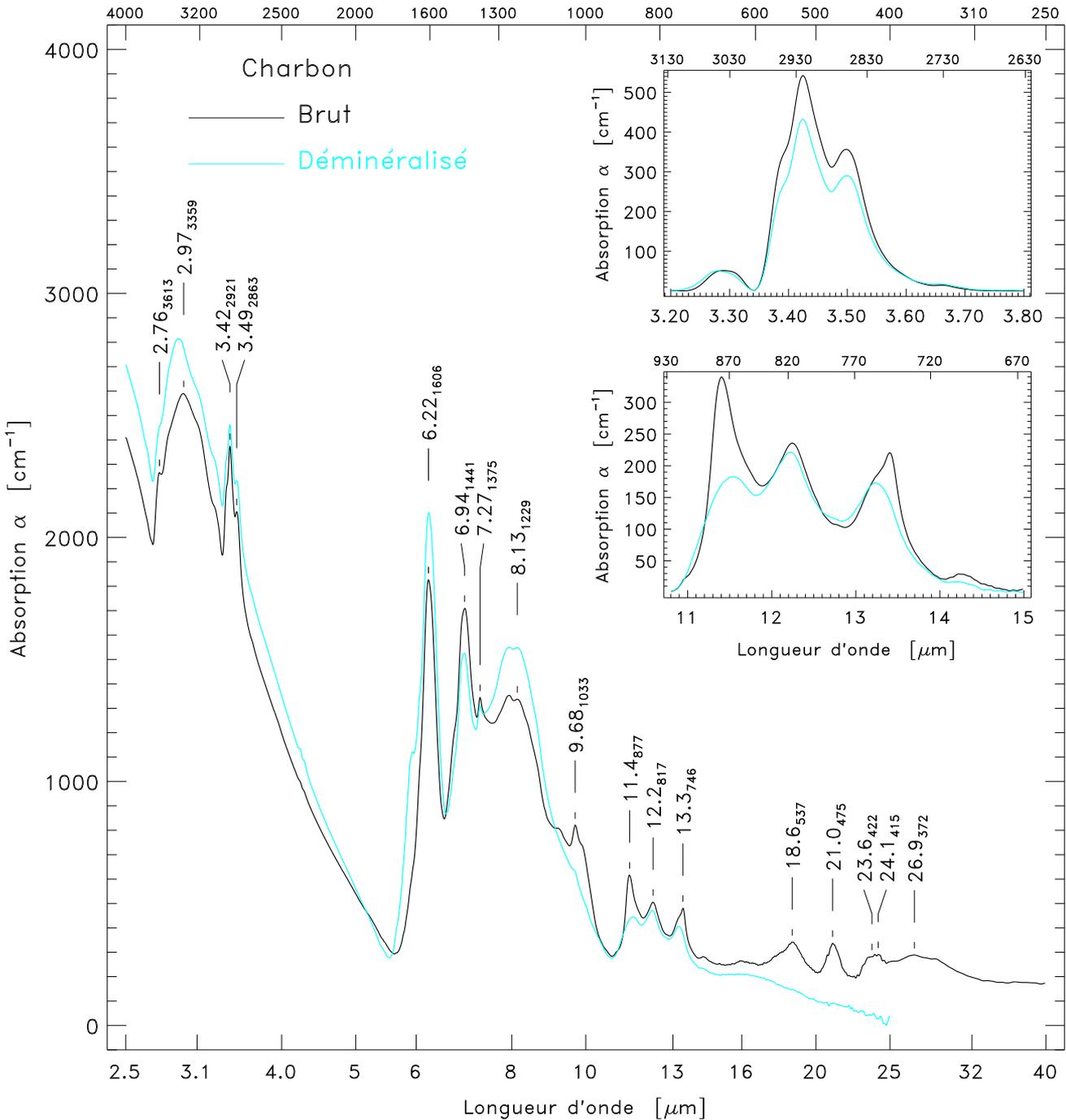


FIG. 6.7:

La déminéralisation des charbons se traduit par différents effets spectraux :

- Les bandes minérales situées à 9.7, 18.6, 21.0, 24 et 27 μm disparaissent ou sont considérablement atténuées.
- Pour Vouters : Les deux bandes moyennes situées à 11.4 et 13.3 μm sont étêtées (cf encart). L'élimination de la calcite responsable de l'aspect élancé de la 11.3 μm se traduit par une décroissance d'un facteur ~ 2 de l'amplitude de cette bande. L'origine de l'ergot surmontant la 13.3 μm n'a pas été identifiée. Pour Escarpelle, le massif 11-14 μm semble moins affecté par les minéraux ; les variations de ce massif sont probablement dues à un changement de répartition du carbone au sein du matériau.

- Pour les deux charbons, la bande située à $6.95 \mu\text{m}$ est affectée par la procédure de déminéralisation. Différentes vibrations contribuent potentiellement à cette bande, parmi lesquelles celle de la liaison Si-C₆. Sa forte diminution résulte vraisemblablement de l'élimination du silicium. Différents échantillonnages (de l'ordre du mg) ont mis en évidence une variation non négligeable ($\pm 150 \text{ cm}^{-1}$) de l'amplitude de cette bande. Ces variations semblent corrélées avec la présence de grains plus durs, d'une fraction de milligramme, au sein de l'échantillon prélevé. Ceci tend à montrer que les minéraux n'imprègnent pas les charbons de manière homogène, mais tendent plutôt à s'y concentrer en des zones localisées ¹².
- Pour Vouters comme pour Escarpelle, la déminéralisation se traduit par un allègement des charbons ($\sim 11 \%$ de la masse d'Escarpelle) et par un plus grand taux de matière carbonée par unité de masse. La plupart des motifs spectraux relatifs au carbone en sortent amplifiés. Le pic à $6.22 \mu\text{m}$ en est le premier témoin. Le massif situé entre 7 et $9 \mu\text{m}$ en sort également grandi (liaisons CC, CO, CN). L'érection de ce massif est particulièrement spectaculaire pour Escarpelle. Nous sommes tenté de penser que la procédure de déminéralisation y attaque SiO₂, emmène le silicium, mais y laisse l'oxygène initialement peu présent (degré d'évolution fort d'Escarpelle \rightarrow C/O fort). L'oxygène libéré peut se recombinaer avec le carbone abondant, créant ainsi de nouvelles liaisons participant au massif $7-9 \mu\text{m}$. Ce type de liaisons peut également expliquer le renforcement de l'épaule à $6 \mu\text{m}$ pour Vouters.
Enfin, l'augmentation sensible du niveau du continuum aux courtes longueurs d'onde tend à témoigner du renforcement de la fraction graphitique des charbons après déminéralisation.
- L'évolution des bandes C-H est plus difficile à interpréter, dans la mesure où elle semble dépendre du mode de vibration et du charbon considérés.
 - Pour Escarpelle, les bandes ν aromatique ($3.3 \mu\text{m}$) et aliphatiques ($3.45 \mu\text{m}$) sont stables, de même que la bande $\gamma(\text{CH})_{\text{quarto}}$ à $13.3 \mu\text{m}$. Cela tendrait à montrer que la déminéralisation ne modifie pas les abondances en hydrogène carbone et en carbone des charbons traités. Cependant, cette assertion semble démentie par la croissance des bandes $\gamma(\text{CH})_{\text{mono}}$ ($11.4 \mu\text{m}$) et $\gamma(\text{CH})_{\text{duo,trio}}$ à $12.5 \mu\text{m}$. La distortion du continuum due à l'aile droite de la bande intense à $9.7 \mu\text{m}$ pourrait éventuellement expliquer cette curiosité.
 - Pour Vouters, la stabilité des bandes ν ($3.3 \mu\text{m}$) et γ (11 à $14 \mu\text{m}$) nous informe de l'inaltération des liaisons CH aromatiques. En revanche, les CH aliphatiques (3.42 , 3.49 , voire 6.95 et $7.27 \mu\text{m}$) semblent légèrement diminuer.

6.4.2 Vouters (charbon "gras" peu évolué)

L'évolution du spectre IR des charbons Vouters brut et déminéralisé est respectivement illustrée en figures 6.8 et 6.9. Dans les deux cas, l'effet le plus sensible des rayons X est **la déshydrogénation du charbon**. Cette évolution apparaît clairement au travers de la diminution progressive des bandes aliphatiques $\nu(\text{CH})$ à 3.42 , 3.49 et $\delta_s(\text{CH}_3)$ à $7.27 \mu\text{m}$. **La déshydrogénation des carbones aromatiques est également observable** (3.3 , 11.4 , 12.2 , $13.2 \mu\text{m}$) ; elle est cependant **moins rapide que celle de la matrice carbonée aliphatique**. La diminution de ces bandes peut être interprétée comme une déshydrogénation plutôt qu'une rupture des squelettes carbonés, dans la mesure où la bande $\nu(\text{CC})$ à $6.2 \mu\text{m}$ traçant l'abondance en cycles aromatiques varie beaucoup moins rapidement que les bandes CH mentionnées. De manière générale, les liaisons C-C ou CC_{aromatique} sont connues pour être plus robustes que les C-H.

La superposition de deux ou trois vibrations différentes constituant la **bande à $6.94 \mu\text{m}$** rend a priori délicate l'interprétation de l'évolution de cette bande. Sa diminution est notable

¹² Nous pouvons également en déduire que le broyage des charbons AVANT irradiation était insuffisant.

Charbon Vouters brut + rayons X

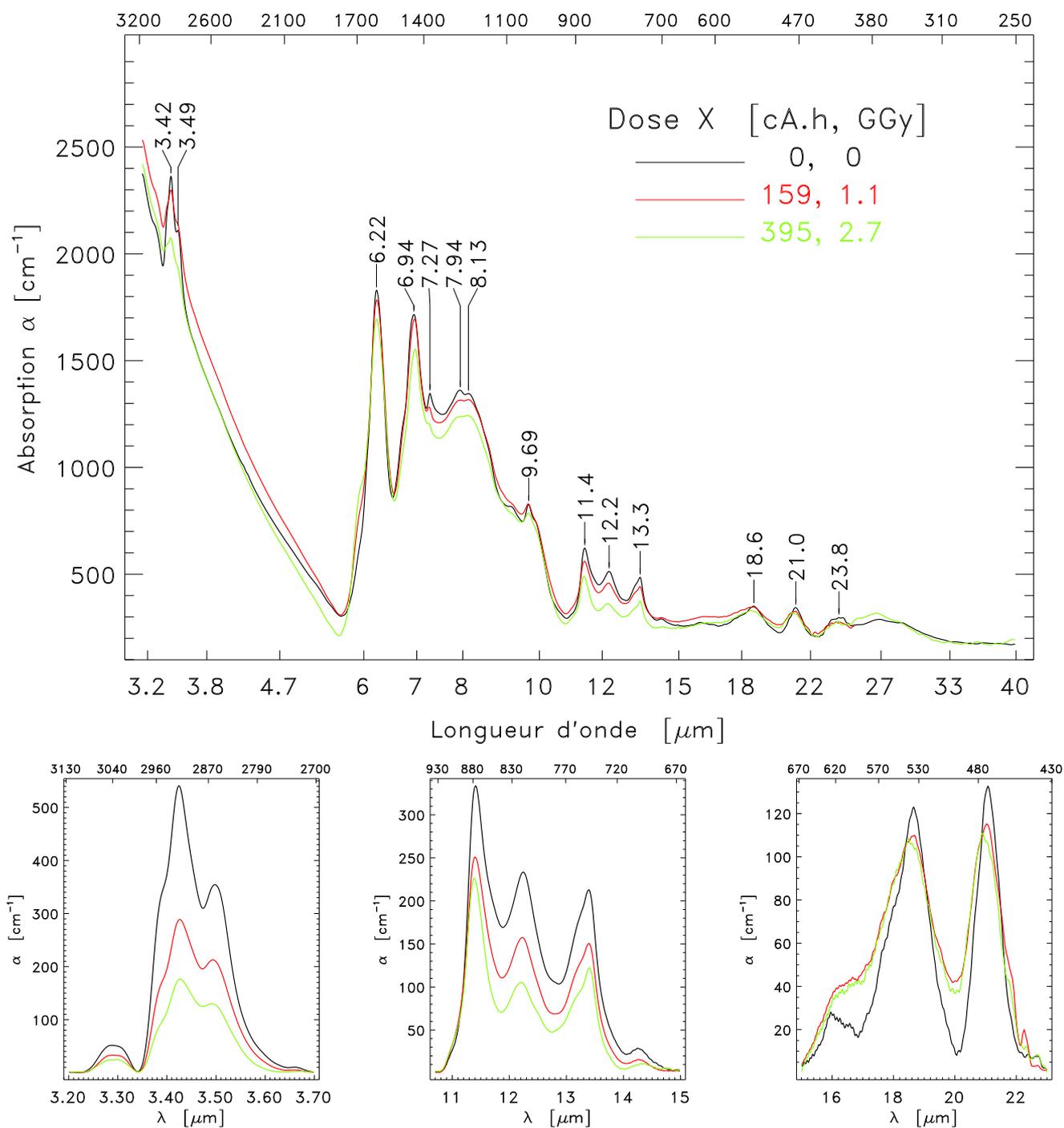


FIG. 6.8:

dans tous les cas. Elle est vraisemblablement attribuable à la dés-hydrogénation des chaînes aliphatiques ($\delta_a(\text{CH}_3)$, $\delta_s(\text{CH}_2)$).

La **présence des minéraux** au sein de Vouters brut, et la plus grande dose X absorbée qui en résulte, ne semblent pas affecter l'efficacité de la déshydrogénation observée. L'évaluation de cette efficacité ne peut être basée sur la décroissance des bandes $\gamma(\text{CH})$, dans la mesure où deux de ces bandes sont lourdement affectées par des composantes minérales, pour la

Charbon Vouters déminéralisé + rayons X

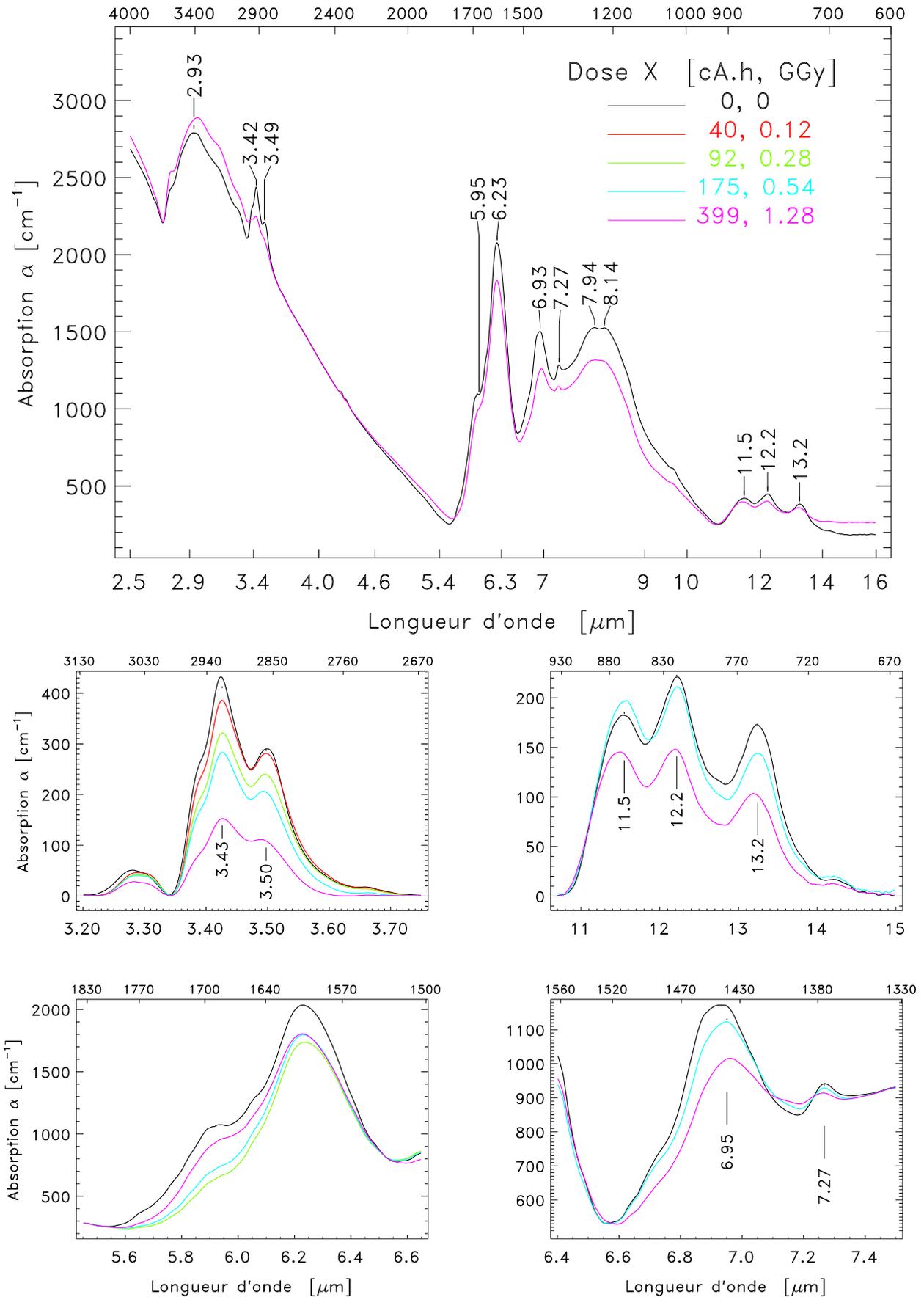


FIG. 6.9:

forme brute du charbon. Les bandes $\nu(\text{CH})$ sont plus appropriées à cette évaluation. Elles montrent des taux de décroissance comparables pour les deux formes de Vouters (facteur $\sim 1/3.0$ de 0 à 400 cA.h). Ceci nous invite à penser que la dose X absorbée par la phase minérale du charbon n'est pas efficacement redistribuée à sa phase carbonée. Nous avons vu au chapitre 2.1 que les électrons (Auger ou photo-électrons) issus de l'excitation X des atomes seraient les principaux vecteurs de cette redistribution. En outre, le libre parcours moyen de ces électrons est de l'ordre de 10 Å. En supposant que les minéraux — de forte absorptivité X — tendent à se concentrer en des grains de dimensions notablement supérieures à 10 Å, il en résulterait une forte ré-absorption des électrons au sein de leur grain d'origine¹³.

Nous pouvons ici légitimement supposer que les phases minérales et carbonées du charbon brut sont pratiquement découplées l'une de l'autre. l'évolution spectrale observée est alors la superposition linéaire des évolutions de chacune des deux phases.

À ce titre, il est intéressant de noter la diminution initiale des deux **bandes minérales situées à 18.6 et 21.0 μm** (figure 6.8 en bas à droite). Leur stabilité pour des doses supérieures n'est pas moins remarquable. Ce comportement non linéaire est assez déroutant. Son analyse nécessiterait d'identifier précisément les liaisons et vibrations à l'origine de ces différentes bandes.

L'évolution de la **bande à 6.2 μm** est complexe et d'interprétation difficile : L'amplitude de cette bande reste inchangée pour la forme brute de Vouters, alors qu'elle diminue sensiblement pour Vouters déminéralisé. Les causes de cette différence de comportement n'ont pas été identifiées. L'épaule gauche de cette bande (5.9 μm) est attribué à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$. Son augmentation avec la dose X reçue (figure 6.9 en bas à gauche) est probablement imputable à une post-oxydation résiduelle de l'échantillon après irradiation¹⁴.

La diminution (réelle quoique peu sensible) du massif 7-9 μm dénote la rupture des liaisons C-O, C-N et C-C dont les vibrations y participent. Cette transformation ne semble cependant pas avoir de contre-partie spectrale : Que deviennent les atomes de carbone, d'oxygène et d'azote libérés ? Est-il possible d'invoquer un dégazage d'oxygène et d'azote au même titre que

¹³ Cette hypothèse est appuyée par une remarque faite au cours du broyage des charbons bruts (Pour Vouters, et plus encore pour Escarpelle) : Ces charbons présentèrent parfois des grains plus durs, moins gras, plus croustillants sous le pilon. Or, le spectre IR des pastilles issues d'un tel broyage inhomogène présente des bandes minérales plus prononcées que celles des pastilles préparées sans grains durs. Ceci tend à montrer que **la minéralisation des charbon n'est pas homogène**. La masse typique de ces grains est de l'ordre d'une fraction de mg. C'est pourquoi leur présence ne fut révélée que lors de leur broyage poussé *après irradiation*. Avant irradiation, le broyage sommaire des charbons forma des grains de tailles supérieures, laissant indétectés les grains composites plus durs. La forme de ces grains minéralisés ne m'est pas apparue clairement définie. Il peut s'agir soit d'*inclusions minérales* totalement découplées de la phase carbonée du charbon hôte, soit de grains de charbon *intimement imprégné de minéraux*, soit encore de l'une comme de l'autre forme de minéralisation.

[Charcosset, p.105-113] évoque et commente les résultats d'une étude de ces charbons par diffraction des rayons X. Les données de diffraction permettent d'estimer la distribution $P(r)$ en taille r des inhomogénéités du charbon étudié. Charcosset note : "*Provence (qui est un autre des charbons de la famille de Vouters et d'Escarpelle) displays an inhomogeneity in the sample, predominantly a mesoporosity centred on 60-80 Å. This sample contained a great amount of mineral matter (23.3%). It is difficult to exclude from the inhomogeneity interpretation any contribution of the mineral particles to the size distribution. The $P(r)$ function of the Mericourt coal (un autre charbon de la même série) shows essentially transition porosity or mesoporosity, which does not exceed 200 Å and whose mean size is near 80-100 Å. In that case too, one cannot eliminate totally a contribution of the mineral particles to the size distribution. For the higher rank coal : Escarpelle, the $P(r)$ function (fig. 6.10) presents predominantly a mesoporosity in the 80-100 Å domain and in the 40 Å domain, marked by a changing slope, and a microporosity smaller than 20 Å.*"

Les tailles caractéristiques d'inhomogénéités mentionnées par Charcosset doivent être comparées au libre parcours moyen des électrons issus de l'interaction X-charbon (figure page 65). Même si nous supposons que la minéralisation des charbons terrestres se déroule par infiltration de leur structure poreuse, nous voyons que les dimensions des pores minéralisés sont sensiblement supérieurs aux libres parcours moyens des "photo-électrons".

¹⁴ Pour Vouters déminéralisé, cet épaulement est instable : Il est initialement bien marqué, puis il s'efface à dose X faible, pour enfin progressivement réapparaître en fonction de la post-oxydation.

pour l'hydrogène ? Dans l'affirmative, pourquoi la formation de la matrice de carbone amorphe n'est-elle pas signée par une modification sensible du continuum spectral sous-jacent ? Car, contrairement au charbon Escarpelle, et comme nous le verrons dans la prochaine section, **le continuum de Vouters est extrêmement stable.**

Pour résumer,

La faible amplitude des changements spectraux observés pour le domaine de fluences exploré est souvent du même ordre de grandeur que les incertitudes expérimentales. Ce constat touche en particulier le continuum de Vouters, lequel se montre stable. L'aromatization observée par traitement thermique comme une inversion des rapports de bandes $\nu(\text{CH})$ à 3.3 et 3.4 μm ([Guillois 1996, p.88]) n'a clairement aucun équivalent par irradiation X. Aucun changement spectaculaire de répartition et de forme du carbone au sein du charbon n'est donc à noter. En revanche, la déshydrogénation du charbon constitue un effet marqué ; la présence des minéraux influe peu ou pas sur sa cinétique. Les bandes CH *aliphatiques* sont les plus rapidement touchées.

6.4.3 Escarpelle (charbon "sec" évolué)

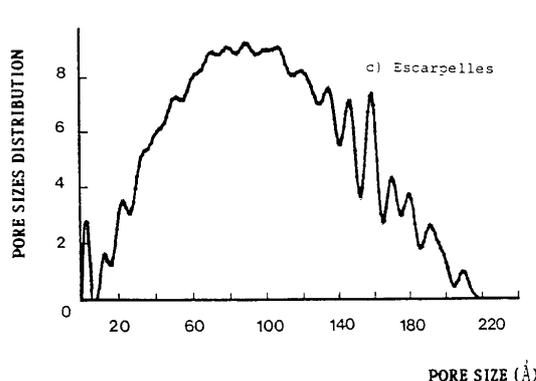


FIG. 6.10: Distribution en tailles des hétérogénéités du charbon Escarpelle d'après [Charcosset, p.111]

L'évolution du spectre IR d'*Escarpelle brut* est illustrée en figure 6.11 ⁽¹⁵⁾. Les spectres équivalents après soustraction de leur ligne de base "élastique" respective sont donnés en figure 6.12. Les spectres avec et sans continuum du charbon *Escarpelle déminéralisé* sont présentés en figure 6.13 (page 152).

Les effets des rayons X les plus prononcés sont les suivants :

1. La décroissance du continuum :

Elle est systématique, reproductible, et affecte de la même manière les deux formes brute et déminéralisée du charbon. Elle est observable uniquement en deçà de 15 μm . Ses causes restent cependant discutables. Nous pourrions invoquer l'atténuation du caractère semi-conducteur du matériau. Cette hypothèse de travail n'explique cependant pas le mécanisme altérant le charbon. On ne peut raisonnablement pas remettre en cause la robustesse des Unités Structurales de Base (USB) (figure 3.5 page 80). Les blocs graphitiques USB sont beaucoup plus massifs que le squelette carboné des molécules PAH. Or le PAH coronène s'est révélé résistant à la photo-dissociation X (cf. section 6.5.1). L'explication la plus vraisemblable serait donc une diminution sensible de la conductivité *de la*

¹⁵ Notons que l'échelle en absorptivité α que nous obtenons ici diffère d'un facteur $\simeq 5$ de celle obtenue par [Guillois 1996, p.89] par Spectrométrie d'Émission Modulée (MES) (amplitudes comparées de la bande à 3.3 μm selon les deux méthodes).

Charbon Escarpelle + minéraux

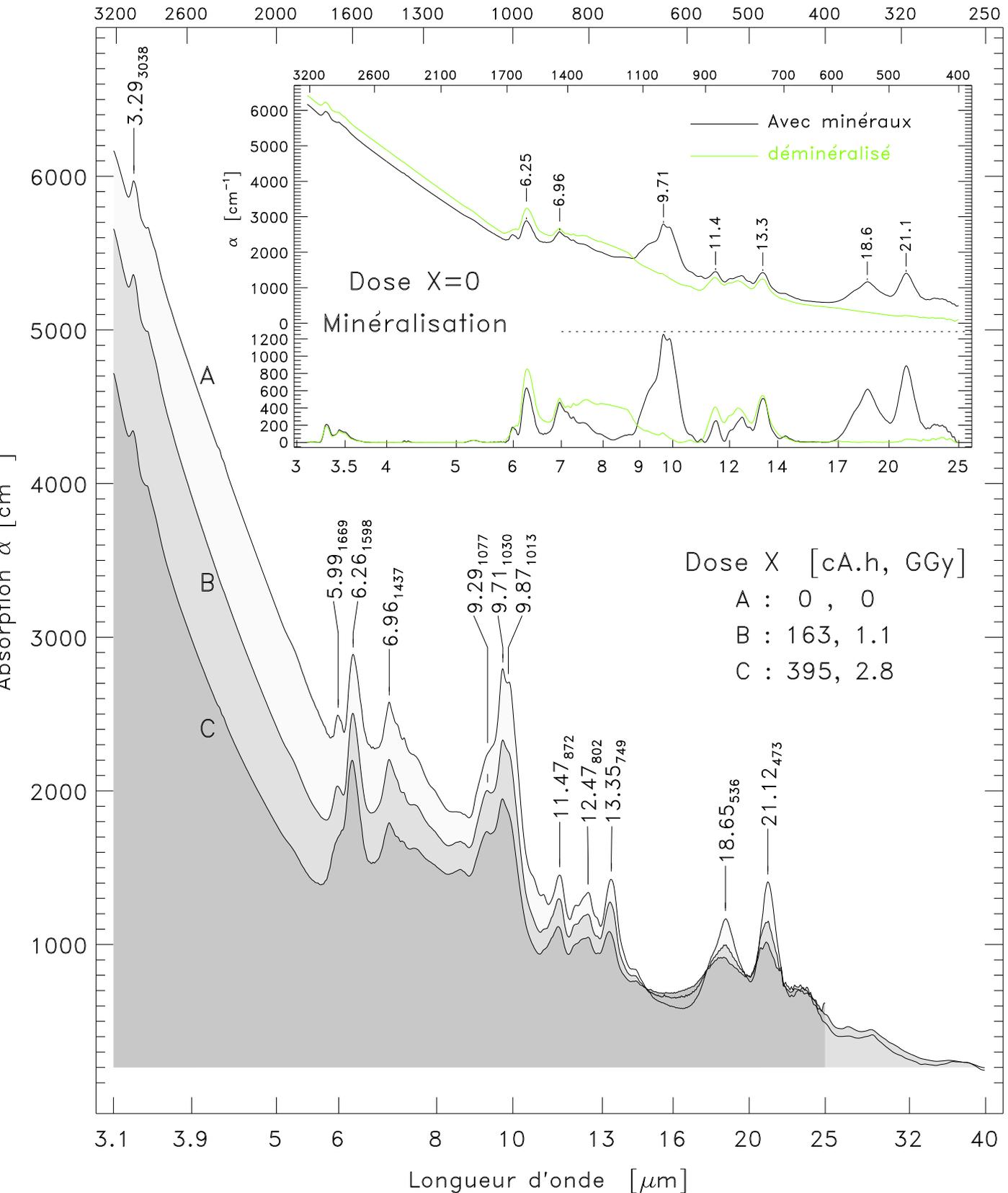
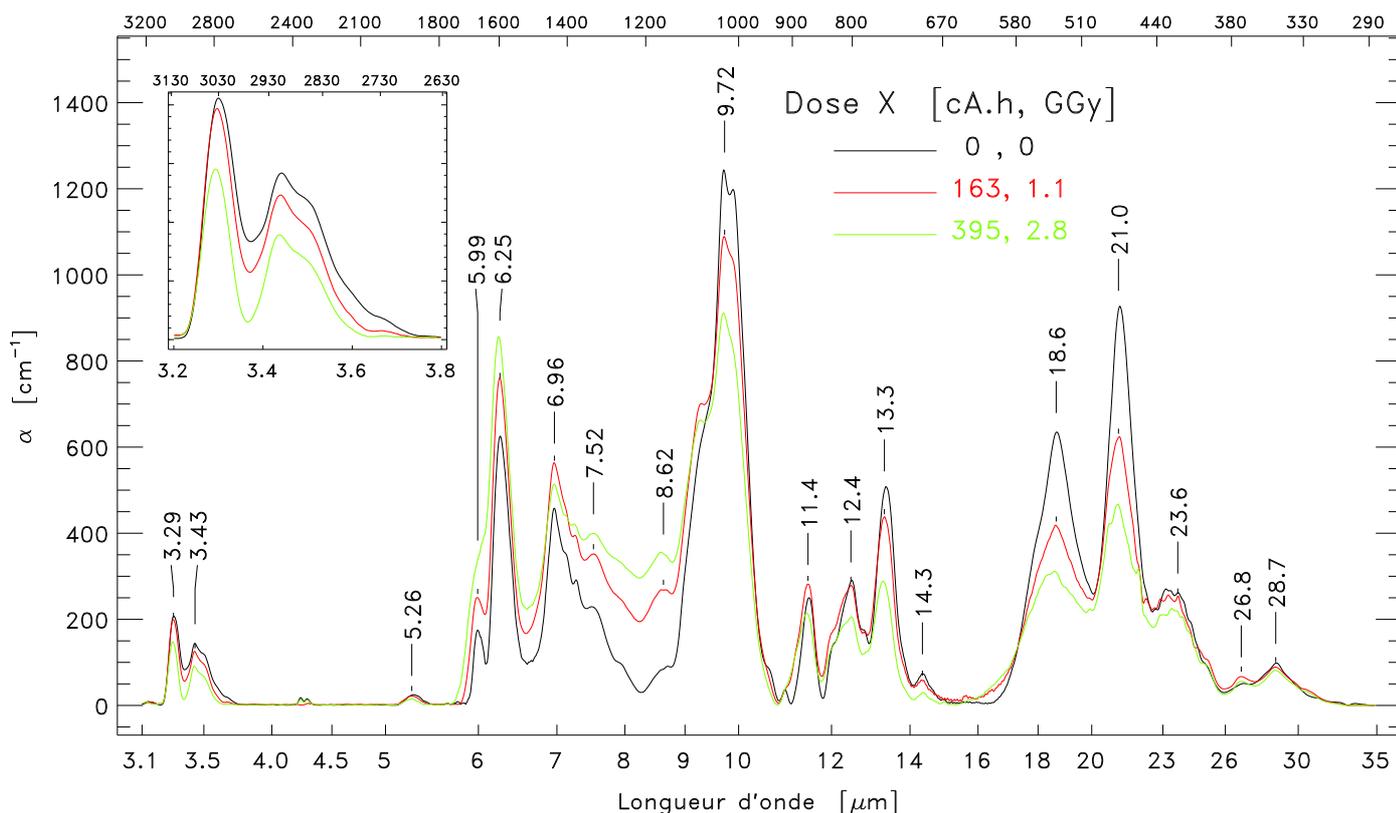


FIG. 6.11: Charbon Escarpelle *brut* : Minéralisation. Effets des rayons X

FIG. 6.12: Charbon Escarpelle *brut* + X : Sans ligne de base.

matrice carbonée baignant les USB. La stabilité du continuum observée pour Vouters — pour lequel les USB sont moins massives ou moins nombreuses, laissant plus de place à la matrice carbonée amorphe — laisse alors présager d'une évolution non linéaire de la conductivité de cette matrice en fonction de la dose X.

2. La déshydrogénation :

Remarquons en premier lieu la forte présence de la bande $\nu(\text{CH})$ aromatique à $3.3 \mu\text{m}$. Cette bande était quasiment absente pour Vouters. Elle est un des signe de l'aromatisation des charbons à rang (degré d'évolution) croissant. La déshydrogénation d'Escarpelle est visible autant par la diminution des bandes ν ($3.3, 3.4 \mu\text{m}$) que par celle des bandes γ ($11.4, 12.4, 13.3 \mu\text{m}$). En première évaluation, elle affecte de la même manière les carbones aromatiques et les carbones saturés (le rapport des bandes $3.3 \mu\text{m} / 3.5 \mu\text{m}$ reste à peu près indépendant de la dose X). La cinétique de déshydrogénation d'Escarpelle minéralisé semble légèrement plus rapide que celle d'Escarpelle sans minéraux. Cette différence est cependant peu prononcée. On notera que la bande $\gamma(\text{CH})_{\text{quarto}}$ est initialement plus marquée avec les minéraux. Quelle que soit la minéralisation, cette bande décroît la plus rapidement. Ce mode est en effet plus complexe que les modes mono à trio; il est donc plus fragile (cf. section 6.1.4). Les bandes aliphatiques $\delta(\text{CH})$ à 6.96 et $7.27 \mu\text{m}$ semblent également diminuer. Étant de moindre amplitude et surplombant un continuum instable, leurs variations sont cependant moins nettes que celles des bandes ν et γ .

3. **Les bandes minérales** d'Escarpelle brut ($9.7, 18.6, 21.0 \mu\text{m}$) décroissent sensiblement et régulièrement. Cette observation va à l'encontre des variations observées sur les mêmes bandes de Vouters, lesquelles apparaissaient initialement décroissantes mais se stabilisaient pour des doses plus poussées. Par ailleurs, cette remarque tend à relativiser la stabilité spectrale IR observée sur les silicates purs (Olivine (p.135), et SiO_2

Charbon Escarpelle déminéralisé

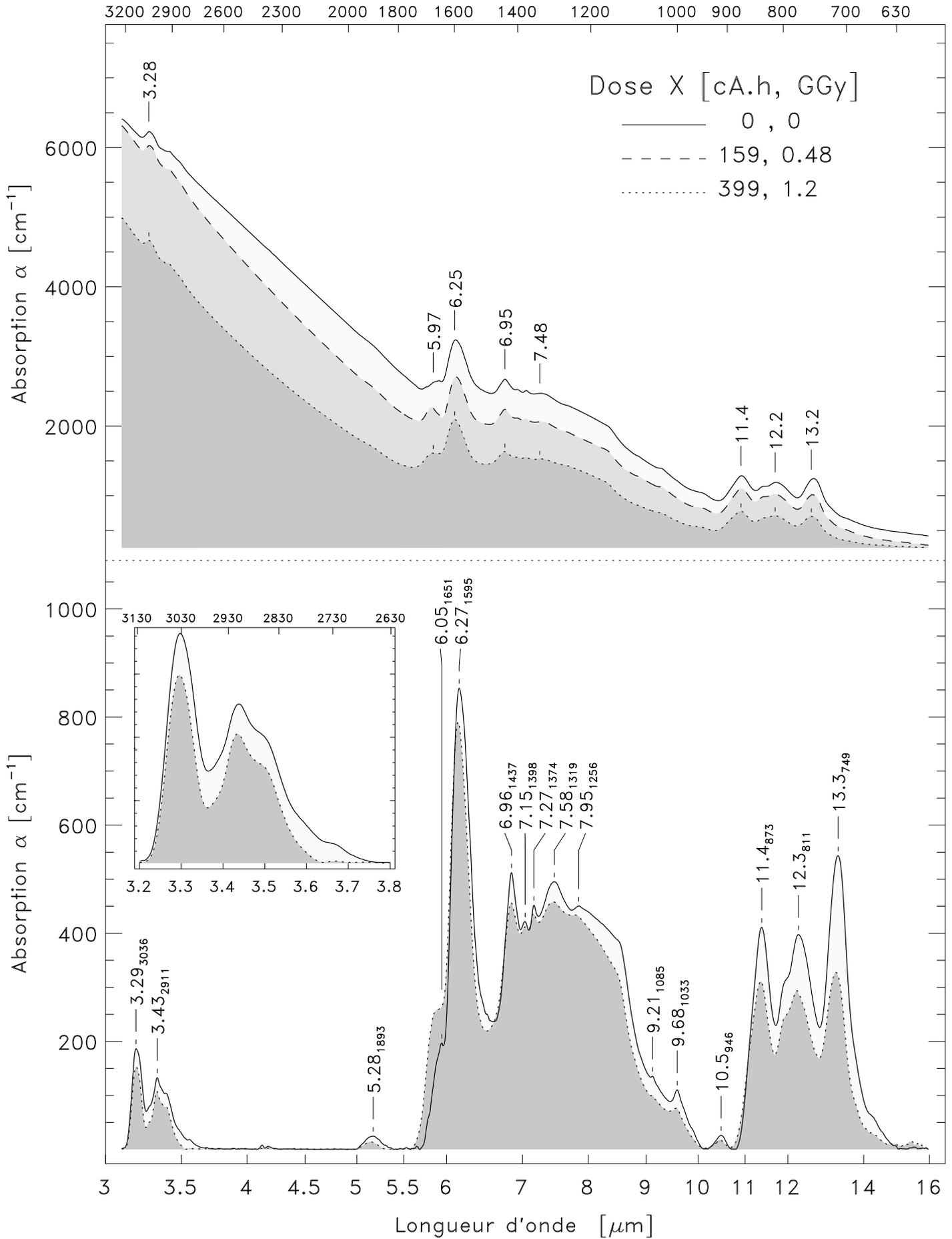


FIG. 6.13:

(p.137). L'origine de ces différences de comportement reste une fois encore à préciser. L'étude de ces échantillons serait utilement complétée par des mesures de diffraction X susceptibles de nous renseigner sur l'évolution des propriétés structurales des charbons et de leurs minéraux.

À l'instar de ce que nous observons lors de la déminéralisation d'Escarpelle (encart figure 6.11), la "fonte" des bandes minérales s'accompagne de l'élévation rapide d'un massif entre 7 et 9 μm (page 151). Là encore, cette évolution est probablement attribuable à la formation de liaisons CO, avec le concours d'atomes d'oxygène issus de la photolyse / altération des silicates, et celui d'atomes de carbone activés après avoir perdu une fraction des atomes d'hydrogène les habillant.

Pour terminer, notons l'évolution ambiguë de la bande $\nu(\text{CC})_{\text{aromatique}}$ à 6.25 μm . Pour Escarpelle brut, cette bande croît de manière claire¹⁶, alors qu'elle semble légèrement décroître pour Escarpelle déminéralisée¹⁷. Rappelons que, en terme de variation d'amplitude, la *tendance* était la même en comparant Vouters brut et déminéralisé. Il semble donc que la présence de minéraux favorise l'aromatization d'Escarpelle, voire de Vouters.

6.5 Solides moléculaires PAH

Difficultés spécifiques à l'analyse

L'interprétation des spectres des solides moléculaires de PAH comporte plusieurs difficultés :

- Les bandes sont nombreuses et d'intensités diverses.
- Les attributions de nombre de ces bandes ne sont que rarement voire jamais mentionnées dans la littérature, ou sont incertaines et discutées.
- Certains spectres initiaux semblent être pollués (bandes d'états substitués non attendus, présence de groupes méthylène =CH₂ à l'état de traces, hydrogénation anormale ?) (¹⁸).

Les attributions relatives au benzène C₆H₆ sont bien connues, quoique déjà complexes [Colthup *et al.* 1990]. Elles ont été fréquemment utilisées ici, de nombreuses bandes IR du benzène étant insensibles à son état de substitution. La littérature est très peu prolifique concernant les attributions relatives au squelette polyaromatique. Ces modes de vibrations sont pourtant nombreux. Leurs fréquences précises dépendent de la forme du squelette. Ces modes sont donc difficilement attribuables. En outre, comme nous le verrons, certains modes semblent issus d'un couplage assez fort entre les vibrations du squelette et celles des atomes d'hydrogène périphériques, ce qui complique encore l'analyse : Si l'intensité d'un tel mode diminue, cette variation peut alors être indistinctement attribuée à une déshydrogénation, ou à une altération du squelette carboné.

Effets spectraux de la température des PAH :

[Blanco *et al.* 1990] mettent en évidence (300-520 K, matrices KBr, CsI) l'augmentation de l'amplitude des bandes $\nu(\text{CH})$, la stabilité des bandes CC, et la décroissance quasi-linéaire de l'amplitude des bandes $\pi(\text{CH})$ à température croissante. Leurs résultats sont indépendants de la compacité et du degré de substitution des trois PAH qu'ils considèrent (parmi lesquels figure le coronène).

Par ailleurs, [Flickinger & Wdowiak 1990] retrouvent dans des conditions expérimentales comparables (matrice KBr, T → 790 K), les tendances décrites par [Blanco *et al.* 1990] : Augmentation de la $\nu(\text{CH})$ (3.3 μm) et de la $\delta(\text{CH})$, stabilité des $\nu + \delta(\text{CC})$ (6.2, 6.7 μm), et décroissance des $\pi(\text{CH})$ (10.4-18.3 μm). Ils notent cependant que la 7.7 μm diminue, alors que cette bande est communément attribuée au squelette carboné. Les résultats présentés ici montreront en fait que cette bande est très probablement attribuée à un mode de vibration *mixte* impliquant autant le squelette carboné que les atomes d'hydrogène.

¹⁶ L'élévation du massif 7-9 μm ne peut expliquer l'effacement progressif de la petite bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 5.99 μm . En revanche, l'éirement propre de la 6.25 μm suffit à noyer la 5.99 μm pour ne finalement plus former qu'un épaulement.

¹⁷ Le spectre intermédiaire (fluence=159 cA.h) est issu de la moyenne de 4 spectres d'une seule pastille. Il peut donc prêter à caution (notamment pour sa pente entre 3-5.5 μm). Cependant, chacun des deux spectres extrêmes (0 et 399 cA.h) est issu de la moyenne des spectres pris de manière reproductible sur deux pastilles différentes. Bien que l'amplitude de la décroissance de la bande à 6.27 μm soit faible, elle peut être difficilement attribuée aux seules incertitudes expérimentales. La situation est strictement similaire pour le massif à 7.5-9.5 μm .

¹⁸ Ces pollutions légères résultent probablement du procédé de synthèse de ces molécules. La connaissance de cette synthèse permettrait de cerner *a priori* la nature des "pollutions/ altérations" plausibles.

6.5.1 Coronène

6.5.1.1 Irradiation. Présentation des spectres IR

Les irradiations X les plus poussées ont laissé intacte la structure initiale fibreuse du coronène. Seule la couleur de l'échantillon apparaît modifiée, passant progressivement du jaune moutarde au brun foncé, à dose X croissante.

L'évaluation spectrale du coronène porte sur le domaine 2.5–125 μm . Aucune bande n'est détectée au delà de 75 μm . Les spectres présentés en figure 6.14 ont été traités de manière standard. Ils n'ont notamment pas fait l'objet de soustraction de ligne de base. À l'instar des spectres des charbons, la nature du fond continu des spectres du coronène est discutable. Notons que ce fond est répétable, à échantillon donné. Notons aussi que sa forme varie très peu en fonction de la dose X. La tendance (légère) est cependant une augmentation de la pente spectrale aux courtes λ , à dose X croissante. Le changement de couleur observée dans le visible (brunissement) est un autre indice concourant, mettant en évidence une probable augmentation très lente de la conductivité électrique du coronène. Cette augmentation du niveau du continuum est clairement visible sur la série de spectres présentés en haut à gauche de la figure 6.15, lesquels ne sont ni corrigés de leur ligne de base, ni affectés par des décalages graphiques. La mise à plat des bandes $\nu(\text{CH})$ est illustrée sur la même page, en haut à droite. Le quadrant bas droit illustre les variations de forme de la bande FIR. Les fortes oscillations affectant le spectre B sont très probablement dues à des franges d'interférence⁽¹⁹⁾ ⁽²⁰⁾. Le bruit affectant cette bande FIR est donc notable.

Le dernier quadrant (en bas à gauche) de la figure 6.15 est un graphe logarithmique illustrant l'évolution de la principale bande IR du coronène (11.7 μm , 849 cm^{-1}).

6.5.1.2 Identification des bandes

Les bandes du coronène sont identifiées en table 6.2.

6.5.1.3 Remarques et discussion

Les numéros se réfèrent à ceux notés en colonne "Rem." de la table 6.2.

- 1 : 5 – 6.1 μm** Harmoniques et combinaisons des bandes (γ) situées à 1000-700 cm^{-1} (10.0-14.3 μm) (Elles sont un bon indicateur du degré et de la position des substitutions des PAHs [Colthup *et al.* 1990], [Bellamy 1958]).
- 2 : 3.285, 3.315 μm** Les variations de profil de cette double bande ont été expérimentalement très étudiées. En effet, bien que les PAHs de taille moyenne (tel que le coronène) semblent les plus pertinents pour expliquer les bandes IR astronomiques "non identifiées", les spectres astronomiques arborent un motif *unique* à 3.3 μm . [Flickinger & Wdowiak 1990] montrent que cette duplicité s'efface lorsque les grains émettent à haute température (<788 K). Les rayons X provoquent une atténuation comparable du dédoublement de cette bande. Cependant, l'effet thermique décrit par Flickinger est réversible, alors que celui des rayons X est définitif.
- 3 : 3.42 μm** La présence initiale de cette petite bande témoigne probablement de traces d'alcanes (dues au procédé de synthèse du coronène?).

¹⁹ Contrairement aux silicates, les PAHs absorbent peu en FIR. L'obtention de leur spectre FIR demande donc une quantité "importante" de l'échantillon évalué, menant facilement à l'épuisement de la quantité totale disponible. Il est donc rarement possible de refaire un spectre FIR d'un PAH irradié. Cette limitation est particulièrement sensible pour le coronène, lequel est peu dense et est irradié en masse très limitée (à volume de cellule d'irradiation fixé).

²⁰ Les pastilles FIR de polyéthylène + échantillon ont une épaisseur de l'ordre de quelques 0.1 mm. Les irrégularités de surface de ces pastilles ont une amplitude faible devant les longueurs d'onde FIR (ici $\simeq 70 \mu\text{m}$), et ne sont plus à même de "casser" l'apparition d'une onde stationnaire entre les deux faces de la pastille.

$\lambda_{\text{mes.}}^a$ μm	$n_{\text{mesuré}}$ cm^{-1}	n Littérature [cm^{-1}]			Évol. ^g (A→C)	Attribution	Activité IR (^d)	Rem. (^e)	Référence (^f)
		Solide ^b	Calcul ^c	Référence					
3.285	3047	3050	(3065)	3050	/ 1.52	$\nu(\text{CH})$ aromatique	20-60	2	C.262
3.315	3016	3018	(3043)	3020-3000		$\nu(\text{CH})$ aromatique	20-60	2	A.207
3.42	2923			2936-2916	x 1.7	$\nu_a(\text{CH}_2)$ aliphatique	75	3,4	S.133
(3.47)	2880			2882-2862	+	$\nu_s(\text{CH}_3)$ aliphatique	90	4	A.207,S.133
(3.50)	2855			2863-2843	+	$\nu_s(\text{CH}_2)$ aliphatique	45	4	A.207,S.133
3.54	2823			2850-2810	++	$\nu(\text{CH})$ aldéhyde -COH	s	8	A.207,B.5
5-6.1	2000-1650	1894		2000-1625	/ 2	Harmoniques et combinaisons de bandes de la région 1000-700/cm	w	1	B.67-69
6.20	1611	1612	1603	1620-1580	\simeq	$\nu(\text{CC})$ aromatique	20-100	5	B.71,S.133
6.68	1497		1495	1525-1475	\searrow	$\nu(\text{CC})$ aromatique	20-100	6	B.72,S.133
6.97	1450-1390			1460-1400	+	$\delta(\text{CH}_2), \delta_d(\text{CH}_3)$	m	4,7	S.191,B.34
7.62	1311	1314	1312	1311	/ 2.7	$\delta(\text{C}_6) + \pi(\text{CH})$ (résonance)	s	9	C.264
8.81	1134	1136	1140		/ 1.4	(?) $(\delta + \nu)(\text{C}_{24}) + \pi(\text{CH})$		11,(12)	C.277
10.4	958			970-960	/ 3.6	$\gamma(\text{CH})$ HRC=CHR' (trans)	s	12	B.34
11.2	889			860-900	++	$\gamma(\text{CH})$ aro., 1 H seul entre 2 subst.	m	17	B.79
				895-885	++	$\gamma(\text{CH}_2)$ RR'C=CH ₂	s	(7)	B.34
11.7	849	848	864	860-800	/ 2.0	$\gamma(\text{CH})$ aromatique duo(1,2)	v.s	18	B.65
12.3	812			840-790	-	(?) $\gamma(\text{CH})$ RR'C=CHR''	s	10	B.34
12.6	792			840-790	+	(?) $\gamma(\text{CH})$ RR'C=CHR''	s	10	B.34
13.0	768	770	775	770	/ 2.0	(?) $\gamma(\text{CH})$ aromatique trio(1,2,3)	s	13	C.269
18.3	546	550	549	560-400	/ 1.77	Torsion(C ₂₄) hors plan + $\gamma(\text{CH})$		14	C.280
26.4	378		379		/ 5	(?)		15	
65.5	153		124		/ \simeq 3-4	(?)		15,16	

TAB. 6.2: Bandes MIR et FIR du coronène

^a : Les bandes notées en *italique* n'apparaissent que sur le spectre du bas. Les bandes entre parenthèses ne sont pointées sur aucun des spectres présentés. Les bandes notées en petits caractères dénotent des pollutions initiales.

^b : [Joblin *et al.* 1994]. Mesures effectuées à 300 K, en pastilles de Csl.

^c : [Langhoff 1996, p.2821]. Les auteurs calculent également l'intensité intégrée des bandes.

^d : Pour les nombres : voir [Schrader 1995, p.133]. Pour les lettres : w=faible, m=moyenne, s=forte, v.s=très forte). Il ne s'agit pas de l'intensité, laquelle dépend aussi de l'abondance.

^e : Voir la section 6.5.1.3 : Remarques et discussion.

^f : A : [Alpert *et al.* 1970], B : [Bellamy 1958], C : [Colthup *et al.* 1990], S : [Schrader 1995], suivi du numéro de page.

^g : Variation en amplitude. Les intensités intégrées n'ont pas été évaluées.

4 : 3.42, 3.47, 3.50, 6.97 μm La croissance de ces bandes par irradiation X prouve que du carbone aromatique est converti en carbone aliphatique. Des cycles de coronène sont donc au moins endommagés, sinon détruits par l'irradiation.

5 : 6.20 μm L'extrême stabilité de cette bande indique que très peu de cycles aromatiques sont détruits. Ceci amène à penser que les molécules sont endommagées plutôt que détruites. On peut noter un élargissement progressif du pied droit de la bande, à 1600-1550 cm^{-1} (²¹). Un mode CC auxiliaire et faible vibre dans cette région [B.72], et semble régulièrement croître avec l'endommagement des couronnes aromatiques. Cet effet est également observable sur le spectre du pyrène, où il est plus rapide.

6 : 6.68 μm À l'instar de la petite bande à 1575 cm^{-1} (cf rem.5), l'expression du mode vibratoire considéré ici dépend probablement de la configuration exacte du squelette de la molécule.

7 : 6.97 μm (1450-1390 cm^{-1}) Alors que la partie 1450-1440 cm^{-1} est bien couverte par les modes δ antisymétriques des groupes aliphatiques [B.13], il est nécessaire d'invoquer des groupes oléfini-

²¹ La bande $\delta(\text{H}_2\text{O})$ se situe également dans cette région (1595 cm^{-1}). Cette bande est une des principales signatures de la matrice de KBr légèrement hydratée. Cependant, les spectres présentés ici ont été parfaitement corrigés de cet effet. En pratique, il fut possible d'éteindre *totalemment* la bande OH à $\sim 2.9\mu\text{m}$ due à la matrice, cette bande n'étant ici superposée à aucun massif O-H propre au coronène initial ou irradié.

Coronène $C_{24}H_{12}$

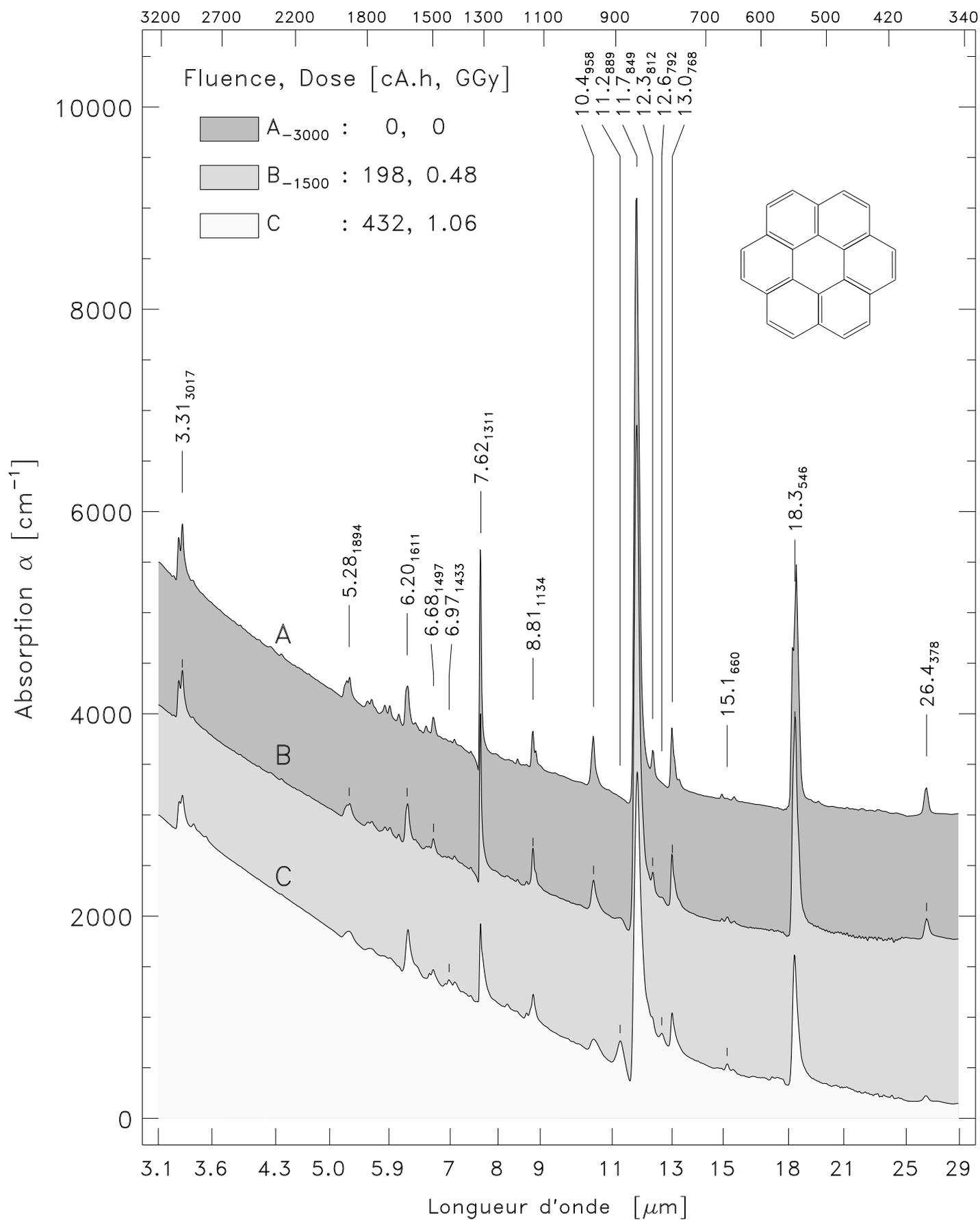


FIG. 6.14:

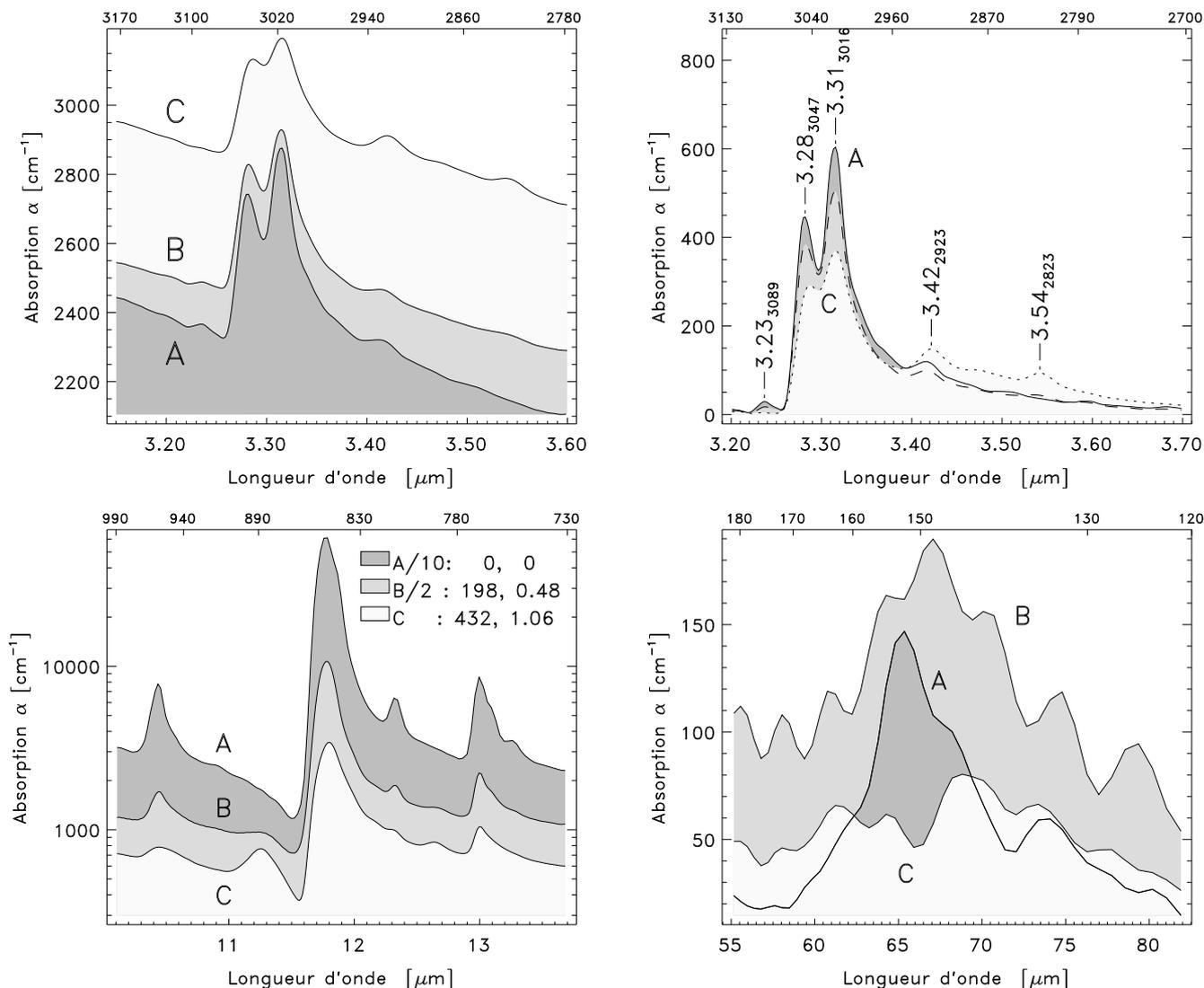


FIG. 6.15:

ques pour expliquer la partie 1440-1400 cm⁻¹ de ce petit massif. Le groupe vinyl -HC=CH₂ et les molécules RR'C=CH₂ sont les plus pertinents, et absorbent tous les deux modérément à $\delta(\text{CH}_2)=1420-1410$ cm⁻¹ [B.34]. Cependant, le vinyl absorbe fortement à $\gamma(\text{CH})=995-985$ cm⁻¹ [B.34], ce qui n'est pas observé. En revanche, $\omega(\text{CH}_2)=895-885$ cm⁻¹ pour RR'C=CH₂. Cette bande constitue la principale nouveauté spectrale du coronène irradié. Elle reste d'intensité très modeste et son taux de croissance est difficile à préciser en fonction de la fluence X.

8 : 3.54 μ m Cette bande est la seule trace visible de post-oxydation affectant le coronène irradié. La faiblesse de la bande et la forte activité du groupe nous invite à penser que très peu de carbone "libre" est concerné.

9 : 7.62 μ m (1311 cm⁻¹) Cette attribution à un mode CC/CH couplé n'est pas explicitement mentionnée dans la littérature. Cependant, différents indices invitent à la considérer comme probable :

- Colthup mentionne à 1311 cm⁻¹ un mode de vibration plane du squelette de C₆ faisant intervenir des déplacements des carbones uniquement tangentiels au cycle.
- La variation d'intensité observée ici (exactement à 1311 cm⁻¹) ne peut être due à une dégradation du squelette carboné du coronène. La bande à 6.20 μ m atteste de la conservation de ce squelette. En revanche, sa diminution d'intensité semble partiellement corrélée avec celle des modes CH (3.3, 11.7 (, 18.3 ?) μ m). Cette diminution est *plus rapide* que celle des CH "purs". Ceci tend à montrer l'extrême sensibilité de cette bande à l'hydrogénation de la molécule.

- [Blanco *et al.* 1990, p.154] mentionnent l'attribution classique de cette bande $7.6\mu\text{m}$ à une vibration CC du squelette aromatique. Cependant, contrairement aux autres bandes associées à des vibrations CC connues, et à l'instar des bandes CH, ils montrent que l'intensité de la $7.7\mu\text{m}$ varie avec la température. Ceci les amène à douter de l'attribution CC de cette bande, sans faire plus d'hypothèse quant à sa véritable origine. Pour finir, mentionnons que la sensibilité de l'intensité de cette bande à la température est cependant moins importante que celle des bandes C-H "pures" (ν et γ). Ce dernier indice conforte encore l'hypothèse d'un mode couplé CC+CH.

- 10 : 12.3, 12.6 μm** RR'C=CHR" est le seul des oléfiniques à absorber *fortement* dans cette région. En outre, il absorbe en élongation à $\nu(\text{CH})=3040\text{-}3010\text{ cm}^{-1}$ [B.34], ce qui contribuerait à combler la séparation entre les deux bandes $\nu(\text{CH})$ initiales. Cependant, les 2 petites bandes à 12.3 et $12.6\mu\text{m}$ ne peuvent être simultanément expliquées par cette attribution, puisque l'une décroît alors que l'autre croît.
- 11 : 8.81 μm** [Léger & Puget 1984] donnent cette bande comme une $\pi(\text{CH})$. Cependant, sa décroissance relativement lente (à dose X, et donc à déshydrogénation croissante) suggère que la vibration est plus supportée par le squelette aromatique que par les atomes d'hydrogène eux-mêmes.
- 12 : 10.4 μm** Cette bande est invisible en phase vapeur (770 K), invisible en matrice de néon (4 K), mais également visible en phase solide (pastille de Csl) sur les spectres présentés par [Joblin *et al.* 1994, p.926], qui ne s'en étonnent pas. Cette bande est hors du champ des fréquences des modes $\gamma(\text{CH})$ des PAH substitués. Un possible polluant HRC=CHR' trans vibre à cette fréquence (lequel serait "éliminé" lors d'une évaporation "fractionnée")⁽²²⁾. Le groupe HRC=CHR' trans absorbe en outre à $\nu(\text{CH})=3040\text{-}3010\text{ cm}^{-1}$ (compatible avec le spectre) et à $\pi(\text{CH})=1310\text{-}1295\text{ cm}^{-1}$ [B.34]. Cette dernière fréquence coïncide pratiquement avec la bande intense mesurée à $7.62\mu\text{m}$. La photolyse X de HRC=CHR' (trans) pourrait donc également contribuer à la décroissance particulièrement rapide de cette $7.62\mu\text{m}$. En effet, la rapide diminution de la $11.2\mu\text{m}$ considérée ici suggère la fragilité de HRC=CHR' (trans) sous X.
- 13 : 13.0 μm** Des atomes d'hydrogène excédentaires adsorbés sur le pourtour ou à la surface d'une fraction des molécules de coronène pourraient expliquer la présence de ce mode trio, inhabituel pour le coronène. Le taux de décroissance de cette bande, identique à celui de la $11.7\mu\text{m}$, tend à conforter cette hypothèse. Aucun alcane ou alcène simple ne peut répondre de cette bande.
- 14 : 18.3 μm (546 cm^{-1})** Cette région est connue pour héberger des bandes correspondant à des modes de torsion hors plan des squelettes polyaromatiques. Colthup mentionne que les atomes d'hydrogène bougent dans la même direction hors plan que les atomes de carbone, ce qui invite à penser que ces bandes sont dues à des modes de vibration mixtes CC/CH. La forte corrélation observée ici entre les variations de cette bande et celles de $\gamma(\text{CH})(11.7\mu\text{m})$ tend à conforter cette idée (voir aussi les remarques concernant la $7.6\mu\text{m}$).
- 15 : 26.4 μm (378 cm^{-1}), 65.5 μm** Ces bandes n'appartiennent pas au domaine "canonique" des modes de torsion du squelette aromatique. Leur fragilité et leur fréquence basse suggèrent une origine vibratoire impliquant toute la molécule de coronène (par exemple un mode de déformation du squelette carboné, excité par l'ensemble des hydrogènes périphériques).
- 16 : 65.5 μm** La différence importante entre la fréquence mesurée (153 cm^{-1}) et celle calculée (124 cm^{-1}) n'est pas clairement expliquée. Pour d'autres PAHs (naphtalène, pyrène, chrisène) mesurés en phase gazeuse, [Zhang *et al.* 1996] trouvent des fréquences FIR très proches des valeurs calculées par Langhoff ($\pm 4\text{ cm}^{-1}$). Le décalage observé ici est probablement dû à un effet de matrice. Le désaccord semble d'autant plus grand que la fréquence théorique est faible.
- 17 : 11.2 μm** C'est en fait l'origine la plus probable de cette bande, qui constitue la principale nouveauté du spectre du coronène irradié. Notons que la configuration moléculaire impliquée nécessite la substitution *active* d'un des deux hydrogène d'au moins un des cycles du coronène. En effet,

²² A priori, il peut également s'agir d'un mode d'interaction entre le coronène et la matrice. La fréquence de ce mode ne semble cependant pas dépendre de la nature de la matrice (il impliquerait donc l'hydrogène du coronène, non son carbone).

l'endommagement d'un cycle voisin ne permettrait pas d'isoler à lui seul un des deux hydrogènes du cycle aromatique considéré.

18 : 11.7 μm Ce mode C-H est plus fragile que les modes ν (3.3 μm), dans la mesure où il implique *simultanément deux* atomes d'hydrogène, alors que chaque mode en élongation n'en implique qu'un seul. La décroissance des bandes γ (non mono) est donc toujours plus rapide que celle des bandes ν , et d'autant plus rapide que la bande γ considérée implique un nombre croissant d'atomes d'hydrogène.

6.5.1.4 Conclusion

La stabilité remarquable de la bande $\text{CC}_{\text{aromatique}}$ située à 6.20 μm montre que le squelette des molécules de coronène est très résistant aux irradiations X. La faible décroissance de la petite bande à 6.68 μm laisse penser que l'intégrité du squelette peut être marginalement affectée, sans remettre en cause son "identité". Les dommages mineurs produisent des chaînes aliphatiques (3.42, 6.97 μm), ainsi que des molécules oléfiniques (12.6 μm). L'effet le plus spectaculaire des irradiations est, de loin, la déshydrogénation du coronène. Cet effet se traduit par la forte décroissance des principales bandes spectrales, attribuées aux vibrations C-H "pures" (3.28, 3.31, 11.7, 13.0 μm). Ainsi, nous pouvons remarquer que **la décroissance de la double bande à 3.3 μm ne traduit pas nécessairement la destruction des molécules**, contrairement à ce qui est parfois suggéré ou utilisé dans la littérature astrophysique (par exemple [Giard *et al.* 1994]). Plus précisément, et en ce qui concerne l'effet des rayons X, nous pouvons même affirmer que la décroissance de cette bande **ne peut pas** être interprétée comme la photo-dissociation X des molécules de coronène (en supposant que l'identité de la molécule tient en premier lieu à la survie de son squelette carboné), puisque cette bande disparaît beaucoup plus rapidement que le squelette carboné.

Pour terminer, notons que la déshydrogénation des grains tend en premier lieu à établir des domaines aromatiques déshydrogénés de dimension croissante. Le brunissement du coronène peut être interprété par l'augmentation probable de la conductivité des grains résultant de cette "graphitisation". Cependant, à plus fortes doses X, l'ordre aromatique sera gravement affecté. Observée de manière marginale sur le domaine de fluences exploré ici l'aliphatisation des squelettes carbonés se poursuivra en effet après totale déshydrogénation des grains. L'évolution asymptotique des grains de coronène irradié en X (dans le vide) mène donc vraisemblablement à des grains de carbone amorphe (déshydrogéné). Sans attendre le régime asymptotique, la création de radicaux libres au sein des grains se traduit par une "activation" rendant ceux-ci chimiquement réactifs. Cette réactivité s'est ici traduite par une légère post-oxydation apparaissant le plus sensiblement à 3.54 μm .

6.5.2 Pyrène

6.5.2.1 Irradiation. Présentation des spectres IR

Le pyrène non irradié se présente sous forme de grains relativement "gras", de faible cohésion (cependant meilleure que celle du coronène), et de couleur jaune clair. Les plus fortes fluences X administrées au pyrène n'ont pas affecté la forme de la poudre initiale. Les grains n'ont donc pas atteint leur température de fusion au cours de leurs irradiations (151°C. Cf table page 75). En revanche, la poudre irradiée devient très "sèche" (grains cassants), et pratiquement noire.

Le spectre du pyrène a été mesuré en MIR et en FIR, sur tout le domaine 2.5–125 μm . Aucune bande IR n'est visible en deçà de 3.2 μm . En particulier, le massif OH communément repérable au voisinage de 2.9 μm dans les spectres bruts a pu être corrigé de manière systématique et précise,

$\lambda_{\text{mesurée}}^a$ μm	$\eta_{\text{mesuré}}^b$ cm^{-1}	η Littérature [cm^{-1}]				Évolution A→C	Attribution (i)	f Int ^e	Rem. (f)	Référence (g)
		M(Ar) ^b	Gaz ^c	Calcul ^d	Référence					
3.24	3085				3090-3075	–	$\nu(\text{CH}) > \text{C}=\text{CH}_2$	30	1	S.133
3.28-3.31	3045-3024	3038	3052	3054	3050	/ 1.22	$\nu(\text{CH})$ Aromatique	20-60	9	S.133,C.262
3.42	2922				2936-2916	++	$\nu_A(\text{CH}) > \text{CH}_2$	75	2	S.133,A.207
3.45-3.52	2900-2840				2872	+	$\nu_S(\text{CH}) \text{CH}_3$	90	2	S.133
					2863-2843	+	$\nu_S(\text{CH}) > \text{CH}_2$	45	2	S.133,A.207
3.53	2830				2850-2810	0→++	$\nu(\text{CH})$ aldéhyde -COH	s	3	A.207,B.5
5.20-5.99	2000-1650				2000-1625	/ 3.5	Harmoniques et combinaisons des bandes 1000 - 700/cm	w	8	B.67-69
6.27	1595	1603	1597	1597	1620-1580	/ 1.3	$\nu(\text{CC}) \text{C}_6$ aromatique	20-100	5	B.71,S.133
6.3	1587	1598		1586	1600-1560	0→+	$\delta(\text{CC})_{\text{C}_6} \text{C}_6-\text{C}=\text{C}$	20-100	(5)	B.71-72
6.72	1488	1493		1476	1486	/ 2.0	$\delta(\text{C}_6)$ (excité par $\pi(\text{CH}) + \nu(\text{CH})$?)		4	C.264
6.83-7.17	1465-1395				1460-1400	++	$\delta(\text{CH}_2), \delta_d(\text{CH}_3)$	m	2	S.191,B.34
6.98	1431	1435	1432	1427		/ 2.0	(?) $\delta(\text{C}_6)$ (excité par $\pi(\text{CH}) + \nu(\text{CH})$?)		4	C.264
7.62	1312	1314	1305	1315	1311	/ 2.3	$\delta(\text{C}_6)$ (excité par $\pi(\text{CH})$?)	s	4	C.264
8.07	1239	1244	1240	1253		/ 2.0	(?) $\delta(\text{C}_6)$ (excité par $\pi(\text{CH}) + \nu(\text{CH})$?)		4	
8.45	1183	1184	1183	1188		/ 2.2	(?) $\delta(\text{C}_6)$ idem		4	
9.13	1094	1097	1095	1092		/ 2.4	(?) $\delta(\text{C}_6)$ idem		4	
10.0	999	1004			1011-992	=	(?) $\nu(\text{C}_6)$		6	C.264,276-77
10.4	961	964		977	970-960	/ 2.0	(?) $\gamma(\text{CH})$ aromatique $\equiv -\text{HC}=\text{CH}-$ trans	s	(1)	B.34
10.9-11.1	911-900				915-905	–	$\omega(\text{CH}_2) \text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	s	1	B.34
11.2	892				895-885	–	$\omega(\text{CH}_2) \text{HR}_1\text{C}=\text{CH}_2$	s	1	B.34
11.3	880				900-860	0→++	$\gamma(\text{CH})$ aromatique, H isolé entre 2 substituants	m	10	B.79
11.9	839	843	840	848	860-800	/ 1.25	$\gamma(\text{CH})$ duo	vs	11	B.65
12.1	821	822		820	840-790	-	(?) $\gamma(\text{CH})$ aro. $\equiv \text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{H}$	s		B.34
12.8	778				810-750	–	(?) $\gamma(\text{CH})$ trio	vs	12	B.65
13.1	758					0→+	(?) pyrène substitué		13	
13.3	749	745	740	747	770-735	/ 4.5	$\gamma(\text{CH})$ quarto	vs	7	B.65
13.8	722				720-728	0→+	$\rho_s(\text{CH}_2)$ aliphatique		2	C.230
14.1	709	712	710	711	710	/ 1.33	(?) $\omega(\text{C}_6)$ aromatique		14	C.264
14.6	683				705-675	0→+	$\gamma(\text{CH}) -\text{HC}=\text{CH}-$ cis	w		B.8,34
14.7	676				671	–	$\gamma(\text{CH})$ benzène		15	C.270
18.4	541	542	541	549	560-400	/ 2.0	Torsion hors-plan de C_{16}		17	C.280
18.8	529				560-400	-	Torsion hors-plan de C_{16}		17	C.280
20.1	497	498		500	560-400	/ 2.3	Torsion hors-plan de C_{16}		4,16,17	C.280
20.6	485	488		491	560-400	/ 1.7	Torsion hors-plan de C_{16}		16,17	C.280
28.7	348			354 ^h		/ 2.0	(?) Squelette + H		4	
45.5	220			210 ^h		/ 1.5	(?) Squelette (+ H)			

TAB. 6.3: Bandes 2.5–125 μm du pyrène

^a : Les bandes notées en *italique* n'apparaissent que sur le spectre du pyrène irradié.

^b : [Vala *et al.* 1994] cités par [Langhoff 1996, p.2821]. Les intensités intégrées sont mentionnées.

^c : [Joblin *et al.* 1994]. Mesures effectuées à 570 K. Quelques intensités intégrées sont mentionnées.

^d : [Langhoff 1996, p.2821]. Les intensités intégrées sont également calculées.

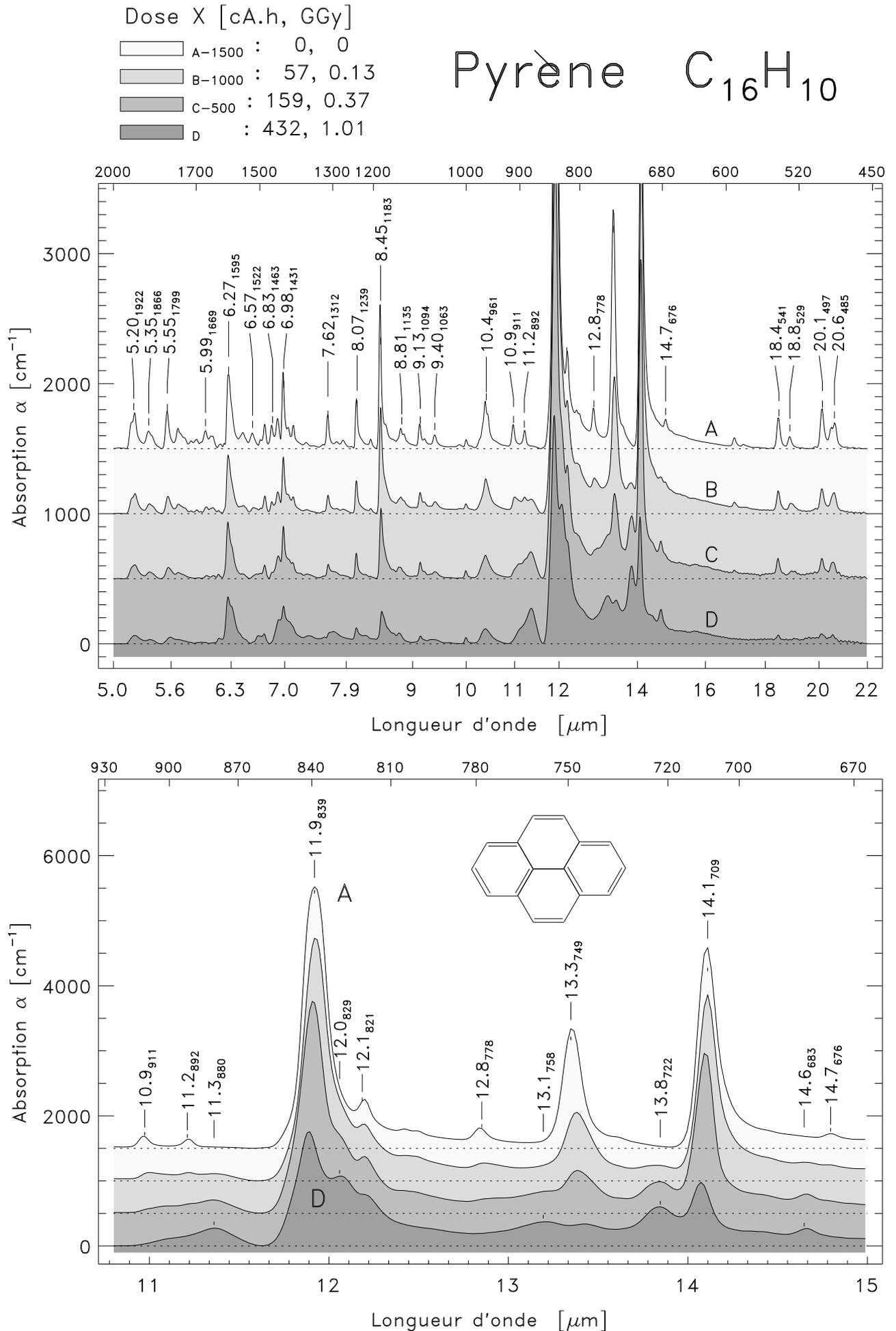
^e : Pour les nombres : unité homogène pour un même auteur. Pour les lettres : w=faible, m=moyenne, s=forte, vs=très forte).

^f : Voir section 6.5.2.3 : Remarques et discussion.

^g : A : [Alpert *et al.* 1970], B : [Bellamy 1958], C : [Colthup *et al.* 1990], S : [Schrader 1995], suivi du numéro de page.

^h : [Zhang *et al.* 1996].

ⁱ : Les points d'interrogation indiquent les attributions sujettes à caution.



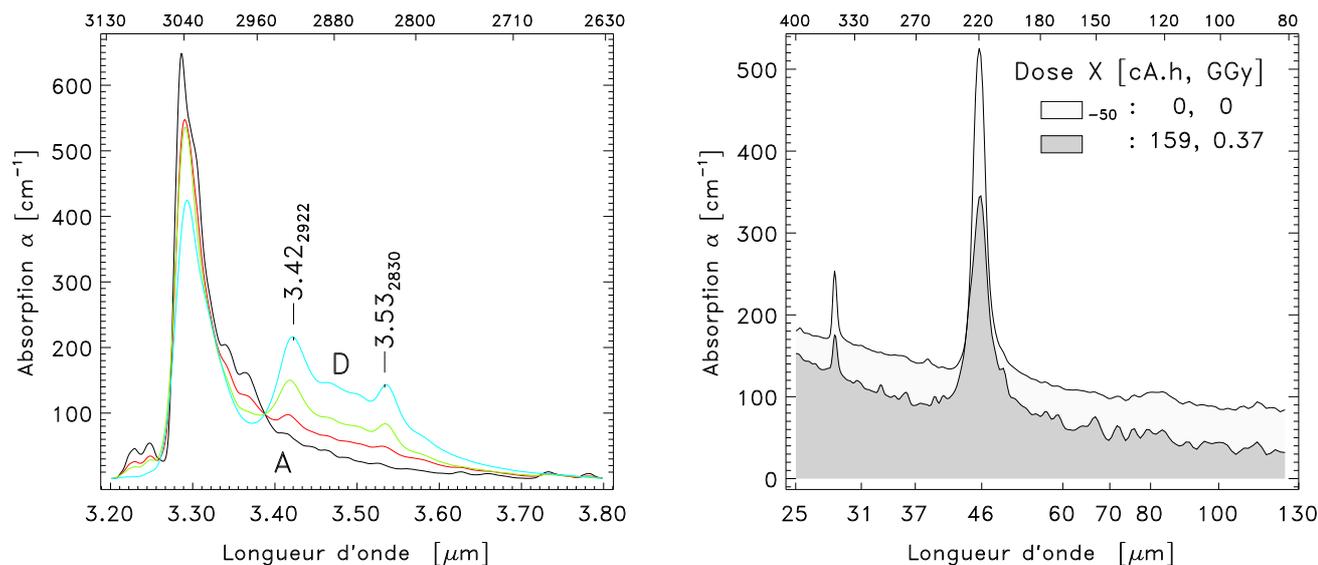


FIG. 6.17: Pyrène + X : Détails spectraux 3.2–3.8 μm et 11-15 μm

par soustraction du spectre de la matrice de KBr hydraté. Le traitement des spectres a été effectué de manière standard.

Tous les spectres du pyrène, irradié ou non, présentent une augmentation progressive du continuum des longues vers les courtes longueurs d'onde. La variation totale entre 3.1 et 30 μm est maximale pour le pyrène non irradié et vaut $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ (4^{ième} figure page 121). Cette amplitude tend à diminuer à dose X croissante, et est comparable à celle observée pour le coronène. Les spectres du pyrène sont par ailleurs pratiquement exempts d'effet de Christiansen pouvant dénoter d'importants effets de diffusion. L'origine de ce continuum n'a pas été déterminée. L'amplitude des bandes IR du pyrène les plus intenses étant comparable à la variation de continuum, et les bandes plus faibles étant beaucoup plus nombreuses que pour le coronène, les spectres présentés en page 161 ont été corrigés de leur ligne de base "élastique", afin d'en faciliter la lecture et l'analyse des variations. La région 3.2-3.8 μm des bandes $\nu(\text{CH})$ présentée en figure 6.17 a également été mise à plat.

6.5.2.2 Identification des bandes

Les bandes du pyrène sont identifiées en table 6.3.

6.5.2.3 Remarques et discussion

Les numéros se réfèrent à ceux notés en colonne "Rem." de la table 6.3.

- 1 : 3.24, 10.9, 11.2 μm La présence initiale de ces petites bandes dénote probablement une pollution initiale du pyrène par des molécules oléfiniques. Les vibrations de ces molécules pourraient également contribuer à la bande située à 10.4 μm .
- 2 : L'ensemble des bandes apparaissant à 3.42, 3.45-3.52, 6.83-7.17, et 13.8 μm traduit une *aliphatisation* du pyrène. Les chaînes aliphatiques sont issues des débris des cycles détruits.
- 3 : 3.53 μm L'apparition de cette petite bande traduit la *formation de radicaux*, neutralisés par une légère post-oxydation.
- 4 : 6.72, 6.98, 7.62, 8.07, 8.45, 9.13, 20.1, 28.7 μm La corrélation des variations de toutes ces bandes suggère une origine commune, à savoir des modes de vibrations (partielles)

du squelette carboné, excités par les atomes d'hydrogène périphériques. Il est en effet nécessaire d'invoquer un tel processus mixte C et H d'excitation afin de rendre compte de la décroissance de ces bandes plus rapide que celles de la $6.27 \mu\text{m}$ (que l'on sait purement attribuable au squelette carboné) et que celles de la $11.9 \mu\text{m}$ (qui n'implique que les liaisons C-H). La décroissance de ces bandes serait donc due à la fois à la déshydrogénation du pyrène et à la destruction progressive du squelette des molécules.

- 5 : **6.27 μm** Cette bande rend compte du **nombre de cycles encore intacts**, non du nombre de molécules de pyrène intègres. Son épaulement à $6.3 \mu\text{m}$ doit être pris en compte lors de l'évaluation de l'aire de cette "double" bande, puisque cet épaulement a pour origine le même type de liaison émettrice $\text{CC}_{\text{aromatique}}$, mais pour les cycles affectés par une "substitution oléfinique" $-\text{C}=\text{C}<$ ou $-\text{C}=\text{O}$.
- 6 : **10.0 μm** L'extrême stabilité de cette petite bande n'est pas clairement expliquée. Bien que l'évaluation des variations de son amplitude soit délicate (en raison de sa petitesse), il semble que cette bande soit en effet plus stable que la $6.27 \mu\text{m}$. Le problème de la liaison émettrice se pose donc, bien qu'elle puisse a priori être attribuée aux cycles C_6 .
- 7 : **13.3 μm** L'existence initiale de ce mode est très vraisemblablement due à la présence d'atomes d'hydrogène adsorbés en surnombre à la surface des molécules de pyrène. L'instabilité des liaisons impliquées se traduit par la décroissance très rapide de cette bande.
- 8 : Les harmoniques et combinaisons concernées sont par exemple : $5.22 \mu\text{m}$ ($1922 = 2 \times 961 \text{ cm}^{-1}$), $5.99 \mu\text{m}$ ($1669 \simeq 839 + 821 \text{ cm}^{-1}$). Les deux autres bandes de cette région sont moins facilement identifiables. Quoi qu'il en soit, la prudence s'impose lors des attributions, l'anharmonicité de la composition des vibrations impliquées pouvant se traduire par des décalages des fréquences par rapport aux combinaisons purement linéaires des fondamentaux.
- 9 : **3.28–3.31 μm** L'évolution de cette bande semble à première vue non linéaire en fonction de la dose X. L'épaulement droit est rapidement résorbé, et la décroissance admet une pause (spectres B et C quasiment égaux), alors que le massif aliphatique $3.4\text{-}3.6 \mu\text{m}$ croît, lui, de manière régulière. Ce comportement global n'est pas expliqué.
- 10 : **11.3 μm** Cette bande était déjà la principale nouveauté apparaissant dans le spectre du coronène irradié. Notons ici que 2 substitutions / molécule suffisent à isoler 4 atomes d'hydrogène potentiellement émetteurs à cette fréquence, alors que l'isolement de 4 atomes d'hydrogène du coronène requiert 4 substitutions.
- 11 : **11.9 μm** Il est intéressant de noter que la décroissance de cette bande n'est pas sensiblement plus rapide que celle des bandes $\nu(\text{CH})$ (cf. remarque 18 du coronène). Ceci peut être (partiellement) compris en remarquant que sur les 10 H de chaque molécule de pyrène, il existe 4 positions pour lesquelles l'ablation d'un H conduit à la formation d'un nouveau groupe duo, et 4 autres positions pour lesquelles au contraire l'ablation d'un H conduit au démantèlement d'un groupe duo. Cette configuration tend donc à indexer la stabilité de $\gamma(\text{CH})_{\text{duo}}$ sur celle de $\nu(\text{CH})$.
- 12 : **12.8 μm** La très faible intensité de ce mode est très surprenante, dans la mesure où son activité normale est très forte et que le pyrène présente 2 groupes de 3 atomes d'hydrogènes adjacents. Il est donc permis de douter de cette attribution, bien qu'aucune autre ne semble plus appropriée en fréquence. Notons que la littérature mentionne peu cette bande, à cause de sa faiblesse.
- 13 : **13.1 μm** Cette petite bande croissant régulièrement n'a pas été identifiée clairement. Elle est hébergée par un massif $12\text{-}15 \mu\text{m}$ croissant également au pied des bandes $\gamma(\text{CH})$, et dont l'origine est imputable à la multiplication de modes aromatiques substitués de manière de plus en plus lourde et variée.

- 14 : 14.1 μm** À l'inverse de la bande $\gamma(\text{CH})_{\text{trio}}$ à 12.8 μm , cette bande est intense alors que son identification est sujette à caution. Elle est pourtant mentionnée dans la littérature, sans pour autant que son attribution précise y soit mentionnée. Son taux de décroissance, la littérature, et le fait qu'elle se trouve hors du domaine des bandes $\gamma(\text{CH})$ plausibles laissent penser qu'il s'agit probablement d'un mode de vibration du squelette carboné. Son intensité est cependant caractéristique des modes $\gamma(\text{CH})$ en phase. Il serait éventuellement possible d'invoquer un "pseudo-mode" $\gamma(\text{CH})_{5 \text{ H adjacents}}$ que [Bellamy 1958, p.65] donne très fort sur $710\text{-}690 \text{ cm}^{-1}$ (chaque paire de groupes 2H + 3H pouvant être "facilement" pontée afin de constituer un pseudo groupe de 5 atomes d'hydrogène "quasi adjacents"). Mais cette interprétation n'engage que son auteur !
- 15 : 14.7 μm** Il s'agit vraisemblablement d'une pollution initiale, le benzène servant possiblement de monomère au cours de la synthèse chimique du pyrène.
- 16 : 20.1, 20.6 μm** Les taux de variation de ces deux bandes sont différents en amplitude, mais sont quasiment comparables en aire intégrée. Cette différence s'explique par le dédoublement initial de la 20.6 μm .
- 17 : 18.4, 18.8, 20.1, 20.6 μm** Les taux de décroissance des quatre bandes de torsion sont très supérieurs à celui de la $\nu(\text{CH})_{\text{aromatique}}$ à 3.3 μm et à celui de la $\nu(\text{CC})$ à 6.27 μm . Ceci peut être interprété par le fait que ces modes de torsion affectent le squelette carboné, mais sont excités par une fraction importante, sinon tous les atomes d'hydrogène périphériques à chaque molécule. Ce scénario était déjà invoqué dans le cas du coronène. Il suffit alors de ne retirer qu'une faible fraction de ces hydrogène pour désactiver ces modes de torsion.

6.5.2.4 Conclusion

Une étude comparative de l'évolution des spectres respectifs du coronène et du pyrène met en évidence la plus grande fragilité du squelette carboné des molécules de pyrène. Cette fragilité est principalement trahie par une décroissance sensible de la bande $\nu(\text{CC})$ à 6.27 μm pour le pyrène, alors que cette bande était très stable pour le coronène, à fluences et doses comparables. L'endommagement du pyrène, et l'aliphatisation qui en résulte, sont donc plus rapides que pour le coronène (cf. notamment l'érection des petits massifs 3.4-3.5 et 6.83-7.17 μm).

Il est plus difficile d'estimer les variations du taux de couverture en hydrogène du pyrène que celles du coronène. En effet, l'indicateur le plus facilement analysable est la bande $\nu(\text{CH})_{\text{aromatique}}$ à 3.3 μm . Cependant, dans le cas du pyrène, cette bande varie également par destruction non négligeable des squelettes moléculaires. Pour le pyrène, cette bande diminue d'un facteur 1.5 en amplitude (Dose=1 GGy), ce qui est directement comparable au taux observé pour le coronène à la même dose (et fluence) (1.52). En première approximation, la cinétique de la déshydrogénation affectant le pyrène est comparable à celle observée pour le coronène, par valeur inférieure (puisque la contribution de la *seule* déshydrogénation du pyrène à la 3.3 μm minore nécessairement le facteur de décroissance total 1.5 observé).

6.5.3 Naphtalène

6.5.3.1 Irradiation. Présentation des spectres

Le naphtalène subit manifestement un changement de phase rapide en cours d'irradiation. En effet, il passa systématiquement d'un état initial de "sable" gras et blanc/ incolore remplissant tout le volume du compartiment à échantillon de la cellule d'irradiation, à l'état d'un double dépôt tapissant les parois du compartiment. Ce dépôt apparut dès les plus faibles fluences administrées, et ne varia ni de consistance ni de couleurs pour le régime de doses X supérieures exploré. Il consista en un dépôt brun clair, relativement dur, adhérent directement aux parois

du compartiment, surmonté d'une fine "mousse" solide et blanche. L'aspect blanchâtre de cette mousse est probablement dû à la diffusion. Aucun prélèvement et aucune analyse sélective de l'un et l'autre composant résiduels du naphthalène irradié n'ont été effectués. L'ensemble des analyses et spectres porte donc sur le mélange des 2 "phases", prélevées de manière égale. Il semble a priori difficile d'étudier ces résidus en FIR, dans la mesure où ils représentent un volume d'échantillon disponible particulièrement faible.

Notons qu'aucune précision relative à la nature de la "transition de phase" mentionnée plus haut peut être avancée. Bien que la température de fusion du naphthalène soit relativement basse (80°C. Table page 75), rien ne permet d'affirmer catégoriquement que le naphthalène a fondu, ou qu'il s'est "proprement" volatilisé.

Les deux spectres du naphthalène présentés en figure 6.18 ont été traités de manière standard. Pour les raisons évoquées plus haut, leur extension FIR n'a pas été mesurée ²³. On notera la forte asymétrie des bandes du naphthalène non irradié (X=0). Cet effet est dû à la diffusion par des grains restés trop gros malgré un broyage attentif. L'insuffisance du protocole "standard" appliqué à la fabrication de la pastille de KBr relative à ce spectre laisse donc exceptionnellement présager d'une sous-estimation de l'échelle en absorption de ce spectre (cf. page 121).

6.5.3.2 Identification des bandes

Une liste indicative d'attribution des bandes des deux spectres est dressée en table 6.4.

6.5.3.3 Remarques et discussion

Une très faible fluence X (< 0.020 cA.h) suffit à modifier notablement le naphthalène et son spectre. Les principales signatures du nouveau spectre semblent mettre en évidence la **rupture rapide des molécules de naphthalène. Cependant, des cycles aromatiques semblent survivent à la désintégration des molécules.** En effet, on peut observer, après irradiation, de nombreuses et intenses bandes IR trahissant l'existence de tels cycles plus ou moins substitués (probablement par des groupes aliphatiques -CH₃). Par ailleurs, les signatures IR de chaînes aliphatiques -CH₂-, ainsi que celles de quelques molécules oléfiniques (alcènes >C=C<) apparaissent également à l'occasion de l'irradiation X. Plusieurs indices étayent ce scénario :

Evolution du squelette aromatique

Les deux bandes à 6.28 μm (1592 cm⁻¹) et 6.65 μm (1502 cm⁻¹) sont attribuées à des vibrations affectant les cycles aromatiques isolés, vibrations locale (6.28 μm : CC) ou globale (6.65 μm : C₆).

Les bandes du spectre X=0 situées entre 7.21 et 10.4 μm (1400-950 cm⁻¹), ainsi que celles situées au delà de 16 μm sont vraisemblablement attribuables à des vibrations impliquant les deux cycles de la molécule de naphthalène. Outre les quelques données bibliographiques disponibles, la diminution de ces bandes beaucoup plus rapide que celle des 2 bandes à 6.28 et 6.65 μm tend à nous conforter dans cette idée. En effet, la désintégration d'une molécule de naphthalène annihile tous les modes de vibrations affectant *toute* la molécule. En revanche, les vibrations plus locales n'impliquant que chaque cycle isolé ou que quelques liaisons "aromatiques" CC adjacentes peuvent partiellement survivre dans la mesure où un des deux cycles survit à la désintégration de la molécule. C'est précisément ce que nous observons.

²³ Entre 20 et 125 μm, [Zhang *et al.* 1996] mesurent deux bandes situées à 27.7 μm (361 cm⁻¹) et 59.9 μm (167 cm⁻¹). [Langhoff 1996, p.2821] prévoit théoriquement leurs fréquences respectives 361 et 172 cm⁻¹.

$\lambda_{\text{mesurée}}^d$ μm	$n_{\text{mesuré}}$ cm^{-1}	$n_{\text{Littérature}} [\text{cm}^{-1}]$			Évolution	Attribution	Référence
		M(Ar) ^a	Calcul ^b	Référence			
Squelette aromatique							
6.26-6.29	1596-89	1599-1604	1593	1610-1580		$\nu(\text{CC})$ aromatique	C.264, S.133
6.64-6.66	150	1506-1520	1508	1500-1480		$\nu + \delta (\text{C}_6)$	C.264, S.133
6.29-16.4	1590-616			1588-608	(x=0)	$\nu + \delta$ squelette (poly)aromatique	C.264
7.21	1386	1388-1395	1400		--	(?) C-C + C-H	
7.87	1270	1267-1275	1270		--	(?) C-C + C-H	
8.27-8.33	1208	1209-1216	1209		-	(?) C-C + C-H	
8.90	1123	1127-1142	1132		---	(?) C-C + C-H	
9.82-9.95	1017-1005	1009-1018	1010	1011	--	$\delta (\text{C}_6)$	C.264
10.4	958	956-993	964		---	(?) C-C + C-H	
16.2	616	617-622	632	608	---	$\delta (\text{C}_6)$	C.264
20.7-21.2	482-471	472-483	480 ^c	550-400	---	Déformations hors plan (C_6 , deux cycles (?))	C.281
Liaisons C=C							
5.95-6.17				1680-1620	+	$\nu(\text{C}=\text{C})$ oléfinique	B.34
Liaisons C-H							
3.23-3.33				3100-3000		$\nu(\text{C-H})$ aromatique, oléfinique	S.133
3.27	3050	3050-3071	3062	3050		$\nu(\text{C}_6\text{-H})$	C.262
3.29-3.32	3040-3010			3040-3010	$\approx 0 \rightarrow +$	$\nu(\text{CH})$ -HC=CH- trans, cis	B.34
3.35-3.6	2920-2780				$0 \rightarrow ++$	$\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ aliphatique	S.133
3.38				2962	$0 \rightarrow +$	$\nu_D(\text{CH}_3)$	S.133
3.41	2925			2936-2916	$0 \rightarrow ++$	$\nu_A(\text{CH}_2)$ aliphatique	S.133, A.2-7
3.48				2872	$0 \rightarrow +$	$\nu_S(\text{CH}_3)$	S.133
3.51				2863-2843	$0 \rightarrow +$	$\nu_S(\text{CH}_2)$ aliphatique	S.133, A.207
6.88	1452			1457	$0 \rightarrow ++$	$\delta_D(\text{CH}_3)$	N.372
(7.18)	1393			1380		$\delta_S(\text{CH}_3)$	C.225
(7.86)	1272			1350-1180		$\omega(\text{CH}_2)$ aliphatique	C.228-229
(10.2-10.8)	980-930			970-960		$\gamma(\text{CH})$ -HC=CH- trans	B.34
11.1-11.5	900-870			900-870	$0 \rightarrow +$	C-H aromatiques substitués	B.8
11.7	854			845-864	$0 \rightarrow +$	$\gamma(\text{CH})$ (^e ?)	C.269
12.2	814			817	$0 \rightarrow +$	$\gamma(\text{CH})$ C_6 subst.(1,4), H en phase	C.269
12.4	801			804		$\gamma(\text{CH})$ C_6 subst.(1,2,3,4), H en phase	C.269
12.7-13.3	790-750	790-780	788	804-750	-	$\gamma(\text{CH})$ (C_6 subst.(1,2 : 750/cm), (1,2,3 : 750/cm) ou (1,2,3,4 : 804/cm). H en phase)	C.269
(12.8)	780			782		$\gamma(\text{CH})$ C_6 subst.(1,3), H(4,5,6) en phase	C.269
13.3	746			750	$0 \rightarrow +$	$\gamma(\text{CH})$ C_6 subst.(1), 5 H en phase	C.269
				750	$0 \rightarrow +$	$\gamma(\text{CH})$ C_6 subst.(1,2), 4 H en phase	C.269
Autres bandes							
5.0-6.0	2000-1650			2000-1650	(x=0)	Combinaisons des bandes π de la région 1000-700/cm	C.275-6
5.82	1717			1820-1650	$0 \rightarrow +$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	S.133
11.8	845				--	$\gamma(\text{CH})$ Substi. anormale (pollution ?)	

TAB. 6.4: Bandes MIR du naphthalène

^a : [Hudgins *et al.* 1994] cité par [Langhoff 1996, p.2821]. Les intensités intégrées sont mentionnées.

^b : [Langhoff 1996, p.2821]. Les intensités intégrées sont également calculées.

^c : Malgré l'intensité respectable du pic jumeau mesuré, Langhoff ne mentionne pas de dédoublement de cette bande.

^d : Les bandes notées en *italique* n'apparaissent que sur le spectre du bas. Les valeurs entre parenthèses coïncident pratiquement avec des bandes du spectre initial.

^e : Trois modes $\pi(\text{CH})$ du benzène 3 fois substitué (1,3,5) ou 4 fois substitué (1,2,3,5 ou 1,2,4,5) couvrent cette gamme de fréquences, respectivement à 845, 847 et 864/cm, et pourraient expliquer la formation de cette bande.

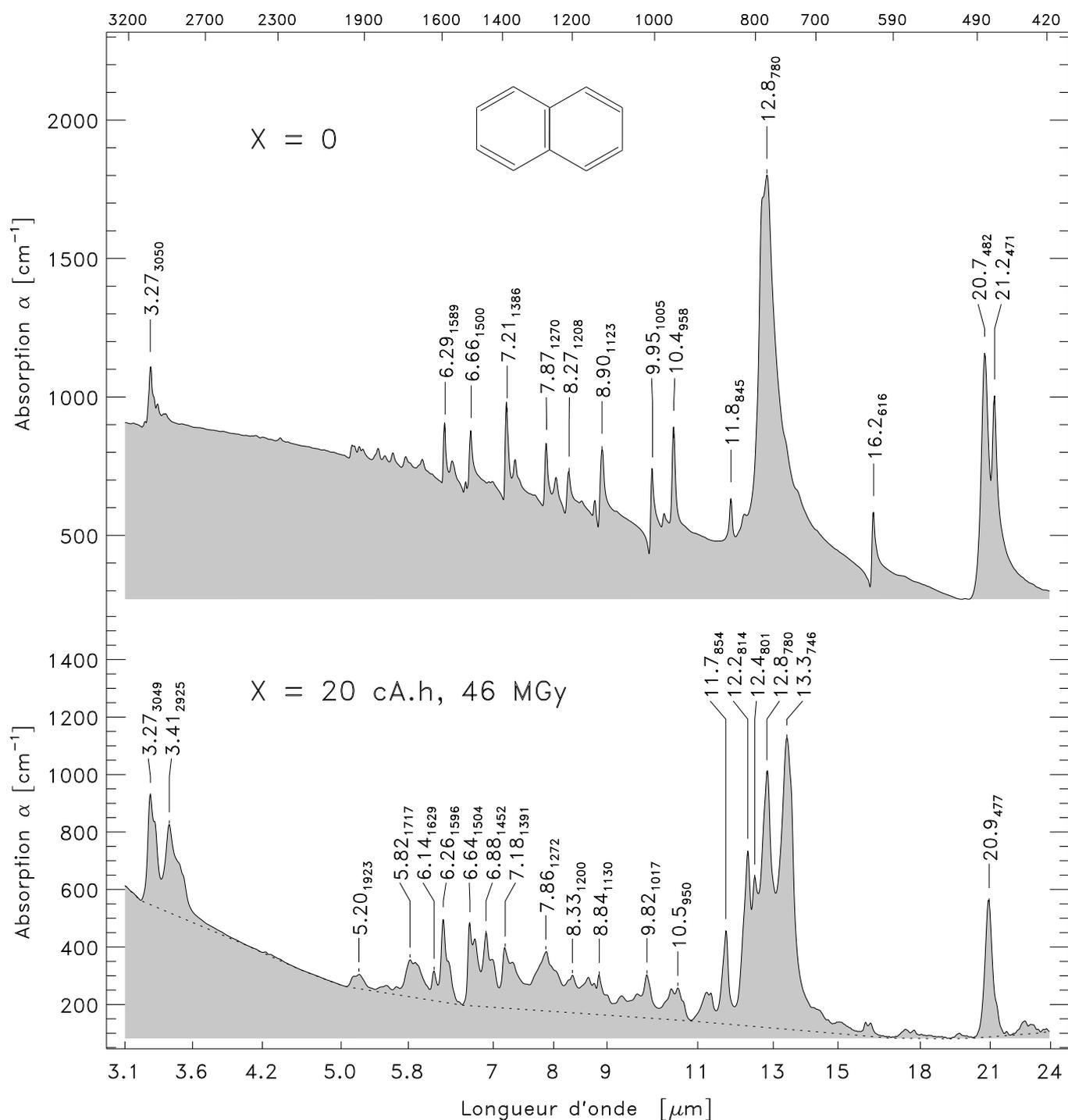
Naphthalene $C_{10}H_8$ 

FIG. 6.18:

Pourquoi la double bande à 20.7-21.2 μm ne diminue-t-elle alors pas aussi rapidement que la bande à 16.2 μm ? Cette remarque est triviale concernant l'amplitude de ces bandes. Elle est moins, voire non fondée concernant leur intensité intégrée. En outre, la duplicité de cette bande pourrait indiquer l'existence de deux modes de torsion distincts : Le premier mode affecte chaque cycle de manière indépendante [C.281]. Ce mode survit donc partiellement après désintégration d'un seul des deux cycles du naphthalène. L'autre mode serait issu du couplage

des deux cycles au sein de la molécule intacte. Ce couplage provoquerait le dédoublement de la vibration de part et d'autre de la fréquence de torsion de chaque cycle isolé ($20.9\mu\text{m}$, 477 cm^{-1}). La diminution globale de cette double bande résulterait donc

- d'une part, de la rapide dissociation de toutes les molécules de naphthalène. Cette dissociation annule le mode de vibration couplé. Elle est simultanément signée par la diminution rapide des bandes à 7.21 , 7.87 , 8.27 , 8.90 , 9.95 , 10.4 et $16.2\mu\text{m}$ correspondant à des vibrations impliquant *toute* la molécule.
- d'autre part, de la destruction d'un des 2 cycles, laquelle diminue le nombre total de cycles vibrant en torsion de manière indépendante.

Ce scénario hypothétique permettrait d'estimer le rythme de la dépopulation en molécule intacte en mesurant la décroissance de la bande double à $20.7\text{-}21.2\mu\text{m}$. Notons cependant que, malgré l'intensité non négligeable de chacune des composante de cette bande, la littérature ne mentionne pas cette duplicité. Sans scénario rigoureusement vérifiable, il devient difficile de recenser les molécules intactes. En effet, à l'instar de ce que nous mentionnions déjà pour le coronène et le pyrène, la plupart des vibrations relatives au squelette carboné *entier* sont probablement (partiellement) excitées par les atomes d'hydrogène périphériques. Les variations des bandes concernées sont donc tributaires non seulement du nombre de squelettes intacts, mais aussi de l'habillage en hydrogène des molécules. Il est d'ailleurs tout à fait possible que la double bande à $20.7\text{-}21.2\mu\text{m}$ soit également "mixte". Cette "hybridation" vibratoire empêche donc de séparer les effets de déshydrogénation de ceux de désintégration moléculaire.

En revanche, il paraît plus facile d'évaluer le taux de destruction des cycles C_6 , en mesurant la diminution de la bande à $6.28\mu\text{m}$. L'intensité de cette bande s'est précédemment montrée indépendante du taux d'hydrogénation des cycles aromatiques (cf coronène).

Que deviennent les fragments des cycles rompus ?

- Des groupes $-CH_3$ se forment à partir des résidus des cycles détruits. Certains restent peut-être accrochés à un ou deux des ex atomes communs aux deux cycles couplés. D'autres se lient entre eux pour former des chaînes aliphatiques comportant des groupes $-CH_2-$. Cette aliphatisation se traduit par différentes signatures spectrales :
 - Entre 12 et $14\mu\text{m}$, la séparation de la bande π initialement "unique" en plusieurs composantes clairement distinctes dénote l'apparition de molécules différenciées. Cette différenciation est attribuable à divers degrés et positions de substitutions de $-CH_3$ aux atomes d'hydrogène des cycles benzéniques restants. L'évolution du spectre MIR en début d'irradiation met donc en évidence une augmentation du taux de substitution moyen des cycles survivants.
 - La formation de chaînes aliphatiques $-CH_2-$ contribue à l'érection spectaculaire du massif situé entre 3.35 et $3.6\mu\text{m}$, ainsi qu'à l'élargissement de la bande à $7.86\mu\text{m}$.
 - Les vibrations des groupes $-CH_3$ substituant les aromatiques ou terminant les aliphatiques contribuent également à de nouvelles bandes d'absorption. Le massif $3.4\text{-}3.6\mu\text{m}$ s'en trouve renforcé. La bande apparaissant à $6.88\mu\text{m}$ est entièrement attribuable aux $-CH_3$. La contribution de la vibration $\delta_S(CH_3)$ au petit massif situé à $7.1\text{-}7.4\mu\text{m}$ est plus difficile à apprécier : Cette vibration absorbe intrinsèquement peu ; en outre, elle est ici noyée dans les restes de la bande initiale à $7.21\mu\text{m}$.
- Quelques indices discrets dénotent également l'apparition de molécules oléfiniques ($>C=C<$)⁽²⁴⁾. L'épaule droit $3.29\text{-}3.32\mu\text{m}$ de la bande à $3.27\mu\text{m}$ est un des signes trahissant la présence de ce type de liaisons⁽²⁵⁾. La contribution des modes δ et ω de $=CH_2$ et de $=CHR$ aux bandes

²⁴ Il n'est pas aberrant de voir de telles molécules se former à partir de débris de cycles C_6 . En effet, la réorganisation de liaisons aromatiques CC est connue pour privilégier l'émergence de liaisons oléfiniques (et réciproquement).

²⁵ La croissance apparente de la bande à $3.27\mu\text{m}$ est surprenante. Négligeons le piégeage d'une fraction de l'hydrogène dans les groupes $-CH_3$ et considérons en première approximatin que tout l'hydrogène initial est conservé

7.1-7.5 et 10.2-10.8 μm est difficilement évaluable dans la mesure où ces contributions nouvelles sont d'intensité comparable aux "résidus" des bandes du spectre initial auxquels elles se superposent (²⁶). Enfin, l'élongation de la liaison oléfinique C=C est observée entre 5.95 et 6.17 μm , notamment à 6.14 μm .

- Malgré les précautions expérimentales prises afin d'éviter toute oxydation parasite des échantillons irradiés, le petit massif centré en 5.82 μm dénote la présence de liaisons C=O piégeant une partie des atomes de carbone libres issus des cycles rompus (²⁷). L'épaule à 3.54 μm est par ailleurs attribuable à des vibrations $\nu(\text{CH})$ d'aldéhydes (-COH).
- Enfin, remarquons que les atomes de carbone aliphatiques et oléfiniques sont plus saturés en hydrogène que le carbone aromatique. En supposant l'hydrogénation globale du matériau constante, il est alors nécessaire d'invoquer la formation d'une matrice de carbone (amorphe) ayant cédé son hydrogène aux groupes aliphatiques ou oléfiniques. Cette matrice déshydrogénée est vraisemblablement à l'origine de l'élévation insensible du continuum IR observable entre 6.5 et 9.5 μm . L'augmentation de la pente du même continuum aux courtes longueurs d'onde est une autre signature probable de cette matrice carbonée (²⁸).

À plus forte fluence (40, 80 cA.h),

les spectres obtenus sont quasiment superposables au spectre présenté ici (20 cA.h). Ce résultat est très étonnant, dans la mesure où il tend à montrer qu'**un cycle benzénique isolé** (en l'occurrence ceux ayant survécu à la désintégration des molécules) **est beaucoup plus robuste aux X que deux cycles adjoints**. Notons que cette remarque fait suite à une *série d'irradiations distinctes répétées*, et d'évaluations spectrales IR tout aussi répétées. Le processus exact de désintégration de chaque molécule reste cependant inexpliqué.

6.5.4 Rubrène

6.5.4.1 Irradiation. Identification des principales bandes

L'irradiation X n'a aucunement altéré la forme du rubrène. La poudre est restée fine et sèche. Sa couleur est passée du rouge-orange vif au rouge-brun.

Les spectres MIR du rubrène sont illustrés page 171. La spectroscopie n'a pas été poussée en FIR. La bande (OH) à $\sim 2.9 \mu\text{m}$ affectant les spectres bruts est totalement corrigée par soustraction du spectre de la matrice de KBr (hydraté), de sorte que les spectres présentés sont exempts de toute trace d'eau polluante. Les spectres furent traités de manière standard. Ils sont ici présentés après soustraction de leur ligne de base (²⁹). Ils ne présentent aucune bande entre 2.5 et 3.2 μm , ni entre 3.7 et 5 μm .

sous forme de liaisons C-H aromatiques et oléfiniques. En outre, considérons que les modes $\nu(\text{CH})$ aromatiques et oléfiniques ont des intensités IR comparables [S.133]. L'intensité de la bande à 3.3 μm ne devrait alors pas varier. Sa croissance apparente résulte vraisemblablement de la sous-estimation de l'absorptivité α ($X=0$) mentionnée plus haut. Selon nos hypothèses, le facteur correctif à appliquer aux absorptivités du spectre $X=0$ doit donc être (au moins) de l'ordre de 2.

²⁶ Les bandes initiales 7.21 et 10.4 μm sont d'ailleurs vraisemblablement dues à des modes de vibrations comparables, modes couplant deux atomes d'hydrogène adjacents sur les cycles aromatiques.

²⁷ L'activité IR des liaisons C=O est 10 à 100 fois supérieure à celle des liaisons C-H ou C=C [S.133]. Bien que l'oxydation soit "clairement" visible sur le spectre, elle ne concerne donc qu'une très faible fraction des atomes de carbone "libres".

²⁸ La forme convexe du continuum du spectre $X=0$ est due au broyage inadéquat du naphthalène non irradié. En revanche, la forme du continuum obtenu pour $X \neq 0$ s'est montrée insensible aux conditions d'obtention des spectres, aux différentes doses X.

²⁹ Les deux spectres extrêmes sont illustrés AVEC leur continuum page 172 (courbes A et B, correspondant aux spectres A et D de la page 171).

Identification des principales bandes

Sans avoir recours à une tabulation quasi-exhaustive des bandes IR observables, il est possible d'identifier les principales d'entre elles :

1. Les bandes dominantes à **13.0, 13.2 et 14.3 μm** sont toutes les trois attribuables au mode $\gamma(\text{CH})$ mono-substitué relatif aux 4 cycles périphériques de la molécule [Bellamy 1958, p76-77]. Un des 2 modes de la bande double peut également être attribué à la vibration $\gamma(\text{CH})_{4H \text{ adjacentes}}$, celle-ci étant attendue sur le domaine 770-735 cm^{-1} .
2. La bande à **17.0 μm** (585 cm^{-1}) est hors du champ des modes de torsion des squelettes PAH (560–400 cm^{-1}). Sa diminution très rapide, sans pratiquement aucune bande résiduelle pour la dose X maximale, suggère qu'il s'agit d'un mode très fragile. Il peut par exemple s'agir d'une vibration des cycles périphériques par rapport à la chaîne linéaire anthracénique centrale. Sa fréquence relativement élevée (en regard des deux masses vibrantes) fait penser qu'il s'agirait d'un mode d'élongation anthracène- C_6 , plutôt qu'un mode de déformation dans ou hors plan. Ces derniers étant en général plus lents, il serait probablement possible de les trouver ici au delà de 25 mic.
3. Le squelette carboné des cycles C_6 donne lieu à diverses bandes, parmi lesquelles
 - **6.25 μm** (1598 cm^{-1}) : $\nu(\text{CC})$ (1610-1580 cm^{-1})
 - **6.69 μm** (1493 cm^{-1}) : $\nu(\text{CC})$ (1525-1475 cm^{-1}) [B.72,S.133].
 - **7.63 μm** (1309 cm^{-1}) : $\nu + \delta(\text{C}_6)$ (1311 cm^{-1})[C.264], excité par les H périphériques.
 - **9.35 μm** (1069 cm^{-1}) et **9.72 μm** (1028 cm^{-1}) : $\nu + \delta(\text{C}_6)$ mono-substitué (respectivement 1073 et 1027 cm^{-1}) [C.277], excité par les H périphériques.
4. Nous retrouvons également la double bande $\nu(\text{CH})_{\text{aromatique}}$ à **3.30 μm** , ainsi que les bandes de combinaisons et harmoniques des bandes $\gamma(\text{CH})$, entre 2000 et 1650 cm^{-1} , à **5.13, 5.32 et 5.52 μm**
5. Enfin, notons que les bandes situées à 6.94 et 7.17 μm ne peuvent pas être attribuées à une pollution initiale du rubrène par des molécules aliphatiques, celles-ci ne montrant aucune contre-partie $\nu(\text{CH})$ attendue au voisinage de 3.4 μm . Ces deux bandes marquées n'ont pas été identifiées.

6.5.4.2 Évolution du rubrène. Remarques

L'évolution du rubrène, et sa comparaison par rapport à l'altération sous X des autres solides moléculaires PAH considérés dans ce travail, invite à plusieurs remarques :

- Alors que les PAHs compacts et connexes se montrent d'autant plus résistants qu'ils sont de grande taille, le rubrène apparaît beaucoup plus fragile que le coronène, bien qu'il soit de poids moléculaire environ deux fois plus grand.
- Sous réserve de confirmer l'attribution de la bande du rubrène à 17.0 μm , l'attachement des cycles périphériques à "l'anthracène" est le premier touché.
- Pour la dose maximale administrée, la plupart des signatures spectrales initiales, notamment celles relatives à la chaîne des 4 cycles centraux connexes (anthracène), ont pratiquement toutes disparues. Pour une dose comparable, le pyrène — qui à l'instar de l'anthracène est composé de 4 cycles — se montre plus résistant, et arbore des signatures IR résiduelles plus marquées que celles du rubrène (comparer les spectres D des pages 161 et 171). Nous en concluons donc que non seulement le type de liaisons entre les cycles aromatiques est important, mais également que la compacité du squelette aromatique est également un facteur améliorant la résistance de la molécule.
- La déshydrogénation du rubrène se déroule en première approximation à vitesse comparable à celle des autres PAH. La déshydrogénation semble donc peu dépendante de la configuration du squelette carboné de la molécule.
- La désintégration des cycles aromatiques se traduit moins par une aliphatisation que par la production de molécules oléfiniques ($\text{C}=\text{C}$, et par "extension", $\text{C}=\text{O}$). En effet, contrairement aux autres PAH (figure page 173), l'altération du rubrène ne se traduit que par une

Rubrène C₄₂H₂₈

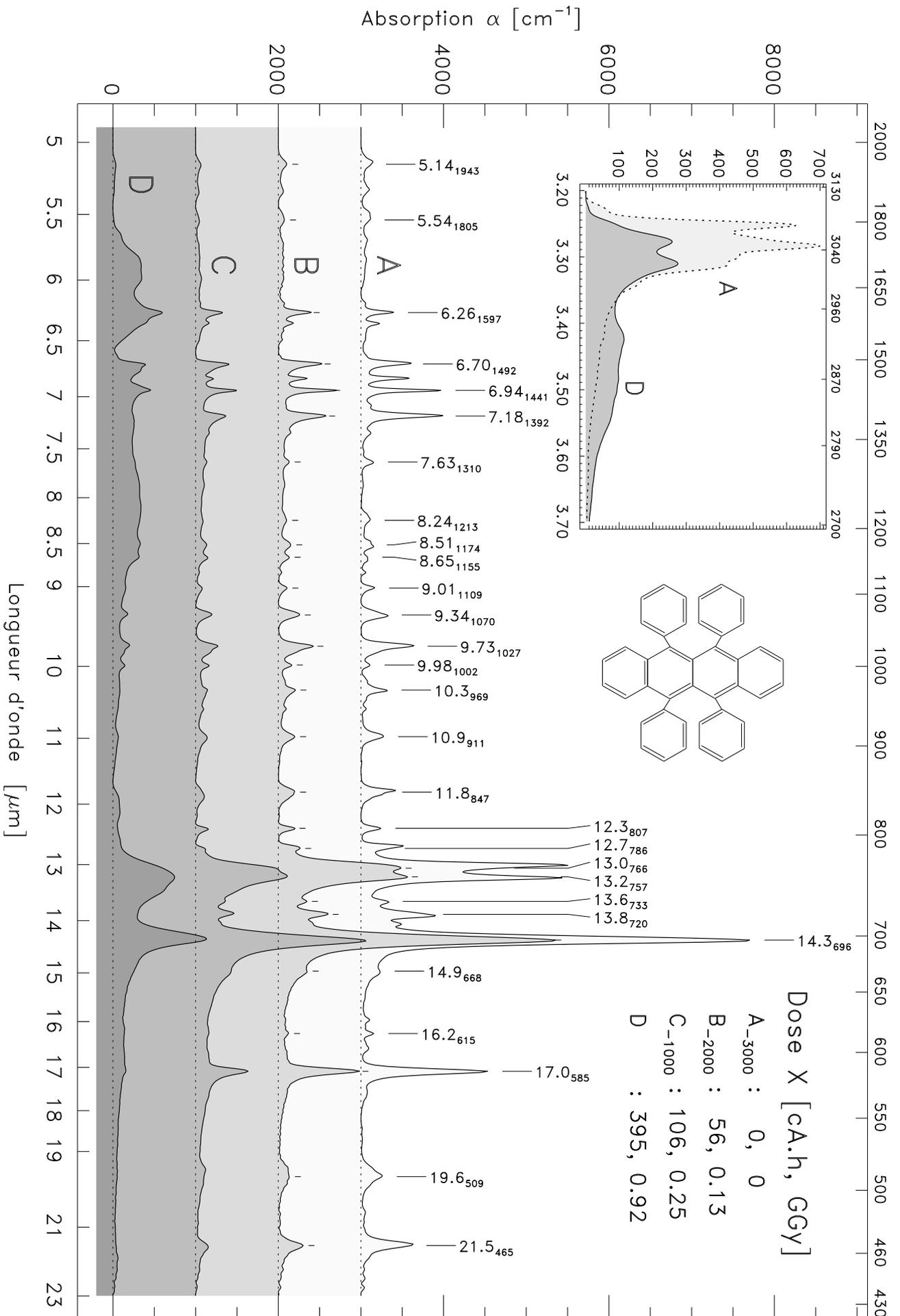


FIG. 6.19: Rubrène : 5.0–23 μm

érection timide du massif aliphatique C-H habituellement attendu entre 3.4 et 3.5 μm . Cette faible aliphatisation est également visible à 6.94 μm . En revanche, le massif large croissant entre 5.5 et 9 μm traduit l'activité IR des doubles liaisons mentionnées. L'oxydation "parasite" du rubrène le plus irradié rend compte de "l'activation" du matériau par production de liaisons pendantes, et sa neutralisation (parasite) par des traces d'oxygène particulièrement réactif.

Rubrène

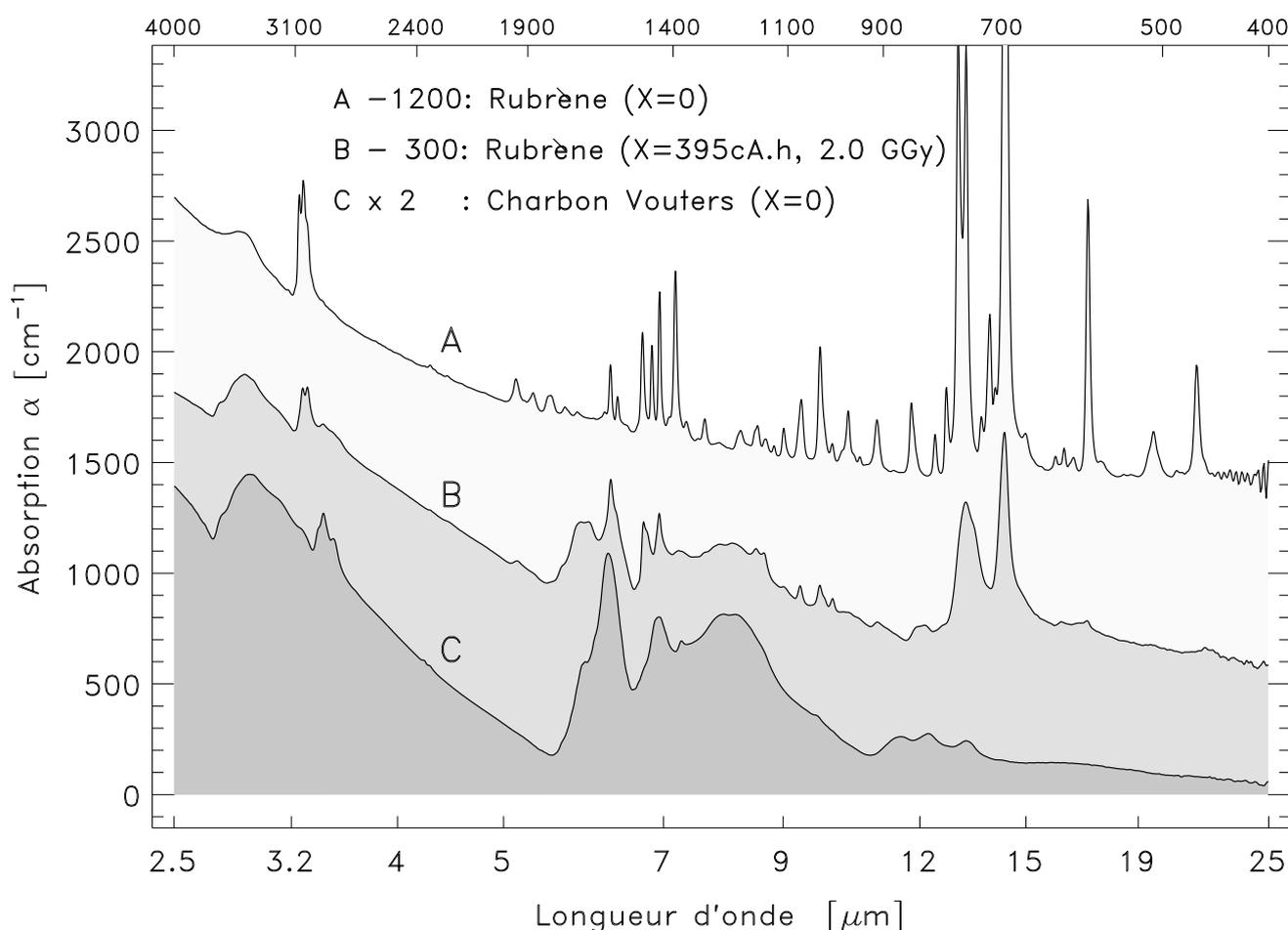


FIG. 6.20: Rubrène + X : Comparaison avec un charbon

Pour conclure, il est intéressant de noter les ressemblances spectrales entre le rubrène le plus irradié, et le charbons Vouters étudié par ailleurs (figure 6.20 page 172) ⁽³⁰⁾. Cette comparaison met par ailleurs en évidence le caractère significatif du continuum IR et de ses variations de pente aux courtes longueurs d'onde, ainsi que le rôle de l'oxygène dans le profil spectral du charbon (de rang non excessif). L'irradiation X "asymptotique" du rubrène mènerait donc probablement, en présence de traces d'oxygène, à un composé carboné.

³⁰ Le spectre A est non corrigé de la matrice de KBr hydraté. Il laisse voir le massif OH situé à 2.9 μm , propre au KBr hydraté, et qui est (de loin) la signature la plus prononcée de la matrice (cf. page 123). Les spectres B et C en ont été corrigés. Ces deux spectres mettent en évidence le caractère propre au rubrène irradié (post-oxydé) et au charbon de l'important massif OH (2.7-3.3 μm) restant visible après correction des effets de matrice.

6.5.5 Étude comparative

Comme nous y avons déjà eu recours ci-dessus, il est intéressant de comparer l'évolution des massifs spectraux $\nu(\text{CH})$ en fonction du type de PAH considéré (figure 6.21 page 173) :

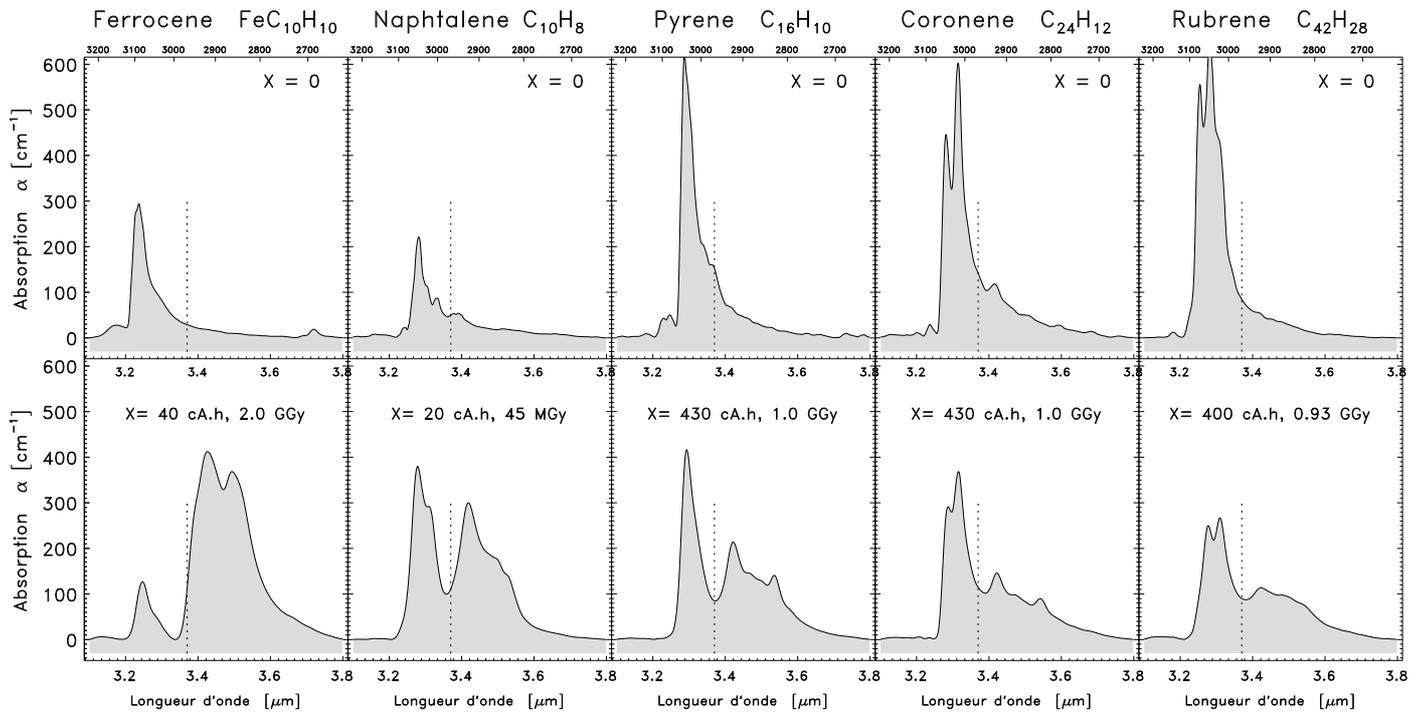


FIG. 6.21: Altération des liaisons C-H : Étude comparative des PAHs

Les profils de la rangée supérieure de la figure sont ceux mesurés pour les matériaux non irradiés. Ceux figurant sur la rangée du bas concernent les matériaux irradiés. Les spectres du pyrène, du coronène et du rubrène irradiés correspondent à des fluences et doses comparables entre elles. Le spectre du naphthalène irradié correspond à la fluence et la dose X minimales. Enfin, le spectre du ferrocène irradié correspond à une dose X pour laquelle le massif aliphatique s'est montré maximal avant d'être progressivement érodé par déshydrogénation (cf section suivante).

Chaque profil est séparé en deux parties par une ligne pointillée. Rappelons que la partie située à gauche de la ligne correspond aux vibrations $\nu(\text{CH})_{\text{aromatique}}$, alors que celle située à droite correspond (grossièrement) aux vibrations $\nu(\text{CH})_{\text{aliphatique}}$.

Différentes remarques peuvent être formulées, concernant les cas "directement comparables" du pyrène, du coronène et du rubrène :

1. Les activités IR aromatiques initiales sont d'amplitudes pratiquement identiques. Les aires des 3 bandes diffèrent cependant plus que leurs amplitudes.
2. La bande aromatique semble décroître d'autant moins rapidement que le PAH est petit.
3. Le massif aliphatique (à droite) croît d'autant plus rapidement que le PAH est petit.
4. Ces deux observations paraissent paradoxales, dans la mesure où l'on pourrait s'attendre à ce que la bande aromatique "fonde" au profit direct du massif aliphatique. Nous ne pouvons manifestement pas raisonner de manière aussi simple (nous nous abstenons d'approfondir la question).

La question de l'aliphatisation illustrée ici comprend donc des paramètres cachés : Les cycles aromatiques ne sont pas nécessairement rompus en chaînes aliphatiques. Comme nous

l'avons vu pour le rubrène, les molécules oléfiniques sont une autre voie de "recyclage" du carbone aromatique. En outre, la diminution de la bande $\nu(\text{CC})_{\text{aromatique}}$ peut être due à la fois à la rupture des cycles aromatiques ou/et à leur déshydrogénation. Si, donc, l'évolution de cette bande en fonction de la dose X et de la taille du PAH semble complexe, l'érection du massif aliphatique l'est moins : Elle est d'autant plus rapide que le PAH est fragile et petit. Le naphthalène "suit cette règle" aussi bien que les 3 autres PAH (³¹). Enfin, le ferrocène doit être considéré à part : Son absorptivité X est très supérieure à celles des 4 PAHs (table page 104). Sa mention aux cotés des PAH vise à illustrer l'influence majeure de l'absorptivité X sur la cinétique du processus d'aliphatisation (les absorptivités X des 4 PAHs sont comparables entre elles, et environ 20 fois inférieures à celle du ferrocène).

6.6 Ferrocène

6.6.1 Attributions

La plupart des bandes présentes dans les spectres figurant en page 175 sont identifiées en table 6.5.

$\lambda_{\text{mesurée}}$ μm	$n_{\text{mesuré}}$ cm^{-1}	$n_{\text{théorique}}$ cm^{-1}	Attribution	Référence
2.96	3380	3000-3600	massif $\nu(\text{O-H})$	Connue
3.23	3091	3077	$\nu(\text{C-H})_{\text{Cp}}$	(1)
3.39	2950	2972-52	$\nu_{\text{A}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$ (<i>aliphatique</i>)	(2)
3.42	2924	2936-16	$\nu_{\text{A}}(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$ (<i>aliphatique</i>)	(2)
3.49	2865	2882-42	$\nu_{\text{S}}(\text{C-H})_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$ (<i>aliphatique</i>)	(2)
6.90	1447	1400-70	$\delta(\text{CH}_2)_{>\text{CH}_2}$ (<i>aliphatique</i>)	(3)
		1430-70	$\delta_{\text{A}}(\text{CH}_3)$ (<i>aliphatique</i>)	(5)
7.11	1406	1410	$\nu(\text{C-C})_{\text{Cp}}$	(1)
7.29	1370	1368-80	$\delta_{\text{S}}(\text{CH}_3)$ (<i>aliphatique</i>)	(4)
9.05	1104	1110	$\nu(\text{C-C})_{\text{Cp}}$	(1)
9.74	1026	980-1080	$\rho\{(\text{C})\text{CH}_3\}$ (<i>aliphatique</i>)	(5)
10.0	1000	1005	$\delta(\text{C-H})_{\text{Cp}}$	(1)
11.7	854	855	$\gamma(\text{C-H})_{\text{Cp}}$	(1)
12.2	816	820	$\gamma(\text{C-H})_{\text{Cp}}$	(1)
20.3	491	492	Oscillations des Cp sur eux-mêmes	(1)
20.9	476	478	$\nu(\text{Fe-Cp})$	(1)
56.2	178	179	$\delta(\text{Cp-Fe-Cp})$	(1)

TAB. 6.5: Principales bandes IR du ferrocène

Références et remarques :

(1) : [Nakamoto 1978, p.390] cite [Wilkinson *et al.* 1954] et [Bodenheimer & Low 1973].

(2) : [Alpert *et al.* 1970, p.207].

(3) : [Schrader 1995, p.191], [Colthup *et al.* 1990, p.226]. La fréquence précise de vibration-ciseaux du groupe méthylène CH_2 dépend de l'issue des 2 liaisons *simples* restantes sur C.

(4) : [Colthup *et al.* 1990, p.222-225]. La fréquence exacte dépend de l'issue de la liaison *aliphatique* libre sur C.

(5) : [Alpert *et al.* 1970, p.198] et références incluses.

³¹ La faible amplitude de son spectre X=0 est due à une insuffisance du protocole spectroscopique (cf. note 25 de bas de page 168).

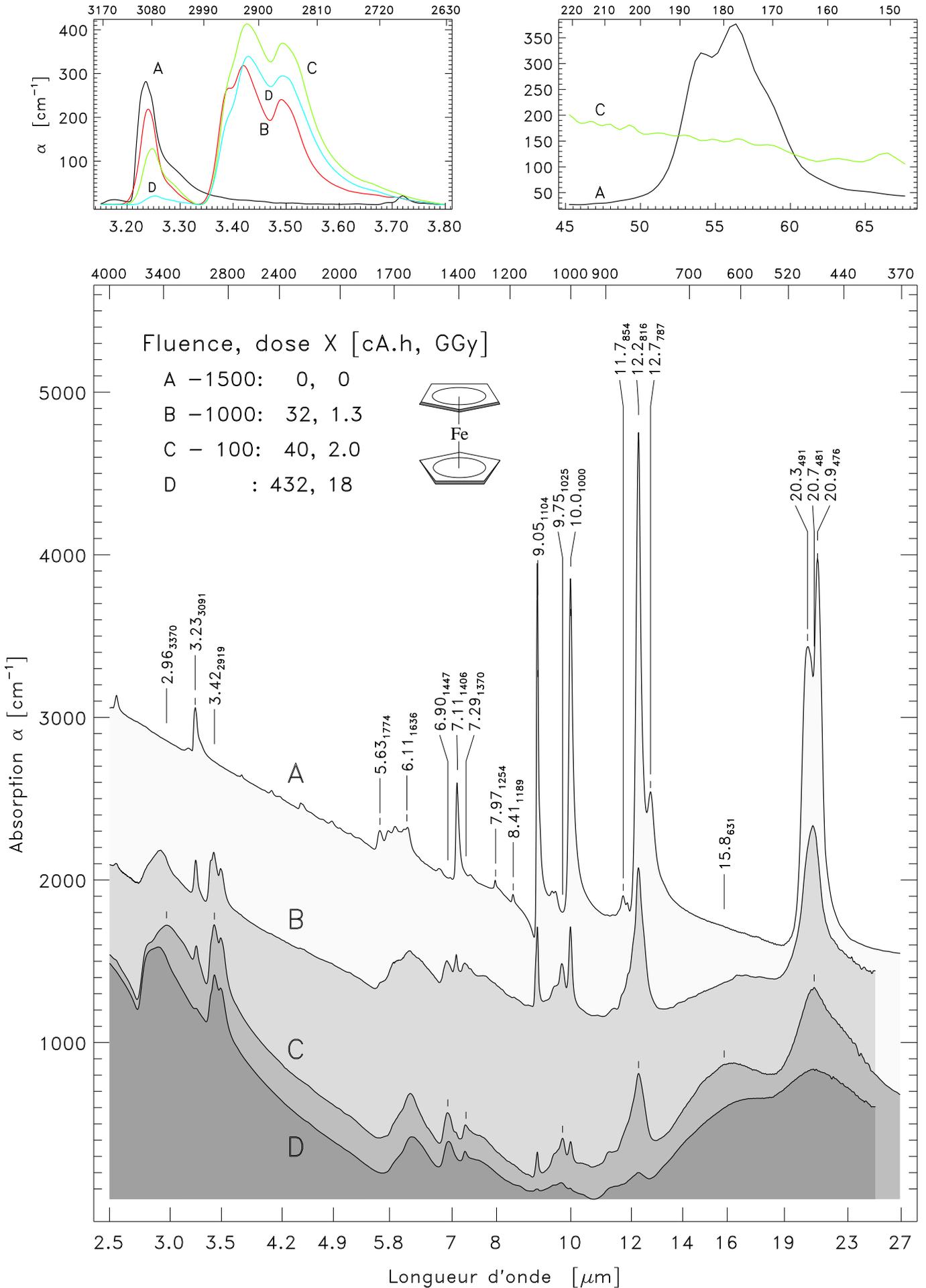


FIG. 6.22:

Cependant, l'identification de certaines bandes est plus délicate :

5.63-6.11 μm (1780-1640 cm^{-1}) :

Pour le spectre du ferrocène non irradié, ce petit massif semble naitre de la superposition de 4 ou 5 raies d'intensités moyennes. Ces raies peuvent être attribuables aux vibrations $>\text{C}=\text{C}<$ dans les *allènes*.

[Colthup *et al.* 1990, p.399] mentionnent deux vibrations possibles, aux fréquences 1780 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} , attribuées aux chaînes du type $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$.

Cette région est également le siège de nombreuses vibrations du groupe carboxyle $>\text{C}=\text{O}$

[Colthup *et al.* 1990, p.401].

Dans les deux cas, ces bandes seraient donc dues à une pollution ou à une altération partielle du ferrocène, avant même d'être irradié.

Enfin, il serait également possible d'invoquer différentes vibrations $\nu(\text{C}=\text{C})$ au sein de cycles Cp plus ou moins substitués [Schrader 1995, p.196].

Petit massif en 6.0-6.4 μm ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) :

Cette bande provient de la superposition des vibrations $\nu(\text{C}-\text{C})$ au sein des systèmes poly-aromatiques ou hétéro-aromatiques. Le degré de substitution des cycles contribue également à élargir la bande [Schrader 1995, p.196].

L'origine de cette bande centrée en 6.2 μm a longtemps été controversée. En effet, ce motif est par exemple très peu prononcé dans le spectre du graphite (figure 6.6). Différents auteurs invoquent le rôle indirect joué par des hétéro-atomes (oxygène, etc) et par le désordre, dans l'activation IR de ce type de liaison. En introduisant une plus grande variation du moment dipolaire des liaisons $\text{C}=\text{C}$, ces deux facteurs favoriseraient ainsi l'activité infrarouge de ces liaisons ([Akhter *et al.* 1985],[Painter *et al.* 1981]).

Si le désordre affecte de manière probable le ferrocène irradié, ses effets peuvent être accentués par la présence d'atomes d'oxygène provenant soit de la forme oxydée du fer soit d'une légère hydratation initiale du ferrocène. La forte bande O-H autour de 2.9 μm est probablement issue d'une telle hydratation.

On notera enfin l'activité probable de liaisons $\text{C}=\text{O}$ donnant lieu à un léger épaulement à $\simeq 5.9 \mu\text{m}$, sur l'aile gauche du petit massif considéré. Si cet épaulement tend une fois de plus à confirmer la présence d'oxygène, l'origine de cet oxygène reste discutable (hydratation/oxydation initiales, post-oxydation, etc).

12.7 μm (787 cm^{-1}) :

Bien que cette raie soit assez piquée, son implantation sur l'aile droite très pentue de la raie beaucoup plus intense à 12.2 μm peut légèrement minorer sa position λ par rapport à sa position réelle $\lambda_0 > \lambda$ (cf. page 118). Il peut en premier lieu s'agir de la signature d'une forme oxydée du ferrocène : [Nakamoto 1978, p.143] citant [Gonzalez & Griffith 1972] mentionne la vibration $\nu_S(\text{Fe}-\text{O})$ du complexe $[\text{FeO}_4]^{2,3,4-}$ entre 790 et 762 cm^{-1} . En outre, le mode asymétrique dégénéré $\nu_D(\text{Fe}-\text{O})$ du complexe $[\text{FeO}_4]^{4-}$ est situé à 857 cm^{-1} où l'on observe effectivement un petit massif venant combler le "creux de Christiansen" auquel on pourrait s'attendre au pied gauche de la raie intense à 12.2 μm . Cependant, les déformations $\delta(\text{O}-\text{Fe}-\text{O})$ de ces complexes entre 260 et 340 cm^{-1} ne sont pas observées sur les spectres FIR mesurés. Ne disposant d'aucune information complémentaire concernant l'intensité et la visibilité de ces bandes IR de déformation, il est possible ni de démentir ni de confirmer formellement l'origine oxydée des bandes mineures considérées ici.

13-19 μm ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$) : Voir texte concernant les liaisons Fe-Cp (p.177) et l'évolution du fer (p.178).

54.0 μm (185 cm^{-1}) :

La bande FIR du ferrocène est clairement décomposable en 2 voire 3 bandes distinctes. L'origine de la composante à 54.0 μm reste non identifiée.

6.6.2 Présentation des spectres (figure 6.22)

Toutes les bandes et raies observées entre 2.5 et 125 μm figurent en page 175. Seuls les échantillons correspondant aux courbes A et C ont été évalués en FIR. Ces deux spectres FIR n'ont fait l'objet d'aucune correction de ligne de base.

Le bord droit des spectres MIR A et C s'est montré surélevé de $\simeq 350 \text{ cm}^{-1}$ par rapport au bord gauche de leur homologue FIR ⁽³²⁾ Un abaissement de -350 cm^{-1} a été appliqué aux quatre spectres MIR présentés ici. La ligne de base de ces spectres MIR n'a fait l'objet d'aucune autre correction. En revanche, les détails spectraux présentés entre 3.15 et $3.8 \mu\text{m}$ sont issus des spectres MIR corrigés de leur ligne de base élastique locale. Par ailleurs, remarquons que le broyage attentif du ferrocène non irradié n'a pas suffi à faire disparaître totalement l'asymétrie des raies. Un "creux de Christiansen" reste particulièrement prononcé à $\simeq 9 \mu\text{m}$.

Enfin, on peut noter que les doses X incidentes et interceptées associées aux deux spectres B et C ne sont pas proportionnelles entre elles. Cet écart à la proportionnalité est due à une différence d'épaisseur entre les ferrocènes exposés en B et en C et à l'absorptivité X particulièrement élevée pour le ferrocène (cf. section page 103). Tous matériaux confondus, cet effet n'a été rencontré que pour cette série de spectres.

6.6.3 Interprétation

De faibles fluences infligées au ferrocène suffisent à en altérer considérablement le spectre IR. L'évolution chronologique comparée de motifs spectraux particuliers permet d'apprécier la nature des différents processus à l'oeuvre, processus affectant des liaisons chimiques de résistances différentes :

Intégrité Cp-Fe-Cp de la molécule

La bande $\delta(\text{Cp-Fe-Cp})$ à $56 \mu\text{m}$ est la première à disparaître *totalemment*, alors que toutes les autres signatures IR du ferrocène initial demeurent présentes dans le spectre C, sous une forme modifiée ou atténuée. Cette disparition dénote la dissociation partielle de *toutes* les molécules en systèmes Fe-Cp simples et en débris de cycles Cp.

Liaisons Fe-Cp

La subsistance de la bande à $20.7 \mu\text{m}$ (oscillations transverses des Cp à l'extrémité des liaisons Fe-Cp ; élongations Fe-Cp) traduit une plus grande résistance des liaisons Fe-Cp simples. La diminution progressive de l'intensité de cette bande dénote une rupture de ces liaisons.

À fluences croissantes faibles, on assiste simultanément à l'élévation d'une bande large entre 13 et $19 \mu\text{m}$. La position de cette bande dans la partie basses fréquences du spectre invite à penser que le fer, seul atome massif présent, participe à ce massif. Par ailleurs, les fréquences associées à ce motif spectral sont supérieures à la fréquence $\nu(\text{Fe-Cp})$. Ceci suggère que si ce massif résulte de vibrations $\nu(\text{Fe-G})$ en élongation, les partenaires G du fer sont alors moins massifs qu'un cycle Cp intègre.

Cycles Cp

Simultanément, les diminutions corrélées des vibrations à 7.11 , $9.05 \mu\text{m}$ ($\nu(\text{C-C})_{\text{Cp}}$) et à 3.24 , 10.0 et $12.2 \mu\text{m}$ ($\text{C}_{(\text{Cp})}\text{-H}$) rendent directement compte de la rupture des cycles Cp. Les fragments de cycles contribuent à la création de groupes aliphatiques hydrogénés (probablement courts) dont les signatures apparaissent progressivement sur les spectres A→C à 6.90 , 7.29 , $9.74 \mu\text{m}$, et surtout au voisinage de $3.42 \mu\text{m}$. Par ailleurs, l'érection du petit massif à $6.2 \mu\text{m}$ laisse penser que l'ensemble désordonné de ces débris de cycles et de groupes aliphatiques tend à reconstruire des structures aromatiques plus stables. Enfin, les taux de décroissance similaires des signatures relatives aux liaisons Fe-Cp et aux cycles Cp montrent que ces deux structures sont de résistances comparables. A priori, il ne serait donc pas étonnant de voir des Cp rompus avant la liaison Fe-Cp, ce qui donnerait lieu à des vibrations entre Fe et le morceau de cycle restant lié. De telles vibrations pourraient être à l'origine de la bande large émergeant entre 13 et $19 \mu\text{m}$.

Une description plus globale des spectres permet de compléter cette description :

³² Cf. point 7 page 117.

Amorphisation :

La fusion des deux bandes situées autour de $20.7 \mu\text{m}$ et l'élargissement progressif de la bande résultante dénotent probablement une amorphisation progressive du matériau irradié (encombrement des Fe-Cp restantes par les débris désordonnés résultant de l'irradiation). Le continuum apparaissant très tôt au delà de la bande à $20.7 \mu\text{m}$ et décroissant lentement en FIR résulterait de cette amorphisation au même titre que l'étalement extrême de la bande faible entre 13 et $19 \mu\text{m}$.

Evolution du fer :

Outre les vibrations $\nu(\text{Fe-G})$ évoquées plus haut, les interactions entre les atomes de fer libres et la matrice de carbone amorphe hydrogéné pourrait également contribuer au continuum FIR déjà évoqué, ainsi qu'à la bosse $13-19 \mu\text{m}$.

À fluence X asymptotique,

l'aplatissement de la bosse à $16 \mu\text{m}$ peut être interprété par la rupture progressive des liaisons Cp-G (par rupture de la liaison elle-même, ou par destruction de G) et par l'amorphisation progressive du matériau. Le massif large ($14-40 \mu\text{m}$) issu de cette bosse et de la "fonte" de la bande à $20.7 \mu\text{m}$ dénote probablement la présence dans la matrice carbonée de fer peu lié.³³

Par ailleurs, l'évolution asymptotique du ferrocène est caractérisée par

- La disparition totale de l'ensemble des signatures propres aux cycles Cp (liaisons C-C et C-H).
- Une déshydrogénation globale du matériau. En effet, alors qu'à faible fluence (A→C) la destruction progressive des cycles Cp alimentait et faisait croître les bandes aliphatiques ($3.45, 6.90, 7.29, 9.74$), une irradiation plus poussée provoque la diminution des mêmes bandes. Une diminution comparable a été observée sur les charbons étudiés dans les sections précédentes. Ici, la disparition progressive des cycles Cp à l'origine des groupes aliphatiques, jointe à la destruction progressive de ces groupes, permet d'expliquer l'évolution non monotone de la bande IR des liaisons C-H aliphatiques au voisinage de $3.45 \mu\text{m}$.
- La décroissance de la bande à $6.2 \mu\text{m}$. Cet effet est peu sensible. Son interprétation est sujette à caution. Il convient en effet de garder en mémoire la vibration $\delta(\text{H-O-H})$ de l'eau, située à $1595 \text{ cm}^{-1} \equiv 6.27 \mu\text{m}$, vibration pouvant potentiellement polluer le massif. En outre, l'origine controversée de ce massif invite à la prudence quant à l'interprétation de ses variations mineures.

La présence de l'oxygène

au sein des échantillons de ferrocène se manifeste de manière spectaculaire par l'érection du massif O-H survenant à $\sim 3.0 \mu\text{m}$. En effet, la soustraction de la matrice de KBr résulte en l'élimination complète de ce massif pour le ferrocène non irradié, alors que cette correction de matrice laisse un massif O-H sur les spectres B à D, massif particulièrement imposant après les doses X les plus grandes. L'oxygène peut avoir deux origines possibles : La première invoque l'oxydation initiale du ferrocène, la rupture des liaisons Fe-O et C-H sous X, et la réaction des O et H ainsi libérés. Cependant, si la raie visible à $12.7 \mu\text{m}$ sur le spectre A est attribuable aux liaisons Fe-O, la disparition totale de cette raie dès le spectre B n'empêche pas la croissance du massif O-H au delà de la "dose B". Cette première explication est donc au moins insuffisante, sinon douteuse.

Une seconde explication invoque l'hydratation du ferrocène APRÈS son irradiation, lors de ses transferts dans l'air ambiant.

Enfin, la présence de l'oxygène est également trahie par l'épaule "gauche" du petit massif centré à $6.2 \mu\text{m}$. Ce renflement est attribué aux vibrations $\nu(\text{C=O})$ du groupe carbonyle, au voisinage de $5.9 \mu\text{m}$.

³³ Il serait intéressant de comparer le spectre D avec celui de la phase carbonée de météorites carbonées, à $\lambda > 13 \mu\text{m}$.

6.6.4 Conclusion

Il est maintenant possible de dresser un tableau global probable récapitulatif de l'évolution du ferrocène telle que l'analyse spectrale nous permet de l'apprécier.

6.6.4.1 Photochimie X du ferrocène

De faibles fluences X suffisent à transformer le ferrocène de l'état initial de solide orange "gras" de faible cohésion, à celui de solide dur noir plus "sec". Ces modifications physiques se traduisent par des changements spectraux remarquables. L'absorptivité X exceptionnellement forte du ferrocène (cf col. 9 table page 104) explique la rapidité de ces altérations physiques et spectrales.

L'intégrité globale de la molécule est la première à être menacée par l'irradiation. Les liaisons Cp-Fe simples restantes sont ensuite progressivement brisées, ainsi que les cycles Cp. Dans un premier temps, une matrice amorphe se forme à partir des débris de Cp. Ces débris perdent le caractère hétéro-aromatique des cycles Cp pour se transformer en groupes aliphatiques retenant l'hydrogène. Les atomes de fer sont piégés dans cette matrice. Ils peuvent rester liés à des morceaux de cycles. L'activation X du matériau participe à la création de nombreuses liaisons pendantes le rendant réactif et sensible à l'oxydation. La couleur noire du solide irradié indique l'émergence d'un caractère semi-conducteur. L'augmentation insensible de la pente du continuum aux faibles longueurs d'onde est la contrepartie spectrale de cet effet. Cette semi-conductivité naissante peut être interprétée comme le résultat d'une graphitisation partielle du matériau.

Avec la destruction progressive des cycles Cp, la source des groupes aliphatiques se tarit. De plus fortes doses X entraînent principalement la déshydrogénation de ces groupes, et, de manière concomitante quoique non clairement observée, leur aromatisation. Notons cependant que sur les domaines de fluences et de doses X explorés, la déshydrogénation "asymptotique" du ferrocène est beaucoup moins rapide que celle observée sur le charbon le plus hydrogéné étudié par ailleurs (Vouters) (cf. détails à 3.20-3.70 μm pages 146 et 147).

6.6.4.2 Comparaison des résidus d'irradiation avec les charbons

La figure 6.23 compare le spectre MIR du ferrocène le plus irradié avec celui des deux charbons Vouters et Escarpelle non irradiés. À un facteur d'échelle près, et à $\lambda \leq 8 \mu\text{m}$, le spectre du ferrocène irradié présente les mêmes bandes que celles des charbons, et elles seules³⁴.

Les deux types de spectres se différencient clairement au delà de 8 μm : Le massif FIR du ferrocène partant de 13 μm et dû au fer est absent dans les charbons ; des 3 bandes $\pi(\text{C}-\text{H})$ des charbons (11-14 μm), seule la bande centrale subsiste vaillamment dans le spectre du ferrocène³⁵ ; enfin, la partie droite 7.5-9.5 μm du massif de Vouters n'apparaît pas pour le ferrocène. L'azote N étant le seul élément présent dans les charbons mais absent dans le

³⁴ La présence accidentelle des bandes relatives à l'oxygène dans le spectre du ferrocène irradié pourrait nous amener à douter du bien-fondé de cette comparaison spectrale. Il est cependant possible de poser le problème de manière différente : La pollution du spectre du ferrocène par l'oxygène dénote le caractère fortement réducteur (au sens chimique du terme) que l'irradiation lui a fait prendre. Ce caractère affectera de la même manière le "ferrocène interstellaire" irradié (pour peu qu'il existe). Or le milieu interstellaire est également riche en oxygène (lié ou non). Les conditions expérimentales accidentellement oxydantes rencontrées en laboratoire sont donc des conditions également probables dans les milieux inter et circumstellaires.

³⁵ La rémanence de cette signature est d'ailleurs étonnante. Elle est la seule soit à subsister à la destruction des cycles Cp, soit à exprimer l'hydrogénation des cycles aromatiques engendrés par l'irradiation poussée du ferrocène.

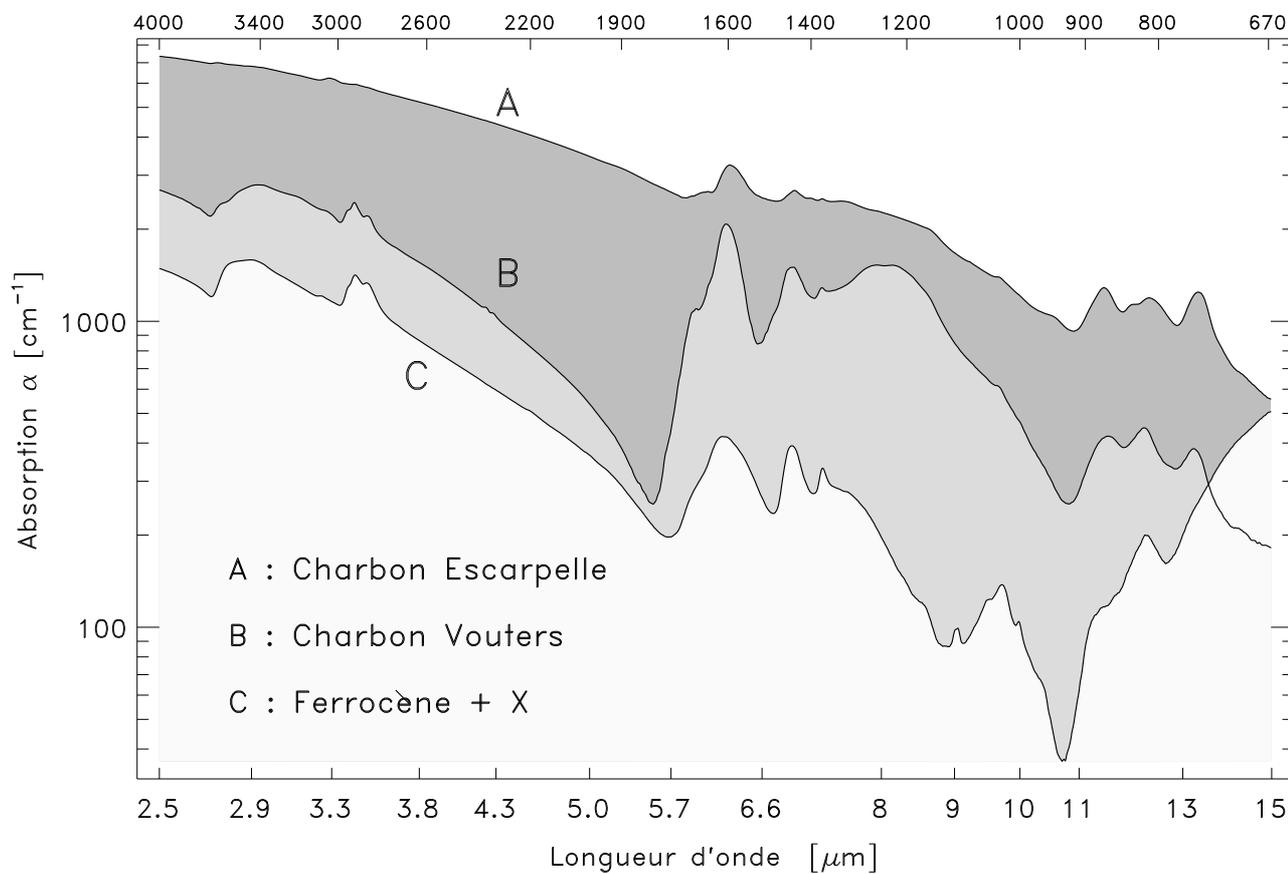


FIG. 6.23: Comparaison du ferrocène irradié avec les Charbons

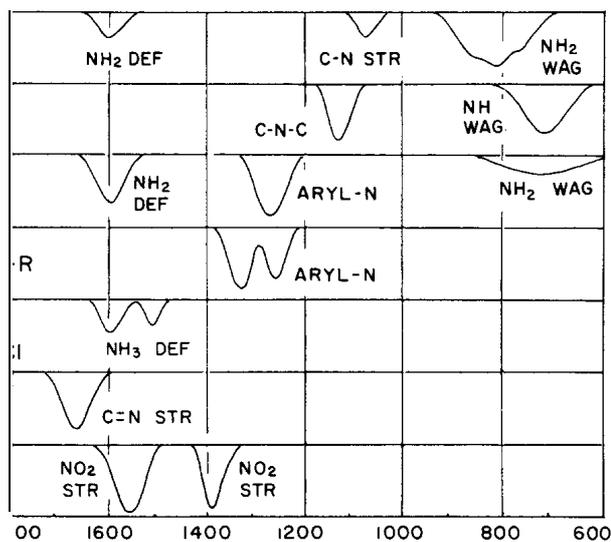


FIG. 6.24: Plages de fréquences MIR des vibrations entre C et N

ferrocène, il est a priori raisonnable de l'invoquer comme principal responsable de cette partie du massif central de Vouters. [Colthup *et al.* 1990, p.339] nous donne en fait raison, puisque la plupart des bandes IR liées aux vibrations entre C (aromatique ou aliphatique) et N sont situées dans la plage de fréquences 1400-1000 cm⁻¹ (graphe 6.24).

6.6.4.3 Stabilité comparée avec les PAH

À fluences égales, les molécules PAH se montrent beaucoup plus résistantes aux rayons X que ne l'est le ferrocène. De manière plus générale, une molécule organométallique se formant dans le milieu circum ou interstellaire sera donc beaucoup plus menacée par le rayonnement X cosmique que ne le sont les molécules PAH. À abondances initiales égales, les rayons X contribueront donc à dépeupler le MIS plus rapidement de ses molécules organométalliques que de ses PAH. Ceci pourrait expliquer le fait qu'aucun organométallique n'a encore été observé dans le MIS.

6.6.4.4 Mélange coronène + ferrocène

La forte absorptivité X du ferrocène, la forte stabilité du squelette carboné du coronène, et la parenté entre ces deux types de molécules me suggèrent naïvement de les mélanger (mécaniquement, au pilon et mortier) afin de voir dans quelle mesure la présence du ferrocène peut remettre en cause la stabilité du coronène. Le mélange le plus abondant en fer comprit 20% de sa masse en ferrocène, représentant à peine 1 atome de fer pour 63 atomes de carbone et 36 atomes d'hydrogène. L'irradiation la plus longue du mélange fut de 9h15, pour une fluence maximale de 159 cA.h.

L'évolution des bandes du coronène visibles dans le spectre du mélange ne se distingue aucunement de celle du spectre du coronène pur. Cette stabilité peut être interprétée de deux manières : 1) La proportion du fer était insuffisante. 2) La taille moyenne des grains de ferrocène pur au sein de la matrice de coronène était sensiblement supérieure au libre parcours moyen d'électrons d'énergie de l'ordre de 1-100 keV.

Il est possible qu'une fraction plus importante de ferrocène puisse contribuer à "entamer" le spectre du coronène. Il est cependant probable que l'inefficacité observée soit en fait due à une forte ré-absorption des "photo-électrons" primaires au sein de grains de ferrocène trop massifs dont ils sont issus.

[Klotz 1996] s'intéresse en revanche à la coordination d'atomes de fer sur le squelette de véritables molécules PAH. La présence d'atomes lourds au niveau moléculaire entraînerait vraisemblablement une altération photochimique X du squelette carboné de ce type de molécules organométalliques beaucoup plus efficace que celle affectant un mélange purement mécanique.

6.7 Exposition X sous H₂

Introduction

Malgré leur nature parasite, les phénomènes de post-oxydation affectant les premiers échantillons irradiés (dans l'air) rendaient compte d'une *photo-activation* des matériaux par les rayons X, phénomène intéressant en lui-même. J'envisageais initialement de quantifier cette activation en mesurant le taux d'oxydation (saturant), faisant du phénomène parasite un indicateur valable de la photochimie induite au sein des échantillons. La très petite quantité d'échantillon exposée lors de chaque irradiation se prêtait cependant mal à un partage en une partie dédiée à la post-oxydation (et spectrométrie IR subséquente), et une autre vouée directement à la spectrométrie IR. Il semblait donc nécessaire de mener à bien de telles expériences après des

irradiations spécifiquement vouées à ces tests. Le temps limité dédié à cette partie de la thèse m'invita à me concentrer en premier lieu sur l'obtention de spectres IR directs, et je remis à plus tard ces éventuelles expériences d'oxydation. Par la suite, le montage expérimental se précisa. Il parut alors possible et plus intéressant d'irradier des échantillons sous atmosphère d'hydrogène moléculaire H_2 plutôt, que de travailler au développement de l'idée initiale relative à l'oxydation.

Irradiations

Le montage et le protocole général utilisés à cette fin furent les mêmes que ceux utilisés sous argon (cf chapitre 4), un *flux de H_2* étant juste substitué au flux d'argon. De par le danger réel d'explosion qu'elle représente, la manipulation de l'hydrogène "dans l'air ambiant" impose des contraintes de sécurité draconiennes. Ces contraintes furent d'autant plus sévères qu'il s'agissait d'utiliser l'hydrogène *en circuit ouvert*. En effet, on se souviendra que le boîtier d'irradiation comporte des micro-fuites qu'il est nécessaire de compenser en imposant une légère surpression à l'intérieur du boîtier. Cette surpression est contrôlée par le débit d'un bulle-à-bulle dans lequel plonge le tuyau de sortie du boîtier d'irradiation. Il apparut alors nécessaire d'évaluer le débit des micro-fuites de H_2 afin d'adapter la ventilation du montage (hotte) en conséquence. À cette fin, un autre bulle-à-bulle fut disposé à *l'entrée du boîtier*, la différence de débit entre les deux bulle-à-bulle étant due aux fuites. Celles-ci apparurent très faibles. En outre, pour des raisons de pollution de l' H_2 par le liquide de barbotage du bulle-à-bulle d'entrée de boîtier (eau), il apparut imprudent d'utiliser un tel bulle-à-bulle en continu durant les irradiations. Celui-ci fut donc retiré, après avoir convenablement ajusté la position et le débit de la hotte d'évacuation. La sortie H_2 du bulle-à-bulle demeurant en sortie de boîtier fut redirigé directement dans la hotte aspirante. À ces précautions près, et en assurant une présence *continue* sur le lieu de l'expérience, le nouveau mode d'irradiation se révéla simple, possible et autorisé. Le débit d'hydrogène en sortie de boîtier fut réglé à $\simeq 2$ bulles(ml)/s.

Ces tests simples et "naifs" n'eurent d'autre prétention que de voir si quelque chose de nouveau pouvait de passer en présence d'hydrogène, ou non ; en particulier, de voir si l'activation des échantillons pouvait mener à leur hydrogénation (pour ceux étant initialement dépourvus d'hydrogène), ou à l'inversion de leur dés-hydrogénation systématique (pour ceux en comportant dès le début). L'hydrogène me parut plus intéressant que l'oxygène dans la mesure où il rapproche l'expérience des conditions astrophysiques. Son emploi évita en outre de dégrader rapidement le montage, ce que l'oxygène et l'ozone (produit par les X) n'eussent pas manqué de faire.

Une première irradiation eut lieu en mai 1997 et dura 3h20, pour une fluence de 45 cA.h. Cinq échantillons furent simultanément exposés (cf table 6.6). Les trois berceaux libres du porte-cellule (photo 4.8 page 93) furent utilisés en y disposant trois cellules-témoins contenant trois des échantillons exposés par ailleurs, mais étant eux-mêmes soumis au seul environnement d'hydrogène, sans être soumis aux rayons X directs. L'analyse spectroscopique sommaire de ces échantillons ne révéla aucun effet d'hydrogénation. Ceci m'invita à pousser la durée de l'expérience. Une seconde exposition plus longue (15h50) eut donc lieu en juin 1997, en accumulant une fluence de 198 cA.h. L'ensemble des principaux paramètres expérimentaux relatifs à ces deux tests figure en table 6.6.

Échantillons	SiC	Graphite	Vouters		Escarpelle		Coronène
			brut	démin.	brut	démin.	
45 cA.h	x	x	x		x		x
Témoin	x	x			x		
198 cA.h		x		x		X	x

TAB. 6.6: Irradiations sous H_2 : Échantillons, fluences et témoins

Résultats

Sur l'ensemble des échantillons exposés, le *seul* résultat positif fut observé sur le spectre IR du charbon Escarpelle (évolué) déminéralisé, exposé durant 198 cA.h (figure 6.21). Notons qu'aucun échantillon témoin d'Escarpelle déminéralisé non irradié n'a été soumis à l'environnement hydrogéné, durant l'exposition X concernée (198 cA.h). La neutralité chimique du charbon non activé ne laisse vraisemblablement présager d'aucune hydrogénation "passive" du charbon. En toute rigueur, cette assertion reste cependant à vérifier.

Les perspectives astrophysiques ouvertes par ce résultat positif sont extrêmement intéressantes, dans la mesure où les interactions grains-gaz interstellaires représentent une branche particulièrement florissante de la physico-chimie du milieu interstellaire. Les phénomènes d'adsorption ou de désorption d'atomes ou de molécules à la surface des grains de poussière sont d'actualité. La formation endothermique des molécules de dihydrogène à partir d'atomes d'hydrogène libres constitue sans doute un des problèmes majeurs non résolus relevant de ces phénomènes. Le rôle catalytique de la surface des grains de poussière interstellaire est pressenti comme processus déterminant pour la synthèse de H₂. L'état de surface, de charge électrique et la température des grains sont probablement des paramètres importants de cette physico-chimie. Les expériences de laboratoire visant à préciser l'influence de chacun de ces paramètres sont en plein développement.

Sans avoir directement trait à la formation de H₂, l'expérience d'irradiation X décrite ici contribue à mettre en évidence le rôle photo-catalytique des rayons X dans l'hydrogénation des matériaux carbonés. Les conditions expérimentales assurent ici la présence d'hydrogène atomique dissocié au sein du boîtier d'irradiation. En effet, le dihydrogène balayé par les faisceaux X traversant le boîtier est rapidement dissocié et ionisé. Hors des faisceaux X, les atomes H se désexcitent mais ne peuvent facilement se recombinaisonner.

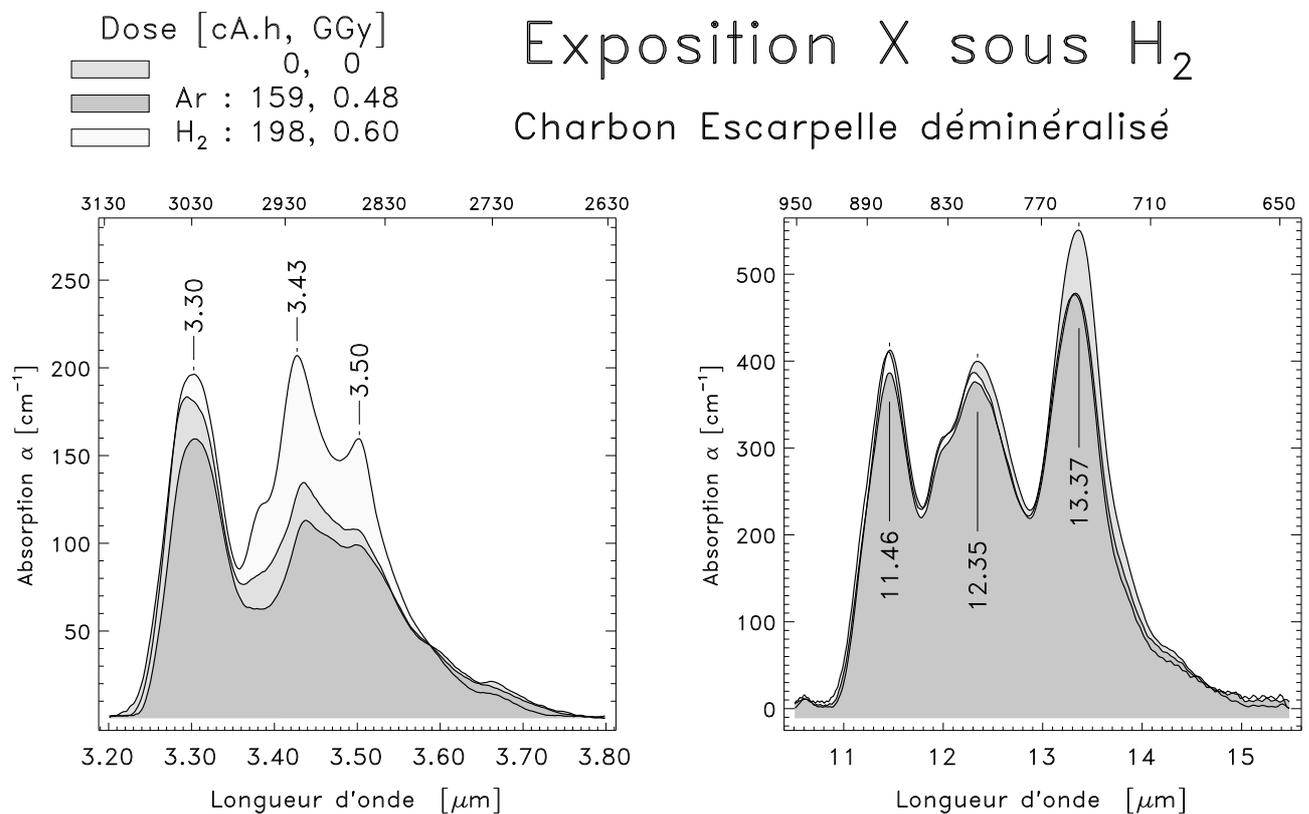


FIG. 6.25:

La figure 6.25 illustre l'évolution des bandes $\nu(\text{CH})$ (à gauche : 3.30, 3.43, 3.50 μm) et $\gamma(\text{CH})$ (à droite : 11.5, 12.4, 13.4 μm). La courbe médiane (demi-teinte) représente le charbon non irradié de référence ; la courbe foncée : le charbon irradié sous argon (fluence=159 cA.h) ; et la courbe claire : Le charbon irradié sous H_2 , pour une fluence comparable à celle de l'irradiation sous argon (198 cA.h).

Interprétation

L'hydrogénation privilégiée des atomes de carbone aliphatiques (bandes à 3.43 et 3.50 μm) ressort de manière spectaculaire, alors que les carbones aromatiques (3.3, 11-14 μm) sont beaucoup moins affectés. La petite bande aliphatique $\delta_s(\text{CH}_3)$ située à 7.28 μm accuse également une telle croissance (³⁶).

Curieusement, les modes aromatiques $\gamma(\text{CH})$ (11.5, 12.0, 12.4, 13.4 μm) semblent plutôt se dépeupler, alors que les mêmes cycles hydrogénés deviennent plus actifs en *élongation* $\nu(\text{CH})$ (3.3 μm). Si l'hydrogénation de la phase aliphatique du charbon est indubitable, celle de la phase aromatique est donc plus sujette à caution. Pour les bandes $\gamma(\text{C-H})$ aromatiques, on peut cependant noter que le dépeuplement des différents modes de vibration semble d'autant plus prononcé que la multiplicité du mode considéré est grande (*mono* à 11.5 μm , *duo* à 12.0 μm , *trio* à 12.4 μm , *quarto* à 13.4 μm), ce qui est plus rassurant que l'inverse. Pour finir, remarquons que l'environnement d'hydrogène stabilise tout à fait le mode mono, alors que le mode quarto évolue comme lors des irradiations en atmosphère neutre.

De manière générale, la présence d'hydrogène au voisinage du charbon irradié semble donc non seulement ralentir et empêcher la dés-hydrogénation, mais aussi *inverser* celle-ci. En supposant que l'échantillon initial soit dépourvu en radicaux (liaisons pendantes), cette remarque confirme alors la formation de tels radicaux par irradiation (radicaux susceptibles d'être hydrogénés). On pensera en premier lieu à la rupture de cycles aromatiques par l'irradiation, libérant des carbones insaturés accepteurs d'hydrogène atomique.

Vouters déminéralisé fut exposé aux rayons X dans des conditions identiques à celles d'Escarpelle déminéralisé. On se souvient que c'est un charbon très peu aromatisé ³⁷ (cf bande à 3.3 μm en encart haut de la figure 6.7). Or Vouters est apparu inerte à l'hydrogène. Cette remarque tend à conforter l'hypothèse selon laquelle l'aromatisation du charbon constitue un réservoir d'atomes de carbone non saturés dont la libération est une condition importante de l'hydrogénation "forcée".

Par ailleurs, la forte croissance relative du massif aliphatique (3.35-3.6 μm) d'Escarpelle par rapport à son amplitude initiale suggère que l'hydrogénation prend place *dans tout le volume des grains*, sans se limiter à leur surface. La porosité des charbons, et notamment d'Escarpelle, est un facteur facilitant une telle infiltration (figure 6.10).

Sur les neufs échantillons irradiés dans ces conditions, et plus particulièrement sur les quatre exposés plus longuement, il est cependant étonnant d'observer un signal sur un seul d'entre eux. Les conditions expérimentales rudimentaires auraient été l'explication "homogène" la plus immédiate si vraiment aucun signal n'avait été observé. Bien qu'il reste fort, cet argument sonne cependant moins juste dans notre cas. Le seul succès enregistré suffit cependant à répondre clairement à la question initialement posée (oui, la photochimie X peut être modifiée sous hydrogène), alors qu'une série de résultats exclusivement négatifs aurait pu être attribués à conditions expérimentales imprécisément définies.

En l'absence de signatures visibles sortant clairement des incertitudes expérimentales, l'examen spectroscopique IR des échantillons irradiés sous H_2 n'a pas été poussé. Les spectres simples comme ceux du graphite et du SiC sont d'analyse facile, et ne révèlent aucun motif pou-

³⁶ Elle n'est pas représentée ici. Son amplitude croît de $\alpha=35 \rightarrow 40 \text{ cm}^{-1}$ lors de l'irradiation sous H_2 , alors qu'elle décroît de $\alpha=35 \rightarrow 30 \text{ cm}^{-1}$ lors de l'irradiation sous argon.

³⁷ ou aromatique, selon le goût du lecteur...

vant être attribué à une éventuelle hydrogénation. En particulier, aucune bande $\nu(\text{Si-H})$ ($2110\text{-}2270\text{ cm}^{-1}$) n'est apparue sur le spectre de SiC. [Moore *et al.* 1991] discutent de l'utilisation de cette bande comme indicateur chimique de l'état des grains interstellaires. Pour les spectres plus complexes, une analyse plus fine s'intéressant par exemple au taux de décroissance des bandes CH du coronène en fonction de l'environnement d'irradiation serait possible. Une telle étude serait cependant entachée d'une incertitude expérimentale non négligeable.

Outre la finalisation de l'analyse spectroscopique relative à cette première expérience, ce résultat ouvre la voie à de nombreux autres tests visant à préciser l'influence des principaux paramètres en jeu. On pensera en premier lieu aux caractéristiques des grains. J'évoquais en section 3.2.2 (page 75) l'influence possible de la taille des grains sur leur chauffage et sur les échanges gazeux auxquels ils sont susceptibles de participer. La surface spécifique et la porosité des échantillons sont a priori les premiers paramètres dont l'influence peut être pressentie et étudiée en continuation de ces premiers tests.

Chapitre 7

Conclusion

7.1 Synthèse des résultats. Questions ouvertes

La diversité des échantillons exposés aux rayons X se traduit par la variété des résultats obtenus. Bien que le montage expérimental réalisé et mis au point pour effectuer les irradiations X soit perfectible, sa modestie et sa facilité d'utilisation ont suffi à obtenir des résultats de qualité. L'attention particulière portée au protocole de la spectrométrie infrarouge contribue également à la fiabilité des résultats présentés. Les principales conclusions issues de ces résultats peuvent être brièvement rappelées :

1. L'**olivine** entièrement cristalline exposée aux rayons X n'a montré *aucun* signe d'altération, malgré sa forte absorptivité X. En revanche, deux des bandes d'absorption IR de la silice SiO_2 diminuent lors de l'irradiation. La spectroscopie IR semble insuffisante pour expliquer ces deux résultats. Il est possible que la phase cristalline de l'olivine soit stable, alors qu'une phase amorphe se cristalliserait sous les X. L'irradiation X d'une olivine partiellement amorphe, couplée avec une caractérisation de sa cristallinité par mesures de diffraction de rayons X seraient à même de préciser la validité de cette hypothèse. Le résultat concernant SiO_2 est plus étonnant. En effet, les rayonnements ionisants tels que les rayons γ ont habituellement tendance à noircir le matériau irradié, en y faisant apparaître des centres colorés absorbant en IR. Or, nous observons ici une *diminution* de l'absorption IR. Là encore, les variations de cristallinité de SiO_2 pourrait également être invoquées a priori, des mesures de diffraction X restant à effectuer.
2. L'irradiation X du **carbure de silicium SiC** a montré que les rayons X sont des photocatalyseurs de l'oxydation de SiC en SiO et SiO_2 (l'oxygène provenant probablement de la vapeur d'eau résiduelle au sein de l'échantillon). Ce résultat présente un intérêt astrophysique immédiat : En effet, le processus précis de la formation du SiO_2 observé dans le milieu interstellaire reste inconnu. Il est probable que SiC en soit une étape initiale. Le travail présenté ici conforte cette hypothèse. À court terme, il serait intéressant de comparer l'efficacité de cette voie de synthèse de SiO et SiO_2 à celle d'autres voies (UV, γ , flux ioniques).
3. Le spectre IR du **graphite** s'est montré extrêmement stable en fonction de la dose X interceptée. Ce résultat est important, dans la mesure où nombre de modèles de grains de poussière interstellaires sont de type graphitique. Ce résultat n'étaye cependant pas ce type de modèles, l'évolution asymptotique des grains initiaux de carbone amorphe hydrogéné vers un état graphitique restant à prouver.

4. L'irradiation des **charbons** a mis en évidence des résultats sensiblement différents, suivant le rang du charbon considéré : À rang relativement faible, le charbon Vouters peu aromatique présente un continuum IR stable, alors que celui d'Escarpelle (plus aromatique) tend à diminuer aux courtes longueurs d'onde. J'ai montré qu'il est plus facile d'interpréter ce continuum comme un effet lié à la (semi)-conductivité des échantillons que comme un effet de diffusion parasite. Cette hypothèse de travail semble d'ailleurs confirmée par les résultats publiés dans la littérature, concernant l'irradiation de matériaux (films) carbonés avec d'autres rayonnements ionisants (cf annexe F). Ces travaux font régulièrement mention de mesures de résistivité électrique appuyant l'interprétation spectrale IR. Les mesures IR laissent ainsi penser que les rayons X tendent à détruire les structures graphitiques du charbon évolué, faisant ainsi décroître sa semi-conductivité. La stabilité de Vouters serait alors due à la quasi absence de telle structure, les rayons X ne semblant pas avoir un effet d'aromatisation sur ce charbon.

Ce résultat tend donc à montrer que *structurellement*, le graphite n'est probablement pas un état asymptotique issu de l'irradiation X des carbones amorphes hydrogénés interstellaires.

Par ailleurs, les rayons X contribuent assez rapidement à déshydrogéner les charbons. Les atomes de carbone aromatiques retiennent plus facilement l'hydrogène que les carbones aliphatiques, mais les deux types de carbone (sp^2 , sp^3) se déshabillent de leurs hydrogènes plus rapidement qu'ils ne rompent entre eux.

Les effets combinés d'aliphatisation et de déshydrogénation dus aux rayons X se révèlent donc différents de ceux d'*aromatisation* et de déshydrogénation simultanées dus à un traitement thermique.

Enfin, la présence de minéraux au sein des charbons tend à augmenter la vitesse de déshydrogénation. L'évolution des bandes IR dues aux minéraux est en elle-même intéressante et comporte un point particulièrement problématique : Ces bandes varient beaucoup plus rapidement que les bandes du SiO_2 irradié seul par ailleurs.

5. Quatre **molécules PAH** condensées sous forme de **solide moléculaire** (grains microscopiques) ont également été irradiées. Le squelette carboné du coronène paraît extrêmement résistant aux rayons X. En revanche, les X déshabillent rapidement le coronène de son hydrogène. Le pyrène suit les mêmes tendances, quoique des signes de destruction au moins partielle du squelette carboné de la molécule soient plus visibles. La photodestruction X du naphthalène est en revanche très rapide. Elle libère des cycles aromatiques isolés dont la résistance semble être beaucoup plus grande que celle des deux cycles conjoints formant la molécule intacte.

Enfin, le rubrène est un PAH non compact. Comme nous pouvions nous y attendre, son altération sous X s'est montrée beaucoup plus rapide que celle d'un PAH compact de masse molaire équivalente. La fluence X maximale administrée au rubrène met en évidence l'apparition d'un état asymptotique ayant des signatures IR comparables à celles des charbons étudiés par ailleurs.

6. L'intérêt du **ferrocène** dans l'étude menée ici est double : Il comporte des atomes de carbone et d'hydrogène. Il est donc très actif en infrarouge. En outre, chaque molécule abrite un atome de fer jouant le rôle de "capteur X". De fait, nous avons effectivement observé une transformation rapide du ferrocène au cours de ses irradiations. L'état asymptotique du ferrocène irradié comporte des points communs spectraux particulièrement forts avec les charbons, d'autant que son irradiation semble le rendre très sensible à l'oxydation. Les spectres des deux types de matériaux diffèrent cependant notablement au-delà de $11 \mu m$ de longueur d'onde : Le ferrocène présente ici un important massif spectral dû au fer complexé avec la matrice de carbone amorphe du matériau, fer qui est absent dans les charbons. La présence de ce massif spectral large et plat doit cependant retenir

l'attention lors de l'examen des spectres IR de type astronomique, dans la mesure où ce massif peut facilement être assimilé à un continuum IR croissant avec les longueurs d'ondes. Or, certains spectres astronomiques présentent effectivement un tel continuum, auquel il conviendrait donc de s'intéresser plus avant.

7. Un test d'**irradiation X sous hydrogène** des différents échantillons conclut le travail expérimental mené au cours de cette thèse. Les résultats de ce test montrent, dans des conditions expérimentales relativement sommaires, que le charbon le plus aromatique tend à s'hydrogéner. Les carbones aliphatiques sont alors les plus affectés. Ce seul résultat suffit à relativiser, voire même à inverser les conclusions tirées au terme des irradiations des charbons, selon lesquelles l'irradiation X menait de manière systématique à une déshydrogénation du matériau. Le gaz du milieu interstellaire est en effet bien plus abondant en hydrogène qu'en argon !

7.2 Développements et perspectives

Ce travail se voulait avant tout une ouverture. Les premiers résultats suggèrent de nombreuses questions émaillant chacune des pages du chapitre des résultats. Pour ne reprendre que l'essentiel des problèmes suggérés dans le texte, mentionnons quelques-unes des suites possibles à donner à ce travail :

- En premier lieu, l'ensemble des résultats obtenus sera utile à la communauté astrophysique traitant les spectres infrarouges du satellite ISO. Il convient donc de les mettre définitivement en forme (**extraction des constantes optiques n et k** des échantillons irradiés, d'après les spectres en absorption et les relations de Kramers-Kronig), d'en constituer une **base de données accessible par réseau**, et de les **publier**.
- Une **exploitation astrophysique de ces résultats** était initialement envisagée en cours de thèse. La variété des expériences menées m'a cependant invité à en approfondir l'analyse, au détriment de leur exploitation immédiate. L'après thèse s'ouvre donc naturellement sur l'exploitation astrophysique des résultats obtenus. Cette période coïncide en outre avec les progrès considérables de l'astronomie IR que représentent les données abondantes et nouvelles issues du satellite ISO.
- Par ailleurs, un important **travail expérimental et d'analyse physico-chimique** détaillé des résultats reste à **développer** : Certains résultats demandent à être précisés (olivine, SiO₂, irradiations sous H₂) par de nouvelles expériences et d'autres méthodes de caractérisation. Les perspectives ouvertes par le résultat positif enregistré lors de l'irradiation sous hydrogène menée ici suffisent à elles seules à suggérer une ou plusieurs autres thèses.
- Un **examen détaillé et comparatif** des matériaux irradiés en X et des **matériaux météoritiques** est également souhaitable. Une telle recherche serait particulièrement bienvenue pour le ferrocène irradié, afin de préciser l'évolution du fer au sein de la matrice carbonée. La forme et l'influence des minéraux au sein des charbons bruts relèveraient également de cette recherche.
- Enfin, un travail de **comparaison des effets des rayons X avec ceux d'autres agents irradiants** (annexe F) fait potentiellement l'objet d'importants développements : Ce projet est en premier lieu à même de mieux cerner les contributions respectives de ces différents agents, en regard de leurs intensités au sein ou au voisinage des milieux astrophysiques concernés.

La photo-chimie X des matériaux de type circum et interstellaire se montre donc importante et active. Loin de se vouloir conclusif, le travail exposé ici appelle de nombreux développements et exploitations. L'impulsion qu'il entendait fonder se révèle donc pertinente, et déjà fructueuse.

Annexes : partie I

A	Échelles astrophysiques	191
B	Origine et évolution de la poussière cosmique	193
C	Doses X circumstellaires	198
D	Sources X mineures : Les étoiles RS CVn	206
E	L'astronomie multi-spectrale (IR et X)	207
F	Signatures IR d'autres rayonnements	209
G	Fabrication des pastilles pour la spectrométrie IR	215
H	Références bibliographiques	221

Annexe A

Échelles astrophysiques

Étoiles

Telle que nous pouvons l'observer à toutes les échelles, la structure de l'Univers observable est hautement hiérarchisée. En en prenant le Soleil (\odot) comme étalon de base, celui-ci peut être considéré comme une étoile de masse moyenne : $M_{\odot}=2 \cdot 10^{30}$ kg, $R_{\odot} \simeq 7 \cdot 10^5$ km, $L_{\odot}=4 \cdot 10^{26}$ W, Longévité= 10^{10} ans. Les étoiles peuvent avoir une masse comprise entre 0.1 et 100 M_{\odot} .

Étoiles multiples et Amas ouverts

La plupart des étoiles¹ forment des systèmes stellaires multiples, souvent *binaires*², l'une et l'autre étoiles — dont les masses respectives peuvent notablement différer — orbitant autour de leur barycentre commun à une distance caractéristique grossièrement comparable à la taille du système solaire, soit 10-100 UA $\sim 10^9$ - 10^{10} km. Plusieurs systèmes multiples naissent souvent ensemble et forment des *amas ouverts*, regroupant quelques dizaines à quelques centaines d'étoiles. Ces amas sont dits *ouverts* car les différents systèmes multiplient et étoiles solitaires qui les composent initialement se dispersent progressivement en typiquement 10^8 ans, ce qui les rend rapidement sans morphologie typée. La taille de ces amas vaut typiquement 100-1000 fois la séparation inter-binaires, soit 1-10 **Années-Lumière (AL)**³.

Galaxies

Notre **Galaxie**, qui vue de l'intérieur nous apparaît sous la forme de la voie lactée, est constituée d'environ 100 milliards (10^{11}) d'étoiles, galaxie "standard" dont la taille vaut $\sim 10^5$ AL. On observe des galaxies plus petites, mais aussi des monstres regroupant en une seule galaxie 100 à 1000 plus fois d'étoiles que dans la nôtre. Outre les nuages interstellaires, les amas ouverts et les étoiles solitaires qui rassemblent l'essentiel de la masse galactique visible, quelques centaines d'*amas globulaires* peuplent typiquement une galaxie. Un amas globulaire regroupe typiquement 10^5 étoiles en un agglutinement stellaire de géométrie sphérique. Ce type d'amas gravite autour du centre galactique de manière découplée de la dynamique galactique générale. Ils sont des *satellites galactiques* mais, pour la plupart, ils gravitent au sein même de la population stellaire "normale" ("gaz stellaire").

Amas de galaxies

Contrairement aux étoiles — dont les dimensions physiques propres sont la plupart du temps très inférieure aux distances qui les séparent — les galaxies se rassemblent souvent en *groupes galactiques* de quelques membres à quelques dizaines de galaxies, groupe dont les dimensions sont de l'ordre de 1 à 10 Méga-parsec. La dimension d'un groupe étant com-

¹ $\sim 2/3$ d'entre elles. À ce titre, le Soleil, étoile solitaire, est donc plutôt marginal.

² La duplicité des couples les moins serrés et les plus proches est visible à l'oeil nu. Cependant, la plupart ne sont détectables que par analyse spectroscopique.

³ 1 AL $\simeq 63$ kUA $\simeq 10^{13}$ km

parable (~ 10 fois) à celles des galaxies membres, (Mpc) ⁽⁴⁾, les interactions entre galaxies y sont fréquentes. Ces interactions se traduisent par la satellisation, la déformation ou même la fusion de galaxies entre elles. Une des branches actives de l'astrophysique actuelle tente de comprendre le rôle de ces interactions comme possible origine de la variété morphologique des galaxies observées (galaxies spirales, avec ou sans barre, elliptiques, irrégulières, etc... classées selon la séquence dite de Hubble).

Notre amas, appelé *groupe local*, est constitué d'une trentaine de galaxies, dont la galaxie d'Andromède (M 31), objet le plus lointain visible à l'œil nu (2.3 millions d'années-lumière). Notre Galaxie et M 31 contiennent à elles seules environ 80% de la masse totale du groupe local, faisant de ce groupe pratiquement une galaxie double. Les 2 nuages dits *de Magellan*, visibles dans l'hémisphère sud, sont 2 petites galaxies irrégulières, satellites de la nôtre.

Dans un rayon de 10 Mpc autour de notre groupe local, 54 autres groupes de galaxies gravitationnellement liées entre elles ont été identifiés. Si le modeste amas du Sculpteur est le plus proche, celui de la Vierge, à 20 Mpc, est l'amas le plus imposant dans notre voisinage immédiat. Il contient près de 1000 galaxies, dont une centaine sont de masse respectable. Au delà, plusieurs milliers de tels amas ont déjà été catalogués (notamment par Zwicky et Abell). Cependant, à plus grande distance, la densité croissante en nombre de galaxies projetées sur la route céleste (bi-dimensionnelle!) rend leur observation confuse. En outre, l'éclat des galaxies s'affaiblit, rendant délicate l'analyse spectroscopique de leur lumière. Or seule cette analyse permet de nous informer des vitesses de déplacement des galaxies au sein de leur environnement et ainsi de caractériser leurs appartenances gravitationnelles en amas. Un des principaux mérites du télescope spatial Hubble est, par son acuité, d'avoir fait reculer la limite de confusion des observations du ciel profond, et par sa sensibilité d'avoir permis la spectroscopie d'objets lointains d'éclat auparavant réputé trop faible pour se prêter à ce type d'analyse.

Au delà

À l'échelle cosmologique, l'approche statistique de ces vastes ensembles d'objets cosmiques permet de partiellement compenser le défaut d'information précise disponible pour les galaxies et amas les plus lointains pris un à un. Ainsi, il semble que les amas se regroupent eux-mêmes en *super-amas galactiques*. Si la morphologie de ces super-amas semble grossièrement rester 'sphérique', leur distribution à la *surface* de vastes "bulles d'Univers" — dont le *volume* semble dépeuplé en galaxies, amas et super-amas — semble relever d'une topologie tout à fait nouvelle, uniquement propre à cette échelle d'espace.

Au delà, les spéculations théoriques prennent le relais des difficultés au moins observationnelles sinon conceptuelles. Parmi ces spéculations, celle discutant de la finitude de l'Univers figure en bonne place ⁽⁵⁾.

⁴ 1 pc \simeq 3.26 AL. cf page 311.

⁵ La question de la *finitude de l'Univers* relève probablement moins de la science que de la métaphysique. En effet, la science moderne considère l'*observation* comme *pré-éminente à la spéculation*. Le contenu de toute spéculation scientifique digne de ce nom est donc *contraint* par l'observation, et les observations-tests que se doit de suggérer la spéculation théorisante ne relèvent du "Réel" et valident la théorie uniquement qu'à partir du moment où elles sont *effectivement menées et vérifiées*. Or, la physique et l'astrophysique modernes nous enseignent que 1) L'âge A de l'Univers est fini : $A \sim 15 \cdot 10^9$ ans. 2) Toute information causale pouvant faire l'objet d'observations se propage au plus vite à la célérité de la lumière. 3) La célérité c de la lumière est finie : $c < 3 \cdot 10^8$ m/s. Il en résulte que depuis la naissance de l'Univers, aucune information causale observable ne peut avoir franchi une distance supérieure à $R=A \times c$. Autrement formulé, *le rayon R de l'Univers causalement observable depuis un quelconque de ses lieux est fini*. Bien que l'on puisse admettre comme *hypothèse de travail* que ce qui existe s'étend éventuellement au delà de ce qui est observable, la suspicion et la discussion théoriques selon lesquelles l'Univers serait infini plutôt que fini ne peuvent scientifiquement reposer que sur une observation qui mettrait en doute au moins un des 3 points évoqués plus haut. Sans quoi le "principe d'économie théorique" qui distingue la science des religions serait foulé au pied, et la discussion autant que la vérification de cette hypothèse de travail seraient vaines. Or, à ce jour, aucune observation cosmologique n'a remis en cause l'un quelconque des 3 points déjà mentionnés. Dans le cas où une telle observation se ferait jour, sa mention et sa discussion resteraient pré-éminentes à la discussion de l'infinitude de l'Univers (comme, alors, probablement à la discussion d'autres questions de Physique fondamentale), sans être pour autant nécessairement *suffisante* à la validation scientifique de l'hypothèse de cette finitude.

Annexe B

Origine, formation et évolution de la poussière cosmique

B.1 Matière cosmique : Plasma, gaz neutre, et poussières

La majeure partie de la matière cosmique (non "exotique") se trouve sous forme de *plasma*. L'intérieur des étoiles et les atmosphères stellaires recèlent une fraction notable du plasma observable. Ils n'en constituent cependant pas la seule forme. L'astronomie des rayons X a en effet mis en évidence l'existence d'un rayonnement X diffus émis par un plasma porté à une température caractéristique de 10^8 K et omniprésent au sein des amas de galaxies. Les volumes intergalactiques concernés sont tels que, malgré sa forte dilution, ce plasma constitue une masse comparable à celle des galaxies qu'il baigne. Sa contribution à la masse totale ne suffit cependant pas à résoudre le problème de la masse manquante.

Environ 99 % de la faible fraction de matière cosmique non ionisée se trouve sous forme de *gaz atomique et moléculaire*. À échelles sub-galactiques, les principaux réservoirs de gaz neutre sont constitués par le *milieu interstellaire* ($\rho < 1$ atome/cm³), plus particulièrement par les condensations de ce milieu que constituent les *nuages d'hydrogène atomique ou moléculaire* ($\rho \sim 1-10^6$ atome/cm³). Cependant, l'abondance galactique en gaz atomique et moléculaire dépend fortement du type de galaxie considéré : Les galaxies spirales en sont riches, alors que les galaxies elliptiques en sont pratiquement dépourvues.

Enfin, la matière condensée à l'*état solide* constitue la frange infime de matière cosmique observable restante : **On estime généralement à 1 % le rapport massique (poussières / gaz)**. Cette phase solide se présente essentiellement sous forme de *grains de poussières* inter et circumstellaires. L'environnement immédiat des étoiles — notamment des plus jeunes et des plus âgées d'entre-elles — est particulièrement riche en poussières. En effet, comme nous le verrons plus loin, les éléments condensables sont synthétisés au sein des réacteurs stellaires. Les étoiles expulsent ces éléments dans le milieu interstellaire durant les derniers moments de leur vie. Le voisinage immédiat des étoiles évoluées est donc un lieu privilégié de la formation des grains de poussière.

Autour des étoiles jeunes se stabilisant après leur naissance, l'agglomération gravitationnelle d'une fraction des poussières qui les entourent conduit à la formation des planètes (voir section 1.1.2 page 40).

Outre le plasma, le gaz et la poussière, l'Univers recèle d'autres formes — non baryoniques — de matière, ou plus généralement d'énergie. En premier lieu, le *rayonnement électromagnétique* baignant l'ensemble peut, à certains égards, être considéré comme une quatrième phase du contenu de l'Univers. D'autres formes de matière plus exotiques, telles que les neutrinos, font de l'astrophysique moderne une science très prospective. En dépit de leur extrême discrétion et leur masse quasi-nulle, les neutrinos pourraient par leur nombre contribuer de manière significative à la masse totale de l'Univers, et donc à la gravitation qui structure celui-ci aux échelles cosmologiques.

B.2 Origine des éléments lourds : Evolution stellaire

La quasi totalité des matériaux condensables, et en premier lieu le carbone C et l'oxygène O (cf table p.50), sont issus de la nucléosynthèse s'opérant au sein des étoiles durant les derniers instants de leur vie. L'évolution d'une étoile dépend de manière critique de sa masse initiale. En effet, plus une étoile est initialement massive, plus sa température centrale est élevée. Or, l'efficacité des processus de nucléosynthèse croît de manière très sensible avec la température centrale. La longévité d'une étoile de masse initiale M_* varie ainsi en $\sim 1/M_*^2$. Le Soleil vivra 10^{10} ans, alors qu'une étoile de plusieurs fois ou plusieurs dizaines de fois plus massive "flambera" en quelques millions ou dizaines de millions d'années.

Les scénarios stellaires les plus catastrophiques concernent donc les étoiles de masses initiales les plus fortes ($M > 1.3 M_\odot$). Or, la fraction globale de matière stellaire rejetée dans le Milieu InterStellaire (MIS) et enrichissant celui-ci en éléments lourds est d'autant plus importante que l'évolution stellaire est turbulente et chaotique. Les étoiles de forte masse initiale maigrissent donc le plus, et contribuent particulièrement à la l'enrichissement du MIS. Ces étoiles sont cependant peu nombreuses. En considérant les populations stellaires de manière globale, nous voyons donc que l'évolution "chimique" galactique dépend non seulement des détails de la physique stellaire, mais aussi de la Fonction Initiale de Masses stellaires (initiales) (IMF : Initial Mass Function). L'IMF est la distribution statistique précisant le nombre d'étoiles ayant une masse initiale donnée, dans une population donnée. La détermination de l'IMF fait l'objet de recherches actives, notamment afin de préciser ses tendances pour les étoiles de très faibles ou de très fortes masses.

Outre la longévité stellaire, certains processus de l'évolution stellaire dépendent sensiblement de la masse de l'étoile considérée. Sans tenter de résumer en une page les détails dont les développements sont encyclopédiques et dont la complexité est souvent notable, il est intéressant de mentionner les principaux éléments d'un scénario "général moyen", dont le principal mérite sera de mettre en évidence la complexité cachée des édifices stellaires qui nous éclairent et nous alimentent !

Une étoile de masse moyenne (comme le soleil) passe plus de 99 % de sa longévité à transmuter en son coeur l'hydrogène en hélium. Etant plus lourd que l'hydrogène alentour, l'hélium reste au centre de l'étoile, alors que la zone de conversion thermonucléaire $H \rightarrow He$ constitue une pellicule entourant le coeur stellaire d'hélium. Ce front de conversion $H \rightarrow He$ fait croître le coeur d'hélium en se propageant progressivement vers la surface de l'étoile. Cette progression centrifuge voit diminuer le poids et le confinement thermique dus aux couches d'hydrogène externes au front, de sorte que les conditions de température et de pression requises pour assurer la fusion nucléaire cessent d'être assurées. N'étant momentanément plus soutenue par la pression de radiation centrifuge issue de la fusion, l'étoile se contracte sous l'effet de sa propre gravité. Cette contraction provoque le réchauffement de l'étoile et permet le réallumage du front $H \rightarrow He$. Celui-ci peut alors momentanément continuer sa progression vers la surface stellaire¹. Ces réajustements de l'équilibre gravitationnel se font initialement de manière quasi-continue. Ils deviennent cependant de plus en plus convulsifs au fur et à mesure que la couche externe d'hydrogène apte à tomber sur le front pour le réchauffer s'amincit : L'étoile devient alors *variable*. Le seul effondrement de l'hydrogène restant ne suffit alors plus à chauffer le front He-H : Toute l'étoile, partie centrale incluse, se contracte alors sur elle-même. Cet effondrement gravitationnel provoque une forte augmentation de la température *centrale*, jusqu'à une température suffisante pour initier la fusion centrale de l'hélium en carbone, selon la réaction dite "3 α " : $3 He \rightarrow C$. Une très grande quantité d'énergie est alors dégagée, et induit une pression de ra-

¹ Ce scénario idéal peut en fait se compliquer de mouvements de *convection* brassant les coeur et manteau stellaires. Cette convection participe à l'alimentation du réacteur stellaire central (toujours chaud) en hydrogène périphérique, prolongeant ainsi la période de stabilité gravitationnelle de l'étoile.

diation suffisant à restaurer l'équilibre hydrostatique de l'étoile. Simultanément, la température de la zone He-H plus périphérique redevient suffisante pour permettre la fusion H→He.

Dans ses derniers instants, le scénario de l'évolution stellaire s'emballé. De la turbulence et des ondes de chocs intra-stellaires contribuent alors à drainer les éléments lourds centraux vers la surface de l'étoile, et à expulser ceux-ci progressivement dans le milieu circumstellaire. Si la masse initiale de l'étoile est suffisante ($M > 1.3 M_{\odot}$), ces phénomènes peuvent se produire de manière catastrophique, provoquant l'expulsion — parfois récurrente — des couches externes de l'étoile. Il est ainsi possible de voir autour de certaines étoiles presque éteintes (ex novae) des bulles concentriques de plasma, gaz et poussières, derniers témoins de ces mortelles et convulsives bouffées de chaleur. Pour les étoiles les plus massives ($M > 1.5-2 M_{\odot}$), cette catastrophe finale atteint son paroxysme : Sur un rythme toujours plus rapide, l'hélium central vient à manquer. La fusion du carbone en éléments plus lourds prend le relais pour un court instant. Mais l'étoile n'a plus le temps de rétablir son équilibre : Finalement, les couches encore présentes entourant le cœur stellaire très dense et chaud tombent sur celui-ci et y rebondissent violemment, ballayant sur leur dernier trajet centrifuge les couches les plus externes n'ayant pas encore eu le temps de tomber : Après 10^7-10^8 ans d'existence, l'évolution stellaire voit se dérouler cette phase ultime en quelques millièmes de seconde. Une large fraction de la masse de l'étoile est ainsi expulsée, enrichissant le milieu interstellaire en tous les éléments lourds connus. Une supernova est née. Simultanément, le cœur stellaire mis à nu s'effondre sur lui-même, plus aucune pression de radiation ne pouvant équilibrer les forces de gravitation². Suivant la masse du cœur restant, son équilibre est rétabli soit par une pression de radiation résiduelle (faible masse → naine blanche), soit par les forces nucléaires (masse moyenne → la gravitation devient suffisante pour contrarier les répulsions entre les électrons des différents atomes. Le cœur stellaire est alors uniquement constitué de neutrons confinés les uns sur les autres. On a alors affaire à une étoile à neutrons). Les cœurs les plus massifs donnent lieu à des trous noirs.

Sans attendre l'explosion finale, l'hydrogène expulsé et enrichi en éléments lourds se dilue et se refroidit pour finalement rejoindre le MIS. Les nuages de gaz interstellaires pré-existants sont ainsi régénérés, avec une métallicité croissante. Des perturbations gravitationnelles — engendrées notamment par les ondes de chocs issues de l'explosion des novae et supernovae voisines — initieront alors leur effondrement, lequel se poursuivra sous l'effet de leur propre gravité, pour donner finalement naissance à une nouvelle génération d'étoiles (cf section 1.1.2).

Le cycle de la matière cosmique est ainsi bouclé. Cette matière s'enrichit constamment en éléments lourds, et se raréfie progressivement au profit de la matière condensée piégée au sein des cœurs stellaires denses³.

B.3 Formation des grains de poussière

Peu d'étoiles ont une masse initiale suffisante pour terminer leur vie en nova, ou a fortiori en supernova. La plupart d'entre elles, de masse comprise entre 0.6 et $4 M_{\odot}$ ⁴ deviennent naine blanche, après avoir traversé leur période de crise finale sous forme d'étoile géante rouge AGB⁵. En effet, sans que la masse de l'étoile varie, la progression du front de fusion H-He

² L'énorme flux de neutrinos dégagé lors de l'effondrement du cœur stellaire, et emportant 99% de l'énergie totale dégagée lors de l'implosion-explosion, est incapable d'équilibrer les forces gravitationnelles, comme le faisait jusqu'alors le rayonnement.

³ lesquels se refroidissent progressivement, en des échelles de temps cosmologiques.

⁴ La borne supérieure est discutée par [Barnbaum *et al.* 1991] et al. Par ailleurs, l'observation des naines blanches des nébuleuses planétaires suggèrent des masses minimales de $0.6 M_{\odot}$

⁵ Asymptotique Giant Branch

vers sa surface dilate la partie la plus externe de ses couches en un gigantesque volume⁶. Cette détente s'accompagne d'une chute en température de la pseudo-surface stellaire, laquelle nous en apparaît rougie.

Bien que la masse totale de matière réinjectée dans le MIS par chaque nova ou supernova soit supérieure à celle expulsée par une étoile de l'AGB, la supériorité numérique des étoiles de l'AGB conduit à penser que celles-ci sont les principales régénératrices du MIS, autant que de son enrichissement en C, O et N⁷. Il convient donc particulièrement de s'intéresser à l'environnement circumstellaire des AGB pour comprendre la formation des grains de poussière du MIS.

En outre, les grains de poussières jouent un rôle fondamental (bien qu'indirect) dans l'expulsion de la matière circumstellaire jusque dans le milieu interstellaire. En effet, les ondes de chocs agitant les étoiles AGB ne suffisent pas à l'éjection du gaz stellaire *au delà de la vitesse de libération* qui lui permettrait d'échapper à l'influence gravitationnelle dominante de l'étoile, pour ainsi pouvoir diffuser dans le MIS lointain. Cependant, sous l'impulsion de ces ondes de chocs⁸, le gaz s'éloigne suffisamment de l'étoile pour se refroidir et commencer à former des molécules CO et SiC ou SiO⁹. En s'éloignant de plus en plus lentement de l'étoile, la température du gaz diminue progressivement. Entre 3000 et 2000 K, les molécules de SiC ou SiO (voire SiO₂ ?) sont les premières à pouvoir condenser, donnant ainsi naissance à des noyaux de poussière réfractaires. [Salpeter 1974] expose une première analyse thermochimique des conditions régnant à la base des Enveloppes de Poussière Circumstellaires (EPC)¹⁰. Cette nucléation peut en outre être favorisée¹¹ par les ondes de chocs s'éloignant suffisamment de l'étoile [Sedlmayr 1989].

Or, la pression de radiation qu'exerce le rayonnement stellaire sur les petits grains est supérieure à celle exercée sur les atomes et molécules libres. Elle permet aux grains de conserver une vitesse centripète suffisante pour se libérer de l'influence gravitationnelle de leur étoile mère, et ainsi rejoindre progressivement le MIS en traversant de part en part l'EPC à la formation de laquelle ils contribuent. Ainsi, les grains acquièrent une vitesse de dérive par rapport au gaz de l'ordre de 10-20 km/s [Kwork 1975]. *Malgré la faible valeur (~ 1 %) du rapport massique grains/gaz, par le drainage centrifuge du gaz que les grains provoquent par simples collisions avec les atomes et molécules, les grains sont les principaux moteurs de l'éjection de la matière circumstellaire jusque dans le MIS.* Les taux de pertes de masse ainsi engendrés valent typiquement entre 10⁻⁶ et 10⁻³ M_☉/an.

⁶ Lors de cette phase de son évolution, le Soleil verra sa surface enfler au delà de l'orbite de la Terre, engloutissant donc celle-ci.

⁷ Cependant, les supernovae sont les seules à pouvoir assurer la synthèse des éléments plus lourds tels que Si, Fe, etc.

⁸ Ces ondes de choc sont notamment observées comme des décalages Doppler radio trahissant l'existence de fronts ionisés se déplaçant jusque dans la nébuleuse de gaz + poussières entourant l'étoile (cf par ex. [Drake *et al.* 1987]). Leur origine et leur mode de propagation restent cependant discutés.

⁹ La chimie de l'environnement de l'étoile se différenciera en une chimie dominée soit par C soit par O, selon l'espèce majoritaire restant après la formation de CO. En effet, la table (1.6) nous enseigne que le rapport cosmique C/O ≈ 0.5 est suffisamment proche de 1 pour que ses fluctuations astrophysiques locales puissent permettre à C ou à O d'être parfois majoritaire. On observe effectivement des étoiles de l'AGB dont l'environnement est dominé par l'une ou l'autre des 2 espèces, divisant ainsi la classe des (étoiles évoluées de l') AGB en AGB carbonées ou AGB oxygénées. L'origine de la domination de C ou de O reste à ce jour discutée. Elle est probablement tributaire de l'évolution précise du réacteur stellaire produisant l'un et l'autre élément (ainsi que l'azote N), réacteur dont le fonctionnement devient aussi complexe que chaotique.

¹⁰ Ses principales conclusions sont : Efficacité de nucléation faible par les ions, possible par les monocristaux. Croissance moléculaire plus efficace que par atomes isolés.

¹¹ Léger éloignement de l'étoile et élargissement de la zone de nucléation → Augmentation du taux de nucléation.

B.4 Croissance des grains de poussière

Au sein de l'enveloppe circumstellaire, la température décroît radialement typiquement en $r^{-0.4}$. Ce profil thermique est dû à la fois à la dilution du flux stellaire, et à l'écrantage de ce flux par les poussières formées dans la partie interne de l'EPC. De l'intérieur vers l'extérieur de l'enveloppe, ce gradient thermique disperse spatialement les zones de condensation des molécules disponibles de plus en plus volatiles.

À l'occasion de la traversée de ces différentes zones, le noyau de poussière silicé¹² formé près de l'étoile se recouvre, par condensations/ accrétiens successives, de manteaux de matériaux de différentes natures. Dans un environnement plutôt carboné, le noyau se couvrira de matériaux organiques réfractaires¹³ si le carbone est le plus abondant. Ces matériaux organiques pourront non seulement augmenter la dimension des grains mais aussi leur *nombre*, en formant de nouveaux noyaux sans silicium.

Plus loin de l'étoile, la température devient suffisamment basse pour que des glaces — plus ou moins organiques, oxygénées, et amoniaquées — recouvrent finalement les grains réfractaires déjà formés.

Outre leur croissance physico-chimique, les grains peuvent, par collisions mutuelles, s'agglomérer ou au contraire se fracasser. [Chokshi *et al.* 1993] ont précisé les conditions d'une agglomération efficace des grains de poussière, et notamment l'existence d'une valeur critique V_{Cr} de la vitesse relative inter-grains V_{gg} . Si V_{gg} est difficilement accessible à l'observation directe, les vitesses supersoniques¹⁴ du gaz ($V_{gaz} \sim 17$ km/s) et de la poussière ($V_{grains} \sim 30$ km/s) laisse présager de l'existence d'une certaine turbulence au sein de l'EPC, turbulence favorisant les chocs entre grains.

Si [Dominik *et al.* 1989] mentionnent que la coagulation des grains influe peu sur leur spectre de tailles au sein d'une EPC, il en est probablement autrement au sein d'autres environnements tels que les nuages moléculaires ou diffus du MIS, ou encore dans les régions de formation d'étoiles. Dans ces environnements, les champs de vitesse sont beaucoup moins rapides et directs, favorisant ainsi les rencontres inter-grains "douces" en des échelles de temps beaucoup plus longues qu'au sein de l'EPC d'une étoile AGB. Un indice trivial de cette coalescence est la formation des noyaux cométaires, de tailles kilométriques, essentiellement composés de glaces et de poussières mélangées. Les comètes que nous connaissons proviennent des confins du système solaire et en visitent la partie centrale en parcourant des orbites très allongées ou ouvertes. Ces comètes s'évadent ainsi épisodiquement d'une zone reculée — appelée *nuage de Oort* —, vaste réservoir de comètes gelées situé à une fraction d'année-lumière du Soleil. Ce réservoir serait en fait une relique de la nébuleuse pré-solaire ayant échappée au processus d'accrétion péri-solaire.

De manière plus générale, le système solaire dans son ensemble présente, à l'échelle macroscopique, une image comparable à la microphysique régissant l'évolution des grains au sein d'un environnement dilué assez dense et contraint par le rayonnement d'une source centrale : Les planètes centrales sont exclusivement réfractaires. Puis elles s'habillent d'une épaisse atmosphère froide, ou/et d'une croûte de glace. Enfin, le nuage de Oort et les comètes qu'il contient sont quasi-exclusivement constituées des matériaux les plus volatils et froids. Si cette analogie est partiellement faussée par la nature différente des forces de cohésion des planètes géantes (gravitation) et des grains glacés (électromagnétisme), on ne manquera pas de remarquer que l'on ignore encore la taille de la partie réfractaire centrale des planètes géantes, et qu'il est raisonnable de penser que la taille totale des grains à manteaux de glaces est sensiblement supérieure à celle de leur seul noyau réfractaire. Après Galileo¹⁵, les sondes spatiales ROSETTA¹⁶ et Cassini¹⁷ seront à même d'étayer ou non la présente analogie. Sans attendre les résultats de ces sondes, il est raisonnable de penser que l'*influence du rayonnement* — puissant vent solaire empêchant, par souffle, la retenue d'épaisses atmosphères au centre du système solaire, et rayonnement chauffant trop la surface de grains réfractaires pour y permettre la condensation d'espèces chimiques plus volatiles — est considérable sur la physico-chimie des grains du MIS.

Pour résumer, retenons que les multiples couplages entre le rayonnement, la poussière et le gaz déterminent de manière fondamentale la nature et l'évolution du Milieu InterStellaire.

¹² Le silicium provenant des générations d'étoiles massives antérieures à l'étoile AGB considérée ici

¹³ [Salpeter 1974] montre que C_2H_2 et C_2H sont les monomères les plus abondants et les plus à même d'assurer la croissance ou la nucléation de la partie organique réfractaire des grains carbonés.

¹⁴ [Sedlmayr 1989] : $C_s \sim 2-4$ km/s

¹⁵ Sonde spatiale ayant plongé dans l'atmosphère de Jupiter pour en étudier la structure

¹⁶ ROSETTA se posera sur le noyau d'une comète pour en extraire et analyser les matériaux *in situ*.

¹⁷ équivalent saturnien de Galileo

Annexe C

Doses X circumstellaires

Cette annexe présente la méthode et les résultats d'une modélisation numérique visant à estimer les doses de rayons X issus d'une *source centrale* et absorbés par l'enveloppe de gaz et de poussière entourant une telle source. L'étude de l'absorption *comparée* source centrale / source externe est décrite en section 2.5.1.

C.1 Modèle

La géométrie du problème considéré est **sphérique et radiale**. Les paramètres nominaux utilisés sont les paramètres caractéristiques des condensations nébulaires (dites "clumps") demeurant au sein des régions de formation d'étoiles. Ces régions sont brièvement décrites en section 1.1.2. [Shu *et al.* 1987] et les références qu'ils citent précisent quelques valeurs :

- Les **complexes moléculaires** galactiques ont une taille caractéristique de ~ 30 parsecs [pc], pour une masse totale de l'ordre de 10^5 - $10^6 M_{\odot}$.
- Ces complexes sont des regroupements de **nuages** de masse unitaire typique égale à 10^3 - $10^4 M_{\odot}$, de 2 à 5 pc de rayon, et ayant une densité numérique moyenne en H_2 de l'ordre de $300 H_2/cm^3$. La masse du nuage visible dans la constellation du Taureau est ainsi estimée à $10^4 M_{\odot}$.
- Ces nuages présentent eux-mêmes des **condensations** aux échelles qui nous intéressent directement. C'est au sein de ces condensations que naissent les étoiles. Le "domaine moléculaire standard" de chaque étoile jeune a un rayon externe $R_e \simeq 0.2$ pc, une masse de l'ordre de 3 - $5 M_{\odot}$, pour une densité centrale avoisinant ou dépassant $N_0 \simeq 10^6 H_2/cm^3$. Nous retiendrons ces valeurs comme celles de notre modèle.

Le vent que souffle l'étoile située au centre d'une telle condensation limite l'augmentation de la densité en deçà d'un certain rayon interne R_i . L'évaluation observationnelle de ce rayon est délicate, dans la mesure où la partie interne des condensations est dense et opaque. Une valeur plausible de R_i peut être estimée à $R_i \simeq 2$ mpc. Le présent modèle considère constante la densité N en deçà de R_i , avec alors $N=N_0$. Au delà de R_i , la densité numérique en H_2 décroît selon une loi de puissance radiale d'indice α du type

$$N(r) = N_0 \cdot \left(\frac{r_0}{r} \right)^{\alpha}$$

Au delà du rayon externe R_e , la densité N est supposée nulle. Les observations de ce type de régions permettent d'estimer les densités de colonne ¹ concernées. Les variations de cette densité de colonne en fonction de la distance au centre de la condensation permettent d'évaluer

¹ Densité volumique en H_2 intégrée le long de la ligne de visée de l'observateur. On l'exprime usuellement en $[H_2/cm^2]$.

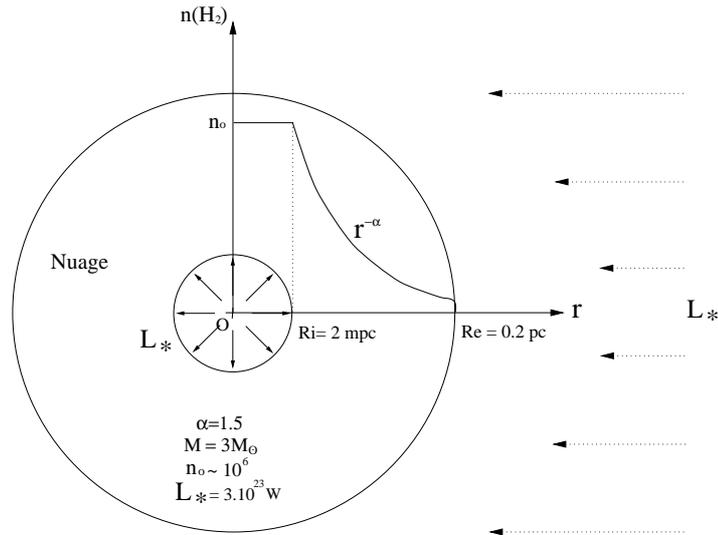


FIG. C.1: Modèle de condensation nébulaire circumstellaire
(La luminosité d'origine externe L_* représentée par les flèches à droite du schéma illustre le propos de la section 2.5.1 et ne doit pas être considérée dans cette annexe.)

l'indice α . Les valeurs couramment admises sont de l'ordre de $\alpha \simeq 1.5-2.0$.

La **composition** de la condensation nébulaire (désormais dénommée *nuage*) est supposée **homogène et de stoechiométrie cosmique** (table page 50).

Les luminosités X caractéristiques des étoiles de quelques nuages typiques sont tabulées page 41. Nous retiendrons la valeur standard $L_*^X = 3.10^{23} W$ comme luminosité intégrée sur le domaine des rayons X. En outre, nous considérons par la suite une énergie de photon moyenne **$E = 3.3 \text{ keV}$** . Cette énergie a l'avantage d'être centrée sur le domaine X qui nous intéresse. En outre, elle correspond à une valeur ronde de la section efficace d'absorption photoélectrique moyenne $\sigma_H = 10^{-23} \text{ cm}^2$ (figure page 53) (section ramenée à chaque atome d'hydrogène et calculée pour les abondances cosmiques). **Seule l'absorption photoélectrique a ici été prise en compte**. Nous avons vu que cette absorption domine très largement l'extinction des rayons X en deçà de 10 keV, énergie au delà de laquelle la diffusion Compton prend le relais (figure page 63). Par ailleurs, toutes **les absorptions illustrées** dans cette annexe comprennent les **contributions réunies du gaz et de la poussière**. Les doses encaissées par la poussière seule sont environ 50 fois supérieures aux doses moyennes (totales) illustrées ici (équation (2.8) page 64). Rappelons que ce facteur ne dépend pratiquement pas de l'énergie de photon X entre 1 et 10 keV (figure 2.4 page 63). Les abaques exposées dans cette annexe ont été calculées pour la durée caractéristique d'activité X d'une étoile jeune, soit 10^8 ans (cf section 1.1.2).

Les principaux paramètres du modèle sont rappelés en figure C.1.

C.2 Profil radial en flux. Dose locale interceptée

Soit $L(r)$ la luminosité de l'étoile vue à une distance $r \leq R_e$ de celle-ci. Notons que $L(r)$ est intégrée sur toute la surface de la sphère de rayon r . Après avoir traversé une épaisseur de coquille dr , cette luminosité $L(r)$ s'atténue d'une quantité

$$dL = -L(r).a(r).dr \quad (\text{C.1})$$

où $a(r)$ est l'absorptivité de l'enveloppe circumstellaire évaluée au rayon r . Cette absorptivité dépend de l'énergie de photon E et est définie par l'équation

$$a(r, E) = 2 \cdot \sigma_H(E) \cdot N_{H_2}(r) \quad (C.2)$$

où N_{H_2} est la densité numérique volumique du nuage en molécules H_2 . Nous avons vu en section précédente que l'on peut écrire

$$N_{H_2}(r) = N_0 \cdot \left(\frac{Ri}{r} \right)^\alpha \quad (C.3)$$

où $N_0 = N_{H_2}(Ri)$ est une donnée du problème. Nous avons donc

$$dL = -2 \sigma_H(E) N_0 Ri^\alpha r^{-\alpha} L(r) dr \quad (C.4)$$

L'intégration de cette équation donne alors, pour $\alpha \neq 1$:

$$d(\ln L) = A \cdot d(r^{1-\alpha}) \implies L(r) = L(Ri) \cdot \exp \left(A(E) \cdot (r^{1-\alpha} - Ri^{1-\alpha}) \right) \quad (C.5)$$

avec

$$A(E) = \frac{-2 \sigma_H(E) N_0 Ri^\alpha}{1 - \alpha} \quad (C.6)$$

$L(Ri)$ peut être simplement évaluée en utilisant l'équation (C.5) en y substituant $Ri \rightarrow 0$, $L(Ri) \rightarrow L_\star^\times$ et en posant $\alpha=0$, soit

$$L(r \leq Ri) = L_\star^\times \cdot \exp(A \cdot r) \implies L(Ri) = L_\star^\times \cdot \exp(-2 \sigma_H(E) N_0 Ri) \quad (C.7)$$

et finalement

$$L(r \geq Ri) = L_\star^\times \cdot \exp \left(\frac{2 \sigma_H N_0 r}{1 - \alpha} \left[\alpha \frac{Ri}{r} - \left(\frac{Ri}{r} \right)^\alpha \right] \right) \quad (C.8)$$

Le flux est alors exprimé par

$$Flux(r \geq Ri) = \frac{L(r)}{4 \pi r^2} \quad (C.9)$$

Il est illustré en figure C.2.

Comme nous l'avons déjà vu, l'énergie interceptée par la coquille de rayon r et d'épaisseur dr vaut $dL(r) = L(r) a(E, r) dr$. Par ailleurs, la masse de cette coquille vaut $dM(r) = 4 \pi r^2 dr \rho(r)$ où

$$\rho(r) = \frac{2 N_{H_2}(r)}{\mathcal{N}}$$

désigne la masse volumique du nuage au rayon r , avec \mathcal{N} le nombre d'Avogadro. La Puissance "locale" $P_m(r)$ interceptée par unité de masse vaut donc

$$\begin{aligned} P_m(r) &= \frac{dL}{dM} \\ &= \frac{L(r) a(E, r) \mathcal{N}}{4 \pi r^2 2 N_{H_2}(r)} \\ &= Flux(r) \sigma_H \mathcal{N} \end{aligned} \quad (C.10)$$

La dose locale $D(r)$ issue de l'intégration de $P_m(r)$ dans le temps est ainsi proportionnelle au flux local $Flux(r)$.

La figure C.2 illustre par ailleurs la contribution marginale ($\varepsilon \simeq 0.05$) de l'absorption dans la décroissance radiale du flux en $1/r^{2.05}$. Cette diminution est dominée par la dilution spatiale en $1/r^2$, pour les paramètres nominaux considérés.

FIG. C.2:

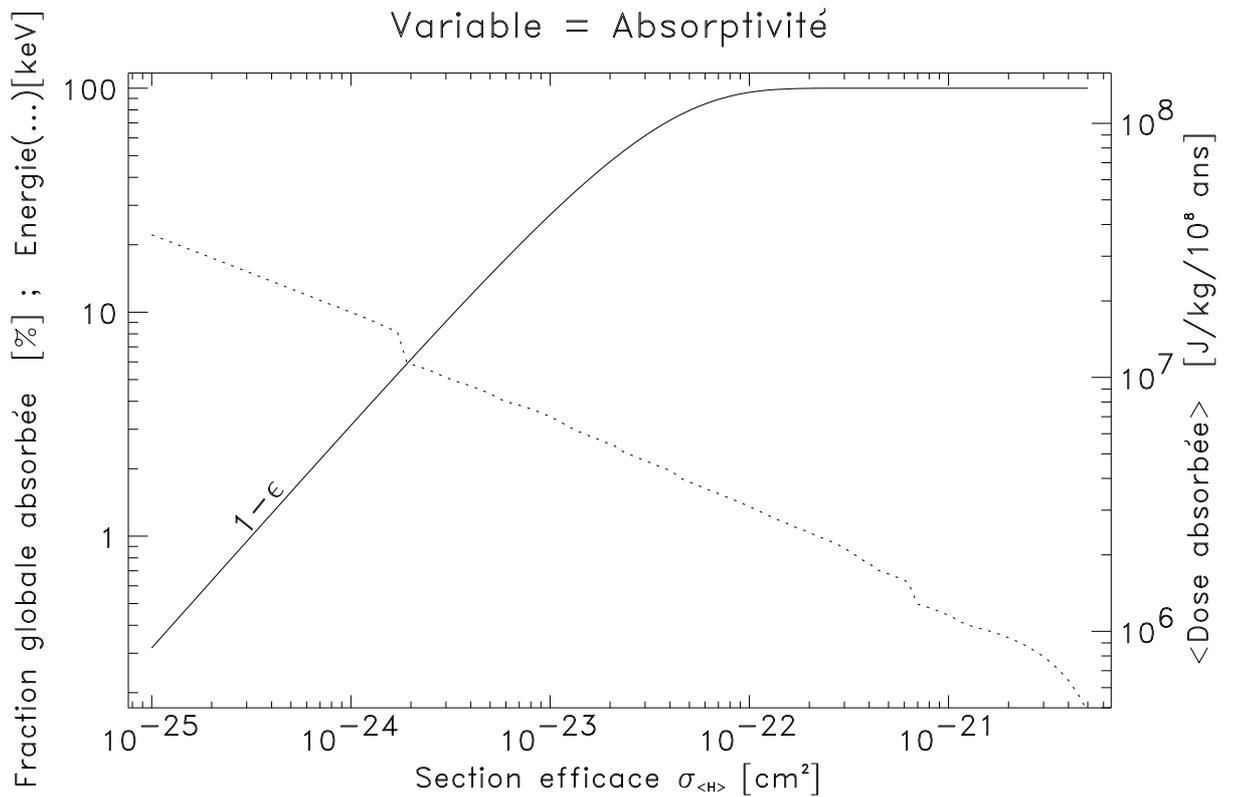
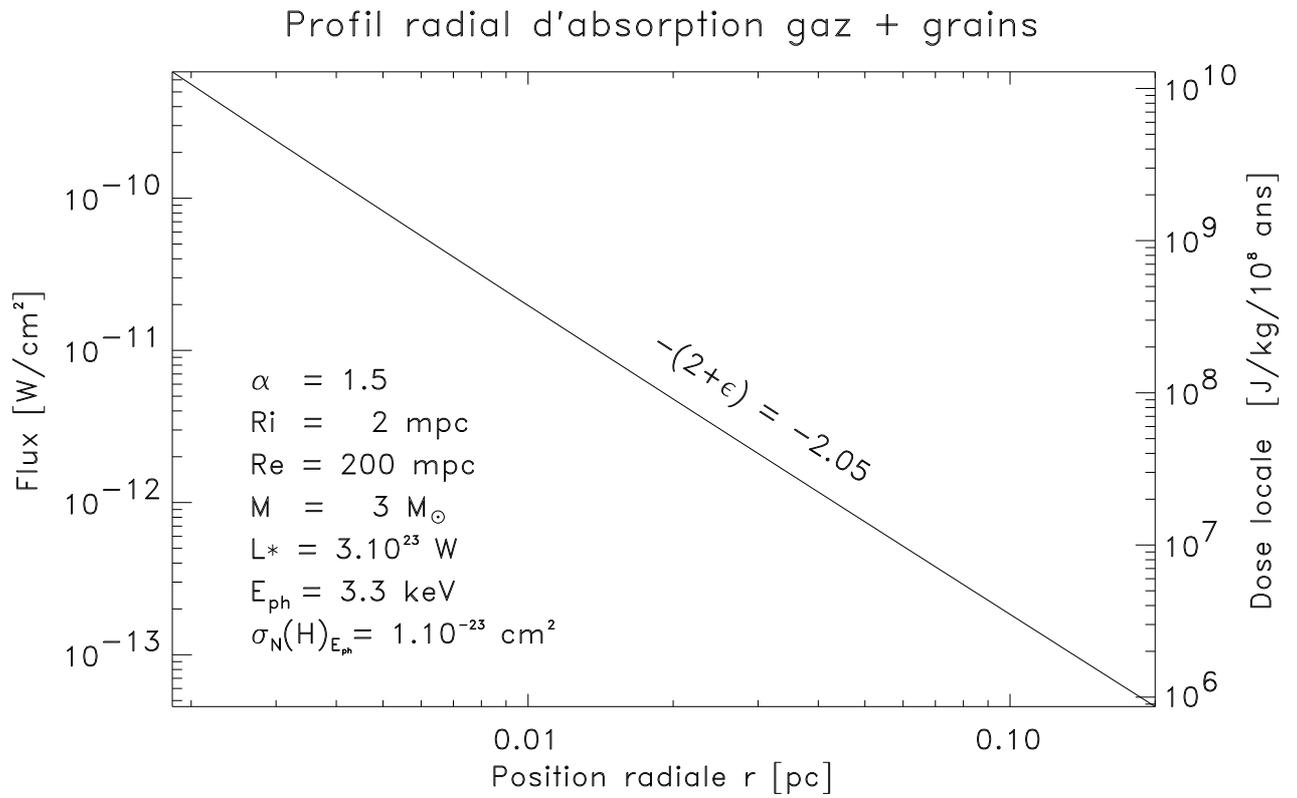


FIG. C.3:

Absorption globale

Faisons maintenant varier l'énergie des photons considérés. La relation liant la section efficace d'extinction (cosmique) à l'énergie de photon est rappelée en pointillés sur la figure C.3. Considérons en outre non plus les données locales internes au nuage, mais la fraction globale d'énergie absorbée au sein du nuage (courbe pleine, figure C.3). Deux régimes distincts se succèdent pratiquement sans régime intermédiaire : 1) Pour les faibles sections efficaces d'absorption ($E > 2$ keV), le nuage est optiquement mince ; l'énergie totale absorbée croît de manière quasi linéaire avec la section efficace. 2) Pour $E < 2$ keV, le nuage devient optiquement épais : pratiquement toute l'énergie est absorbée.

À l'énergie moyenne de 3.3 keV à laquelle nous nous plaçons par défaut, le nuage "nominal" est donc optiquement mince.

C.3 Influence des paramètres géométriques du nuage

Nous avons vu en section C.1 que les régions de formation d'étoiles se structurent en échelles spatiales diverses. Les caractéristiques des condensations que nous considérons sont elles-mêmes variées. Il est donc intéressant de voir comment évoluent les régimes d'absorption évoqués ci-dessus en fonction des différents paramètres géométriques du nuage considéré. Cette étude a été réalisée pour le modèle de nuage et de source dont les caractéristiques nominales sont rassemblées en légendes des figures C.1 et C.2. Les trois variables géométriques indépendantes considérées sont

- Le rayon interne R_i du nuage.
- Le rayon externe R_e du nuage.
- La compacité du nuage, auquel on fait subir une dilatation ou une contraction d'un facteur K , dit *facteur d'échelle*.

L'amplitude des variations géométriques considérées s'étend de $1/50$ à $\times 50$. La variation de chaque paramètre fut effectuée à valeurs nominales fixées de tous les autres paramètres. En outre, ces variations ont été effectuées à **masse totale du nuage constante**. Cette contrainte induit une variation de la densité centrale N_0 du nuage. La fonction N_0 (paramètre) est représentée en tirets sur chacun des trois graphiques C.4, C.5 et C.6 (page 203). Il est intéressant de noter que ces variations suivent systématiquement une loi de puissance (ligne droite en échelles graphiques log-log). Les indices de décroissance mentionnés ont été déterminés *de manière graphique*². Ces indices semblent prendre des valeurs simples. Le soin est laissé au lecteur de retrouver ces valeurs remarquables de manière analytique, en utilisant probablement les approximations qui s'imposent ($R_i \ll R_e$). Dans le cas de la variation du rayon interne R_i , l'indice a été identifié à $-\alpha$ d'après les résultats des modélisations effectuées pour les deux valeurs $\alpha = 1.5$ et $\alpha = 2$.

La fraction globale d'énergie et la dose moyenne absorbées ont été calculées pour chaque valeur du paramètre considéré. La dose moyenne est définie comme le rapport énergie totale absorbée / masse totale du nuage. Aucun cas n'est donc fait de la "répartition" de cette dose au sein du nuage, cette étude ayant été abordée en section C.2. La constance de la masse totale du nuage implique la proportionnalité de la fraction globale d'énergie et de la dose moyenne absorbées. Ces deux quantités sont ainsi décrites par la même courbe (trait plein)³ des graphes C.4, C.5 et C.6. La valeur saturante de la dose absorbée correspond en outre à $L_*^x / M \times (10^8 \text{ ans})$. Les indices de décroissance mentionnés ont été mesurés de manière graphique.

² En cas de double échelle verticale, chaque indice est situé du côté de la courbe donnant directement sur l'échelle graphique verticale à laquelle il se réfère.

³ Pour chaque figure, les deux échelles en ordonnées externes permettent de lire cette courbe soit comme fraction globale, soit comme dose moyenne.

FIG. C.4:
Variable = Rayon interne Ri

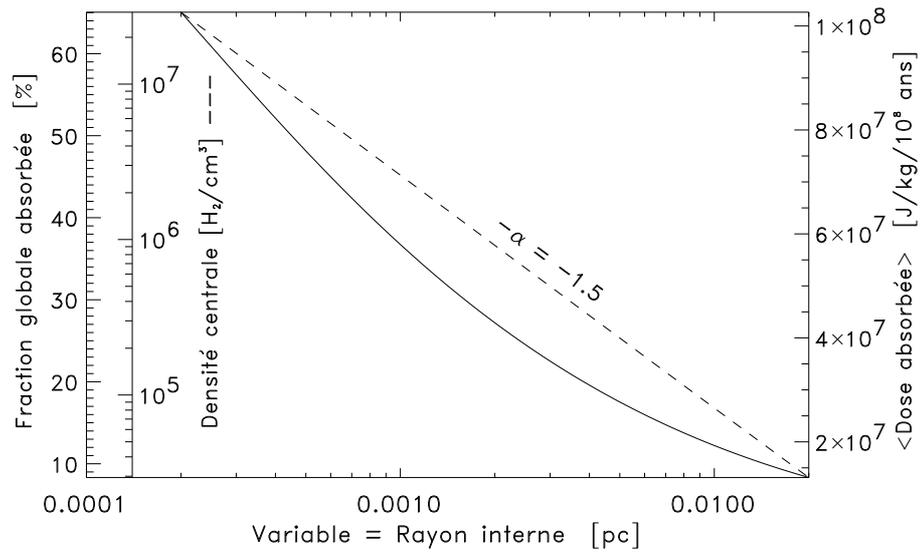


FIG. C.5:
Variable = Rayon externe Re

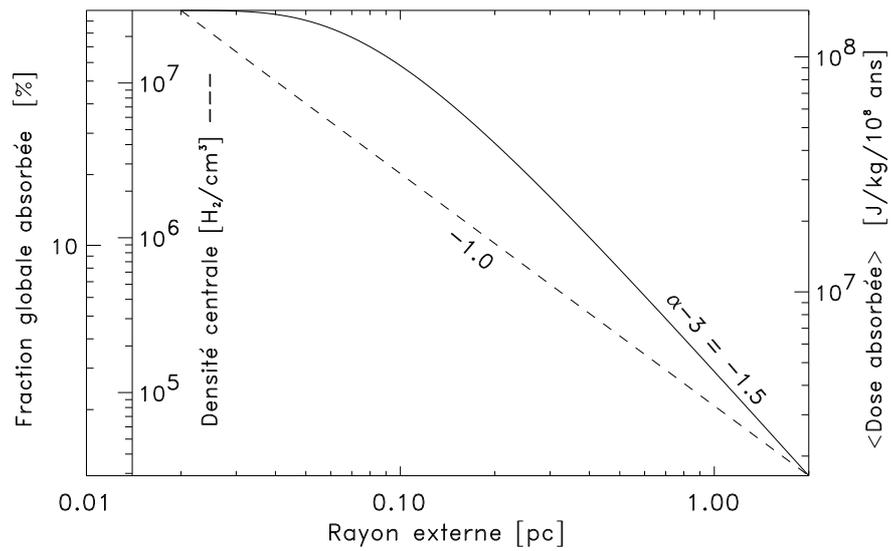
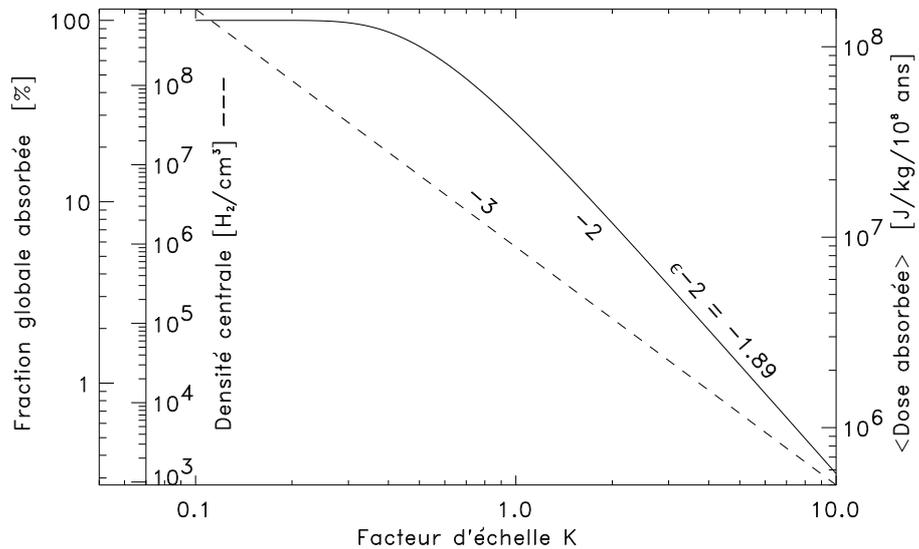


FIG. C.6:
Variable = Compacité K



Ces trois figures donnent les principales caractéristiques des résultats de la modélisation. Ces caractéristiques sont stables pour le modèle considéré. Nous les retrouverons dans les graphes tri-dimensionnels faisant l'objet de la section suivante, graphes dont la lecture est plus complexe.

C.4 Influence de l'énergie de photon

L'étude effectuée précédemment pour $\alpha=1.5$ et $E=3.3$ keV est ici généralisée au domaine $[0.8, 20]$ keV d'énergie de photon. En outre, l'influence de l'indice α de décroissance en densité radiale est évaluée en considérant également la valeur $\alpha = 2$. Les résultats de la modélisation sont illustrés page 205. Pour chaque graphe, le paramètre géométrique variable figure en abscisse principale ; l'énergie de photon, en abscisse secondaire (profondeur) ; la dose moyenne absorbée figure en ordonnée verticale.

Les calculs ont été effectués en terme de sections efficaces, avant d'être convertis en terme d'énergie de photon suivant la relation illustrée en figure C.3 (pointillés). Les graphiques présentés ici sont donc affectés par les seuils d'absorption, la principale discontinuité visible étant due au fer, à $\simeq 6-7$ keV.

Le niveau de saturation des doses (gaz + poussière) représentées pour une durée d'irradiation de 10^8 ans vaut environ 0.2 [GGy], correspondant à une dose de $\simeq 10$ GGy pour la seule poussière.

La forme générale des "nappes" dépend peu du paramètre géométrique considéré. Seule la position du "pli" séparant les régimes optiquement mince et épais varie.

La variation des doses est moins sensible à α pour les variations du rayon interne R_i que pour celles du rayon externe R_e ou de la compacité K .

Enfin, notons que pour α fixé, les variations de doses observées pour une dilatation ou une contraction K du nuage sont moindres que les effets cumulés des dilatations ou contractions indépendantes des rayons internes et externes.

Dose moyenne absorbée [J/kg/10⁸ ans]

$\alpha = 1.5$

$\alpha = 2$

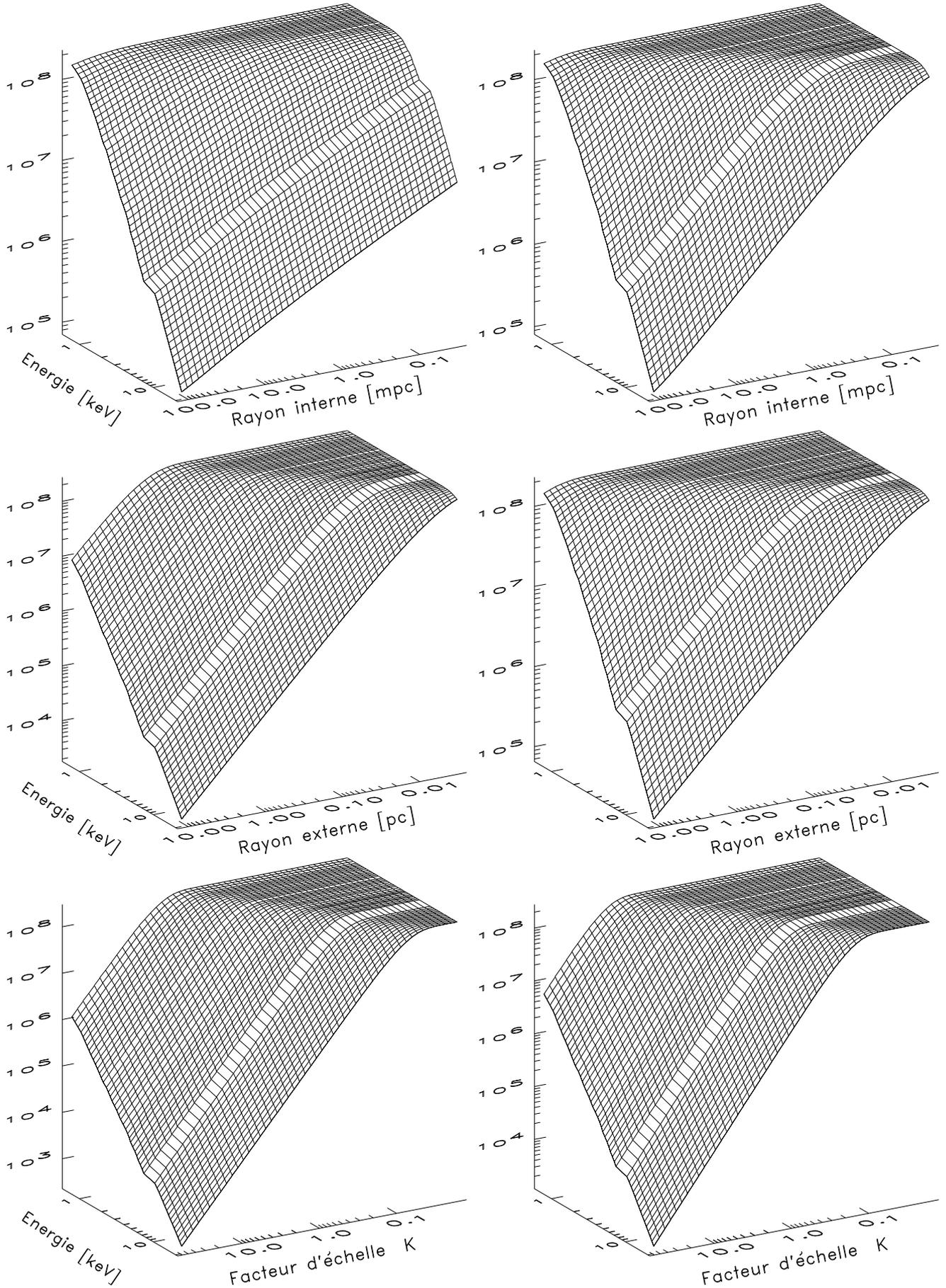


FIG. C.7:

Annexe D

Étoiles binaires serrées RS CVn

Suite à l'effondrement de leur nébuleuse d'origine, deux étoiles de masse moyenne (solaires) peuvent naître très proches l'une de l'autre, tout en ayant initialement des périodes de rotation propre a priori différentes. La faible séparation des deux étoiles résulte en deux effets principaux : 1) La période orbitale du couple est courte (typiquement quelques jours). 2) Les deux étoiles sont soumises à d'importantes forces de marées mutuelles. On montre alors que l'asymétrie des globes stellaires provoquée par ces forces de marée ("balourds stellaires") induit la synchronisation de la période de rotation de chacune des étoiles avec la période orbitale du couple ¹. Par effet dynamo, cette courte période de rotation propre induit alors un fort champ magnétique stellaire individuel. La rotation co-phasée et la faible distance entre les deux étoiles laissent alors à penser que des lignes de champ magnétique communes aux deux étoiles pourraient s'établir de manière stable, engendrant ainsi un métamagnétisme stellaire. Enfin, la déformation des globes stellaires limite probablement la rotation différentielle de chacun d'eux, préservant ainsi les lignes de champ au sein de chaque étoile. Ces différents effets contribuent tous à créer une intense activité magnétique coronale dont la forte émission de rayons X est le principal corollaire. Le premier système binaire de ce type identifié a donné son nom à la classe regroupant les étoiles similaires : RS CVn.

Nom	HR 1099	UX Ari	σ Gem	RS CVn	AR Lac	HK Lac
$L_{0.1-3 \text{ keV}}$ [10^{23} W]	26	21	20	19	15	14
T_{orbitale} [jour]	2.8	6.4	19.5	4.8	2.0	25.1

TAB. D.1: Quelques luminosités X et périodes orbitales (²)

Masses	: 1 ~ 1.5 M_{\odot}
Rayons * (AR Lac)	: 1.5 + 2.8 R_{\odot}
Séparation (AR Lac)	: 9.2 R_{\odot} = 0.043 UA
Type spectral	: K0 IV/V + étoile de la séquence principale
Couleur	: Excès rayons X et IR
Variabilité	: Flashs radio et X

TAB. D.2: Caractéristiques physiques et observationnelles

Les luminosités X et périodes orbitales de quelques-unes de ces étoiles sont présentées en table D.1. Ces luminosités X sont typiquement 1000 fois supérieures à celle du Soleil calme, et sont du même ordre de grandeur que celles des étoiles naissantes. La table D.2 mentionne les principales caractéristiques physiques et observationnelles de ces couples stellaires. Remarquons notamment leur excès d'émission IR, probablement dû à la présence de poussière dans leur environnement. Outre les éclipses mutuelles observables si la ligne de visée de l'observateur ne s'écarte pas trop du plan orbital du couple, les courbes de lumière de cette classe de binaires semblent modulées par la présence de taches photosphériques sombres géantes dont l'existence — confirmée par imagerie Doppler — ne fait qu'étayer l'origine coronale de l'émission X observée.

¹ Ce phénomène mécanique est assez général. On explique de la même manière le fait que la Lune présente toujours la même face à la Terre (rotation dite *fixe*). Du fait de sa masse notablement plus grande et de sa plus grande symétrie de révolution, et bien qu'elle continue à ralentir sa rotation, la Terre n'est pas encore en rotation fixe par rapport à la Lune.

² D'après [Charles & Seward 1995, p.105,110].

Annexe E

L'astronomie multi-spectrale

En astronomie, seule une *approche observationnelle multi-spectrale* peut nous permettre de pleinement apprécier la richesse de l'information astrophysique. Alors que la lumière visible — le domaine optique — a été le domaine spectral d'étude largement dominant jusque dans les années 1960, la récente et rapide évolution des techniques d'observation relatives aux autres domaines spectraux — des ondes radio aux rayons γ , voire même, par extension, à la détection des particules et rayons cosmiques de grande énergie — permet d'accéder à la physique des astres avec une acuité toujours plus grande¹. À ce titre, les astronomies IR et X sont particulièrement florissantes.

E.1 Essor de l'astronomie IR

Les débuts de l'astronomie IR furent signés par des observations au sol, en ballons stratosphériques et en fusées de courte durée. La vapeur d'eau atmosphérique ménage en effet quelques fenêtres spectrales à travers desquelles il est possible de travailler. Cependant, le besoin de s'affranchir totalement de l'écrantage atmosphérique aboutit au projet d'un observatoire spatial IR. En 1982-83, le satellite IRAS (InfraRed Astronomical Satellite) fut ainsi le premier à accéder de manière extensive aux fenêtres IR jusqu'alors inaccessibles au sol, jusque dans l'IR lointain ($100\mu\text{m}$). IRAS marqua l'envol de l'astronomie IR autant que l'essor de la recherche en matière de détecteurs IR. Ces améliorations instrumentales profitèrent et continuent à favoriser le développement des observations IR possibles au sol. Bien que spectralement plus contraintes, les observations au sol restent en effet beaucoup moins coûteuses que l'envoi d'un satellite tel que IRAS. En outre, la durée de vie effective d'un satellite IR tel que IRAS est directement limitée par les réserves d'hélium liquide du satellite. En effet, après épuisement du fluide cryogénique refroidissant les optiques IR, toute observation spatiale infrarouge devient impossible, de même que tout réapprovisionnement du satellite en hélium. La durée des observations infrarouges à bord d'un satellite est typiquement de 1 à 2 ans.

Ainsi voit-on toujours fleurir de nos jours, au sol, des projets ambitieux tel que DENIS². Un tel projet peut se permettre de cartographier le ciel en infrarouge proche, de manière extensive et profonde. Cette stratégie est directement complémentaire de celle des télescopes infrarouges spatiaux, lesquels, faute du temps nécessaire à mener à bien une telle cartographie, fonctionnent en mode pointé³. Cette continuelle activité au sol permet de patienter avant l'envoi en novembre 1995 — soit 13 ans après IRAS — d'un second satellite IR : ISO (Infrared Space Observatory). Les réserves cryogéniques de ISO étaient prévues pour durer 15 mois.

¹ [Léna 1986] donne un large panorama des techniques instrumentales utilisées en astronomie

² DEep Near Infrared Survey : Cartographie profonde du ciel en proche infrarouge.

³ *Choix* des sources IR observées, et pointage du télescope vers celles-ci.

En fait, leur gestion rigoureuse permettra de faire fonctionner le satellite jusqu'au printemps 1998, doublant ainsi la durée de vie nominale du télescope. L'énorme et riche quantité d'information spatiale et spectrale nouvelle qui en est issue en est augmentée d'autant.

E.2 L'âge d'or de l'astronomie X

Parallèlement à l'astronomie IR, celle des rayons X a également beaucoup évolué depuis 30 ans. Cependant, les contraintes relatives à l'un et l'autre domaine d'observation sont sensiblement différentes :

- Le domaine spectral X s'étend sur près de 3.5 ordres de grandeurs, entre 100 eV et 500 keV (contre 2.5 en IR : 0.8-200 μ m).
- Contrairement à l'IR, aucune observation X n'est possible depuis le sol.
- L'observation des sources X astrophysiques nécessite souvent un temps d'intégration nettement supérieur⁴ à celui des observations IR.

Bien que la durée de vie typique d'un satellite X soit de 2-10 ans⁵ (contre 1-2 ans en IR), ces différentes contraintes observationnelles nécessitent la mise en oeuvre de télescopes X exclusivement spatiaux à un rythme nettement supérieur à celui de la satellisation de télescope IR. Aussi, l'astronomie X a-t-elle dû attendre le plein essor des techniques spatiales, dans la fin des années 60, pour elle-même pouvoir prendre son envol. Après quelques lancements de rockettes emportant des détecteurs X pour de très courtes périodes, le satellite *Uhuru* fut le premier à cartographier tout le ciel en X, entre 1971 et 1974. Il permit ainsi de dresser un catalogue de 339 sources X. Si seulement 2 télescopes spatiaux IR — IRAS et ISO — ont été lancés durant ces 30 dernières années, près de 20 observatoires⁶ astronomiques X ont été satellisés depuis *Uhuru*. Les principales initiatives reviennent aux USA (*Uhuru*, Copernicus, Ariel, HEAO-1, Einstein, ...), au Japon (*Hakucho*, *Tenma*, *Ginga*) et à l'Europe (EXOSAT, ROSAT). Le ballet spatial continue sur un rythme soutenu, puisque après ROSAT lancé en 1990, près de 1 nouveau satellite X par an a été ou sera lancé entre 1993 et 2000. On peut principalement mentionner :

1. ASCA (Japon, 1993)
Imagerie et spectroscopie jusqu'à 10 keV (limite de Einstein = 5 keV).
2. SAX (*Italie*, Pays-bas, 1996)
Large domaine spectral jusqu'en X très durs (0.1-200 keV).
3. AXAF (USA, 1998)
Imagerie, excellente résolution angulaire (<1"), spectroscopie (< 7 keV).
4. XMM (ESA, 1999)
Conçu pour la spectroscopie (< 10 keV). Imagerie ($\Delta\theta \simeq 15''$).
5. ASTRO-E (Japon, 2000 ?)

⁴ Les temps d'intégration se comptent communément en kilo-secondes

⁵ Les contraintes thermiques sur les télescopes X sont nettement moindres que celles relatives aux télescopes IR.

⁶ [Charles & Seward 1995, p.36]

Annexe F

Signatures IR d'autres rayonnements

Une **recherche bibliographique** concernant les signatures infrarouges de la photochimie induite par d'autres particules ou rayonnements que les rayons X sur des matériaux d'intérêt astrophysique fut effectuée à l'aide de la base de données bibliographiques INSPEC(Physique). Cette recherche couvre de manière exhaustive la période janvier 1989 – mai 1997, pour l'ensemble des publications du catalogue INSPEC (~ 9000 titres), auxquelles s'ajoutent quelques références ponctuelles antérieures à 1989. La chaîne logique de recherche INSPEC fut : *Irradiation AND (infrared OR IR)*. Cette recherche aboutit à la sélection de 1018 articles. Notons que le volume des publications sélectionnées a doublé entre 1991 (91 articles) et 1996 (187 articles). Cette inflation est notamment due à l'explosion, durant les 5 dernières années, du nombre d'articles ayant trait à l'irradiation de matériaux par des ions.

Environ 50 % de ces 1018 articles furent éliminés au seul examen de leur titre, les matériaux concernés étant sans intérêt pour nous. Les résumés des ~ 500 articles restant ont été passé en revue, afin d'aboutir à la sélection des 91 articles les plus pertinents (matériaux et rayonnements intéressants, articles en anglais, etc). Certains de ces 91 articles abordent un thème de manière redondante, de sorte que seuls les 67 articles les plus récents (à matériau et rayonnement donnés) sont mentionnés ici. Les publications retenues mentionnent très probablement les articles "fondateurs".

Les publications finalement sélectionnées sont référencées en table F.1, par types de matériaux et par natures de rayonnement respectifs. Afin de ne pas multiplier à outrance le nombre de lignes du tableau, certains matériaux ont été regroupés par familles. Certaines lignes du tableau peuvent comporter des références concernant un matériau non mentionné en titre de ligne, mais de composition voisine (exemple : les fils polyimides (contenant de l'azote) sont mentionnés dans la rubrique *solides organiques*, lesquels font notamment référence aux polymères organiques). Les références à ces matériaux ayant une "parenté éloignée" sont notées entre parenthèses. Les références notées en *italiques* indiquent que le matériau considéré est un *produit* de l'irradiation, sans en être à proprement parler un réactif. Les références (extra) en petits caractères ne précisent aucune données IR.

Les numéros tabulés renvoient à la liste subséquente des références. Cette liste précise la référence bibliographique de chaque publication, et donne un bref aperçu du contenu de l'article (résumé de résumé). La nature des réactifs, les caractéristiques du rayonnement, et les moyens de caractérisation utilisés sont le plus souvent précisés. Certains éléments d'interprétation donnés par les auteurs sont parfois d'un intérêt immédiat, en regard du travail exposé dans cette thèse. Ces éléments sont alors brièvement mentionnés, en guise d'apéritifs.

Différentes **lacunes** affectent ce tableau. Il est certes possible que les thèmes concernés aient fait l'objet d'études antérieures à 1989. Le lecteur désireux d'en savoir plus devra alors mener une recherche bibliographique plus poussée. Il est cependant peu probable que la bibliographie complémentaire soit abondante, voire existante. À l'instar de ce que je mentionnais précédemment en rayons X, notons en particulier que les glaces n'ont peu ou pas été étudiées sous irradiation protonique ou sous rayons γ . Le SiC et les silicates sont également délaissés, et leur évolution sous rayons γ , neutrons, protons, électrons et ions restent pratiquement inconnues. Le cas du graphite est probablement moins "alarmant". Ce matériau est en effet très utilisé dans "l'industrie nucléaire". Il serait donc étonnant qu'aucune étude antérieure à 1989 n'ait été menée.

"Rayonnement"	E < UV (laser)	UV, VUV	Rayons γ	Neutrons	Protons	Électrons	Ions
Matière							
Glaces		19,32			31, 44, 45, 47,49, 53	14, 15	16, 17, 23, 24, 31, 49, 55, 61
Matériaux organiques (C, H)	11	22, 32, 50, 54, 57, 63	33,60,64	60	29, 46, 50, 57	8,39,66,67	13, 29, 30, 34, 36, 37, 43, (42), 50, (52), (61), (62), (65)
Graphite	11			1		1,2	1, 26
SiC, Si _{1-x} C _x		3, 5	21,41	9			4
Si + H + C + O		3, 35	59	59		7	
SiO ₂ , SiO		12,18,3	25, 41	56	25	10, 58	20, 38, 40, 56
Silicates, autres oxydes			6			27	38

TAB. F.1: Effets d'autres agents irradiants : Orientations bibliographiques

- [Burchell 1997] : Graphite, matériaux carbonés + neutrons, électrons, ions.
Les modifications structurales sont discutées, ainsi que les variations résultantes des propriétés physiques telle que la conductivité électrique. La spectroscopie IR n'est pas abordée en tant que telle.
- [Ugarte 1992] :
Particules de suie (carbone) + irradiation électronique intense.
Canon = Microscope électronique 300 kV. Fluence ~ 200 A/cm², durant quelques dizaines de minutes. Formation de particules graphitiques *sphériques* de 1-3 nm de diamètre. Tout réseau graphitique initialement plan se courbe jusqu'à se refermer en volume sphérique ou tubulaire.
- [Niwano *et al.* 1996] :
Si(OCH₃)₄, Si(OC₂H₅)₄, Si(CH₃)₄ + VUV synchrotron \rightarrow SiC, SiO₂ + H₂ + CO + hydrocarbures.
Photochimie induite à T=80 K. La cinétique de désorption de CO est différente de celle de H₂ et des hydrocarbures. L'étude IR des résidus de l'irradiation met en évidence la formation de SiO₂ et de SiC amorphe.
- [Calcagno *et al.* 1996] : Si + ions C⁺ \rightarrow Si_(1-x)C_x
Formation de Si_{1-x}C_x (x=0.22-0.59) par implantation d'ions C⁺ dans Si. Fluence(C⁺) $\simeq 5.10^{16}$ –
3.10¹⁷ ions/cm², avec E(C⁺)=10-30 keV. Le recuit thermique à T > 850 °C induit la formation de domaines cristallins dans le matériau initial amorphe. L'intensité des bandes IR attribuables à

l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ croît linéairement avec x jusqu'à saturation et décroissance pour $x > 0.5$. Cette saturation est attribuée et caractérisée par la **formation d'aggrégats graphitiques**.

5. [Chayahara *et al.* 1993] : Si + ions C^+ \rightarrow SiC.
L'implantation de $1,5 \cdot 10^{18}$ ions C^+ de 1.5 MeV dans un wafer de silicium à 880 °C engendre une couche de SiC cristallin (de type 3C), caractérisée en MIR et par diffraction X.
6. [Sandhage *et al.* 1989] : Fibres silicates-germanium + rayons X ou γ
Création de 2 types de centres colorés absorbant en IR.
7. [Takeuchi & Furukawa 1995] : Film poly(di-méthyl silane) + électrons.
L'orientation du squelette silicium du polysilane est initialement bien déterminée. L'irradiation engendre des groupes de liaisons C-O-C, Si-O-C, et/ou Si-O-Si analysés par spectroscopie FTIR.
8. [Fink *et al.* 1997] : Plexiglas + ions lourds (GeV).
Analyse spectrométrique UV et IR (2.5-20 μm) des produits de la réaction, en fonction de la profondeur sous la surface irradiée.
9. [Sarlis *et al.* 1997] : Si + neutrons rapides.
Etude de 3 bandes satellites IR situées à 839, 833 et 824/cm, et de leur évolution en fonction d'un recuit thermique additionnel.
10. [Martin *et al.* 1996] : Quartz SiO_2 + électrons.
Irradiation à l'aide d'un TEM¹ de : 1) Quartz synthétique incolore de haute pureté et bas taux de dislocations. 2) Améthyste à fort taux de fer, plus ou moins hydratée, à fort taux de dislocations. Pré-traitement thermique (T~800 K). Caractérisation par AAS, spectroscopies FTIR et Raman, topographie X, REM, et TEM en SAED. La radiolyse fut effectuée à une température de 10–300 K à 100 kV, et de 70–850 K à 200 kV. Dommages caractérisés par la décroissance des bandes de Kiruchi et de la réflectivité de Bragg. À dommages fixés, la fonction dose(T) est déterminée.
11. [Ferretti *et al.* 1996] : Fullerite + laser IR \rightarrow structures graphitiques.
Formation de structures en tresses linéaires, ou polyédriques creuses en onion. Caractérisation aux microscopes électroniques à ballayage et par transmission. Discussion des processus de synthèse de différentes formes allotropiques de carbone.
12. [Awazu & Onuki 1996] : a : SiO_2 + VUV (onduleur) \rightarrow Changements structuraux.
Les auteurs observent une augmentation de la fréquence IR du pic principal à 1080/cm. Ils en déduisent une variation de l'angle moyen Si-O-Si.
13. [Balanzat *et al.* 1996] : Polystyrène + ions lourds rapides
Analyse par spectroscopie FTIR. Création de groupes insaturés : alcyne, allène, vinylidène, vinyl, trans-vinyl. Apparition d'une bande d'absorption large au voisinage de 1600/cm, attribuée à des double liaisons de divers degrés de conjugaison. Discussion du rôle possible de l'ionisation multiple des cycle aromatiques dans les transformations du matériau.
14. [Dubochet & Lepault 1984] : Glace H_2O (4.2-20 K) + e^- (100 keV).
Contexte = Cryo-microscopie électronique. *Aucune donnée IR*. Changements de phase cristalline \rightarrow amorphe. Pour des doses 100-2000 e^-/nm^2 , on assiste à une "dévitrification anormale".
15. [Talmon 1984] : Glace H_2O + inclusions organiques + e^- .
Aucune donnée IR. Etude / description des interactions entre les inclusions et la matrice sous flux électronique, en fonction de la nature des inclusions, et de la cristallinité de la matrice. Ces variations sont expliquées en termes de chimie radicalaire.
16. [Leto *et al.* 1996] Glaces H_2O et $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$ + ions
Etude par spectroscopie IR des changements structuraux des glaces.
17. [Strazzulla *et al.* 1995] : Glaces (hydratées) de CO, CH_3OH , CH_4 , CO_2 + ions rapides.
Effets physico-chimiques étudiés par spectroscopie IR : Formation de nouvelles molécules et d'un résidu organique réfractaire, changement du profil des bandes IR. Étude du rapport CO/CO_2 résultant des irradiations.
18. [Park *et al.* 1996] : Film SiO_2 + rayonnement synchrotron (UV ?)
Spectroscopie IR ATR. Observation de migrations de surface, augmentant la rugosité du film. Défauts paramagnétiques liés à l'oxygène, observés par résonance de spin électronique.

¹ Microscope Électronique par Transmission.

19. [Greenberg *et al.* 1995] : Glaces + UV solaires spatiaux.
Spectroscopie IR 1-5 μm , notamment des bandes $\nu(\text{CH})$ à 3.4 μm .
20. [Rodichev *et al.* 1996] : Film a-SiO + ions lourds rapides : $2 \text{SiO} \longrightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$.
Étude des changements structuraux du film (T=300 K) par spectroscopie de rétro-diffusion Rutherford, analyse de réaction nucléaire, microscopie électronique et spectroscopie IR par transmission. Chaque ion perturbe une zone de 10-30 nm de diamètre. Des agrégats Si de 2-3 nm de diamètre se forment au centre de la trace de l'ion. Le film irradié présente une photoluminescence "large" à $\sim 600 \text{ nm}$.
21. [Astrova *et al.* 1996] : Si poreux + γ
Étude de la dépendance de l'intensité de photoluminescence et de l'absorption IR du silicium poreux en fonction de la dose γ absorbée.
22. [Wollersheim & Hormes 1996] : Polymères + VUV (?) synchrotron
23. [Strazzulla *et al.* 1995] : Glaces + ions.
Production de solides moléculaires, de matériaux polymérisés, et de carbone amorphe à partir de glaces d'hydrocarbures et de pentacène. Spectroscopies IR et Raman in situ.
24. [Celi *et al.* 1995] : Glace de butane (10 K) + ions He (3 keV).
Spectroscopies IR et Raman in situ.
25. [Pirish *et al.* 1994] : Quartz monolithique, Silice SiO_2 poreuse + γ , protons (2 MeV).
Variations de transmittivité mesurées dans l'UV (200-900 nm) et l'IR (1.8-25 μm). Effets de la formation de centres colorés. Comparaison avec les effets de recuit thermique.
26. [Compagnini *et al.* 1995] : Graphite HOPG + ions
Modifications structurales observées et étudiées par spectroscopies IR et Raman, pour des fluences modestes (0.2 eV déposés/carbone).
27. [Dudko *et al.* 1995] : Verre silicate + électrons < 5 keV.
Observation de processus de diffusion thermo-stimulée et de désorption de surface (jusqu'à 1 μm en épaisseur). Décroissance du taux d'atomes d'oxygène pontant, et polymérisation progressive de la surface.
28. [Damcott *et al.* 1995] : Installation d'irradiation ionique.
Contrôle de la température de l'échantillon (-196°C, 600°C), de la dose et de son homogénéité.
Lieu : Michigan, USA.
29. [Wang *et al.* 1995] :
Film de carbone-diamant (hydrogéné) + Fe^+ (110 keV) / C^+ (114 keV) / protons (1.5 MeV).
Fluence maximale : 10^{17} ions/ cm^2 . Caractérisation avant et après irradiation par spectroscopies IR d'absorption et Raman (2-2.7 μm , 3.1-4.2 μm), résistivité électrique, spectroscopie électronique Auger et par perte d'énergie par réflexion. Augmentation du nombre de liaisons sp^2 .
30. [Barshilia *et al.* 1995] : Film carbone de type diamant + ions Ni (85 MeV).
Spectroscopies IR et Raman, ellipsométrie.
31. [Kaiser *et al.* 1995] : Simulateur de rayons cosmiques.
Dépot de glaces organiques. Température : 10-340 K. Pression : 10^{-10} mbar. Irradiation par protons (7.3 MeV, ou particules α (9 MeV). Caractérisation par spectromètre de masse (phase gazeuse) et par spectroscopie FTIR.
32. [Duley *et al.* 1995] : Glaces organiques + UV \longrightarrow Carbone amorphe \pm hydrogéné et hydraté.
Les auteurs montrent que le **temps caractéristique de déshydrogénation des grains cosmiques de carbone amorphe hydrogéné** exposés au champ de rayonnement UV interstellaire est de l'ordre de 10^6 ans. Cette photochimie entraîne une modification structurelle de la surface des grains qui tend à retenir les espèces non dégazées situées sous la "crouste". Le carbone subcrystal reste donc potentiellement hydraté, indépendamment des glaces recouvrant ultérieurement la crouste.
33. [El-Tonsy & Shaban] : Films polymère + rayons γ
Spectroscopie FTIR (14-34 μm) en transmission.

34. [Cannia *et al.* 1994] : Pentacène + ion.
Caractérisation par spectroscopie IR et Raman, avant, durant et après irradiation. Mise en évidence de la formation d'un réseau aromatique amorphe, ainsi que d'une déshydrogénation progressive.
35. [Watanabe *et al.* 1994] : polysilanes + UV
Caractérisation par spectroscopie FIR. Diminution de l'intensité des bandes ν_s et ν_a de Si-Si à dose UV croissante.
36. [Fink *et al.* 1994] : Polymères, polyimide + ions (MeV, GeV).
Spectroscopie IR. Les ions lourds (GeV) donnent lieu à une aromatisation des matériaux, alors que les mécanismes de radiolyse chimique dominent aux énergies inférieures (MeV). Il existe donc probablement une énergie critique séparant les deux régimes.
37. [Balanzat *et al.* 1994] : Polymères + ions lourds (MeV).
Caractérisation par spectroscopie FTIR ex situ. Comparaison des effets avec ceux produits par des électrons MeV dans des conditions similaires. On observe des effets destructifs (rupture de chaînes), et la production de radicaux (Vinyl).
38. [Toulemonde *et al.* 1994] : Oxydes + ions lourds rapides.
NiFe₂O₄, MgFe₂O₄, quartz SiO₂, Al₂O₃, soumis à des ions de numéros atomiques allant de 6 (¹²C) à 92 (²³⁸U), pour des énergies allant de 50 MeV à 6 GeV. Caractérisations par spectrométrie Mossbauer, mesures de saturation magnétique, résistance électrique, spectrométrie IR en absorption, etc. Les dommages diminuent à énergie croissante. Influence de la température d'irradiation, etc.
39. [Jones *et al.* 1994] : Polyéthylène + électrons.
Caractérisation par spectrométrie FTIR. Formation de doubles liaisons non saturées pontant les chaînes, lors des irradiations en présence d'acétylène.
40. [Slaoui *et al.* 1993] : Films SiO₂ amorphe + ions O, Ni, Xe (> 200 MeV).
Étude structurale par spectroscopie IR en absorption, ellipsométrie, etc : Déplacements atomiques, rupture/ déformation des liaisons Si-O.
41. [Fu *et al.* 1993] : Si poreux + γ .
La spectroscopie IR montre que les rayons γ accélèrent l'oxydation du silicium.
42. [Xu *et al.* 1992] : Films polyimides aromatiques + B⁺ → graphitisation.
La caractérisation en IR met en évidence une altération sévère du matériau pour une fluence atteignant 10¹⁴-10¹⁵ B⁺/cm². La ressemblance avec le graphite amorphe est confirmée en spectroscopie UV-visible.
43. [Paterson *et al.* 1994] : Films a-C :H + ions He.
Déshydrogénation et changement de structure du film. Épaisseur de diffusion de l'hydrogène moléculaire (externe ?) ~ 160-320 nm.
44. [DelloRusso *et al.* 1993] : Glace (CO₂, D₂O) + protons → H₂CO, (CH₃)₂CO, (OCH₃)₂CO.
45. [Moore *et al.* 1992] : Glace H₂O amorphe et cristalline + protons → H₂, H₂O, O₂.
Spectroscopie FIR (20-100 μ m) à T=13-155 K. Dégazages, changements de structure.
46. [Tianmin *et al.* 1992] : Films carbone sp³ + protons (1.5 MeV).
Fluences : 10¹³-10¹⁷ protons / cm². Caractérisation par mesure de résistivité électrique, spectroscopie Raman et en transmission IR. Diminution de la résistivité électrique et de la transmission IR du film par irradiation à partir d'une certaine fluence critique (10¹⁵ p / cm²). Le vieillissement à l'air des films irradiés produit une augmentation de leur résistivité.
47. [Hudson & Moore 1992] : Glace H₂O + protons (0.7 MeV).
Spectroscopie FIR à T=13-125 K. Pas de changement noté pour T>27 K; mais oscillations entre les états très cristallin et amorphe, à plus basse température (T=13 K). Proposition d'un mécanisme expliquant ces oscillations (stockage des radicaux libres créés par irradiation).
48. [Palumbo *et al.* 1992] : Glaces (CO avec CH₃OH ou CH₃OH + H₂O) + ions.
Forme de la bande CO₂ à 4.67 μ m .
49. [Kaiser *et al.* 1992] : Glace CH₃ + protons ou ³He²⁺ (17 MeV) .
Spectroscopie IR par transmission, parmi de nombreuses autres méthodes. Les chaînes aliphatiques longues, et les molécules oléfiniques, sont les principaux produits. Les cycles aromatiques, PAH et carbone amorphe sont produits pour de plus fortes doses déposées à *haute énergie*.

50. [Mahfouz *et al.* 1992] :
Polyméthylène, polyéthylène, polyoxyméthylène, paraffines aliphatiques et cycliques, naphthalène, anthracène, kérogène + (protons ou ^3He (10-20 MeV), ou VUV (< 10 eV)).
Irradiations à $T=77$ K. Analyse par spectroscopie quadrupolaire de masse, FTIR, Raman, et chromatographie en phase gazeuse. Ions plus efficaces que les UV.
51. [Strazzulla *et al.* 1992] : Glace H_2O + ion (keV).
 $T=10-100$ K. Spectroscopie IR in situ \rightarrow Amorphisation efficace de la glace initialement cristalline.
52. [Merhari *et al.* 1991] : Polyamidoimide + ions Ar^+ (200 keV), He^+ (250 kV).
Fluences : $10^{13} - 5.10^{16}$ ions / $\text{cm}^2 \rightarrow \text{CO}_2$, C=N=N, C=N-R. Forte diminution de la résistivité électrique. Discussion des mécanismes de transformation : Processus électronique / atomique.
53. [Moore *et al.* 1991b] : Glaces ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$), ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$) + protons.
Interconversion de $\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2$. Produits : Formaldéhyde, méthanol, éthanol, méthane.
54. [Salama & Allamandola 1991] : Naphtalène C_{10}H_8 + VUV $\rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_8^+$
Spectroscopie IR en matrices d'argon et de néon, à $T=4,2$ K.
55. [Strazzulla & Baratta 1991] : Glace C_6H_6 + ions He (3 keV).
Déshydrogénation, formation de PAH liés par des chaînes aliphatiques.
56. [Fukumi *et al.* 199] : Verre SiO_2 + ion O^+ (MeV).
Spectroscopie IR par réflexion (et Raman diffuse). L'angle Si-O-Si diminue à implantation croissante. Des cycles de siloxane se forment. Comparaison avec les effets dus à des neutrons : Effets similaires.
57. [Foti *et al.* 1990] : Polyéthylène + protons (1.5 MeV) ou UV (254 nm).
Photo-oxydation induite par UV. Modifications structurelles par ions.
58. [Bahadur 1989] : SiO_2 quartz + électrons (1.75 MeV).
Spectroscopie NIR (2.8-3.1 μm).
59. [Yon-Chang *et al.* 1989] :
Silicium dopé n ou p, cultivé sous atmosphère d'hydrogène, + neutrons ou rayons γ .
Spectroscopie FTIR.
60. [Cygan & Iaghari 1989] : Film polypropylène + neutrons rapides, ou rayons γ .
Flux neutronique : $2,6.10^{12}$ neutrons / cm^2 / s. Flux γ : 10^7 rad/h. Temps d'exposition ≤ 10 h.
Caractérisation des propriétés électriques (film pour condensateurs). Spectroscopie FTIR : Signes de post-oxydation (bande C=O à 1720/ cm).
61. [Khare *et al.* 1989] : Glaces H_2O et $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ + décharge de plasma \rightarrow Alcane, aldéhyde, alcool, (alcène ?), et composés aromatiques substitués.
Fluences : $10-100$ J/ cm^2 , pour $\Delta t=1-10$ h. $T=77$ K. Spectroscopie IR 2.5-50 μm .
62. [Matienzo *et al.* 1989] : Films polyimide + ions He^{2+} (1.9-3.6 MeV).
Fluences $0,25-3,0.10^{15}$ ions/ cm^2 . $T=130, 298$ K. Spectroscopie FTIR notamment utilisée. Noircissement des films. Pas de perte de masse enregistrée. Clivage des cycles imide.
63. [Cherchneff & Barker 1989] : Azulène C_{10}H_8 + laser UV (308 nm).
Fluorescence IR à 3050/ cm ($\nu(\text{CH})$).
64. [Nagels & Krikor 1989] : Trans-polyacéthylène (poudre) + rayons γ .
Dose ≤ 1 Mrad. Aucun changement structurel dramatique. Diminution sensible de la conductivité électrique.
65. [Davenas *et al.* 1989] : Polymères saturés, polyimides + ions lourds.
Augmentation de la conductivité, expliquée par l'apparition de liaisons insaturées (à haute fluence), et de phases graphitiques.
66. [Prokop'ev *et al.* 1988] : Polyéthylène + électrons.
67. [Sonoda *et al.* 1988] : Plastique à fibres de carbone + électrons.
Études : Variations des propriétés mécaniques, nature du dégazage (chromatographie, spectroscopie FTIR, de masse,...)

Annexe G

Fabrication des pastilles pour la spectrométrie infrarouge

Comme nous l'avons vu page 5.2.1, la spectrométrie par transmission d'échantillons en poudre requiert la fabrication de pastilles solides principalement constituées d'une matrice transparente en IR et dans laquelle l'échantillon est dispersé et maintenu. Le spectre de l'échantillon étant directement déduit de l'atténuation du faisceau IR traversant la pastille, il est capital que cette atténuation soit due *uniquement* à la présence de l'échantillon et soit notamment exempte d'effets de diffusion. La qualité des pastilles fabriquées est donc déterminante pour la qualité des spectres obtenus. En outre, le dosage des échantillons est également déterminant, car il permettra d'obtenir des spectres en absorptivité [cm^{-1}]. Les différentes étapes de la fabrication et de la manipulation des pastilles sont les suivantes :

1. Extraction des échantillons

Les échantillons nouvellement irradiés attendent dans leurs cellules d'irradiation, placées dans le dessiccateur sous vide à l'issue de l'irradiation. Le vide du dessiccateur est cassé à l'argon. 2 ou 3 cellules en sont extraites à l'air libre, avant de remettre le dessiccateur en pompage. La sortie simultanée de plusieurs échantillons évite de trop fréquentes ouvertures du dessiccateur.

Chaque cellule est ouverte et *entièrement vidée* dans un sachet confectionné en papier glacé (papier de pesée). Ce vidage complet mélange toutes les couches de l'échantillon. **En cas d'irradiation légèrement inhomogène en épaisseur, cette inhomogénéité est donc moyennée.** Le sachet est étiqueté, répertorié, et placé dans un sac légèrement ventilé à l'argon. La même procédure est suivie pour les 2 autres cellules sorties. Le temps d'exposition de chaque échantillon à l'air libre est alors de l'ordre de 15 mn.

2. Dosage des composés.

La quantité d'échantillon nécessaire à la préparation d'une pastille de KBr (MIR) doit être ajustée en fonction de son absorptivité. [Schrader 1995] mentionne une absorbance moyenne optimale de l'ordre de 0,5. En deçà, le signal faiblit par manque d'échantillon. Au delà, il faiblit par absorption excessive. En pratique, cette dose peut aussi être limitée par la condition de non saturation de la bande spectrale la plus intense. Ce niveau de saturation dépend de la dynamique du détecteur utilisé. Dans notre cas, une absorbance maximale de 2 à 2.2 pouvait être tolérée sans déformation notable des bandes. La table G.1 liste les paramètres IR des échantillons étudiés. La quantité d'échantillon nécessaire à la préparation des pastilles de polyéthylène pour le FIR est typiquement 2 à 3 fois plus importante que celle utilisée pour le MIR ²(pour des pastilles de même diamètre = 13mm) *L'étude en FIR est donc gourmande en échantillon.* Pour cette raison, il est préférable de commencer l'étude en MIR, avant de risquer d'épuiser en FIR la quantité limitée d'échantillon disponible.

Le dosage des composants (matrice et échantillon) se fait par **double pesée**. L'échantillon est pesé sur une balance Metler de précision ($\pm 0.5 \mu\text{g}$). Une pastille nécessite 280-300 mg de KBr

¹ Diamètre des pastilles = 13 mm

² L'intensité des bandes en FIR est souvent faible.

Matériaux	α_{\max} sur [2.5,25] μm [cm^{-1}]	Masse par pastille(KBr) [mg] ¹	Pseudo-épaisseur traversée [μm]
Ferrocène	3300	1.5	8
Naphtalène	1700	2.0	15
Pyrène	5100	1.5	8.9
Coronène	6000	0.8	4.4
Rubrène	4100	1.0	(5.4)
Vouters	2800	0.8	4.5
Vouters brut	2700	1.5	7.8
Escarpelle	7300	0.7	3.5
Escarpelle brut	7100	1.0	4.2
Graphite	34600	0.18	0.54
SiC	40000	0.30	0.70
SiO ₂	45000	0.50	1.6
Olivine	25000	0.60	1.4

TAB. G.1: Échantillons : Paramètres pour l'Infra-Rouge

en poudre grossière (MIR), ou 50 mg de polyéthylène en poudre fine (FIR). Ces quantités sont *optimales*. Une quantité plus faible de polyéthylène compromet la résistance mécanique de la pastille et rend les risques de rupture importants. Une quantité plus forte augmente de manière prohibitive l'absorbance de la matrice de polyéthylène entre $\lambda=20$ et $30 \mu\text{m}$ (cf. fig.5.3). Le KBr ou le polyéthylène sont pesés sur une balance (Metler) à 0.1 mg près.

Pour chaque composant, une feuille de papier de pesée est préalablement marquée d'un pli puis posée sur la balance. Le zéro est fait après stabilisation³. La poudre est progressivement déposée sur la feuille à l'aide d'une spatule, de manière à approximativement atteindre la masse requise. Après stabilisation et lecture de la masse, la feuille chargée est transférée *sans pertes* à l'aide d'une pincette⁴ et vidée dans le mortier. À cette fin, le pli de la feuille sert de gouttière afin de canaliser la poudre et d'éviter toute perte hors du mortier (ce qui fausserait la masse effective de poudre composant la pastille). La masse de la feuille vidée est enfin mesurée. Elle est en général légèrement supérieure à 0, des résidus de poudre étant restés accrochés. La masse de poudre effectivement déposée dans le mortier est calculée par différence.

3. Broyage de l'échantillon

L'échantillon pesé et transféré dans le mortier doit être dissocié AVANT le mélange avec la matrice. En effet, l'échantillon est imparfaitement broyé s'il est préalablement "noyé" dans une "grande" quantité de poudre de matrice.

Le broyage des échantillons durs et à grains relativement gros ($10-100 \mu\text{m}$) (charbons, ferrocène durci sous X, voire olivine ou SiO₂ insuffisamment broyés avant irradiation) entraîne souvent des *projections hors du mortier*. Ces projections doivent être impérativement évitées, afin de ne pas fausser la quantité d'échantillon effectivement mélangée avec la matrice. Plusieurs solutions contribuent à limiter ce risque :

- Pré-broyer l'échantillon AVANT de le peser et de le transférer dans le mortier. Les grains ainsi réduits donnent lieu à des projections beaucoup plus faibles. Cependant, ce pré-broyage entraîne des pertes par salissure du mortier utilisé.

³ De longues dérives ont régulièrement été observées sur la balance de haute précision, limitant parfois la précision de chaque pesée à $\pm 5 \mu\text{g}$.

⁴ Éviter le contact des gants. Leur faible porosité peut entraîner une légère humidification de la feuille de pesée par la transpiration de l'opérateur, humidification suffisante pour fausser la pesée.

- Équiper le mortier d'un couvercle (papier scotché sur le pourtour du mortier et formant une voute au-dessus de lui) percé d'un trou supérieur par lequel il est possible de passer et manipuler le pilon. Cette méthode est efficace mais assez lourde à mettre en oeuvre. Il faut en outre prendre garde de ne pas laisser des projections glisser entre le bord du mortier et celui du couvercle.
- Travailler en posant le mortier sur une feuille lisse, propre, et de couleur complémentaire à celui de l'échantillon. Toute projection y sera récoltée plus facilement. Cependant, plus les grains durs sont gros, plus les projections vont loin... En outre, en cours d'opération, de la poussière peut venir se déposer sur la feuille, et venir polluer l'échantillon.

Le choix de la meilleure méthode — voire de leur cumul — reste affaire de pratique et dépend de l'échantillon, de la taille du mortier, etc.

Le broyage des échantillons de faible cohésion ou en poudre initiale fine (féroïcène peu irradié, PAHs) ne pose pas de problème particulier. Cependant, il ne doit pas être trop poussé avant mélange avec la matrice. En effet, un broyage excessif de ces matériaux "gras" tend à encrasser le pilon et le mortier, sans possibilité de récupération lors du broyage avec la matrice (taches). Ceci se traduit donc par un biais dans la composition effective du mélange échantillon/matrice, biais qu'il convient d'éviter. Le mieux est de légèrement dissocier ces solides moléculaires sans les "beurrer" sur le mortier, puis d'ajouter un peu de poudre de matrice avec laquelle un pré-mélange sera effectué et le broyage sera poussé.

Le naphthalène et, dans une moindre mesure le pyrène, posent en outre un problème de dispersion électrostatique de l'échantillon particulièrement redoutable ! La situation devient complètement "explosive" en cas de pré-mélange avec le polyéthylène (le broyage induit probablement des charges au sein de la poudre. La nature ionique du KBr limite ces effets de charge électrique, mais la nature isolante du polyéthylène les amplifie !). Les solutions pratiquées dans le cadre des éjections des gros grains durs restent ici approximatives. En outre, il convient de régulièrement veiller à remettre dans le mortier l'échantillon broyé mais enduisant le pilon. Le seul véritable remède trouvé à ces difficultés est la prudence et la patience.

Les broyages de la poudre nanométrique de SiC et du graphite de synthèse sont pratiquement inutiles⁵. Ces poudres peuvent être directement mélangées avec la poudre de matrice.

Des remarques complémentaires concernant le broyage des échantillons, ainsi que la comparaison des effets spectroscopiques de différentes méthodes de broyage sont données en page 120.

4. Mélange avec la matrice.

Le mélange entre l'échantillon broyé et sa matrice MIR ou FIR doit être effectué avec autant d'attention. Le broyage de l'échantillon disperse souvent celui-ci sur le pourtour du mortier, voire sur le corps du pilon. Il est capital que le mélange inclut TOUT l'échantillon et TOUTE la matrice pesés, sans quoi les proportions échantillon/matrice pesées seraient biaisées. Ce biais affecterait directement la détermination de l'absorptivité α . Il est donc souvent nécessaire de rassembler le mélange au centre du mortier et de racler le pilon à l'aide d'une spatule afin que les résidus l'enduisant continuent de participer au mélange. La spatule elle-même doit être correctement déchargée dans le mortier. Il est préférable d'utiliser une *petite* spatule. Ce travail doit mener à un **mélange homogène et complet. L'homogénéité du mélange assure celle de la pastille. Cette homogénéité est capitale dans la mesure où le faisceau IR du spectromètre ne couvre que 10 à 30% de la surface totale de la pastille.**

La poudre de polyéthylène est très fine et ne requiert pas de broyage propre. En FIR, cette phase de préparation de la pastille se résume donc au mélange échantillon+polyéthylène. En revanche, la poudre de KBr requiert son propre broyage. Ce broyage est effectué simultanément au mélange avec l'échantillon.

5. Remplissage du moule à pastiller.

Les moules à pastiller sont commercialement disponibles. Un moule complet est constitué de différentes pièces en acier inoxydable :

⁵ Si le SiC présente quelques agglomérats, un pré-broyage avec une petite quantité de matrice est effectué.

- un corps massif cylindrique percé de part en part d'un puits cylindrique coaxial de 13mm de diamètre.
- 2 opercules de fermeture du puits, constitué chacun d'un petit cylindre plein et plat de 13- ϵ mm de diamètre. Leur face en contact avec la poudre pastillante est polie.
- une base sur laquelle le corps est hermétiquement encastré. Cette base comporte un joint torique, ainsi qu'une buse de pompage.
- un piston coulissant dans le puits.
- un joint torique de caoutchouc enfilable sur la partie émergée du piston. Ce joint assure l'étanchéité de la partie supérieure du puits.

Le moule est nettoyé et préparé avant les pesées/ broyages/ mélange des poudres : Un des opercule est enfilé dans la partie inférieure du corps, face polie vers le haut. L'ensemble est hermétiquement encastré sur la base. L'issue libre du puits est provisoirement couverte afin qu'aucune poussière ne s'y dépose durant la période de broyage/mélange des poudres.

Le mélange complet et homogène de poudre est rassemblé au centre du mortier. Puis il est déposé sur une large feuille de papier de pesée marquée d'un pli.

Ces 2 opérations deviennent tout à fait épiques dans le cas d'un mélange très électrostatique⁶ : Non seulement la poudre ne se laisse pas rassembler et saute allègrement sur les bords du mortier et sur le corps de la spatule de transfert. Mais en outre la poudre adhère au mortier et refuse le transfert sur le papier⁷. Le transfert de ce type de mélange ne se fait qu'au prix de lourdes pertes. Il est donc nécessaire de préparer plus de mélange (à concentration en échantillon égale). Typiquement, 75 mg de poudre de polyéthylène sont alors nécessaires pour confectionner une pastille FIR de ~50 mg (ce qui accroît encore plus la gourmandise de la spectro FIR en échantillon).

L'échantillon déposé sur la feuille de transfert devient totalement tranquille. Le pli de la feuille est utilisé comme gouttière, afin de faire glisser la poudre dans le puits du moule à pastiller. La poudre est grossièrement répartie au fond du puits à l'aide de la spatule. Le second opercule est introduit dans le puits, face polie vers la poudre. En glissant, cet opercule racle vers le fond la poudre éventuellement déposée sur les parois du puits. **L'obtention d'une pastille d'épaisseur constante nécessite alors impérativement une répartition correcte de la poudre prise en sandwich entre les 2 opercules.** Cette répartition est facilement effectuée en tapotant légèrement le dos de l'opercule du dessus avec l'extrémité de la spatule. Les tapotements doivent être répartis sur toute la surface du dos de l'opercule, et doivent être plus légers sur son bord qu'en son centre. Quelques dizaines de secondes de tapotements suffisent à laisser la poudre fluer vers les zones qui en comportent moins. Ces précautions sont simplissimes mais CAPITALES. Leur oubli aboutit 9 fois sur 10 à l'obtention d'une pastille inutilisable (voir rubrique "pressage")(cet effet est très sensible et négatif en MIR. En revanche, l'épaisseur légèrement variable d'une pastille FIR peut être un avantage⁸).

Le piston est alors introduit dans le puits du moule. Une fois arrivé en contact avec l'opercule, *il ne doit pas être retiré*. En effet, il soulèverait alors l'opercule en créant une dépression, et remettrait en cause la bonne répartition de la poudre entre les 2 opercules. Pour les mêmes raisons, *le moule doit être manipulé en douceur* après répartition de la poudre. Tout choc (latéral ou longitudinal), même minime, casse cette répartition.

Les phases de broyage, mélange et remplissage du moule à pastiller doivent être exécutées avec diligence. Il est important de limiter les risques de post-oxydation des échantillons et d'hydratation du KBr dans l'air ambiant. Ces risques sont d'autant plus grands que la surface

⁶ Au pire, PAHs (naphtalène) + polyéthylène.

⁷ Durant cette phase, l'expérimentateur peut être amené à songer qu'il s'est trompé de métier, et que l'étude du champ de potentiel électrostatique régnant à la surface d'un mortier en agate est beaucoup plus passionnante que la fabrication de pastilles IR. Cette versatilité psychologique est tout à fait normale, si elle reste passagère.

⁸ Elle limite l'apparition de franges d'interférence en brisant le parallélisme entre les 2 faces de la pastille

spécifique de la poudre est grande, c'est-à-dire après le broyage. Pour cette raison, le moule à pastiller doit être rempli et fermé juste après le mélange. Cette précaution m'a amené à acquérir 2 moules à pastiller. Ceci évite d'attendre que le moule sous presse soit libre, pour préparer la pastille suivante.

Enfin, le port d'un masque filtrant l'air humide expiré par l'expérimentateur peut être utile durant ces phases. Une précaution minimale consiste à ne pas trop s'approcher des poudres manipulées.

6. Pressage / frittage à froid.

Une presse hydraulique est utilisée afin de fritter à froid la poudre emprisonnée entre les 2 opercules du moule :

La base du moule est mise en pompage (vide primaire) 1 à 2 minutes avant la mise sous pression. Ceci permet d'évacuer l'air emprisonné entre les grains de poudre. Les pastilles fabriquées avant mars 1997 ne furent pas pompées. Cependant, après sortie de presse, l'altération des pastilles à court terme s'est montrée diminuée par le pompage. Ce pompage est capital pour les pastilles pures de KBr. Sans pompage, les pastilles de KBr sortant de la presse ont déjà un aspect laiteux dû à l'hydratation du KBr par l'air qui y est dissout. Cet aspect résulte de la diffusion de la lumière par les micro-cristallites qui semblent se former en présence de traces d'eau dans la masse de la pastille. *Cette diffusion apparente en lumière visible n'est pas tolérable en IR.* Les pastilles de KBr pur mises correctement en pompage sortent de presse *complètement limpides*. Démoulées à l'air libre, elles restent limpides au mieux \sim 1 heure, après quoi elles se voilent progressivement en surface.

En conséquence, les pastilles fabriquées à partir de mars 1997 ont été systématiquement pompées lors de leur frittage.

Après la période de pompage préliminaire, le moule et son piston sont mis sous presse. Le pompage est continuellement maintenu durant toute la durée du pressage. Le point d'appui de la presse doit être correctement centré sur le piston afin de répartir uniformément la pression sur toute la surface de l'opercule supérieur et sur la poudre frittante. Un défaut de centrage induit un défaut de frittage sur une partie de la pastille. Un tel défaut de frittage résulte également de toute surépaisseur locale de la poudre, surépaisseur due à une répartition inégale de la poudre. Les zones de la pastille incomplètement frittées laissent apparaître la structure granulaire résiduelle de la poudre-mère. Ces zones diffusent totalement la lumière visible et l'IR et apparaissent complètement opaques en transmission. Une telle zone apparaît souvent en forme de *lunule* sur le bord de la pastille. Les petites lunules n'handicapent pas la spectrométrie tant que le faisceau IR ne les voit pas. En revanche, les lunules de plusieurs millimètres rendent la pastille inutilisable. Les pastilles de KBr incomplètement frittées sont en général moins stables et se voilent plus rapidement.

Le frittage des pastilles de KBr fut quasi-systématiquement effectué sous une "pression" de 8.0 tonnes pendant 10-15 mn. Cependant, pour certains échantillons (en l'occurrence SiC, et le naphthalène), il arrive que la pastille *colle* aux opercules. Il semble alors préférable de diminuer la durée du frittage (\sim 5mn) plutôt que la pression. Les conditions de collage n'ont pas clairement été établies de manière reproductible. Leur remède non plus. Cependant, il semble que l'hygrométrie de la pièce — ou celle du KBr — joue un rôle. Quoiqu'il en soit, une pastille collée est une pastille souvent brisée ou présentant des arrachements de surface après décollage au cutter. Une telle pastille devient donc inutilisable.

En FIR, la faible cohésion du polyéthylène invite à le fritter sous plus haute pression et durant une plus longue période. En l'occurrence, les pastilles de polyéthylène ont invariablement été pressées sous 10 tonnes initiales et durant 20mn à 1 heure.

7. Démoulage de la pastille.

Durant son démoulage, la pastille ne doit subir aucune force de surface importante, telle qu'une

pression ou une dépression. En effet, il arrive régulièrement que la tranche de la pastille adhère sur les parois du puits et l'empêche d'y glisser librement. Une trop forte dépression peut alors bomber la pastille et en craqueler toute la surface. Ces craquelures diffusent la lumière et rendent la pastille inutilisable. Cette pathologie fut malheureusement assez fréquente. Les conditions d'adhésion des pastilles dans le puits ne sont toujours pas claires. Il semble cependant qu'un alésage "confortable" des opercules par rapport au diamètre du puits puisse laisser un très léger jeu latéral des opercules dans le moule. Si de la poudre très fine vient alors à glisser entre la paroi de l'opercule du bas et celle du puits, cette poudre se solidifiera en cours de frittage et provoquera un important frottement latéral au cours du démoulage. De fait, ce problème est toujours apparu pour des pastilles de KBr fabriquées avec du KBr très sec et cassant⁹. Certaines journées entières de spectrométrie n'ont engendré *que* des pastilles craquelées. Le changement de KBr est alors apparu comme un "remède miracle" à tout ce temps perdu. En conclusion, de deux maux mieux vaut choisir le moindre : Il est aisé de corriger les spectres légèrement "hydratés", alors qu'il est délicat de les corriger de la diffusion engendrée par les craquelures issues de l'emploi d'un KBr trop sec.

Pour résumer : Le craquèlement des pastilles de KBr est souvent concomitant à leur bombement. Ce bombement est dû à l'adhésion de la pastille dans le puits du moule. Cette adhésion semble due à l'emploi d'une poudre trop fine de KBr trop sec, poudre qui peut alors s'immiscer entre la paroi de l'opercule inférieur et celle du puits. L'utilisation d'une poudre de KBr légèrement plus hydraté, dont le broyage ultime est moins fin, résoud de manière satisfaisante ce problème.

Le polyéthylène est beaucoup plus souple et "lubrifiant" que le KBr. Les pastilles FIR n'ont jamais posé de problèmes particuliers au démoulage. Cependant, l'existence effective d'un léger jeu entre les opercules et la paroi du puits, et le glissement de poudre dans ce jeu, ont été mis en évidence par la présence de légères bavures de polyéthylène sur le pourtour des pastilles FIR.

En fin de pressage, la pression a typiquement décré de 1 à 2 tonnes. Le pompage est arrêté. Le joint torique enfilé sur le piston est dégagé de sa gorge. Le corps du moule est dégagé de la base où il était encastré, en laissant l'air librement affluer par la buse de pompage débranchée. Le démoulage doit être effectué en évacuant la pastille par le haut. Ceci limite les risques d'endommagement de la pastille par chute sous le moule (L'opercule supérieur et le piston suivraient le mouvement et tomberaient sur la pastille).

La pastille est prête.

8. Pesée de la pastille.

La masse de la pastille et la proportion matrice/échantillon permettent de déterminer les masses respectives en matrice et en échantillon constituant la pastille. Ces masses sont ainsi corrigées de toute incertitude due aux pertes en mélange homogène (résidus sur mortier, pilon, moule à pastiller, etc).

9. Stockage des pastilles.

Après spectroscopie, les pastilles sont stockées en dessiccateur sous vide. Ce stockage se fait par groupe de 2-3 pastilles, à l'occasion du déstockage des 2-3 échantillons prévus pour les pastilles suivantes. Entre temps, les pastilles sont laissées à l'air libre.

⁹ La consistance de la poudre de KBr est particulièrement détectable lors de son broyage manuel. Le broyage d'un KBr très sec sera plus rude (éjections) et sonore que celui d'un KBr plus souple. En outre, le KBr sec engendre une poudre fine beaucoup plus rapidement que le broyage d'un KBr plus "gras".

Références bibliographiques

- [Agarwal 1991] Agarwal B.K. : X-ray spectroscopy : An introduction (2nd edition). Springer Verlag, series in optical sciences (1991).
- [Agladze *et al.* 1994] Agladze N.I., Sievers A.J., Jones S.A., Burlitch J.M., Beckwith S.V.W. : Re-assessment of millimetre-wave absorption coefficients in interstellar silicate grains. *Nature*, **372**, 243-5 (1994).
- [Ahrenkiel 1971] Ahrenkiel R.K. : Modified Kramers-Krönig analysis of optical spectra. *J.Opt.Soc.Am.*, **61**, 1651 (1971).
- [Akhter *et al.* 1985] Akhter M.S., Keifer J.R., Chughtai A.R., Smith D.M. : *Carbon*, **23**, 589 (1985).
- [Allain *et al.* 1996] Allain T., Leach S., Sedlmayr E. : Photodestruction of PAHs in interstellat medium. I. Photodissociation rates for the loss of an acetylenic group. *A&A* **305**, 602-615 (1996).
- [Allen 1973] Allen C.W. : *Astrophysical Quantities*. Athlone Press, London (1973).
- [Alpert *et al.* 1970] Alpert N.L., Keiser W.G., Szymanski H.A. : *Infrared theory and practice of infrared spectroscopy*. Plenum Press, 2nd Edition (1970).
- [Anders & Ebihara 1982] Anders E., Ebihara M. : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2363 (1982).
- [Arnold & Wagner 1988] Arnold G., Wagner C. : Grain-size influence on the mid-infrared spectra of the minerals. *Earth, Moon and Planets*, **41**, 163-171 (1988).
- [Astrova *et al.* 1996] Astrova E.V., Vitman R.F., Emtsev V.V., Lebedev A.A., Poloskin D.S., Remenyuk A.D., Rud Yu.V. : Effect of gamma irradiation on the properties of porous silicon Semiconductors, vol : **30**, Iss : 3, 279-282 (1996). Effect of gamma irradiation on the properties of porous silicon
- [Awazu & Onuki 1996] Awazu K., Onuki H. : Photo-stimulated structural change in a-SiO₂ film with undulator radiation. *Optoelectronics - Devices and Technologies*, Vol :**11**, Iss : 1, 51-56 (1996).
- [Bahadur 1989] Bahadur H. : Infrared characterization of natural and cultured quartz : the effect of electrodiffusion and irradiation. *Journal of Applied Physics*, **66**, 4973-4982 (1989).
- [Balanzat *et al.* 1994] Balanzat E., Bouffard S., Le Moel A., Betz N. : Physico-chemical modifications induced in polymers by swift heavy ions. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B [Beam Interactions with Materials and Atoms]*, **B91**, Iss : 1-4, 140-145 (1994).
- [Balanzat *et al.* 1996] Balanzat E., Bouffard S., Bouquerel A., Devy J., Gate C. : Swift heavy ion irradiation of polystyrene. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B [Beam Interactions with Materials and Atoms]*, Vol :**116**, Iss : 1-4, 159-163 (1996).
- [Barnbaum *et al.* 1991] Barnbaum C., Kastner J.H., Zuckerman B. : The mass range of carbon stars. *A.J.* **102**, 289 (1991).
- [Barshilia *et al.* 1995] Barshilia H.C., Sah S., Mehta B.R., Vankar V.D., Avasthi D.K., Jaipal Mehta G.K. : Microstructural modifications in diamond-like carbon thin films caused by high energy ion irradiation. *Thin Solid Films*, **258**, Iss : 1-2, 123-127 (1995).

- [Bellamy 1958] Bellamy L.J. : The infra-red spectra of complex molecules (2nd edition). London : Methuen & Co LTD. New York : John Wiley & Sons, Inc.
- [Birle *et al.* 1968] Birle J.D., Gibbs G.V., Moore P.B., Sith J.V. : Crystal structures of natural olivines. *AM. Mineral.*, **53**, 807-824 (1968).
- [Blanco *et al.* 1990] Blanco A., Fonti S., Orofino V. : Temperature behavior of infrared spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared bands. *Ap.J.*, **364**, 152-156 (1990).
- [Blandford *et al.* 1990] Blandford R.D., Netzer H., Woltjer L. : Active Galactic Nuclei. Saas-Fee advanced Course 20, lecture notes 1990, Swiss Society for astrophysics and astronomy. Edité par T.J.-L. Courvoisier et M. Mayor, distribué par Springer-Verlag (1990)
- [Bodenheimer & Low 1973] Bodenheimer J.S., Low W. : *Spectrochim. Acta*, **29A**, 1733 (1973).
- [Bouvier 1990] Bouvier J. : Rotation in T Tauri stars.II. Clues for magnetic activity. *Astron.J.* **99**, 946-964 (1990).
- [Borghesi & Guizzetti 1991] Borghesi A., Guizzetti G. : Graphite *in* Handbook of optical constants of solid II. Academic Press.
- [Burchell 1997] Burchell T.D. : Radiation effects in graphite and carbon-based materials. *Material Research Society bulletin*, **22**, 24-35 (4/1997).
- [Cagnac & Pebay-Peyroula 1983] Cagnac B., Pebay-Peyroula J.-C. : Physique atomique. Tome 1 : Expériences et principes fondamentaux. Tome 2 : Applications de la mécanique quantique. Ed. Dunod (1983).
- [Calcagno *et al.* 1996] Carbon clustering in Si/_xC/_x formed by ion implantation. Calcagno L., Compagnini G., Foti G., Grimaldi M.G., Musumeci P. : *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B*, **120**, 121-4 (1996).
- [Cannia *et al.* 1994] Cannia R., Strazzulla G., Compagnini G., Baratta G.A. : Vibrational spectroscopy of ion-irradiated pentacene *Infrared Physics & Technology*, **35**, 791-800 (1994).
- [Casanova 1994] Casanova S. : L'émission X des étoiles jeunes de type solaire. Thèse de doctorat (1994).
- [Casanova *et al.* 1995] Casanova S., Montmerle T., Feigelson E.D., Philippe A. : ROSAT X-ray sources embedded in the rho Ophiuchi cloud core. *ApJ* **439**, 752-770 (1995).
- [Celi *et al.* 1995] Celi G., Baratta G.A., Strazzulla G. : Vibrational spectroscopy of ion-irradiated frozen butane *Infrared Physics & Technology*, Vol.**36**, Iss : 6, 995-1001 (1995).
- [Chaala *et al.* 1996] Chaala A., Darmstadt H., Roy C. : Acid-base method for the demineralization of pyrolytic carbon black. *Fuel Processing technology* **46**, 1-15 (1996).
- [Charcosset] Charcosset H. : Advanced methodologies in coal characterization *in* Coal science and technology : 15. Elsevier Editions.
- [Charles & Seward 1995] Charles P.A., Seward F.D. : Exploring the X-ray Universe. Cambridge University Press (1995).
- [Chayahara *et al.* 1993] Chayahara A., Kiuchi M., Kinomura A., Mokuno Y., Horino Y., Fujii K. : Formation of crystalline SiC buried layer by high-dose implantation of MeV carbon ions at high temperature *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 [Letters]*, **32**, L1286-1288 (1993).
- [Cherchneff & Barker 1989] Cherchneff I., Barker J.R. : Infrared emission from a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) excited by ultraviolet laser. *Ap.J Letters*, **341**, Iss : 1, pt.2 L21-24 (1989).
- [Chokshi *et al.* 1993] Chokshi A., Tielens A.G.G.M., Hollenbach D. : Dust coagulation. *ApJ* **407**, 806 (1993).

- [Choyke & Palik 1985] Choyke W.J., Palik E.D. : Silicon Carbide (SiC). In *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press Inc (1985).
- [Clark *et al.* 1982] Clark D. *et al.* : ApJ **255**, 440.
- [Collin 1987] Collin S. : in *L'activité des galaxies*, p.3. Les Editions de physique (1987).
- [Colthup *et al.* 1990] Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E. : Introduction to InfraRed and Raman spectroscopy (3rd edition). Academic Press Inc (1990).
- [Comastri *et al.* 1995] Comastri A., Setti G., Zamorani G., Hasinger G. : The contribution of AGNs to the X-ray background. A&A **296**, 1-12 (1995).
- [Compagnini *et al.* 1995] Compagnini G., Baretta G.A., Cataliotti R.S., Morresi A. : New assignment of crystalline and ion-irradiated graphite phonon Journal of Raman Spectroscopy, **26**, 917-920 (1995).
- [Conel 1969] Conel J.E. : Infrared emissivities of silicates. Experimental results and a cloudy atmosphere model of spectral emission from condensed particulate mediums. J.Geophys.Res **74**, 1614-1634 (1969).
- [Cygan & laghari 1989] Cygan S., Laghari J.R. : Effects of fast neutron radiation on polypropylene. IEEE Transactions on Nuclear Science, **36**, 1386-1390 (1989).
- [Damcott *et al.* 1995] Damcott D.L., Cookson J.M., Rotberg V.H., Was G.S. : A radiation effects facility using a 1.7 MV tandem accelerator. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B [Beam Interactions with Materials and Atoms], **99**, Iss :1-4, 780-783 (1995).
- [Davenas *et al.* 1989] Davenas J., Xu X.L., Boiteux G., Sage D. : Relation between structure and electronic properties of ion irradiated polymers. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B [Beam Interactions with Materials and Atoms], **B39**, 754-763 (1989).
- [DelloRusso *et al.* 1993] DelloRusso N., Khanna R.K., Moore M.H. : Identification and yield of carbonic acid and formaldehyde in irradiated ices. Journal of Geophysical Research, **98**, Iss : E3, 5505-5510 (1993).
- [Désert *et al.* 1990] Désert F.-X., Boulanger F., Puget J.L. : Interstellar dust models for extinction and emission. A&A **237**, 215-236 (1990).
- [Dominik *et al.* 1989] Dominik C., Gail H.-P., Sedlmayr E. : The size distribution of dust particles in a dust-driven wind. A&A **223**, 227 (1989).
- [Drake *et al.* 1987] Drake S.A., Linsky J.L., Elitzur M. : A radio-continuum survey of the coolest M and C giants. A.J. **94**, 1280 (1987).
- [Drost *et al.* 1997] Drost H., Friedrich M., Mohr R., Gey E. : Nanoscaled Si-C-N-composite powders with different structures by shock-wave pyrolysis of organic precursors Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B, **122**, 598-601 (1997).
- [Dubochet & Lepault 1984] Dubochet J., Lepault J. : Electron beam induced "vitrified ice". J. Physics Colloq. **45**, No C7, 85-94 (1984).
- [Duda 1986] Ďud'a R., Luboš R. : Grande Encyclopédie des minéraux; Edition GRÜND (1986).
- [Dudko *et al.* 1995] Dudko Y.V., Kravchenko A.A., Cherednichenko D.I. : Electron-beam modification of silicate glass surfaces. Journal of Non-Crystalline Solids, **188**, 87-92 (1995).
- [Duley 1973] Duley W.W. : Ap.Sp.Sci., **23**, 43 (1973).
- [Duley *et al.* 1995] Duley W.W., Williams D.A. : Water ice formation on interstellar carbon dust : wet HAC (WHAC) MNRAS, **272**, 442-446 (1995).

- [Dwek & Smith 1996] Dwek E., Smith R.K. : Energy deposition and photoelectric emission from the interaction of 10 eV to 1 MeV photons with interstellar dust particles. *Ap.J.*, **459**, 686-700 (1996).
- [El-Tonsy & Shaban] El-Tonsy M.M., Shaban A.M. : Evaluation of the far-infrared dispersion properties of γ -irradiated polymer films. *Journal of Applied Physics*, **76**, 7175-7179 (1994).
- [Feigelson *et al.* 1995] Feigelson E.D., Laurent-Muehleisen S.A., Kollgaard R.I. *et al.* : Discovery of inverse Compton X-rays in radio lobes. AAS meeting, 186th program, session 24.11 (1995).
- [Ferretti *et al.* 1996] Ferretti M., Parisini A., Manfredini M., Milani P. : Laser-induced graphitization of fullerite. *Chemical Physics Letters*, Vol :**259**, Iss : 3-4, 432-437 (1996).
- [Fink *et al.* 1994] Fink D., Chadderton L.T., Hosoi F., Omichi H., Sasuga T., Schmoltdt A., Wang L., Klett R., Hillenbrand J. : Chemical modification of PMMA by MeV and GeV, light and heavy, ion irradiations. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B [Beam Interactions with Materials and Atoms]*, **B91**, Iss : 1-4, 146-150 (1994).
- [Fink *et al.* 1997] Irradiation of plexiglas with heavy GeV ions : a study of destruction products. Fink D., Moeckel H.J., Melzer H., Klett R., Cardoso J., Montiel R., Vazquez H., Hosoi F., Omichi H., Wang L., Chadderton L.T. : *Applied Physics A [Materials Science Processing]*, Vol :**A64**, Iss : 1, 61-68 (1997).
- [Fitting *et al.* 1978] Fitting H.J., Glaefeke H., Wild W. : *Surf. Sci.* **75**, 267 (1978).
- [Flickinger & Wdowiak 1990] Flickinger G.C., Wdowiak T.J. : Spectra of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules at elevated temperature and the interstellar unidentified infrared bands. *Ap.J.*, **362**, L71-74 (1990).
- [Fontaine 1993] Fontaine A. : Interaction of X-rays with matter : X-ray absorption spectroscopy. In [*Hercules I*, 1993, p.323-369] (1993).
- [Foti *et al.* 1990] Foti A.M., Calcagno L., Baratta G.A., Spinella F., Strazzulla G. : IR study of proton and UV irradiated polyethylene. *Radiation Effects and Defects in Solids*, **112**, 61-68 (1990).
- [Franciosini & Chiuderi Drago 1995] Franciosini E. & Chiuderi Drago F. : Radio and X-ray emission in stellar magnetic loops. *A&A* **297**, 535-542 (1995).
- [Fu *et al.* 1993] Fu J.S., Mao J.C., Wu E., Jia Y.Q., Zhang B.R., Zhang L.Z., Qin G.G., Wui G.S., Zhang Y.H. : Gamma-rays irradiation : An effective method for improving light emission stability of porous silicon. *Applied Physics Letters*, **63**, 1830-1832 (1993).
- [Fukumi *et al.* 199] Fukumi K., Chayahara A., Satou M., Hayakawa J., Hangyo M., Nakashima S. : Surface structure of ion-implanted silica glass. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 [Regular Papers & Short Notes]*, **29**, 905-908 (1990).
- [Fuller & Griffiths 1978] Fuller M.P., Griffiths P. : Diffuse Reflectance measurements by Infrared Fourier Transform Spectrometry. *Analytic Chemistry*, November 1978.
- [Gagne *et al.* 1995] Gagne M., Caillault J.P., Stauffer J. : Deep ROSAT HRI observations of the Orion nebula region. *ApJ* **445**, 280-313 (1995).
- [Gehrz *et al.* 1992] Gehrz R.D., Jones T.J., Woodward C.E., Greenhouse M.A., Wagner R.M., Harrison T.E., Hayward T.L., Benson J. : The peculiar infrared temporal development of Nova Vulpeculae 1987 (QV Vulpeculae). *Astrophysical Journal*, **400**, 671-680 (1992).
- [Giard *et al.* 1994] Giard M., Bernard J.P., Lacombe F., Normand P., Rouan D. : PAH destruction at ionization fronts. *A&A*, **291**, 239-249 (1994).

- [Gonzalez & Griffith 1972] Gonzalez-Vilchez F., Griffith W.P. : J. Chem. Soc, Dalton, 1416 (1972).
- [Greenberg *et al.* 1983] Greenberg J.M., van de Bult C.E.P.M., Allamandola L.J. : Ices in space. J.Phys.Chem **87**, 4243 (1983).
- [Greenberg *et al.* 1995] Greenberg J.M., Li A., Mendoza-Gomez C.X., Schutte W.A., Gerakines P.A., de Groot M. : Approaching the interstellar grain organic refractory component. Ap.J. Letters, Vol.**455**, Iss : 2, L177-80 (1995).
- [Greenberg & Li Aigen 1996] Greenberg J.M., Li Aigen : What are the true astronomical silicates? A&A, **309**, 258-266 (1996).
- [Grosso *et al.* 1997] Grosso N., Montmerle T., Feigelson E.D., André P., Casanova S., Gregorio-Hetem J. : An X-ray superflare from an infrared protostar. Nature, ..., ... (1997).
- [Guélin *et al.* 1997] Guélin M., Cernicharo J., Travers M.J. *et al.* : Detection of a new linear carbon chain radical : C₇H. A&A **317**, L1-4 (1997).
- [Guillois *et al.*] Guillois O., Papoular R., Reynaud C., Nenner I. : Coal model for the UV-visible interstellar extinction curve. A&A **270**, L5-8.
- [Guillois 1996] Guillois O. : Les charbons en tant que modèles des poussières circum- et interstellaires carbonées. Thèse de Doctorat N° 4371, Université d'Orsay, France (1996).
- [Hanner *et al.* 1994] Hanner M.S., Hackwell J.A., Russell R.W., Lynch D.K. : Silicate emission feature in the spectrum of Comet Mueller 1993a. Icarus, **112**, 490-495 (1994).
- [Hanner *et al.* 1995] Hanner M.S., Brooke T.Y., Tokunaga A.T. : 10 micron spectroscopy of young stars in the rho Ophiuchi cloud. Ap.J., **438**, 250-8 (1995).
- [Harada *et al.* 1996] Harada Y., Satoh K., Fujii K., Nakata H., Ohyama T. : Far-infrared absorption, cyclotron resonance and electron paramagnetic resonance measurements of silicon carbide. Comptes-rendus de la 6ième conférence internationale *Silicon Carbide and Related Materials*, p.373-6. Editeurs : Nakashima *et al.*. IOP publishing, Bristol, U.K. (1995).
- [Harrick 1965] Harrick N.J. : J.Opt. Soc. Amer. **55**, 851 (1965).
- [Henke *et al.* 1982] Henke B.L., Lee P., Tanaka T.J., Shimabukuro R.L., Fujikawa B.K. : (X-ray atomic absorption cross-sections). Atomic data and Nuclear data tables, **27**, 1 (1982).
- [Hercules I, 1993] J.Baruchel *et al.* editors : Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies, Volume 1 : Theory, instruments and methods. Les Editions de Physique, Springer-Verlag (1993).
- [Les Houches 1974] Physique atomique et moléculaire et matière interstellaire. Session XXVI. Edité par R.Balian, P.Encrenaz et J.Lequeux. Distribué par North-Holland/ American Elsevier (1974).
- [Hudgins *et al.* 1994] Hudgins D.M., Sandford S.A., Allamandola L.J. : J. Phys. Chem., **98**, 4243 (1994).
- [Hudson & Moore 1992] Hudson R.L., Moore M.H. : A far-IR study of irradiated amorphous ice : an unreported oscillation between amorphous and crystalline phases Journal of Physical Chemistry, **96**, 6500-6504 (1992).
- [Ivanov *et al.* 1995] Ivanov A.Y., Plokhhotnichenko A.M., Radchenko E.D., Sheina G.G., Blagoi Y.P. : FTIR spectroscopy of uracil derivatives isolated in Kr, Ar, and Ne matrices : matrix effects and Fermi resonance. J. Molecular Structure **372**, 91-100 (1995).
- [Ivezic & Elitzur 1995] Ivezic Z., Elitzur M. : Infrared emission and dynamics of outflows in late-type stars. ApJ, **445**, 415-432 (1995).
- [Jepps & Page 1983] Jepps N.W., Page T.F. : Polytropic transformations in silicon carbide. Progress in crystal growth and characterisation, Vol.**7**, 259-307 (1983).

- [Joblin *et al.* 1994] Joblin C., d'Hendecourt L., Léger A., Défourneau D. : Infrared spectroscopy of gas-phase PAH molecules : I. Role of the physical environment. *A&A*, **281**, 923 (1994).
- [Jones *et al.* 1994] Jones R.A., Salmon G.A., Ward I.M. : An infrared spectroscopic study of changes in unsaturation resulting from irradiation of isotropic and uniaxially oriented polyethylene films in the presence of acetylene. *Journal of Polymer Science, Part B [Polymer Physics]*, **32**, Iss : 3, 469-479 (1994).
- [Jovanovic & Reed 1989] Jovanovic S., Reed Jr G.W. : Allende whole rock and CAI studies : Thermal equilibration and noble metal (Re)distributions in mineral phases. *Z.Naturforsch.* **44a**, 1015-1027 (1989).
- [Juda & Fabbiano 1995] Juda J., Fabbiano G. : High resolution X-ray image of the Sombrero Galaxy. AAS meeting 186th program, session 39.08 (1995).
- [Kaiser *et al.* 1992] Kaiser R.I., Lauterwein J., Muller P., Roessler K. : Energy density effects in the formation of organic residues in frozen methane by MeV ions. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B [Beam Interactions with Materials and Atoms]*, **B65**, 463-467 (1992).
- [Kaiser *et al.* 1995] Kaiser R.I., Gabrysch A.A., Roessler K. : Cosmic ray simulator : a versatile apparatus for quantitative studies on the interaction of cosmic rays with frozen solids by on line and in situ quadrupole mass spectrometry and Fourier transform infrared spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, **66**, Iss : 4, 3058-3066 (1995).
- [Kaito *et al.* 1995] Kaito C., Nakamura H., Sakamoto T., Kimura S., Shiba N., Yoshimura Y., Nakayama Y., Saito Y., Koike, C. : Growth of SiC grains by gas evaporation method and relationship between optical properties and structure of SiC grains. *Planetary and Space Science*, **43**, 1271-81 (1995).
- [Khare *et al.* 1989] Khare B.N., Thompson W.R., Murray B.G.J.P.T., Chyba C.F., Sagan C., Arakawa E.T. : Solid organic residues produced by irradiation of hydrocarbon-containing H₂O and H₂O/NH₃ ices : infrared spectroscopy and astronomical implications. *Icarus*, **79**, 350-361 (1989).
- [Kim 1989] Kim K.J. : Characteristics of synchrotron. *in* *Physics of Particle accelerators*, AIP conference proceedings, **184**, 565-632 (1989).
- [Kister *et al.* 1985] Kister J., Guiliano M., Reymond H., Mille G., Dou H. : *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **22**, 297 (1985).
- [Klotz *et al.* 1995] Klotz A., Marty P., Boissel P., Serra G., Chaudret B., Daudey J.P. : Contribution of metal-bonded polycyclic aromatic hydrocarbons to the interstellar depletion. *A&A*, **304**, 520-530 (1995).
- [Klotz 1996] Klotz A. : Contribution à l'astrochimie des molécules organométalliques dans les milieux interstellaires et circumstellaires. Approches théoriques et expérimentales. Thèse de Doctorat N° 2239, Université Paul Sabatier, Toulouse (France) (1996).
- [Koike *et al.* 1993] Koike C., Shibai H., Tsuchiyama A. : Extinction of olivine and pyroxene in the mid- and far-infrared. *MNRAS*, **264**, 654-8 (1993).
- [Koike & Tsuchiyama 1992] Koike C., Tsuchiyama A. : Simulation and alteration for amorphous silicates with very broad bands in infrared spectra. *MNRAS*, **255**, 248-54 (1992).
- [Koyama 1987] Koyama K. : Thin thermal X-ray emission from the Rho Ophiuchi dark cloud. *PASJ* **39**, 245-252 (1987).
- [Kozasa *et al.* 1996] Kozasa T., Dorschner J., Henning T., Stognienko R. : Formation of SiC grains and the 11.3 μm feature in circumstellar envelopes of carbon stars. *A&A*, **307**, 551-60 (1996).

- [Kramers 1928] Kramers H.A.M. : La diffusion de la lumière par les atomes. *in* Atti del Congresso Internazionale dei Fisici, **545**. Editor : N. Zanichelli, Bologna, Italy (1928).
- [Krill 1993] Krill G. : X-ray and Ultra-Violet photoemission spectroscopy. Theory and Applications. *in* [Hercules I,1993, p.373-396] (1993).
- [Krolik & Kallman 1983] Krolik J.H., Kallman T.R. : X-ray ionization and the Orion molecular cloud. *ApJ* **267**, 610-624 (1983).
- [Krönig 1926] Kronig R. de L. : On the theory of dispersion of X-rays. *J.Opt.Soc.Am.*, **12**, 547 (1926).
- [Kubelka 1948] Kubelka P. : *J.Opt.Soc.Amer.* **38**, 448 (1948)
- [Kwork 1975] Kwork S. : Radiation pressure on grains as a mechanism for mass loss in red giants. *ApJ* **198**, 583 (1975).
- [Lagage *et al.* 1994] Lagage P.O., Galdemard P., Bockelee-Morvan D. : Comet C/1995 01 (Hale-Bopp). International Astronomical Union Circular, **6444**, p.1 pp.5 (1996).
- [Langhoff 1996] Langhoff S.R. : Theoretical infrared spectra for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon neutrals, cations, and anions. *J. Phys. Chem.* **100**, 2819-2841 (1996).
- [Laor & Draine 1993] Laor A., Draine B.T. : Spectroscopic constraints on the properties of dust in active galactic nuclei. *ApJ*, **402**, 441-468 (1993).
- [Léger & Puget 1984] Léger A., Puget J.L. : Identification of the "unidentified" IR emission features of interstellar dust? *A&A*, **137**, L5-8 (1984).
- [Léna 1986] Léna P. : Astrophysique : Méthodes physiques de l'observation. Collection Savoirs actuels, Interéditions, Editions du CNRS (1986) (revue en 1994).
- [Lepp & McCray 1983] Lepp S., McCray S. : X-ray sources in molecular clouds. *ApJ* **269**, 560-567 (1983).
- [Lequeux & Jourdain 1990] Lequeux J., Jourdain de Muizon M. : The 3.4 and 12 micrometer absorption bands in the proto-planetary nebula CRL 618. *A&A* **240**, L19-22 (1990).
- [Leto *et al.* 1996] Leto G., Palumbo M.E., Strazzulla G. : Structural characteristic of irradiated and unirradiated ices. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B [Beam Interactions with Materials and Atoms], Vol :**116**, Iss : 1-4, 49-52 (1996).
- [Lisse *et al.* 1996] Lisse *et al.*, *Science* **274**, 205 (1996).
- [MacMillan *et al.* 1996] MacMillan M.F., Devaty R.P., Choyke W.J., Goldstein D.R., Spanier J.E., Kurtz, A.D. : Infrared reflectance of porous SiC layers. Comptes-rendus de la 6ième conférence internationale *Silicon Carbide and Related Materials*, p.1075-1078 (1995). Editeurs : Nakashima S. *et al.*. Publication IOP, Bristol, U.K.
- [Mahfouz *et al.* 1992] Mahfouz R.M., Sauer M., Atwa S.T., Kaiser R.I., Roessler K. : Interaction of MeV ions and VUV photons with polymers and high molecular hydrocarbons Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B [Beam Interactions with Materials and Atoms], **B65**, 447-451 (1992).
- [Mannheim 1995] Mannheim K. : The UV drag on hadronic hot jets as the origin of X-ray irradiation in AGN. *A&A* **297**, 321-330 (1995).
- [Martin *et al.* 1996] Martin B., Florke O.W., Kainka E., Wirth R. : Electron irradiation damage in quartz, SiO₂. *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol :**23**, Iss : 7, 409-417 (1996).
- [Mathis *et al.* 1983] Mathis J.S., Mezger P.G., Panagia N. : InterStellar Radiation Field and dust temperatures in the diffuse interstellar matter and in giant molecular clouds. *A&A* **128**, 212 (1983).

- [Matienzo *et al.* 1989] Matienzo L.J., Emmi F., Van Hart D.C., Gall T.P. : Interactions of high-energy ion beams with polyimide films. *Journal of Vacuum Science & Technology A [Vacuum, Surfaces, and Films]*, **7**, 1784-1789 (1989).
- [Mezger 1990] Mezger P.G. : The interstellar radiation field and its interaction with the interstellar matter. in *The galactic and extragalactic background radiation*. Dordrech, Netherlands, Kluwer Academic Publishers. P.63-73 (1990).
- [Mattila & Toriseva 1985] Mattila K. & Toriseva M. : Proc. ESA-IRAM-Onsala workshop on "(Sub)Millimeter Astronomy" (1985).
- [Merhari *et al.* 1991] Merhari L., Belorgeot C., Moliton J.P. : Ion irradiation induced effects in polyamidoimide. *Journal of Vacuum Science & Technology B [Microelectronics Processing and Phenomena]*, **9**, 2511-2522 (1991).
- [Montmerle *et al.* 1983] Montmerle T., Koch-Miramond L., Falgarone E., Grindlay J.E. : Einstein observations of the rho ophiuchi dark cloud : An X-ray christmas tree. *Ap.J.* **269**, 182-201 (1983).
- [Montmerle *et al.* 1993] Montmerle T., Feigelson E.D., Bouvier J., André P. : Magnetic fields, activity, and circumstellar material around Young Stellar Objects. *Protostars and Planets III*, p.689. Eds Levy and Lunine, Univ. of Arizona Press.
- [Moore *et al.* 1991] Moore M.H., Tanabe T., Nuth J.A. : The SiH vibrational stretch as an indicator of the chemical state of interstellar grains. *Astrophysical Journal*, **373**, L31-4 (1991).
- [Moore *et al.* 1991b] Moore M.H., Khanna R., Donn B. : Studies of proton irradiation H₂O + CO₂ and H₂O + CO ices and analysis of synthesized molecules. *Journal of Geophysical Research*, **96**, Iss : E2, 17541-17545 (1991).
- [Moore *et al.* 1992] Moore M.H., Hudson R.L. : Far-infrared spectral studies of phase changes in water ice induced by proton irradiation. *Ap.J.*, **401**, 353-360 (1992).
- [Morrison & McCammon 1983] Morrison R., McCammon D. : Interstellar photoelectric absorption cross sections, 0.03–10 keV *Ap.J.*, **270**, 119-122 (1983).
- [Mukai & Koike 1990] Mukai T., Koike C. : Optical constants of olivine particles between wavelengths of 7 and 200 μm . *Icarus*, **87**, 180-7 (1990).
- [Nagels & Krikor 1989] Nagels P., Krikor H. : Effect of gamma irradiation on the electrical properties of trans-polyacetylene. *Synthetic Metals*, **28**, D253-258 (1989).
- [Nakamoto 1978] Nakamoto K. : *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds* (3rd edition). John Wiley & Sons, Inc (1978).
- [Nenner & Morin 1996] I. Nenner, P. Morin : Electronic and nuclear relaxation of core excited molecules in "VUV and soft X-ray photoionization studies in atoms and molecules". U. Becker and D.A. Shirley eds., chapter 9 (p. 291-354). Plenum publish London (1996).
- [Nevin *et al.* 1991] Nevin W.A., Yamagishi H., Asaoka K., Tawada Y. : Wide-bandgap hydrogenated amorphous silicon carbide prepared from an aromatic carbon source. in *Comptes-rendus de la "Twenty Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference"*, p.1347-51, vol.2. Publiés par IEEE, New York, NY, USA.
- [Niwano *et al.* 1996] Niwano M., Sawahata J., Miura T.-A., Shoji D., Miyamoto N. : Synchrotron radiation induced reactions of condensed layer of organosilicon compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **80**, 89-92 (1996).
- [Okumura *et al.* 1988] Okumura Y., Tsunemi H., Yamashita K. : Temna observations of the X-ray spectra of the Coma, Ophiuchus, and Perseus clusters of galaxies. *PASJ* **40**, 639-652 (1988).
- [Orofino *et al.* 1994] Orofino V., Blanco A., Fonti S. : Silicon carbide : a possible component of the cometary dust. *A&A*, **282**, 657-62 (1994).

- [Painter *et al.* 1981] Painter P.C., Snyder R.W., Stasinic M., Coleman M.M., Kuehn D.W., Daxis A. : *Concerning the application of FTIR spectroscopy to the study of coal : Critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis program.* Spectroscopy, **35**, 475 (1981).
- [Palumbo *et al.* 1992] Palumbo M.E., Strazzulla G. : The 2140 cm^{-1} band of frozen CO in ion-irradiated and unirradiated mixtures with methanol and water. A&A, **259**, L12-14 (1992).
- [Papoular *et al.* 1993] Papoular R., Ellis K., Guillois O., Reynaud C., Nenner I. : New developments of the coal model of interstellar dust. J.Chem.Soc.Faraday Trans. **89**, 2289-2295 (1993).
- [Papoular *et al.* 1997] Papoular R., Cauchetier M., Begin S., LeCaer G. : Silicon carbide and the 11.3- μm feature. Submitted to A&A (21.2.1997).
- [Park *et al.* 1996] Young-Bae Park, Shi-Woo Rhee, Imaizumi Y., Urisu T. : Structural changes of silicon dioxide films caused by synchrotron irradiation Journal of Applied Physics, Vol :**80**, Iss : 2, 1236-1238 (1996).
- [Parmar & Owens 1997] Parmar A.N., Owens A. : Dust related X-ray emission from Comet Hale-Bopp. ESA Astronews **33**, 2-3 (1997).
- [Paterson *et al.* 1994] Paterson M.J., Orram-Rossiter K.G., Bhargava S., Hoffman A. : Physico-chemical changes in a-C :H by MeV He ion irradiation. Journal of Applied Physics, **75**, 792-796 (1994).
- [P.C.HandB.75] Handbook of chemistry & physics, 75th edition. Lide D.R., editor in chief. CRC Press (1994-1995).
- [P.C.HandB.76] Handbook of chemistry & physics, 76th edition. Lide D.R., editor in chief. CRC Press (1995-1996).
- [Pérez *et al.* 1990] Pérez J.-P., Carles R., Fleckinger R. : *Électromagnétisme : Vide et milieux matériels.* Ed. Masson Paris Milan Barcelone Bonn (1990).
- [Petit 1982] Petit M. : *Les étoiles variables.* Edition Masson, France (1982).
- [Pieters & Englert 1993] Pieters C.M., Englert P.A. : *Remote geochemical analysis : Elemental and mineral composition.* Cambridge University Press (1993).
- [Pirish *et al.* 1994] Pirich R.G., Stauber M.C., DeCarlo J.Jr. : Effect of weakly and strongly ionizing radiation on the optical, infrared, and dielectric properties of porous sol-gel glasses. SPIE Proceedings, **2290**, 248-62 (Fiber Optic Materials and Components)(1994).
- [Poulet & Mathieu 1970] Poulet H., Mathieu J.P. : *Spectres de vibration et symétrie des cristaux.* Ed. Gordon & Breach (1970).
- [Pounds *et al.* 1990] Pounds K.A., Nandra K., Stewart G.C., George I.M., Fabian A.C. : Nature **344**, 132 (1990).
- [Preibisch *et al.* 1996] Preibisch T., Zinnecker H., Herbig G.H. : ROSAT X-ray observations of the young cluster IC 348. A&A **310**, 456-473 (1996).
- [Prokop'ev *et al.* 1988] Prokop'ev O.V., Rozno A.G., Gromov V.V. : Effect of the dose of radiation on the effectiveness of the space charging of polyethylene. Russian Journal of Physical Chemistry, **62**, Iss : 3, 407-409 (1988).
- [Quirico 1995] Quirico E. : *Etudes spectroscopiques proches infrarouges de solides moléculaires. Application à l'étude des surfaces glacées de Triton et Pluton.* Thèse de Doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble, France (1995).
- [Raoux 1993] Raoux D. : Introduction to synchrotron radiation and to the physics of storage rings. *in* [Hercules I,1993, p.37-78].

- [Rodichev *et al.* 1996] Rodichev D., Lavallard P., Dooryhee E., Slaoui A., Perriere J., Gandais M., Wang Y. : Formation of Si nanocrystals by heavy ion irradiation of amorphous SiO films. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B [Beam Interactions with Materials and Atoms]*, Vol : **B107**, Iss : 1-4, 259-262 (1996).
- [Rodríguez *et al.* 1996] Ramon Alvarez Rodríguez, Carmen Clemente Jul, Dulce Gómez-limón : The influence of process parameters on coal desulfurization by nitric leaching. *Fuel* **75**, 606-612 (1996).
- [Rouxhet *et al.* 1980] Rouxhet P.G., Robin P.L., Nicaise G. : Characterization of kerogens and of their evolution by infrared spectroscopy. *in Kerogen*. Durand B.(ed.). Publication Technip, Paris (1980).
- [Rucker *et al.* 1996] Phonons as a probe of short-range order in $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloys. Rucker H., Methfessel M., Dietrich B., Pressel K., Osten H.J. : *Physical Review B [Condensed Matter]*, **53**, 1302-1309 (1996).
- [Ryter 1996] Ryter C.E. : Interstellar extinction from infrared to X-rays : An overview. *Astroph. & Sp. Sci.* **236**, 285-291 (1996).
- [Salama & Allamandola 1991] Salama F., Allamandola L.J. : Electronic absorption spectroscopy of matrix-isolated polycyclic aromatic hydrocarbon cations. I. The naphthalene cation $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$. *Journal of Chemical Physics*, **94**, Iss : 11, 6964-6977 (1991).
- [Salisbury & Eastes 1985] Salisbury J.W., Eastes J.W. : The effect of particle size and porosity on spectral contrast in the Mid-Infrared. *Icarus* **64**, 586-588 (1985).
- [Salisbury *et al.* 1991] Salisbury J.W., D'Aria D.M., Jarosewich E. : Midinfrared (2.5–13.5 μm) reflectance spectra of powdered stony meteorites. *Icarus*, **92**, 280-297 (1991).
- [Salpeter 1974] Salpeter E.E. : Nucleation and growth of dust grains. *ApJ* **193**, 579 (1974).
- [Sandhage *et al.* 1989] Sandhage K.H., Bocko P.L., DeJong B.H.W.S. : A two-defect model for radiation-induced attenuation in multimode fiber. *in Conference "Fiber Optics Reliability : Benign and Adverse Environments II"*. Proceedings SPIE, **992**, 110-19 (1989).
- [Sarlis *et al.* 1997] Sarlis N.V., Londos C.A., Fytros L.G. : Origin of infrared bands in neutron-irradiated silicon. *Journal of Applied Physics*, Vol : **81**, Iss : 4, 1645-1650 (1997).
- [Schmitt *et al.* 1997] Schmitt B., Quirico E., Trotta F., Grundy W.M. : Optical properties of ices from UV to IR. *in Solar system ices*. B. Schmitt, C. de Bergh et M. Festou éd. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, *Astrophysics and Space Science Library* (1997).
- [Schrader 1995] Schrader B. : Infrared and Raman spectroscopy : Methods and applications. Weinheim, Germany. VCH Verlagsgesellschaft Publishers (1995).
- [Sedlmayr 1989] Sedlmayr E. : Dust formation and stellar wind, *in From Miras to planetary nebulae : Which path for stellar evolution ?*, édité par M.O.Menessier et A.Omont, Editions Frontières (1989).
- [Shu *et al.* 1987] Shu F.H., Adams F.C., Lizano S. : Star formation in molecular clouds : Observation and theory. *Ann. Rev. Astron. Astrophys* **25**, 23-81 (1987).
- [Slaoui *et al.* 1993] Slaoui A., Busch M.-C., Doorhyee E., Toulemonde M., Siffert P. : High energy heavy ions irradiation of thermal SiO_2 films on Si. *in "Beam Solid Interactions : Fundamentals and Applications Symposium"*, p.141-146. Eds. Nastasi & al. Publi par Mater Research Society, Pittsburgh, PA, USA (1993).
- [Sonoda *et al.* 1988] Sonoda K., Enomoto J., Nakazaki K., Murayama K. : Space radiation effects on mechanical properties of carbon fibre reinforced plastic. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 [Regular Papers & Short Notes]*, **27**, Iss : 11, 2139-2143 (1988).

- [Strazzulla & Baratta 1991] Strazzulla G., Baratta G.A. : Laboratory study of the IR spectrum of ion-irradiated frozen benzene. *A&A*, **241**, 310-316 (1991).
- [Strazzulla *et al.* 1992] Strazzulla G., Baratta G.A., Leto G., Foti G. : Ion-beam-induced amorphization of crystalline water ice. *Europhysics Letters*, **18**, 517-522 (1992).
- [Strazzulla *et al.* 1995] Strazzulla G., Castorina A.C., Palumbo M.E. : Ion irradiation of astrophysical ices *Planetary and Space Science*, Vol :**43**, Iss : 10-11, 1247-1251 (1995).
- [Strazzulla *et al.* 1995] Strazzulla G., Arena M., Baratta G.A., Castorina C.A., Celi G., Leto G., Palumbo M.E., Spinella F. : Radiation chemistry of ices of planetological interest at low temperature. *Advances in Space Research*, Vol.**16**, Iss : 2, 61-71 (1995).
- [Takeuchi & Furukawa 1995] Takeuchi K., Furukawa S. : Effects of electron beam irradiation on highly oriented poly(di-methyl silane) film *Journal of Physics D [Applied Physics]*, Vol : **28**, Iss :3, 535-538 (1995).
- [Talmon 1984] Talmon Y. : Radiation damage to organic inclusions in ice. *Ultramicroscopy*, **14**, No 3, 305-315 (1984).
- [Tamura *et al.* 1996] Tamura T., Day C.S., Fukazawa Y. *et al.* : Uniformity in the temperature and metallicity of the X-ray emitting gaz in the Abell 1060 cluster of galaxies. *PASJ* **48**, 671-677 (1996).
- [Tanaka *et al.* 1995] Tanaka Y., Nandra K., Fabian A.C. *et al.* : Gravitationally redshifted emission implying an accretion disk and massive black hole in the active galaxy MCG-6-30-15. *Nature* **375**, 659-661.
- [Taniguchi *et al.* 1997] Taniguchi Y., Sato Y., Kawara K., Murayama T., Mouri H. : Mid-Infrared spectroscopy of the hyperluminous infrared galaxy IRAS P09104+4109. *A&A*, **318**, L1-4 (1997).
- [Tianmin *et al.* 1992] Tianmin Wang, Weijie Wang, Buliang Chen : The irradiation effect of MeV protons on diamond-like carbon films. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B [Beam Interactions with Materials and Atoms]*, **B71**, 186-90 (1992).
- [Torricelli & Courvoisier 1995] Torricelli-Ciamponi G., Courvoisier T.J.-L. : X-ray emission of Seyfert 1 galaxies : The origin of the positive correlation between flux and spectral index. *A&A* **296**, 651-661 (1995).
- [Toulemonde *et al.* 1994] Toulemonde M., Bouffard S., Studer F. : Swift heavy ions in insulating and conducting oxides : tracks and physical properties. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B [Beam Interactions with Materials and Atoms]*, **B91**, 108-123 (1994).
- [Tout & Pringle 1995] Tout C.A., Pringle J.E. : X-ray coronae from dynamos in young Ae/Be stars. *MNRAS* **272**, 528-530 (1995).
- [Ugarte 1992] Ugarte D. : Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, **359**, 707-709 (1992).
- [Vala *et al.* 1994] Vala M., Szczepanski J., Pauzat F., Parisel O., Talbi D., Ellinger Y. : *J. Phys. Chem.* **98**, 9187 (1994).
- [Van Cleve *et al.* 1994] Van Cleve J.E., Hayward T.L., Miles J.W., Gull G.E., Schoenwald J., Houck J.R. : 10- μ m images and spectra of T Tauri stars. *Astrophysics and Space Science*, **212**, p.231-8 (1994).
- [Van Krevelen 1993] Van Krevelen D.W. : *Coal : Typology, Physics, Chemistry, Constitution*. 3rd Ed. Elsevier (1993).
- [Waelkens *et al.* 1996] Waelkens C., Waters L.B.F.M., de Graauw M.S., Huygen E., *et al.* : SWS observations of young main-sequence stars with dusty circumstellar disks. *A&A* **315**, L245-248 (1996).

- [Wang *et al.* 1995] Wang W.J., Jing C., Wang T.M. : The property and structural changes of diamond-like carbon films after irradiation with 110 keV Fe⁺ ions. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B [Beam Interactions with Materials and Atoms]*, **B95**, Iss : 3, 339-343 (1995).
- [Watanabe *et al.* 1994] Watanabe A., Ito O., Matsuda M., Suezawa M., Sumino K. : Photodegradation of polysilanes studied by far-infrared spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 [Regular Papers & Short Notes]*, **33**, Iss : 7A, 4133-4134 (1994).
- [Watson 1974] Watson W.D. : Physical processes for the formation and destruction of interstellar molecules. *in [Les Houches 1974, p.181-321]*.
- [Whittet 1984] Whittet D.C.B. : Interstellar grain composition : a model based on elemental depletions. *MNRAS*, **210**, 479-487 (1984).
- [Whittet *et al.* 1990] Whittet D.C.B., Duley W.W., Martin P.G. : On the abundance of silicon carbide dust in the interstellar medium. *MNRAS*, **244**, 427-431 (1990).
- [Wilkinson *et al.* 1954] Wilkinson G., Pauson P.L., Cotton F.A. : *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1970 (1954).
- [Wollersheim & Hormes 1996] Wollersheim O., Hormes J. : Quantitative in situ FTIR studies of polymers irradiated with synchrotron radiation. *Chemical Physics, Vol.204*, Iss : 1, p. 129-134 (1996).
- [Xu *et al.* 1992] Xu D., Xu X.L., Du G.D., Wang R., Zou S.C., Liu X.H. : Infrared analysis of the irradiation effects in aromatic polyimide films. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B [Beam Interactions with Materials and Atoms]*, **B80-81**, 1063-1066 (1993).
- [Yon-Chang *et al.* 1989] Yon-Chang Du, Mao-Xun Yan, Guo-Gang Qin : Determination of energy level of atomic H in crystalline silicon by use of hydrogenation of radiation defects. *Materials Science Forum*, **38-41**, Iss : pt.3, 1021-1025 (1989).
- [Zhang *et al.* 1996] Zhang K., Guo B., Colarusso P., Bernath P.F. : Far-Infrared emission spectra of selected gas-phase PAHs : spectroscopic fingerprints. *Science*, **274**, 582-583 (1996).