

HYDRATES DE GAZ DANS LES NOYAUX COMÉTAIRES  
ET LES GRAINS INTERSTELLAIRES.

par A. H. DELSEMME et P. SWINGS

(Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège)

ABSTRACT. — *Solid hydrates of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , ... may be present in cometary nuclei and interstellar grains. The vapor pressures — hence the rates of sublimation — of the various hydrates are of the same order of magnitude while the vapor pressures of solid  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ... differ by very large factors. The relative abundances of the radicals which are observed in comets would be explained more satisfactorily by assuming the presence of solid hydrates.*

Les spectres des chevelures cométaires révèlent la présence des radicaux OH, NH, CH,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}^+$  (?),  $\text{C}_2$  et CN. Ceux-ci proviennent de la photodissociation par le rayonnement solaire, de molécules chimiquement stables, évaporées du noyau cométaire. Il est logique d'envisager d'abord parmi celles-ci, l'existence des molécules les plus simples possibles, susceptibles d'expliquer le plus grand nombre de radicaux. Les molécules  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  et peut-être  $\text{C}_2\text{N}_2$  (ou HCN) semblent suffire en première analyse. D'autre part, les spectres des queues cométaires révèlent la présence des ions positifs de  $\text{N}_2$ , CO et  $\text{CO}_2$ . S'il n'existe pas de réaction d'échange entre radicaux, éventualité faiblement probable dont nous disons un mot plus loin, ces ions impliquent l'existence d'au moins une autre molécule dans le noyau ; celle-ci est vraisemblablement  $\text{CO}_2$ . Lorsqu'une comète se trouve à grande distance du soleil, ces quatre ou cinq gaz présents dans le noyau doivent se trouver sous forme de glaces solides [1].

F. L. WHIPPLE [2] a étudié, en détail, un modèle cométaire composé de glaces des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  et autres, agglomérées avec des matériaux météoriques. Il a pu expliquer les accélérations anormales de certaines comètes, par une version modernisée d'une ancienne idée due à BESSEL [3]. Il a ouvert également de nouvelles possibilités d'interprétation de divers phénomènes physiques observés dans les comètes.

Il subsiste toutefois certaines difficultés en ce qui concerne les taux relatifs de sublimation des molécules. Par exemple, le radical OH est observé à plus de deux unités astronomiques du soleil. Si ce radical résulte de la photodissociation de  $\text{H}_2\text{O}$ , on a peine à imaginer comment un nombre suffisant de molécules  $\text{H}_2\text{O}$  peuvent être sublimées à partir de glace d'eau, à la température correspondant à  $r > 2$  U. A.

On sait, en effet, que la tension de vapeur, donc la vitesse de sublimation, de la glace à basse température est très faible. D'ailleurs, s'il est vrai qu'on ne possède aucune valeur quantitative au sujet des abondances cométaires de OH, NH, CH, CN ou C<sub>2</sub> et, *a fortiori*, au sujet de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, il n'en est pas moins vrai que des différences énormes d'abondances ne peuvent pas exister. Or de telles différences devraient être présentes si l'on avait affaire seulement à l'évaporation à partir de cristaux de H<sub>2</sub>O, de CH<sub>4</sub>, etc...

Afin d'illustrer ce point, nous allons, d'abord, voir comment le taux de sublimation (resp. évaporation) dans le vide, à basse température, peut être mis en relation avec la tension de vapeur saturante qui constitue la donnée fournie par les expériences. Considérons donc un solide à basse température, au sein d'un espace vide. Il n'y a aucune sublimation tant que le solide n'est pas échauffé au-dessus d'une température critique déterminée. En effet, l'énergie absorbée est d'abord convertie en énergie cinétique de rotation et de vibration des molécules. C'est seulement lorsque l'énergie absorbée est suffisante pour vaincre les forces intermoléculaires de VAN DER WAALS, que les molécules peuvent passer à l'état gazeux (énergie de sublimation). Il est aisé de voir que la tension de vapeur saturante d'un solide (ou d'un liquide) est proportionnelle à sa vitesse de sublimation (ou d'évaporation) sous vide. En effet, l'équilibre entre un liquide et sa vapeur saturante consiste en ce que le nombre de molécules qui s'évaporent par unité de temps est égal au nombre de molécules qui se recondensent. Ce nombre est, lui-même, égal — à un « coefficient d'accommodation » voisin de l'unité près — au nombre de molécules frappant la surface du liquide, tel qu'on peut l'évaluer par la théorie cinétique des gaz. Si nous prenons le coefficient d'accommodation égal à l'unité, nous trouvons pour la masse G évaporée par seconde et par centimètre carré, l'expression suivante :

$$(1) \quad G = 5,81 \times 10^{-2} \times P \times \sqrt{M/T}$$

où

- G est exprimée en grammes par seconde et par centimètre carré,
- P est la tension de vapeur exprimée en millimètres de mercure,
- M est le poids moléculaire du gaz considéré, exprimé en unités de poids moléculaire,
- T est la température en degrés absolus.

On peut considérer que les masses moléculaires de CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O sont du même ordre de grandeur. A température constante, les vitesses d'évaporation de ces molécules dans le vide sont donc, entre elles, comme les tensions de vapeur saturante des gaz considérés.

La figure 1 fournit les tensions de vapeur des glaces de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. Afin que les courbes se rapprochent le plus possible de lignes droites on a porté en ordonnée log P et en abscisse l'inverse de T — *a* où *a* est une constante

proche de  $40^\circ$  K. A titre d'exemple, on peut comparer les tensions de vapeur à  $-160^\circ$  C :

$\text{CH}_4$ :	ordre de	$10^3$ mm Hg
$\text{CO}_2$ :		$10^{-2}$
$\text{NH}_3$ :		$10^{-4}$
$\text{H}_2\text{O}$ :		$10^{-11}$

Des rapports d'abondance égaux aux rapports de ces tensions de vapeur sont difficilement conciliables avec les observations cométaires. En particulier, tout cristal de  $\text{CH}_4$  serait complètement sublimé en un temps très court lorsqu'il arriverait à quelques unités astronomiques du soleil : ainsi disparaîtrait la source des radicaux CH habituellement considérée.

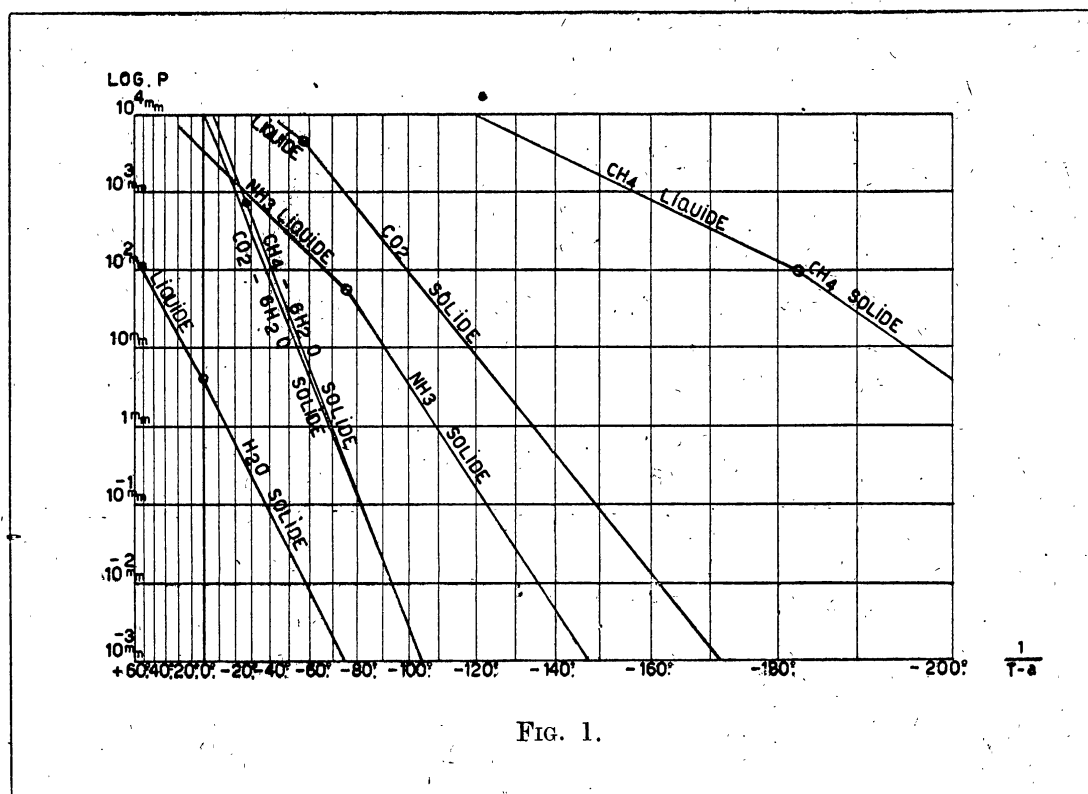


FIG. 1.

Dans ce qui précède, on a, comme d'habitude, envisagé des cristaux purs de  $\text{H}_2\text{O}$  ou de  $\text{CH}_4$  ou de  $\text{CO}_2$ , etc... Il y a toutefois lieu de remarquer qu'un grand nombre de gaz légers et de liquides volatils non polaires A peuvent former avec l'eau, des « hydrates » solides  $\text{A} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  correspondant à un type de liaison et un système de cristallisation bien déterminés [4]. La charpente de molécules d'eau de ces « hydrates » peut être considérée comme une modification de la structure cristalline de la glace, laissant des lacunes comblées par les molécules de la substance formant l'hydrate. La maille du système cristallin, qui est cubique, a 12 Å de côté, et contient 48 molécules d'eau, plus 8 molécules du gaz considéré, qui est quelconque

pourvu qu'il soit non polaire et que sa molécule ait un encombrement stérique inférieur à 5 Å dans tous les sens [5]. Les gaz rares, les hydrocarbures saturés ou non saturés d'encombrement stérique aux forces de VAN DER WAALS inférieur à 5 Å, les molécules telles que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{Cl}_2$  sont « hydratables ». En revanche,  $\text{NH}_3$ , Na, NaCl ne le sont pas au sens précédent.

Le point critique de décomposition de l'« hydrate » de  $\text{CH}_4$  est de  $+22^\circ\text{C}$  et 200 atmosphères. Celui de l'« hydrate » de  $\text{CO}_2$  est de  $10^\circ$  et 45 atmosphères. Leurs courbes de tensions de vapeur sont très voisines là où elles sont connues, c'est-à-dire dans la région de  $+20$  à  $-40^\circ\text{C}$ . Par extrapolation, on constate qu'à  $-160^\circ$ , les tensions de vapeur doivent être de l'ordre de  $10^{-10}$  mm Hg, c'est-à-dire  $10^{13}$  plus faibles que la tension de vapeur du  $\text{CH}_4$  et  $10^8$  fois plus faibles que celle du  $\text{CO}_2$ . L'« hydrate » de  $\text{C}_2\text{N}_2$  n'a pas été étudié mais il doit exister et sa tension de vapeur est probablement du même ordre de grandeur que pour  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ . Le  $\text{NH}_3$  ne forme pas d'« hydrate » au sens décrit plus haut, parce qu'il forme une combinaison ionique avec l'eau ( $\text{NH}_4^+ - \text{OH}^-$ ). Les eutectiques obtenus au départ de  $\text{NH}_3$  et d'eau sont bien connus ( $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3 - 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ). Leurs tensions de vapeur sont comprises entre celles de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{H}_2\text{O}$ , ce qui signifie qu'elles sont de nouveau du même ordre de grandeur que celles des « hydrates » de  $\text{CH}_4$  ou  $\text{CO}_2$ . Nous arrivons donc à la conclusion que toutes les molécules-parentes, éventuellement responsables des radicaux observés simultanément dans la chevelure ou dans la queue d'une comète, sont susceptibles de se dégager *simultanément et avec la même vitesse de sublimation approximative*. Les tensions de vapeur et les vitesses d'évaporation correspondantes évaluées d'après (1) sont de l'ordre de :

TEMP. ABS.	TENSION VAP.	VITESSE ÉVAP.
—	—	—
$230^\circ\text{K}$	$10^2$ mm Hg	2 gr/sec.cm <sup>2</sup>
$200^\circ\text{K}$	1	$2 \cdot 10^{-2}$
$170^\circ\text{K}$	$10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$140^\circ\text{K}$	$10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$110^\circ\text{K}$	$10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$

Des déterminations de tensions de vapeur à basse température seraient désirables afin de vérifier ces extrapolations.

L'observation du doublet de résonance de Na à des distances héliocentriques pour lesquelles la tension de vapeur du sodium métallique est encore extrêmement faible ne semble pas simplement réductible à des questions de vitesse d'évaporation, ni d'un composé de sodium plausible, ni d'un hydrate au sens précédent (qui n'existe pas pour le sodium). On peut, par contre, imaginer qu'un composé de sodium puisse être arraché et entraîné mécaniquement par la grande turbulence des gaz issus de la surface lorsque les vitesses de sublimation sont grandes.

On considère généralement qu'aux densités très faibles des atmosphères comé-

taires, aucune réaction chimique ne se produit et que l'on a affaire à de purs phénomènes photochimiques. Si ceci est indubitablement vrai dans la chevelure et la queue, il doit, en revanche, exister très près du noyau de la comète, une zone où les radicaux libres commencent à se former par photodissociation des molécules parentes sublimées ou évaporées et où des chocs entre molécules voisines sont encore fréquents. Par exemple à 200° K, c'est-à-dire, à une distance héliocentrique déjà assez grande, le taux d'évaporation de  $2 \cdot 10^{-2}$  gr/sec.cm<sup>2</sup> à une vitesse moléculaire moyenne de  $5,5 \cdot 10^4$  cm/sec, correspond à une concentration dans le voisinage de la surface cométaire de  $4 \cdot 10^{-7}$  grammes/cm<sup>3</sup>. Cette concentration est à multiplier par un facteur de dilution lorsqu'on s'éloigne de la surface du noyau, la concentration tombant respectivement à  $4 \cdot 10^{-9}$  et  $4 \cdot 10^{-11}$  gr./cm<sup>3</sup> lorsqu'on s'éloigne dans la chevelure respectivement à 10 et 100 fois le rayon du noyau cométaire. Les molécules chimiquement stables ont une courte durée de vie dans le champ de rayonnement solaire ; elles sont rapidement photodissociées, donnant naissance aux radicaux observés et à d'autres molécules ou radicaux inobservables.

Des réactions entre les radicaux fraîchement formés sont donc possibles au voisinage immédiat du noyau. On ne connaît malheureusement pas grand chose au sujet de telles réactions. Si, par exemple, une réaction d'échange telle que  $\text{CO} + \text{NH} \rightleftharpoons \text{CN} + \text{OH}$  pouvait exister, elle pourrait expliquer la présence de CN sans que C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ou HCN doive être invoqué.

Il n'y a aucun espoir d'observer les bandes d'absorption des molécules parentes dans le domaine photographique de la lumière solaire réfléchi par le noyau. Les harmoniques de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> et NH<sub>3</sub> apparaissant dans le domaine photographique ont, en effet, des probabilités de transition très faibles. Ces bandes ne sont observées dans Vénus, la Terre ou Jupiter que par suite de la grande épaisseur d'absorption. Il est possible que la fondamentale de NH<sub>3</sub> à 10,5μ soit, un jour, observée, en absorption, dans une comète brillante<sup>(1)</sup>. L'observation d'une fondamentale de CH<sub>4</sub> ou de CO<sub>2</sub> dans une belle comète ne serait possible que si la comète présentait une couche absorbante de CH<sub>4</sub> ou de CO<sub>2</sub> au moins du même ordre de grandeur que celle de l'atmosphère terrestre, sauf si une vitesse radiale suffisante de la comète par rapport à la Terre déplaçait appréciablement les raies cométaires relativement aux raies telluriques. On peut facilement estimer la distribution d'intensité parmi les raies de rotation de ces bandes fondamentales éventuelles de comètes.

Il est bien entendu que les hydrates de gaz ne peuvent pas, à eux seuls, constituer toute la masse solide du noyau cométaire, car leur sublimation serait malgré tout trop rapide. Si on se réfère aux taux d'évaporation indiqués plus haut, on

<sup>(1)</sup> En se basant sur les limites supérieures des densités moléculaires dans les chevelures cométaires et sur les nombres de molécules requis pour que les bandes infrarouges les plus fortes de C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et CH<sub>4</sub> apparaissent, il semble bien que, seule, la bande de NH<sub>3</sub> à 10,5 μ présente une possibilité d'observation.

constate que l'épaisseur diminuerait d'environ 20 millimètres par seconde pour  $T = 230^\circ \text{ K}$ . Un noyau d'un kilomètre de diamètre disparaîtrait en moins d'un jour à  $T = 230^\circ \text{ K}$ . Les hydrates solides ne pourraient donc, en tout cas, constituer qu'une partie de la masse solide ; ils seraient accompagnés de matériaux météoriques et de glaces « pures » (glaces d'eau, de  $\text{NH}_3$ , de  $\text{CO}_2$ , etc...). A grande distance héliocentrique les molécules gazeuses, d'ailleurs peu abondantes, résulteraient de la sublimation des composés à haute tension de vapeur. Les hydrates solides superficiels « abrités » par des météorites ou par des cristaux de glace d'eau seraient complètement sublimés aux distances héliocentriques correspondant à une température superficielle de l'ordre de  $200 - 250^\circ \text{ K}$ . A petite distance du soleil, la sublimation procéderait à un rythme rapide et général. Il pourrait, d'ailleurs, se reformer des hydrates solides après passage de la comète au périhélie, lorsque la température décroît.

Les considérations présentes s'appliquent aussi aux grains interstellaires. On pense généralement que ceux-ci sont constitués essentiellement de composés légers à l'état solide. On parle de cristaux de  $\text{CH}_4$ , ou de  $\text{H}_2\text{O}$ , etc... A une température de l'ordre de  $50^\circ \text{ K}$ , comme on l'envisage parfois pour les régions HI à hydrogène normal, un cristal de  $\text{CH}_4$  pur ne pourrait exister qu'un temps très court avant de disparaître par sublimation. Au contraire, un cristal d'hydrate de  $\text{CH}_4$  aurait une tension de vapeur pratiquement nulle. BATES et SPITZER [6] ont récemment envisagé la formation de radicaux CH circumstellaires par évaporation de  $\text{CH}_4$  solide. De telles vues peuvent être affectées par les considérations qui précèdent. Il est hautement désirable que des travaux de laboratoire soient effectués sur les spectres d'absorption des solides et en particulier des hydrates, à basse température. De cette façon, l'attribution hypothétique des raies interstellaires larges, non identifiées, aux solides interstellaires, pourrait enfin être discutée de façon définitive.

*Manuscrit reçu le 17 décembre 1951.*

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] HARTECK, cité par K. WURM, *Mitt. Hamburger Sternw. Bergedorf*, n° 51, 1943 ; P. SWINGS, *Annales d'Astrophysique*, **11**, 1948, 124.
- [2] F. L. WHIPPLE, *Ap. J.*, **111**, 1950, 375, et **113**, 1951, 464.
- [3] F. W. BESSEL, *A. N.*, **13**, 1836, 345.
- [4] P. VILLARD, *Ann. Chimie*, **11**, 1897, 292, 330 et 350.
- [5] M. v. STACKELBERG, *Naturwissenschaften*, **36**, 1949, 327 et 359 ; M. v. STACKELBERG et H. R. MÜLLER, *Naturw.*, **38**, 1951, 456 et *J. Chemical Physics*, **19**, 1951, 1319 ; W. F. CLAUSEN, *J. Chem. Ph.*, **19**, 1951, 259 et 632. Nous remercions vivement le Professeur FORREST BLAKENSHIP de l'Université d'Oklahoma qui a attiré l'attention de l'un de nous (P. S.) sur le travail de v. STACKELBERG.
- [6] D. R. BATES and Lyman SPITZER, Jr., *Ap. J.*, **113**, 1951, 441.