

Caractérisation de la matière organique cométaire par TOF-SIMS : apport des alcanes à l'exploitation de la banque de données de COSIMA



A. BARDYN^{1,2}, C. BRIOIS², L. THIRKELL², N. FRAY¹, L. LE ROY^{1,2,3}, H. COTTIN¹

¹ Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Université Paris Est Créteil et Université Paris Diderot, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

² Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace (LPC2E), UMR 6115 CNRS, Université d'Orléans, 3A Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex, France

³ Center for Space and Habitability (CSH), University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland

anis.bardyn@lisa.u-pec.fr



Contexte

Les **comètes**, petits corps constitués d'un mélange de glaces, de minéraux et de matière organique, orbitent autour du Soleil (Figure 1). L'étude des comètes revêt deux intérêts majeurs → **Planétologique** : les comètes sont des objets non différenciés très primitifs ; → **Exobiologique** : elles sont riches en matière organique et eau.

La **mission ROSETTA** a pour objectif de caractériser la comète **67P/Churyumov-Gerasimenko** à l'aide d'un orbiteur et d'un lander. La sonde européenne arrivera en 2014 au terme de dix ans de voyage. Parmi les instruments à son bord se trouve un spectromètre de masse d'ions secondaires à temps de vol : **COSIMA** (COmetary Secondary Ion Mass Analyzer) (Figure 2). Son objectif est d'analyser *in situ* la composition chimique des grains cométaires éjectés du noyau.

Le pouvoir de résolution en masse ($m/\Delta m$) de COSIMA, de l'ordre de 2000 à $m/z=100$ amu, est élevé au regard des contraintes de spatialisation. Cette valeur conditionne le type d'information accessible par l'instrument, il pourra ainsi distinguer une molécule organique d'une molécule inorganique. Afin de préparer l'interprétation de la **composante organique** des spectres de masse que mesurera COSIMA, une **bibliothèque de spectres de référence** a été constituée à partir de molécules appartenant à différentes familles chimiques.

Quatre familles de composés organiques ont à ce jour été mesurées :

- les hétérocycles azotés
- les acides carboxyliques
- les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
- les alcanes

Nous avons établi une **methodologie d'interprétation** des spectres, qui seront mesurés à partir de l'interprétation de ces mesures dans l'environnement cométaire.

La mesure et l'analyse récente des **alcanes** sont venues enrichir ces travaux de préparation à l'interprétation par l'apport :

- d'une nouvelle famille chimique
 - d'une structure particulière : leur longue chaîne aliphatique saturée
- De nouveaux **indicateurs** ont été recherchés.



Figure 1 : La comète Hale-Bopp (1997) située à 1 UA du Soleil



Figure 2 : Le spectromètre de masse COSIMA. Il a pour dimensions 986x356x362mm et pèse 17,5kg.

Matériels et méthodes

Le **TOF-SIMS** (Time Of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometer) permet une analyse de surface extrêmement sensible. Les ions primaires d'indium In^+ , pulsés et focalisés, viennent bombarder la cible métallique sur laquelle le dépôt a été effectué ; les ions secondaires émis sont séparés par temps de vol, ce qui permet ensuite de remonter au rapport masse sur charge m/z .

Les grains analysés sont des composés purs écrasés à l'aide d'un pilon sur un support en or de 1cm^2 . L'acquisition peut être effectuée en mode positif ou négatif.

Un instrument de laboratoire situé au LPC2E et présentant des **caractéristiques instrumentales similaires** à COSIMA (Figure 3) a été utilisé pour la mesure des **quatre alcanes à longue chaîne linéaire** (Tableau 1) sur des cibles d'or.

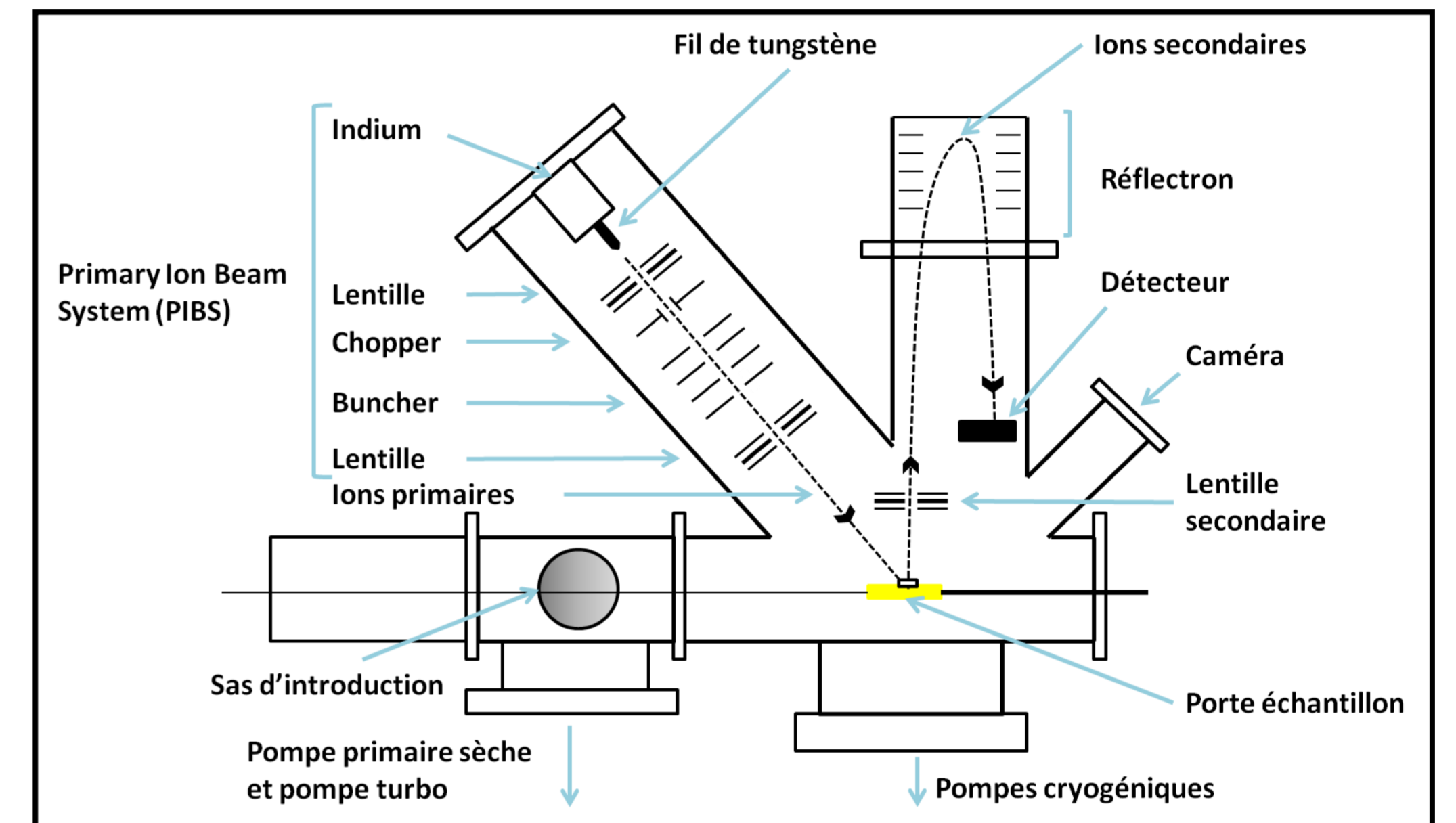


Figure 3 : Schéma du TOF-SIMS au LPC2E

Alcanes étudiés	Formule brute
Eicosane	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$
Tétracosane	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$
Octacosane	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}$
Hexatriacontane	$\text{C}_{36}\text{H}_{74}$

Tableau 1 : Alcanes mesurés au TOF-SIMS

Résultats

Le **mode positif** engendre une signature des ions intense par rapport au mode négatif, comme pour la majorité des composés organiques mesurés en TOF-SIMS. Les motifs caractéristiques des alcanes sont :

→ Présence de **pics à $[\text{M-nH}]^+$** où M est la masse moléculaire de l'alcane (Figure 4).

En règle générale, pour les autres familles chimiques étudiées, les ions de poids moléculaires élevés qui sont mesurés proviennent de la protonation $[\text{M+H}]^+$ ou de la cationnisation avec le métal $[\text{M+Me}]^+$ de la molécule analysée. Aucun de ces ions n'ont été mesurés, ce qui souligne un processus d'ionisation différent des autres composés organiques.

Ici la perte d'atomes d'hydrogènes résulterait d'une **dissociation intramoléculaire** suite à un excès d'énergie interne.

→ **Alternance** de massifs dominés par les ions $[\text{C}_n\text{H}_{2n-1}]^+$ et $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$ dans « l'enveloppe d'hydrocarbures » ($m/z < 100$ amu) (Figure 5).

Ces ions diffèrent par leur mécanisme de formation : $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$ provient de la fragmentation de la chaîne alcane ; $[\text{C}_n\text{H}_{2n-1}]^+$ de la dissociation suivante $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+ \rightarrow [\text{C}_n\text{H}_{2n-1}]^+ + \text{H}_2$.

→ Si l'on représente la distribution des écarts dans le spectre de masse des alcanes, on obtient un **histogramme** (Figure 6) où les pics majoritaires sont la différence en masse la plus probable au sein du spectre.

L'histogramme est dominé par trois pics qui résultent de combinaisons entre les ions $[\text{C}_n\text{H}_{2n-1}]^+$ et $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$. $\Delta(m/z)=14,02$ a pu être attribué au **fragment CH_2** de la longue chaîne aliphatique des alcanes.

Le **mode négatif** chez les alcanes (Figure 7) présente les caractéristiques suivantes :

→ Observation d'un nombre de pic limité.

Les alcanes sont des composés **difficilement ionisables**, les ions parents formés étant intrinsèquement instables. Cette propriété est particulièrement visible dans les spectres de masse négatif.

→ Les pics dominants aux faibles masses sont uniquement composés de carbone et/ou d'hydrogène. Ces pics proviennent de la fragmentation de la chaîne aliphatique saturée.

Ces deux indicateurs caractérisent aussi la présence d'une **longue chaîne aliphatique saturée**.

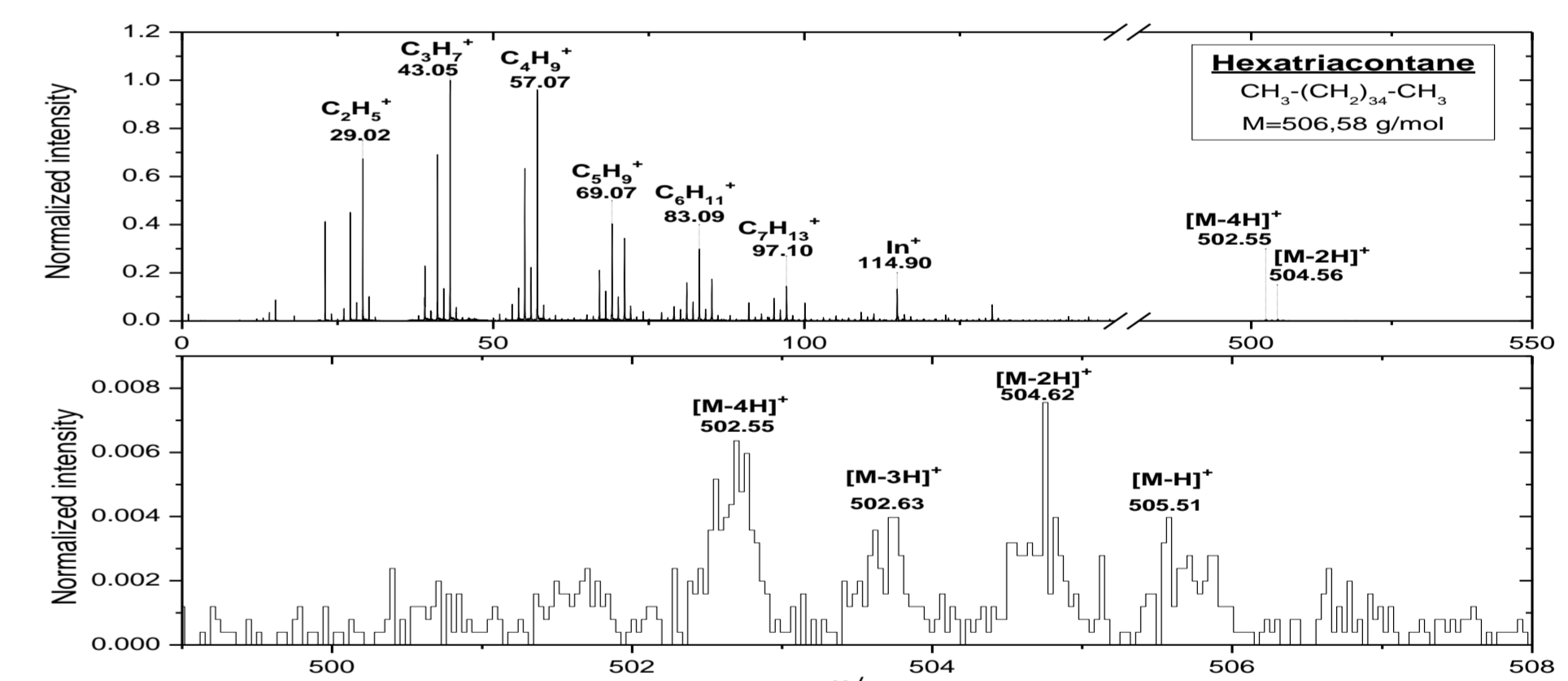


Figure 4 : Spectre positif de l'hexatriacontane

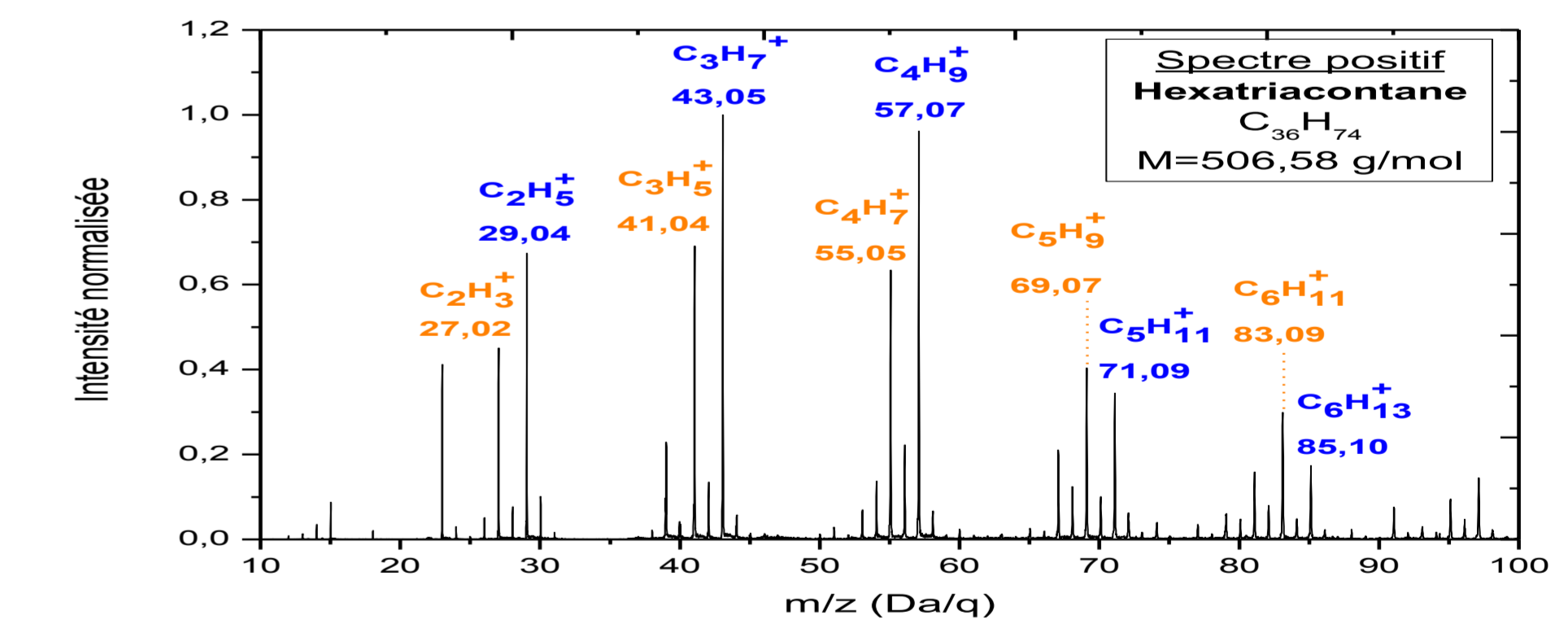


Figure 5 : Enveloppe d'hydrocarbures de l'hexatriacontane. En rouge les ions $[\text{C}_n\text{H}_{2n-1}]^+$ et en bleu les ions $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$.

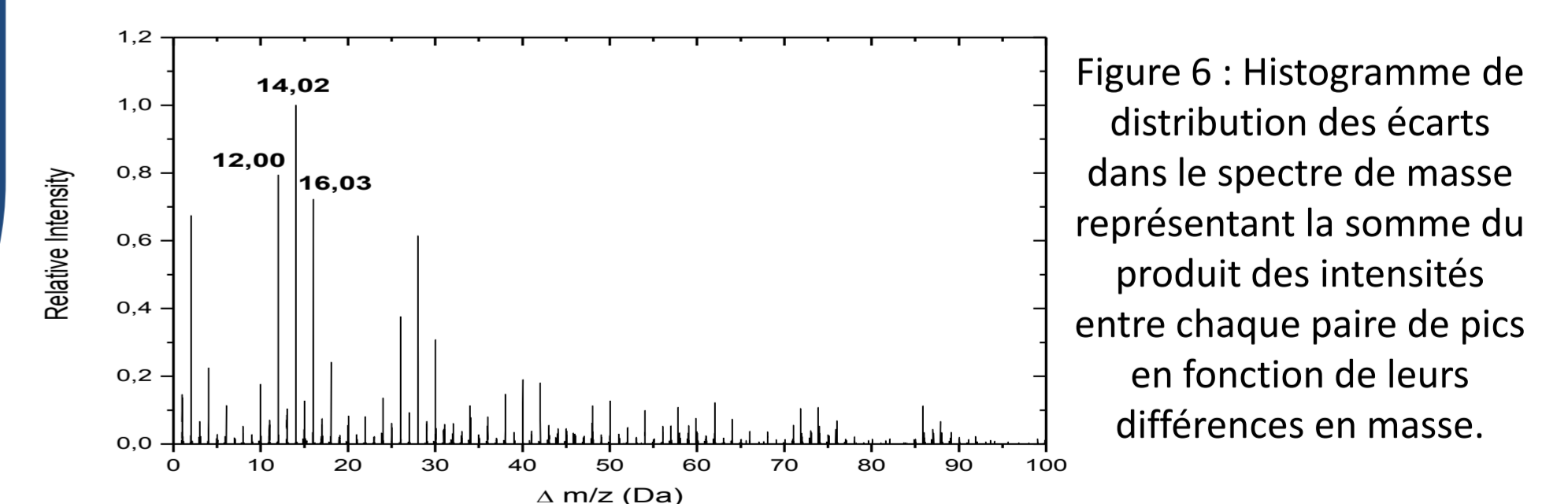


Figure 6 : Histogramme de distribution des écarts dans le spectre de masse représentant la somme du produit des intensités entre chaque paire de pics en fonction de leurs différences en masse.

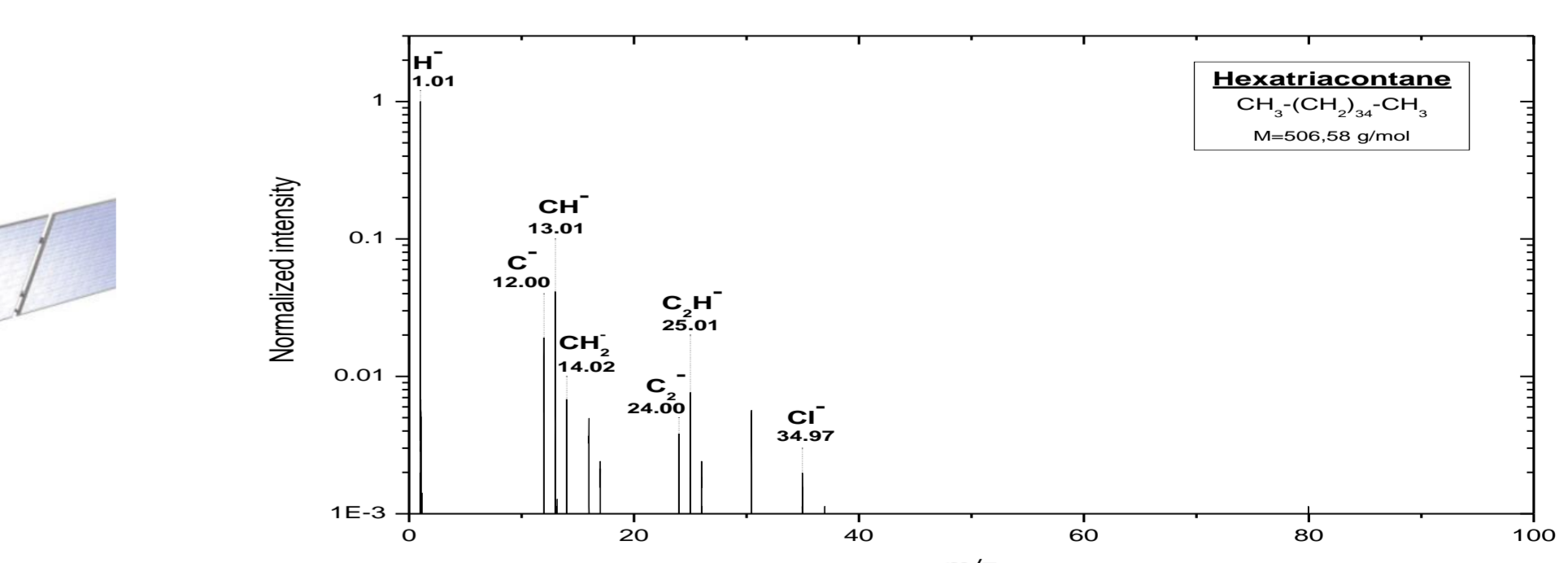


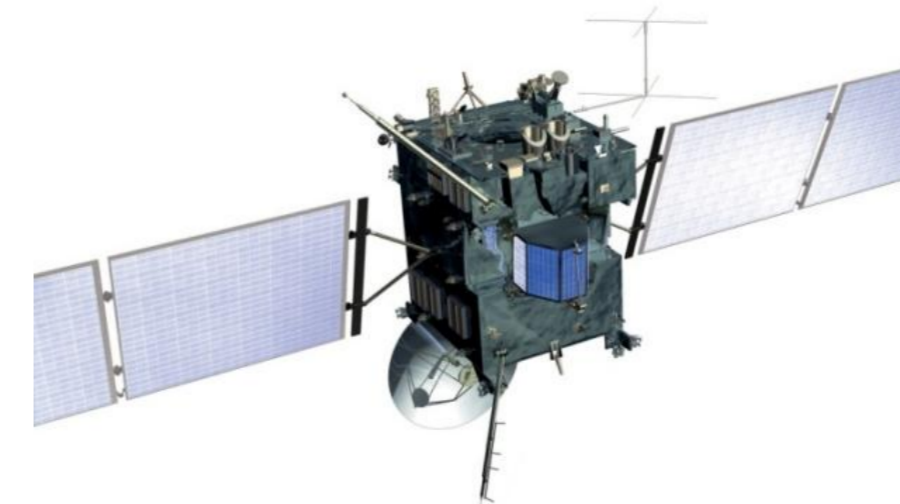
Figure 7 : Spectre négatif de l'hexatriacontane

Conclusions et perspectives

Les mesures *in situ* qu'effectuera COSIMA à partir de septembre 2014 conduiront difficilement à une identification de molécules précises, mais plutôt à celle de **familles chimiques** et de **structures particulières**.

Ce travail présente les différents marqueurs de la famille des alcanes et d'une longue chaîne linéaire aliphatique saturée. Afin de continuer ce travail de préparation à l'interprétation des spectres de masse, plusieurs axes vont être étudiés :

- Un travail sur les hydrocarbures (HAPs et alcanes) est en cours dans le but de **distinguer deux structures** : aromatique et linéaire.
- Le noyau cométaire est un **mélange complexe** encore mal caractérisé. La mesure et l'analyse de mélanges (différentes familles ou encore plusieurs composés appartenant à une même famille) au TOF-SIMS sont ainsi planifiées.
- L'analyse d'**échantillons naturels**, tels que les météorites (des grains de Murchison et d'Orgueil ont été mesurés au TOF-SIMS).



Remerciements

A.B. remercie le cofinancement de l'allocation doctorale par le **CNES** et par le **Labex ESEP**, ainsi que le soutien apporté par l'**Etat** et l'**ANR** au titre du programme d'investissement d'avenir via l'initiative d'excellence PSL.

