

Laboratoire d'Étude du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique



LERMA-Cergy Université de Cergy-Pontoise, Site de Neuville II, UFR Sciences et Techniques – Département de physique 5 mail Gay Lussac, 95 031, CERGY-PONTOISE Cedex

Formation et réactivité de molécules sur des surfaces froides représentatives des conditions du milieu interstellaire

RAPPORT DE STAGE

Du 7 Janvier au 1^{er} Février 2019



Stagiaire

Julie VITORINO L3 Sciences de la Terre 2018-2019



<u>Tuteur de stage</u>

Pr. François DULIEU Professeur, responsable scientifique, directeur du laboratoire



aboratoire d'Étude du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique

Sommaire

Table des Remercier	figures nents						
Introducti	on		1				
Introduction générale							
Présentation du LERMA-Cergy et contexte du stage							
I- Disposit	if expérime	ntal VENUS	3				
1.	1 Générali	Généralités					
1.	1.2 Principales composantes de VENUS						
	1.2.1	Chambre principale et chambres intermédiaires	3				
	1.2.2	Porte-échantillon	4				
	1.2.3	Cryostat	5				
	1.2.4	Jets atomiques et moléculaires	5				
II- Théorie	e et méthode	es expérimentales	6				
2.	1 Respect	des conditions du milieu interstellaire : l'étuvage	6				
2.	2 Théorie	: physique et chimie de la surface	7				
	2.2.1	Principe d'adsorption	7				
	2.2.2	Chimie sur la surface froide	8				
	2.2.3	Principe de désorption et TPD	9				
2.	3 Méthode	es d'analyse des composés formés	10				
	2.3.1	Spectroscopie infrarouge	10				
	2.3.2	Spectroscopie de masse	10				
III- Expéri	11						
3.	1 Calibrati	Calibration de la monocouche de monoxyde de carbone (¹³ CO)					
	3.1.1	Définition d'une monocouche	12				
	3.1.2	Conditions de réalisation des expériences					
	3.1.3	Résultats	13				
3.	2 Etude de	e la réactivité du méthanol avec l'Hydrogène	14				
	3.2.1	Caractéristiques de la molécule	14				
	3.2.2	Spécificités du jet d'Hydrogène	15				
	3.2.3	Conditions de réalisation des expériences et résultats					
3.	3 Synthèse	e de l'acétamide à partir d'acétaldéhyde	16				
	3.3.1	Caractéristiques des molécules	16				
	3.3.2	Conditions de réalisation des expériences					
	3.2.3	Résultats					
Conclusion	20						
Bibliographie							
Annexes							
Résumé et abstract							

Table des figures

Figure 1.1 – Schéma de VENUS, vue du dessus. Source : A. SOW in preparation
Figure 1.2 – Photo montrant la position de la chambre principale et de la chambre intermédiaire4
Figure 1.3 – Photo du porte-échantillon, du cryoshield (et du QMS)
Figure 1.4 – A gauche : photo du cryostat. A droite : schéma de l'intérieur du cryostat5
Figure 1.5 – Photo mentionnant la direction de 3 des 5 jets de VENUS (le jet droit est derrière le jet
central)6
Figure 2.1 – Schéma explicatif des principes de chimisorption et physisorption
Figure 2.2 – Schémas explicatifs des 3 principaux mécanismes selon lesquels se déroulent les réactions sur
des surfaces froides
Figure 2.3 – Photo du détecteur infrarouge en train d'être refroidi10
Figure 2.4 – Photo montrant un exemple de spectres d'absorption IR10
Figure 2.5 – Photo et représentation schématique du QMS (placé devant le porte-échantillon) et de son
fonctionnement. Source : Thèse de doctorat de T. NGUYEN11
Figure 3.1 – Schéma simplifiant le concept de monocouche12
Figure 3.2 – A gauche : famille de TPD obtenue pour le jet du centre. A droite : famille de TPD obtenue pour
le jet du haut
Figure 3.3 – A gauche : aires d'absorbance IR normalisées. A droite : aires sous les courbes de TPD
normalisées14
Figure 3.4 – Schéma 3D d'une molécule de méthanol. <i>Source : https://file1.science-et-</i>
vie.com/var/scienceetvie/storage/images/media/anciennes-images/benjah-bmm27-methanol-dp/11451
1-fre-FR/Benjah-bmm27-Methanol-DP.png14
Figure 3.5 – Photo du jet d'Hydrogène pendant dissociation et hydrogénation (avec vanne ouverte)15
Figure 3.6 – Famille de TPD obtenue pour un dépôt de méthanol sans (traits pleins) et avec (traits
pointillés) hydrogénation16
Figure 3.7 – Schémas 3D d'une molécule de d'acétaldéhyde (à gauche) et d'acétamide (à droite). <i>Sources :</i>
http://www.daviddarling.info/images/acetaldehyde.png ;
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/70/Acetamide-3D-balls.png16
Figure 3.8 – Courbes de TPD pour les dépôts d'acétaldéhyde seule (à gauche) et de NO seul (à droite)18
Figure 3.9 – Graphique montrant les principaux produits de la réaction {NO + H}18
Figure 3.10 – Graphique conclusif avec les mesures IR, attestant de la consommation des réactifs selon les
réactions19
Figure 3.11 – Graphique conclusif avec les mesures de TPD, attestant de la formation de l'acétamide et des
autres produits principaux19

Remerciements

Je suis très reconnaissante envers toute l'équipe du LERMA-Cergy, pour la gentillesse et l'accueil que chacun a su me réserver tout au long de mes quatre semaines de stage. Malgré la (trop !) courte durée passée au laboratoire, j'ai énormément appris, tant sur des sujets scientifiques que sur le déroulement de la vie au sein d'un laboratoire de recherche. Celle-ci est loin de se résumer à la seule réalisation d'expériences et rédaction d'articles ; l'aspect relationnel et collaboratif est primordial dans bien des circonstances, et c'est ce qui rend unique chaque laboratoire.

Je remercie donc en tout premier lieu mon tuteur de stage *M. François DULIEU*, professeur, responsable scientifique et directeur du LERMA-Cergy, pour m'avoir supervisée pendant ce mois de janvier, et pour avoir répondu de manière si complète à toutes mes questions (que j'en ai parfois oublié de démarrer des expériences ©).

Je souhaite également remercier les deux doctorants avec qui j'ai eu le privilège de travailler, *Abdellahi SOW* et *Manar EL AKEL*, pour leurs explications, leur confiance en moi dans la réalisation des expériences et l'exploitation des résultats, mais aussi pour leur agréable compagnie au quotidien.

Enfin, je remercie bien sûr le reste des membres du laboratoire, *M. Saoud BAOUCHE, Mme Henda CHAABOUNI, M. Emanuele CONGIU, M. Stephan DIANA*, et indirectement *Mme Audrey MOUDENS*, que je n'ai pas pu rencontrer mais qui avait eu la gentillesse de répondre à mes questions sur son métier lorsque j'étais en deuxième année de Licence.

Merci à tous !



Introduction

Introduction générale

Nous nous demandons assez rarement comment tout ce qui se trouve autour de nous a bien pu être créé. Chaque objet qui nous entoure est constitué d'une quantité phénoménale de molécules, organisées de manière précise. Celles-ci sont en fait le fruit d'un assemblage d'atomes interagissant entre eux par le biais de liaisons chimiques. Cependant, tous ces atomes ne sont pas uniquement issus d'une fabrication terrestre !

« Nous sommes tous des poussières d'étoiles »… Une jolie formule pour évoquer une réelle vérité. La matière qui nous entoure et nous compose a en effet été quasiment intégralement produite dans l'Univers. Notre galaxie (la Voie Lactée), comme toutes les autres présentes dans l'Espace, est constituée en moyenne de 10^{12} étoiles, entre lesquelles se trouve ce que l'on appelle le milieu interstellaire (=littéralement, le milieu entre les étoiles). Il représente 0,2 % de la masse totale estimée de l'Univers, et est bien loin d'être vide ! Il s'agit en réalité d'un véritable réservoir de matière – essentiellement de l'Hydrogène, de l'Hélium, et quelques éléments lourds – à partir de laquelle les étoiles peuvent naître. Le milieu interstellaire, ou MIS, est composé à 99 % de gaz, et à 1 % de poussières solides. Il se décompose également en une phase ionisée dont la température s'élève jusqu'à 10^6 K, et une phase neutre, beaucoup plus froide.

C'est au sein de cette phase neutre que résident de véritables pouponnières d'étoiles : les nuages moléculaires. Ce sont les régions les plus froides de l'Univers, avec une température moyenne de l'ordre de 10 K (-263 °C !). Aussi appelés nuages sombres, ils sont invisibles pour des yeux humains en raison de la diffusion de la lumière sur les grains de poussière, qui absorbent les rayonnements visibles et UV et réémettent dans l'infrarouge. Ainsi protégés des rayons UV, les nuages moléculaires sont les endroits dans l'Univers où règne l'activité chimique la plus importante ! En effet, globalement, la densité de ces nuages est très faible. Cependant, les grains de poussière (d'une taille de l'ordre du μ m) agissent comme des catalyseurs de réactions chimiques : ils constituent des surfaces extrêmement froides sur lesquelles se rencontrent et réagissent les atomes présents dans le nuage moléculaire. Des réactions en phase solide (et non gazeuse comme sur Terre) se déroulent en chaîne, permettant la formation de molécules de plus en plus complexes à la surface de ces grains.

Localement dans le nuage, sous l'effet de la gravité, de petits globules de matière denses se forment, puis s'effondrent sur eux-mêmes, engendrant une très forte augmentation de température en leur centre : c'est la naissance d'un cœur pré-stellaire, un noyau d'étoile ! Tout autour de cette étoile naissante, la matière s'agence de manière à former un cocon puis un disque. La matière s'agrège, les planètes se forment, et les molécules créées sur les grains froids se concentrent dans ces nouveaux astres en formation (planètes et météorites/astéroïdes entre autres). Cette spirale infernale semblant se dérouler à toute vitesse, met en fait des millions voire des milliards d'années avant d'aboutir à un système solaire, et bien plus encore avant de permettre à une vie intelligente de se développer.

Ce sont les processus primitifs de formation des molécules sur les grains de poussière interstellaires, qu'essaient de comprendre les chercheurs de l'équipe du LERMA-Cergy.

Présentation du LERMA-Cergy et contexte du stage



Laboratoire d'Étude du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique

Le LERMA-Cergy, laboratoire hébergé à l'Université de Cergy-Pontoise, est l'une des composantes de l'Unité Mixte de Recherche 8112 – LERMA. Cette dernière se concentre sur quatre sites principaux : le CNRS, l'Observatoire de Paris (OP), Sorbonne Universités (ENS, UPMC) et bien sûr l'Université de Cergy-Pontoise (UCP).

Au sein de chacun de ces sites sont répartis quatre pôles thématiques de recherche :

- « Galaxies et cosmologie »
- « Dynamique des milieux interstellaires et plasmas stellaires »
- « Instrumentation et télédétection »
- « Molécules dans l'Univers »

Le LERMA-Cergy fait partie des laboratoires abritant le pôle « Molécules dans l'Univers », et agit en collaboration avec l'Observatoire de Paris, où j'ai eu la chance de pouvoir assister à la journée annuelle de l'Action Fédératrice ASTROCHIMIE. Ces organismes ont vocation à comprendre, observer, reproduire et interpréter des phénomènes astronomiques et astrophysiques par le biais d'études en physique expérimentale.

En effet, tout le travail de l'équipe du LERMA-Cergy vise à répondre à une question essentielle :

« Comment se forment les molécules dans l'Univers ? »

Pour tenter de comprendre les principaux mécanismes en lien avec la formation de molécules primitives en phase solide, le laboratoire développe des dispositifs perfectionnés permettant de reproduire au mieux les conditions extrêmes dans lesquelles se formeraient ces molécules. La réalisation de telles expériences peut donc se faire grâce à deux dispositifs expérimentaux actuellement : **FORMOLISM** (FORmation of MOLecules in the InterStellar Medium) – développé depuis 2001 – , et **VENUS** (VErs de NoUvelles Synthèses) – développé depuis 2011 – .

C'est sur ce dernier dispositif que j'ai été amenée à travailler pendant toute la durée de mon stage, essentiellement afin de calibrer le temps nécessaire à la formation d'une monocouche de ¹³CO, de participer à l'étude de la réactivité du méthanol dans les conditions du milieu interstellaire, mais aussi à l'étude sur la possible synthèse de l'acétamide dans ces mêmes conditions.

Les différentes sections qui vont suivre présenteront donc le dispositif VENUS, les principaux phénomènes physiques et chimiques s'y déroulant ainsi que les méthodes utilisées pour les analyser, et en dernier lieu les différents projets auxquels j'ai participé pendant mon stage.

I- Dispositif expérimental VENUS

1.1 Généralités

Lors de toutes les expériences menées pendant mon stage, nous nous sommes servis du plus récent des deux dispositifs expérimentaux actuellement en service au LERMA-Cergy. Ces deux machines possèdent un but commun : étudier le comportement des molécules dans l'Univers en simulant les conditions du milieu interstellaire. Celles-ci étant extrêmes et bien sûr impossibles à retrouver naturellement sur Terre (très basse température et très basse pression), chaque dispositif est constitué de nombreux instruments perfectionnés pour reproduire et analyser ces conditions et les réactions physico-chimiques y ayant lieu.

VENUS, dispositif développé depuis 2011, fonctionne de manière analogue à FORMOLISM avec cependant quelques différences, notamment concernant les équipements utilisés.



FIG. 1.1 – Schéma de VENUS, vue du dessus

Les différentes composantes de VENUS représentées schématiquement en figure 1.1 ont chacune une fonction bien définie, que nous allons tout de suite expliquer plus en détails.

1.2 Principales composantes de VENUS

1.2.1 Chambre principale et chambres intermédiaires

La **chambre principale** (cf. figure 1.1, figure 1.2), également appelée **enceinte ultravide** (ou UHV pour Ultra High Vacuum), constitue l'endroit où se déroulent les réactions chimiques lors de la réalisation d'expériences. Les conditions de pression doivent donc être optimales pour représenter au mieux le milieu interstellaire. Des pompes (notamment une pompe à sublimation en titane et une pompe turbo moléculaire) permettent de créer un bon vide en aspirant les molécules pour n'en laisser que très peu dans la chambre. En effet par définition, l'ultravide est obtenu lorsque la pression est inférieure à 10^{-10} mbar,

mais aussi et surtout lorsque la quasi-totalité des atomes restants dans le milieu sont des atomes d'Hydrogène.

Etant en acier inoxydable, l'enceinte est sensible aux variations de température de la pièce; elle est donc recouverte avec du papier aluminium pour éviter les erreurs liées à ces variations. Cependant, il s'agit d'un matériau idéal pour le déroulement des réactions puisqu'il est pratiquement non corrosif.

La chambre principale est reliée à intermédiaire une chambre se scindant en deux parties : la chambre 1 et la chambre 2 (cf. figure 1.1, figure 1.2).

La communication entre chaque chambre se fait par

FIG. 1.2 – Photo montrant la position de la chambre principale et de la chambre intermédiaire

de petites ouvertures - diaphragmes - permettant aux molécules de passer d'une chambre à l'autre, en étant spontanément attirées par le milieu à plus faible pression. Les pressions idéales pour le respect des conditions du MIS et pour que le trajet des molécules se fasse sans encombre sont ainsi de 10⁻¹¹ mbar dans l'enceinte UHV, 10⁻¹⁰mbar dans la chambre 2 et 10⁻⁹mbar dans la chambre 1. Cette différence de pression est caractéristique d'un triple pompage différentiel, dont l'ordre de grandeur est proportionnel à la taille des diaphragmes et la pente entre chacun d'eux.

Chambre intermédiaire

1.2.2 Porte-échantillon

Les réactions chimiques au sein de la chambre principale se déroulent sur une surface refroidie représentant un grain de poussière interstellaire : le porte-échantillon recouvert d'une tête en or d'un diamètre de 9 mm. Pris en photo en figure 1.3, le porte-échantillon peut être avancé ou reculé dans la chambre principale.

Il pourrait paraître inapproprié d'utiliser de l'or alors que les grains de poussière sont majoritairement constitués de silicates, mais ce choix de matériau a tout à fait raison d'être. En effet, l'avantage principal de l'or est qu'il ne s'altère pas au cours du temps, il n'est pas réactif : c'est un métal amorphe pouvant interagir avec les atomes dans son environnement, mais ne pouvant pas créer de liaison avec eux. Les atomes d'or ne peuvent donc pas être arrachés de l'échantillon lors des réactions chimiques, cela évitant de fausser les mesures. Contrairement à VENUS, FORMOLISM dispose par exemple d'un porte-échantillon avec une tête en graphite, davantage représentative de la composition des grains de poussière, mais pouvant s'oxyder si la température est trop élevée.



FIG. 1.3 - Photo du porte-échantillon, du cryoshield (et du QMS)



Chambre principale

1.2.3 Cryostat

Le porte-échantillon doit être refroidi afin de reproduire les températures trouvables dans les nuages moléculaires. Le **cryostat**, visible en figure 1.4, est l'appareil permettant d'atteindre ces températures extrêmes au laboratoire.



FIG. 1.4 – A gauche : photo du cryostat. A droite : schéma de l'intérieur du cryostat

Pour ce faire, il est relié à un compresseur au sous-sol, amenant de l'Hélium liquide jusqu'à un piston. Ce dernier comprime et détend l'Hélium : la détente adiabatique du liquide entraîne alors son refroidissement jusqu'à une température – au plus froid – de 4 K (-269 °C). Afin d'atteindre le porte-échantillon, l'Hélium liquide extrêmement refroidi circule entre deux cylindres jusqu'au cryoshield, un bouclier thermique en cuivre entourant le porte-échantillon. La température (froide) se propage alors des bords du cryoshield jusqu'à la tête en or.

Cependant, le porte-échantillon étant positionné dans la chambre principale à une température ambiante d'environ 20 °C (293 K), sa température diffère légèrement de celle produite directement par le cryostat. Au plus froid, la surface en or atteint donc ~6,5 K (soit -267 °C).

Si le cryostat permet de refroidir l'échantillon, il peut également avoir pour fonction de le réchauffer par le biais d'une résistance chauffante. La gamme de température couverte au niveau du porte-échantillon de VENUS est donc **~ [6,5 K ; 350 K]** soit [-267 °C ; 77 °C]. Nous verrons un peu plus tard l'intérêt de chauffer l'échantillon pour nos expériences.

1.2.4 Jets atomiques et moléculaires

L'ultravide et la température ne suffisent cependant pas pour recréer les conditions du milieu interstellaire... Il faut également des molécules ! Ce sont leur réaction et leur comportement sur la surface froide du porte-échantillon qui sont principalement étudiés au laboratoire. Pour cela, les molécules sont amenées jusqu'à l'échantillon au moyen de jets atomiques et moléculaires.

Contrairement à FORMOLISM possédant deux jets, VENUS dispose de 5 jets dont 4 sont actuellement utilisables (la direction de 3 d'entre eux est visible sur la figure 1.5) :

- Le jet du haut (BT pour **Top Beam**), le jet central (BC pour **Central Beam**), et le jet du bas (**Bottom Beam**, inutilisé pendant mon stage), permettent chacun d'envoyer des molécules à partir de liquide ou de gaz.
- Le jet droit (BR pour **Right Beam**) est quant à lui uniquement utilisé pour envoyer de l'Hydrogène atomique sur la surface (cf. 3.2.2 Spécificités du jet d'Hydrogène).

Le flux de chaque jet peut être contrôlé à la main par des régulateurs aiguille, ou par des régulateurs automatiques, permettant de faire varier la pression au sein de chaque jet, et par conséquent la quantité de molécules envoyées. Lorsqu'à priori aucune molécule ne circule dans les jets, leur pression respective est

d'environ 10^{-7} mbar. Lorsque l'on ouvre les bouteilles de gaz ou les fioles de liquide pour libérer les

molécules dans les jets, leur pression monte alors jusqu'à ${\sim}10^{-5}\,\rm mbar.$

De nombreux capteurs de température et de pression permettent de transmettre ces informations cruciales aux ordinateurs.

Les flux de molécules se mesurent en **sccm** (Standard Cubic Centimeters per Minute), correspondant au débit volumique en cm^3/min dans les conditions normales de température et de pression.

La calibration des jets est effectuée plus ou moins régulièrement, et permet d'aligner le flux de molécules envoyées avec les différents diaphragmes des chambres pincipale et intermédiaire. Ainsi,



FIG. 1.5 – Photo mentionnant la direction de 3 des 5 jets de VENUS (le jet de droite est derrière le jet central)

une quantité optimale de molécules peut atteindre la surface du porte-échantillon.

Les différentes composantes de VENUS énumérées ci-dessus permettent donc essentiellement de reproduire, sur Terre, les conditions et surfaces semblables à celles retrouvées dans le milieu interstellaire. Cependant, pour analyser les réactions physico-chimiques qui s'y déroulent, différentes méthodes expérimentales viennent compléter le dispositif en place.

II- Théorie et Méthodes expérimentales

2.1 Respect des conditions du milieu interstellaire : l'étuvage

Nous venons de voir que les conditions de travail sur VENUS sont très strictes, afin de représenter au mieux le milieu interstellaire. Bien que les pompes et le cryostat fonctionnent correctement, il est fréquent que les pressions mesurées soient trop élevées par rapport aux standards établis.

Cela témoigne généralement de fuites, problèmes majeurs pour le bon déroulement des expériences. Elles peuvent être de deux natures :

- **Réelles** si l'air ambiant (de pression moyenne de 1 bar soit 1000 mbar) s'introduit dans la machine en raison par exemple d'un joint mal serré.
- **Internes** si des molécules résiduelles des impuretés d'expériences précédentes se trouvent inopinément dans les chambres.

Si la machine a été éteinte pendant même une courte période, les fuites internes peuvent être très importantes en raison de l'arrêt des pompes, qui laissent s'accumuler notamment de l'eau et des hydrocarbures. Mon stage ayant débuté à l'issue d'une période de vacances, la pression de la chambre principale de VENUS a atteint 10^{-8} mbar après la remise en service des pompes. Nous avons dû procéder au « nettoyage » de la machine, afin qu'elle puisse offrir les meilleures conditions de travail possibles : nous avons réalisé l'**étuvage** de VENUS.

Ce procédé consiste à chauffer toute la surface du dispositif à une température suffisante pour propager la chaleur jusqu'à l'intérieur des chambres, afin de permettre à l'eau de s'évaporer et aux hydrocarbures de se décoller des parois en acier.

Nous avons donc placé des résistances chauffantes au niveau de plusieurs endroits clés de VENUS (autour de la chambre principale, du cryostat...), avant de recouvrir le tout avec du papier aluminium pour éviter les pertes de chaleur. Une lampe également présente dans la chambre principale permet de chauffer davantage la machine.

Pratiquement une semaine a été nécessaire afin de trouver le bon équilibre de puissance entre la lampe et les résistances, pour éviter les températures trop chaudes risquant de brûler la machine, ou trop froides risquant la mauvaise réalisation de l'étuvage.

Une fois la température constante, l'évacuation des molécules induit une diminution de la pression, qui tend doucement vers les valeurs idéales. Il est donc extrêmement important que la température soit bien constante et homogène dans la machine pour que les molécules se décollent de toutes les parois.

➡ Pour faire un bon étuvage (pouvant durer au moins 6 mois !), la température doit donc atteindre un plateau de **70 °C** (soit 343 K) et y rester pendant environ **48 heures**.

Dans notre cas, la température a atteint ~67 °C pendant trois jours, permettant à la pression de descendre dans l'enceinte UHV jusqu'à la valeur idéale de 10^{-11} mbar.

L'étuvage a été correctement réalisé, les conditions sont donc optimales pour commencer les expériences, mais avant cela, nous avons choisi d'expliquer plus en détails les phénomènes physiques et chimiques se cachant derrière celles-ci.

2.2 Théorie : physique et chimie de la surface

2.2.1 Principe d'adsorption

Nous avons vu que les grains de poussière du milieu interstellaire sont en réalité des catalyseurs de réactions chimiques. En effet, les atomes et molécules en phase gazeuse ont spontanément tendance à « s'accrocher », se coller sur des surfaces disponibles, qui plus est si elles sont froides, pour entrer en phase solide.

On peut par exemple faire beaucoup d'analogies avec la cuisine : lorsque l'on fait bouillir de l'eau, les fenêtres de la cuisine sont les premières à voir la buée s'accumuler. De même, lorsque l'on sort une boîte en carton d'un congélateur, la vapeur d'eau contenue dans l'air ambiant se condense en glace sur la surface refroidie de la boîte.

Dans le laboratoire, lorsque l'on réalise un dépôt en libérant des molécules depuis les jets moléculaires, celles-ci sont dirigées vers la surface du porte-échantillon très refroidi (souvent aux alentours de 10 K) grâce au pompage différentiel. A la manière de la vapeur d'eau dans notre cuisine, elles s'accumulent et se collent sur la surface : on dit qu'elles y ont **adsorbées**.

Ce processus d'**adsorption** peut en réalité se dérouler à basse température comme à haute température. Cependant dans les deux cas, les interactions entre les molécules et la surface sont différentes (schématisées en figure 2.1) :

- Lorsque la température est par exemple de 600 K (soit 327°C), l'énergie d'adsorption des molécules ou atomes est très importante. Ceux-ci interagissent avec la surface par le biais d'interactions fortes, créant ainsi des liaisons covalentes. Ce processus d'adsorption à haute température est appelé **chimisorption**, et peut par exemple être observé lorsqu'une météorite rencontre un astre suffisamment chaud. Dans ce cas, des liaisons complexes sont formées.
- Lorsque la température est plus faible (de l'ordre de 10 K comme dans nos expériences, soit 263°C), l'énergie d'adsorption des atomes et molécules est aussi plus faible. Les molécules et la

surface se polarisent et se placent en miroir, induisant des interactions – faibles – de Van Der Waals. A faible température, on parle donc de **physisorption**. Ce phénomène a lieu dans les endroits les plus froids de l'Univers, à savoir les nuages moléculaires.



FIG. 2.1 – Schéma explicatif des principes de chimisorption et physisorption

L'intérêt des expériences menées au laboratoire étant de simuler les conditions du milieu interstellaire, nous pouvons donc faire de la physisorption avec VENUS, puisque le cryostat permet de balayer une gamme de températures froides.

Avec FORMOLISM, il serait possible de faire de la chimisorption, car les températures peuvent monter jusqu'à 600 K. Cependant, la plupart du temps, la machine n'est pas chauffée à ce point pour éviter toute altération de la surface en graphite (cf. 1.2, Porte-échantillon).

2.2.2 Chimie sur la surface froide

Une fois qu'un atome a été adsorbé sur le miroir d'or de VENUS par phénomène de physisorption, il peut se déplacer sur la surface froide, et réagir en phase solide avec d'autres atomes envoyés depuis les jets.

Les atomes ne sont en réalité pas adsorbés complètement aléatoirement sur la surface. Ils se dirigent en effet vers des **sites** préférentiels où leur énergie d'adsorption est importante, pour y rester le plus longtemps possible. Si d'autres sites offrent une meilleure énergie d'adsorption, les atomes peuvent se déplacer jusqu'à atteindre ces sites. Ce mécanisme est appelé **diffusion**, et peut se faire en raison de l'agitation thermique des atomes, ou par « effet tunnel » (un effet quantique inexplicable par la mécanique classique).

Compte-tenu de ce phénomène, les réactions chimiques sur la surface froide peuvent se faire principalement de trois manières différentes, schématisées en figure 2.2.

- Selon le mécanisme **Langmuir-Hinshelwood** (LH) : les atomes se rencontrent et se lient chimiquement alors qu'ils diffusent en même temps sur la surface (tous les deux sont mobiles).
- Selon le mécanisme **Eley-Rideal** (ER) : un atome envoyé par les jets ne se lie pas à la surface mais directement à un autre atome précédemment adsorbé.
- Selon le mécanisme Harris-Kasemo (HA pour **Hot-Atom**) : un atome diffuse sur la surface et se lie avec un autre atome adsorbé (seul un des deux atomes est mobile).





Tous ces processus peuvent se dérouler au laboratoire tout comme dans les nuages moléculaires du milieu interstellaire ! Ils se déroulent donc à température extrêmement faible, et lorsque les atomes et molécules sont en phase solide. Les réactions chimiques ont ainsi généralement lieu pendant que le dépôt est réalisé lors d'une expérience.

Cependant nous l'avons vu, les atomes et molécules ne peuvent ne pas rester indéfiniment collés sur la surface, notamment si elle est amenée à se réchauffer.

2.2.3 Principe de désorption et TPD

Lorsque les molécules en phase gazeuse ont été adsorbées sur la surface extrêmement froide des grains de poussière interstellaires, nous venons de voir qu'elles réagissent chimiquement à l'état solide avant de « sortir », se décoller des grains, pour retourner en phase gazeuse.

Sur Terre, ce retour en phase gazeuse se fait généralement lorsque la température se modifie. Par exemple, si l'on reprend notre boîte en carton sortie d'un congélateur, la glace à sa surface va fondre dès que la température de la boîte s'équilibre avec celle de l'air ambiant, puis s'évaporer pour retrouver son état gazeux.

Dans le laboratoire, une fois un dépôt de molécules terminé, nous provoquons cette montée en température en réglant le cryostat (généralement pour passer petit à petit de ± 10 K à ± 200 K). Les molécules sont agitées thermiquement, leur énergie d'adsorption diminue, entraînant leur décollement de la surface : on dit qu'elles sont **désorbées**. Puisque les paramètres de l'augmentation de température sont choisis, on dit que l'on réalise une **désorption programmée en température** (ou **TPD** pour Thermal Programmed Desorption).

Ce processus de désorption dépend de nombreux paramètres, dont notamment la température T évoluant linéairement en fonction du temps t à partir d'une température initiale T_0 . L'équation (1) montre la relation linéaire entre la température et le temps :

$$T = T_0 + \beta t \tag{1}$$

Avec $\beta = \frac{dT}{dt}$, la **rampe** qui dans nos expériences est de 12 K/minute (ou 0,2 K/s).

Le nombre de molécules désorbées en fonction de la température (et par extension du temps) est quantifiable et obéit à la loi d'Arrhenius, selon l'équation (2) de **Polanyi-Wigner** :

$$r(N, E_{ads}, T) = -\frac{dN}{dt} = AN^n e^{-E_{ads}/k_B T}$$
⁽²⁾

Avec r, le taux de désorption en molécules. $cm^{-2}.s^{-1}$

*E*_{ads}, l'énergie d'adsorption en K

N, le nombre total de molécules ou d'atomes adsorbés sur la surface

- n, l'ordre de la cinétique de désorption
- *A*, le facteur d'efficacité de la désorption en s^{-1}
- *T*, la température de désorption en K
- k_B , la constante de Boltzmann valant $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J. K⁻¹.

En pratique, on effectue quasiment systématiquement les mesures de TPD après les dépôts. Nous retiendrons que la désorption chimique correspond à la propension d'une molécule à se décoller de la surface après réaction. L'augmentation de la température ne fait qu'accélérer le processus, souvent très lent si elle restait à 10 K.

2.3 Méthodes d'analyse des composés formés

L'un des grands avantages de VENUS est de posséder deux techniques de spectroscopie permettant de déterminer les espèces chimiques que l'on forme lors de la réalisation d'expériences.

2.3.1 Spectroscopie infrarouge

La première technique d'analyse fait intervenir la **spectroscopie infrarouge** permettant d'analyser les molécules présentes sur l'échantillon, alors même qu'elles sont en train d'être déposées et de réagir ensemble.

L'appareil utilisé est constitué de deux parties distinctes, situées de chaque côté de la chambre principale. Comme nous le voyons sur la figure 1.1, le **spectromètre infrarouge** Vertex produit un faisceau de rayons infrarouges, dirigé vers le porte-échantillon. Le faisceau s'y réfléchit pour atteindre le **détecteur MCT** (au Tellure de Mercure-Cadmium). Ce dernier doit être régulièrement refroidi (figure 2.3) avec de l'azote liquide (à 77 K) afin d'éviter l'agitation des électrons dans la résistance, autrement dit le « bruit thermique ».

Une fois détecté, le faisceau de rayons infrarouges permet de déterminer la nature des molécules présentes sur la surface froide ! En effet, toutes les molécules absorbent les rayons infrarouges : les atomes liés entre eux par des liaisons



FIG. 2.3 – Photo du détecteur infrarouge en train d'être refroidi

covalentes vibrent à une certaine fréquence. Celle-ci dépend donc de la nature des atomes impliqués dans la liaison. L'énergie transportée par le rayonnement infrarouge est alors absorbée par l'énergie de vibration



FIG. 2.4 – Photo montrant un exemple de spectres d'absorption IR

de la liaison moléculaire. Il en résulte un **spectre d'absorption IR**, sur lequel les bandes d'absorption visibles indiquent un nombre d'onde (en cm^{-1}) correspondant aux molécules présentes sur le miroir d'or. Un exemple de spectres obtenus est représenté en figure 2.4.

En effectuant les mesures de spectroscopie infrarouge **pendant le dépôt de molécules**, on peut observer l'évolution du nombre de molécules formées sur la surface en fonction du temps de dépôt. Ce sont majoritairement ces types de données qui seront par la suite corrélées avec celles de la deuxième méthode d'analyse spectrale.

2.3.2 Spectroscopie de masse

En plus de disposer d'un spectromètre infrarouge, VENUS est également équipée d'un spectromètre de masse quadripolaire (**QMS** pour Quadrupole Mass Spectrometer), positionné à l'intérieur de la chambre principale, et permettant d'analyser les espèces chimiques présentes en son sein.

Schématisé et pris en photo sur la figure 2.5, le QMS fabriqué par HIDEN est constitué de trois parties distinctes. Les molécules désorbées et capables de se déplacer dans la chambre principale sont ionisées par un bombardement d'électrons, provenant du filament chauffant contenu dans la **tête d'ionisation** du QMS.

Les ions formés sont accélérés pour atteindre la **zone de vol**, limitée par quatre électrodes métalliques. Celles-ci étant associées deux à deux électriquement, elles créent un champ électrique permettant d'amener uniquement jusqu'au **détecteur** les ions dont la trajectoire est stable.

Pendant le déroulement de la mesure, nous avons accès à la quantité de chaque espèce ayant heurté le QMS en fonction du temps – et donc par extension de la température – : il s'agit du nombre de coups par seconde (**cps**) pour chaque masse molaire (en g. mol⁻¹)



FIG. 2.5 – Photo et représentation schématique du QMS (placé devant le porte-échantillon) et de son fonctionnement

analysée, correspondant soit à des molécules complètes, soit à des fragments de celles-ci.

Le QMS peut en réalité se placer en position haute (en face du porte-échantillon) ou basse (sous le porte-échantillon). Dans les deux cas, il possède différentes utilisations :

- En position basse, il analyse la nature et la quantité des molécules résiduelles présentes dans la chambre principale, donnant ainsi des informations sur la pollution de l'enceinte.
- En position haute, il permet d'analyser directement les molécules envoyées depuis les jets, mais également d'effectuer des mesures de TPD. En effet, les molécules qui quittent l'échantillon heurtent directement la tête d'ionisation. Cette quantité est proportionnelle au nombre de molécules déposées et, le flux des jets étant plus ou moins constant, le nombre de molécules déposées dépend donc du temps de dépôt. Pour chaque temps de dépôt, il est possible d'obtenir une courbe de TPD.
- ➡ Un ensemble de courbes obtenues pour chaque temps de dépôt est appelé une famille de TPD. Un exemple est donné sur la figure 3.2.

Le QMS analyse donc les masse de chaque molécule – ou fragment de molécule – venant heurter sa tête d'ionisation. Plus il y a de molécules possédant une masse définie, plus la quantité désorbée sera importante. Ces résultats permettent notamment de connaître les quantités et la nature des produits formés lors de réactions chimiques au sein de VENUS.

III- Expériences réalisées

Pendant toute la durée de mon stage, nous avons utilisé 4 logiciels afin d'avoir accès aux mesures de pression et température, mais aussi d'exploiter les différents résultats obtenus :

- Le logiciel LabView permet de visualiser les pressions au niveau de toutes les composantes dans lesquelles se trouve un capteur de pression, notamment les chambres, les pompes et les jets moléculaires. Nous pouvons aussi modifier les flux d'envoi des molécules via ce logiciel. Grâce au module LakeShore 340, il est possible de contrôler la température propagée par le cryostat.
- Le logiciel **OPUS** fonctionnant de pair avec le spectromètre infrarouge (cf. 2.3.1 Spectroscopie infrarouge : le principe d'adsorption).
- Le logiciel **MASsoft** permettant de contrôler le QMS et recueillir les données qu'il fournit (cf. 2.3.2 Spectroscopie de masse : le principe de désorption).
- Le logiciel **Origin 8.1** qui permet l'exploitation des données en infrarouge comme en spectroscopie de masse.

Lors de chaque expérience menée pendant mon stage, nous modifiions les conditions de réalisation, mais le protocole suivi était systématiquement sensiblement identique. Nous devions :

- Faire un **test d'injection** de la molécule étudiée grâce au QMS (régler la température voulue, mettre le QMS en position haute, faire un dépôt d'une minute, relever les valeurs de pression et de cps afin de vérifier le flux, augmenter la température pour que toutes les molécules désorbent).
- Réaliser le dépôt (baisser la température, mettre le QMS en position basse, vérifier le signal IR sur OPUS, démarrer les mesures de spectroscopie infrarouge, déposer les molécules pendant le temps voulu, stopper l'infrarouge une fois le dépôt terminé).
- *Réaliser un TPD (mettre le QMS en position haute, démarrer les mesures de spectroscopie de masse avec MASsoft, augmenter la température, stopper les mesures du QMS).*
- *Exploiter* les mesures (exporter les données recueillies par le QMS et le spectromètre infrarouge sur Origin, réaliser les courbes nécessaires).

A l'issue de chaque expérience, nous obtenons un ensemble de courbes d'absorbance infrarouge d'une part, et d'autre part une courbe de TPD pour chaque masse (molécule ou fragment) analysée par le QMS (cf. figures 2.3 et 3.2, 3.3).

3.1 Calibration de la monocouche de monoxyde de Carbone (¹³CO)

3.1.1 Définition d'une monocouche

Le premier projet réalisé pendant mon stage a consisté en la calibration du temps nécessaire pour former une monocouche de monoxyde de Carbone sur la surface du porte-échantillon.

Nous avons vu que lors d'un dépôt, les molécules envoyées depuis les jets se dirigent vers des sites préférentiels où elles sont adsorbées en priorité. Cependant, si le dépôt se poursuit, les molécules continuent à s'accumuler sur la surface une fois tous ces sites occupés. Elles se placent dans des sites leur offrant une moins bonne énergie d'adsorption jusqu'à ce qu'ils soient également tous occupés.

Ce moment particulier de saturation de tous les sites disponibles sur la surface froide, sans pour autant que les molécules soient « empilées » les unes sur les autres, correspond à la complétion d'une **monocouche**. Autrement dit, une monocouche (ou **ML** pour monolayer) est la quantité minimale d'atomes ou de molécules recouvrant la totalité de l'échantillon, et n'étant pas superposés les uns sur les autres (voir figure 3.1). Cette quantité est d'environ 10¹⁵ molécules. cm².



FIG. 3.1 – Schéma simplifiant le concept de monocouche

Le but de ce premier projet était non seulement de pouvoir appréhender le fonctionnement de VENUS, mais aussi de vérifier le bon fonctionnement des jets et la qualité du vide dans les chambres suite à l'étuvage. En effet, si les jets sont trop instables, les résultats sont nécessairement faussés. De plus, l'oxyde d'azote (NO), dont nous nous sommes servis dans le dernier projet mené pendant mon stage, se comporte de manière analogue au ¹³CO lors d'un TPD. La calibration de la monocouche de ¹³CO est donc utile pour connaître celle de NO.

3.1.2 Conditions de réalisation des expériences

Pour réaliser les expériences, nous avons utilisé des molécules de ¹³CO stockées dans une bouteille de gaz, reliée dans un premier temps au jet du centre (Central Beam) puis au jet du haut (Top Beam). Nous voulions en effet vérifier le fonctionnement de ces deux jets, dont on allait se servir pour les autres projets.

Pourquoi avons-nous utilisé du ¹³CO ? C'est en réalité pour des questions pratiques ! Le ¹³CO a une masse de 29 g.mol⁻¹ (on abrégera en disant qu'il s'agit de la masse 29). L'isotope 13 du Carbone permet de différencier la molécule utilisée de celle de ¹²CO ; cette dernière correspond à la masse 28, et peut parfois ne pas désorber correctement. Trouver de la masse 28 lors d'un TPD peut donc correspondre au dégazage du cryostat sur lequel les molécules étaient restées collées, et non à un produit de réaction chimique. Pour éviter les erreurs de mesure, le ¹³CO est donc idéal. De plus, il s'agit d'une molécule simple, facilement détectable, et dont la température de désorption est plutôt faible (\sim 30 K). Il est donc assez simple de travailler avec cette molécule.

Afin de pouvoir déterminer le temps mis par les molécules de ¹³CO pour former une monocouche sur la surface froide, nous avons fait varier un paramètre clé lors de nos expériences : le temps de dépôt. C'est en effet l'association de chaque courbe de désorption de la masse 29 pour chaque temps de dépôt, qui permet de déterminer la monocouche avec plus ou moins de certitude.

Nous avons donc réalisé chaque dépôt à une température de 10 K (-263 °C), avec un flux de molécules envoyées de **0,15 sccm**, à priori constant dans chaque jet, et réalisé les TPD jusqu'à **60 K**. Les noms donnés à nos expériences étaient donc par exemple : ¹³CO_12min_10K_0.15sccm, ¹³CO_6min_10K_0.15sccm, etc.

3.1.3 **Résultats**

Dans les deux cas des deux jets (BT et BC) utilisés, nous avons obtenu les familles de TPD présentées en figure 3.2. Ces dernières nous permettent de visualiser les quantités de masses 29 désorbées en cps en fonction de la température, et ce pour chaque temps de dépôt.



Calibration de la monocouche de 13CO (Central Beam)

le jet du haut

Sur les deux graphiques, on peut observer au premier abord que plus le temps de dépôt augmente, plus le nombre de coups par seconde détectés est élevé. Cela est logique puisque la quantité de masse 29 désorbée correspond à la quantité de masse 29 déposée.

De même, plus le temps de dépôt augmente, plus les courbes se décalent vers la gauche. On dit que le front de montée descend en température.

Ce phénomène est en fait purement physique : si le nombre de molécules est faible, elles se placent en priorité dans les sites leur offrant la meilleure énergie d'adsorption (sites très « liés ») et désorbent donc difficilement. En revanche, si un nombre de molécules plus important est déposé, elles sont adsorbées dans des sites moins liés et désorbent donc plus facilement, à une température moins élevée.

Cependant, à partir d'un temps de dépôt de 10,5 minutes pour le BC et 10 minutes pour le BT, nous pouvons constater que les fronts de montée se confondent. La température de désorption des premières molécules reste constante quelque soit le temps de dépôt. Ces premières molécules sont en réalité positionnées sur des sites leur offrant la même énergie d'adsorption : elles sont empilées sur elles-mêmes ! La saturation d'une monocouche a donc lieu juste avant le moment critique à partir duquel tous les fronts de montée sont identique en température quelque soit la quantité déposée.

➡ Pour les deux jets, la monocouche est ainsi formée au bout d'environ **10 minutes** de dépôt, à 10 K et à flux constant de 0,15 sccm.

Pour vérifier le bon fonctionnement de tous les appareils et la qualité de nos mesures, nous avons également corrélé les résultats de TPD avec ceux obtenus en infrarouge. En effet, il est toujours intéressant de connaître les quantités de molécules que l'on envoie dans la chambre principale.

Pour ce faire, nous avons donc relevé les aires sous les courbes de TPD, mais également les aires sous les courbes d'absorbance IR grâce au logiciel OPUS. Après avoir converti la température en temps en utilisant l'équation (1), et normalisé les aires par la plus importante en IR comme en TPD, nous avons tracé les aires d'absorbance infrarouge et de TPD intégrées et normalisées, en fonction du temps. Les résultats obtenus sont présentés ci-après en figures 3.3.



FIG. 3.3 - A gauche : aires d'absorbance IR normalisées. A droite : aires sous les courbes de TPD normalisées

Les aires sont bien croissantes avec le temps de dépôt, et les droites sont linéaires : le flux de molécules était donc bien constant ! De plus, les pentes des courbes – entourées en vert sur les deux graphiques précédents – ne diffèrent que de 0,01. Il existe bel et bien une compatibilité des mesures de TPD et d'absorbance infrarouge.

3.2 Réactivité du méthanol avec l'Hydrogène

3.2.1 Caractéristiques de la molécule

Le **méthanol** (ou alcool méthylique) a pour formule chimique CH_3OH (voir figure 3.4).

Constitué d'un seul groupement méthyle, il s'agit du plus simple des alcools. Il se présente souvent en chimie sous la forme d'une solution incolore, ayant une odeur d'alcool caractéristique. Le méthanol est un composé très volatil qui s'évapore donc extrêmement facilement, et sa température d'ébullition est faible (64,7°C). C'est un



FIG. 3.4 – Schéma 3D d'une molécule de méthanol

liquide inflammable et très toxique : sa toxicité est telle qu'elle entraînerait la cécité chez tout curieux tentant d'en boire seulement quelques millilitres !

Dans la vie quotidienne terrestre, le méthanol est généralement utilisé pour la synthèse de composés organiques comme le formaldéhyde (CH_2O), ou vendu comme alcool à brûler. Dans le milieu interstellaire, la molécule de méthanol est très abondante, car il s'agit d'une espèce facilement formée sur les grains de poussière des nuages moléculaires. Il permet également la formation de nombreux autres composés chimiques, et l'étude de sa réactivité est donc primordiale pour comprendre son comportement dans le milieu interstellaire.

Contrairement au ¹³CO, le méthanol – fluide – n'est pas contenu dans une bouteille mais dans une fiole en verre. Du fait de sa forte volatilité et de sa fluidité, il est donc plus difficile de s'assurer que l'on envoie la molécule pure jusqu'aux jets. Tant que la fiole est connectée à la machine, il faut donc chaque jour geler et dégeler le méthanol en utilisant de l'azote liquide.

3.2.2 Spécificités du jet d'Hydrogène

Pour étudier la réactivité du méthanol avec l'Hydrogène, nous avons cette fois-ci utilisé le jet du centre (BC) et le jet droit (BR). Ce dernier ne sert qu'à l'envoi d'Hydrogène atomique dans la chambre principale, et fonctionne de manière particulière.

En effet, un atome d'Hydrogène a spontanément tendance à associer son électron avec celui d'un autre atome d'H pour créer une liaison et former de l'H₂. Stocké dans une bouteille de gaz, l'Hydrogène du laboratoire est donc essentiellement de l'Hydrogène moléculaire. Pour réaliser les expériences, nous avons cependant besoin de dissocier les molécules de H₂ afin de n'envoyer que de l'H sur l'échantillon.

Au laboratoire, cette dissociation se fait au niveau d'une cavité micro-ondes placée derrière le jet. Les micro-ondes sont générées afin de transmettre de l'énergie aux molécules de dihydrogène, dont les électrons sont excités suite à l'envoi d'une décharge par une source de courants haute fréquence (voir



figure 3.5). L'ensemble micro-ondes + décharge crée alors un **plasma d'Hydrogène** (une sorte de soupe de noyaux et d'électrons). Cependant, les atomes dissociés ont tendance à heurter les parois du tube et se recombiner pour former de l'H₂. Afin d'éviter ces recombinaisons, le tube est refroidi grâce à un jet d'air comprimé.

L'Hydrogène permet de bombarder la surface froide – avec un flux moyen utilisé de 1,5 sccm, 5 fois supérieur aux flux des jets moléculaires – et d'entraîner des réactions avec les molécules déjà présentes ou étant envoyées par les autres jets.

FIG. 3.5 – Photo du jet d'Hydrogène pendant dissociation et hydrogénation (avec vanne ouverte)

3.2.3 Conditions de réalisation des expériences et résultats

De la même manière que lorsque nous avons calibré la monocouche de ¹³CO, nous avons dans un premier temps fait varier les temps de dépôt du méthanol afin d'obtenir une famille de TPD avec une adsorption à température constante de 12 K. En revanche ici, pour chacun de ces temps de dépôt, nous avons réalisé deux expériences : l'une sans hydrogénation (TPD de méthanol seul), l'autre avec l'envoi d'Hydrogène atomique pendant **10 minutes**, avec un flux de **1,5 sccm**. Les TPD ont été réalisés jusqu'à **180 K**.

• A l'issue de ces expériences, nous avons obtenu la famille de TPD présentée en figure 3.6. Sur le

graphique, on peut observer une diminution de la quantité de méthanol désorbée dans les cas où il y a eu hydrogénation. Les courbes sont également décalées, « shiftées » vers les plus hautes températures.

Ces phénomènes s'expliquent une fois de plus de manière assez simple : l'Hydrogène, arrivant sur la surface recouverte de méthanol, réagit avec ce dernier. Une quantité moindre de méthanol est donc détectée lors des TPD. De plus, les atomes d'H réagissent en priorité avec les molécules de méthanol possédant une faible énergie (méthanol) d'adsorption. Les masses 32 restantes - n'ayant pas réagi - sont donc placées dans des sites davantage « liés », et désorbent plus difficilement.





Par un calcul de proportions, nous pouvons déduire le taux de décroissance du méthanol :



Environ 20% du méthanol (pour 12 minutes de dépôt) a donc été consommé lors de sa réaction avec l'Hydrogène.

Nous noterons également l'arrivée du régime multicouche à partir d'un dépôt de méthanol de 12 minutes (une monocouche étant complétée au bout de 8 minutes de dépôt).

• Les résultats concernant la deuxième partie du projet étant trop incertains en raison de possibles erreurs expérimentales, nous avons décidé de ne pas les reporter ici. En effet, le méthanol pourrait se réorganiser si la température de surface de l'échantillon venait à se modifier. Ces résultats, intéressants, sont cependant pour l'instant soumis à de trop grandes incertitudes.

3.3 Synthèse de l'acétamide à partir d'acétaldéhyde

3.3.1 Caractéristiques des molécules

L'acétamide a pour formule chimique CH₃CONH₂ (voir figure 3.7). Constituée d'une liaison peptide (NH₂ - CO), il s'agit d'une molécule organique complexe (COM pour Complex Organic Molecule). Sa température d'ébullition étant très élevée (225 °C), elle se présente sur Terre sous forme de solide cristallin et incolore. L'acétamide, peu toxique pour l'Homme, est notamment utilisée comme solvant ou plastifiant. Elle est macromolécules également trouvée dans certaines biologiques comme la chitine, l'un des principaux constituants des cuticules animales (insectes, arthropodes, crustacés...).



FIG. 3.7 – Schémas 3D d'une molécule de d'acétaldéhyde (à gauche) et d'acétamide (à droite)

Au même titre que la **formamide** (NH₂CHO), elle est considérée comme étant possiblement une brique de la vie pré biotique dans l'Univers ! Leur présence a en effet été attestée dans de nombreuses structures

cosmiques telles que des comètes du système solaire, des noyaux pré-stellaires, des disques protoplanétaires, ou encore des nuages moléculaires du milieu interstellaire.

La compréhension de la formation de ces molécules dans les conditions extrêmes du MIS est donc fondamentale pour en savoir davantage sur l'origine de la vie dans l'Univers.

Cette possible formation pourrait avoir lieu à partir d'**acétaldéhyde** (ou éthanal), de formule chimique CH_3CHO et représentée en figure 3.7. En effet, une précédente étude menée par Thanh NGUYEN (2018), doctorante au LERMA-Cergy, a permis de démontrer la formation de la formamide à partir de l'hydrogénation de formaldéhyde (H_2CO) et de NO, selon l'équation de réaction suivante :

$$H_2CO + NO + H \rightarrow HONH + H_2CO \rightarrow NH_2CHO + OH$$
(3)

D'après les travaux de M. François DULIEU, le remplacement du réactif H_2CO par la molécule d'acétaldéhyde – également trouvée abondamment dans les régions de formation d'étoiles et permettant la formation de COMs – pourrait aboutir à la synthèse de la « cousine » de la formamide, à savoir l'acétamide : $CH_3CHO + NO + H \rightarrow ? \rightarrow CH_3CONH_2 + ?$ (4)

Nous avons donc mené plusieurs expériences faisant intervenir différentes réactions chimiques sur la surface froide, dans le but de prouver que la synthèse de l'acétamide se déroule de manière primitive dans les nuages moléculaires.

3.3.2 Conditions de réalisation des expériences

Pour réaliser les expériences, nous avons utilisé de l'acétaldéhyde liquide dans une fiole reliée au jet du haut (Top Beam), des molécules de NO stockées dans une bouteille de gaz reliée au jet du centre (Central Beam), et de l'Hydrogène atomique envoyé par le jet droit (Right Beam).

L'intérêt principal du projet étant d'étudier la chimie se déroulant à la surface de l'échantillon, nous avons décidé de travailler – contrairement aux deux premiers projets – avec des temps de dépôt constants (sauf pour l'Hydrogène), pour déposer **au moins une monocouche** de chaque réactif chimique. C'est en effet la nature des masses désorbées qui permet de connaître les produits des réactions chimiques provoquées. Utiliser une quantité de molécules avoisinant celle d'une monocouche permet non seulement à l'hydrogénation d'être plus efficace qu'en régime multicouches, mais également de connaître avec plus de certitude les quantités de molécules envoyées sur la surface.

Nous avons donc réalisé chaque dépôt avec le BT et/ou le BC selon les réactions voulues, à une température de **10 K** (-263 °C), pendant **16 minutes**, avec un flux de **0,15 sccm**. Dans ce cas, les quantités de molécules déposées correspondent à une monocouche pour le CH_3CHO , et 1,5 monocouche pour le NO. Lorsque nous procédions à l'hydrogénation par le BR, celle-ci durait **10 minutes** à **1,5 sccm**. Les TPD ont ensuite été réalisés jusqu'à **300 K**.

Les différentes expériences réalisées sont répertoriées dans le tableau 1.

Reaction	Substrate	Deposition Quantity	Deposition Temp.	Hydrogenation time	Hydrogenation Temp.
{CH ₃ CHO}	Gold	1ML±5%	10 K	Х	Х
{NO}	Gold	1.5ML±5%	10 K	Х	Х
$\{CH_3CHO + NO\}$	Gold	1:1.5 ML±5%	10 K	Х	Х
$\{CH_3CHO\} + \{H\}$	Gold	1ML±5%	10 K	10 min	10 K
$\{NO\} + \{H\}$	Gold	1.5ML±5%	10 K	10 min	10 K
$\{CH_3CHO + NO + H\}$	Gold	1:1.5 ML±5%	10 K	10 min	10 K

TAB.1 – Liste des expériences et conditions expérimentales Source : M. El Akel and F. Dulieu, article en rédaction

3.3.3 Résultats

Lorsque les molécules désorbent, nous avons vu qu'elles peuvent parfois être fragmentées en raison de l'importante énergie thermique qui leur est apportée. Sur les graphiques qui suivront, chaque courbe ne représente ainsi pas un temps de dépôt, mais la masse d'une molécule ou d'un fragment de molécule.

• La première observation que l'on peut effectuer concerne les deux dépôts de { CH_3CHO } seul et de {NO} seul. Par la réalisation de ces expériences, nous avons souhaité vérifier que les composés libérés par les jets du haut et du centre étaient purs. La présence d'autres masses parasites fausserait en effet les résultats. Dans les deux cas, le QMS a bien détecté uniquement les masses des deux molécules et celles de leurs fragments (masses 15, 29, 44, 43 pour le CH₃CHO, et masse 30 pour le NO), à l'exception de la masse 28 (¹²CO) correspondant au dégazage du cryostat (cf. 3.1.2 Conditions de réalisation des expériences). Les deux TPD sont représentés en figure 3.8.



FIG. 3.8 - Courbes de TPD pour les dépôts d'acétaldéhyde seule (à gauche) et de NO seul (à droite)

• Dans un deuxième temps, nous avons analysé les produits créés par l'hydrogénation de chacun des deux réactifs libérés par les jets, soit les réactions $\{NO + H\}$ et $\{CH_3CHO + H\}$. Dans chaque cas, les réactions chimiques ayant eu lieu en phase solide sur la tête froide en or sont :

$$NO + H \rightarrow NH_2OH + NH_3 + H_2O \tag{5}$$



 $CH_3CHO + H \rightarrow CH_3 + CH_3CHO \tag{6}$

Sur la figure 3.9, où les pics intéressants ont été entourés en rouge, il est bien visible que le principal produit de la réaction {NO + H} est l'hydroxylamine (NH₂OH) désorbée à 170 K et caractérisée par la masse 33, et les fragments de masse 16 (NH_2) et 17 (OH). Deux autres produits sont identifiables: l'ammoniac (NH₃, masse 17) à 125 K, et l'eau (H₂0, masse 18) à 150 K. En revanche, le dégazage du cryostat est trop important dans la réaction $\{CH_3CHO + H\}$ pour pouvoir visualiser correctement le seul produit de la réaction $\{CH_3CHO + H\}$, à savoir le CH_3 ; nous n'avons donc pas reporté les courbes associées à cette réaction.

FIG. 3.9 – Graphique montrant les principaux produits de la réaction {NO + H}

• Afin de savoir si, sans Hydrogène, une réaction entre le NO et le CH_3CHO peut ou non se dérouler, nous avons ensuite étudié la réactivité de ces deux molécules sans hydrogénation, en réalisant la réaction **{CH₃CHO + NO}**. Comme M. François DULIEU l'attendait, nous n'avons observé aucun produit lors de cette expérience, si ce n'est la présence des deux espèces chimiques envoyées depuis les jets (cf. figure 3.10). Cela prouve par la même occasion le rôle fondamental de l'Hydrogène dans le milieu interstellaire pour la formation de molécules sur les grains de poussière.

$$CH_3CHO + NO \rightarrow \emptyset \tag{7}$$

⇒ Le NO et le CH_3CHO sont non réactifs ensemble, mais le sont fortement avec l'Hydrogène. Les interactions entre les différents produits issus de chaque réaction d'hydrogénation devraient permettre la synthèse de la molécule tant convoitée.

Nous avons donc procédé à une dernière expérience faisant interagir les trois réactifs {CH₃CHO + NO +
 H}. A l'issue de cette réaction, les TPD ont révélé la détection notamment des masses 59, 44 et 43 par le QMS : nous avons synthétisé de l'acétamide !



FIG. 3.10 – Graphique conclusif avec les mesures IR, attestant de la consommation des réactifs selon les réactions

FIG. 3.11 – Graphique conclusif avec les mesures de TPD, attestant de la formation de l'acétamide et des autres produits principaux

(Q)

Nous pouvons observer sur la figure 3.10 la consommation des différents réactifs au cours de la dernière réaction étudiée. En effet, les pics référence de NO ont été totalement « consommés », et le pic caractérisant le CH₃CHO a beaucoup diminué en amplitude.

Comme on peut le voir sur la figure 3.11, nous n'avons pas seulement synthétisé de l'acétamide (CH_3CONH_2) lors cette réaction, mais également de la formamide (NH_2CHO) identifiable par la désorption des masses 45, 44, 29 et 15 à la même température que l'acétamide.

Les hypothétiques réactions ayant pu mener à la synthèse de ces deux COMs sont les suivantes : $CH_2CHO + NH_2OH \rightarrow CH_2CONH_2 + H_2O$

$$\frac{1}{3} \operatorname{CHO} + \operatorname{WH}_2 \operatorname{CH}^2 \to \operatorname{CH}_3 \operatorname{COWH}_2 + \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$

$$CH_3CHO + NHOH \rightarrow CH_3CONH_2 + OH \tag{9}$$

Maintenant que nous savons que l'acétamide peut être formée dans les conditions du milieu interstellaire, la suite de l'étude consisterait à analyser plus en détails ces réactions intermédiaires, et la raison de la présence des différents produits. Ces analyses ne sont cependant pas prévues avant quelques mois voire quelques années, si la communauté scientifique estime cette synthèse significative.

Conclusion

Nous savons tous que lorsque l'on regarde le ciel par une nuit claire, nous observons un nombre incroyable d'étoiles présentes dans notre galaxie et même bien au-delà. Cependant, un grand nombre d'objets astronomiques sont inaccessibles à notre vision humaine. Ceux-ci se situent par définition dans le milieu entre les étoiles, le milieu interstellaire. Il s'agit des nuages moléculaires, ou encore nuages sombres, dans lesquels règne une activité chimique incroyable. Les grains de poussière silicatés micrométriques contenus dans ces régions agissent comme catalyseurs de réactions chimiques, permettant peu à peu la naissance d'une chimie extrêmement complexe à la surface de ces grains. Comprendre les différentes réactions possibles dans ces conditions extrêmes constitue un aspect scientifique fondamental largement étudié au LERMA-Cergy.

En effet, FORMLISM et VENUS sont deux dispositifs expérimentaux permettant de reproduire sur Terre les conditions de température et de pression rencontrées dans le milieu interstellaire. Les flux de molécules envoyées par des jets atomiques et moléculaires sur une surface en or extrêmement refroidie, sont d'ailleurs représentatifs des quantités se trouvant dans les nuages moléculaires.

Tant que les conditions expérimentales sont bien respectées, il est possible de considérer que les réactions chimiques qui se déroulent dans l'enceinte ultravide de VENUS sont analogues à celles se produisant dans le milieu interstellaire. En se basant sur des phénomènes physiques connus tels que l'adsorption, la désorption, mais également la diffusion, etc., ces réactions chimiques peuvent être analysées en détail par les chercheurs du laboratoire, dans l'intérêt de mieux appréhender le monde qui nous entoure. Les techniques d'analyse en spectroscopie infrarouge comme en spectroscopie de masse complètent et prouvent expérimentalement, en laboratoire, les hypothèses formulées par les théoriciens.

Les expériences menées pour tenter de mieux cerner la réactivité de molécules comme le méthanol avec l'Hydrogène – abondant dans le MIS – ne cessent de remettre en question certains présupposés théoriques.

L'un des autres intérêts des expériences réalisées est également de comprendre la chimie sur la surface froide : en effet, les molécules ne réagissent pas de la même manière sur Terre à l'état gazeux, et sur les grains de poussière interstellaire à l'état solide.

La récente synthèse de l'acétamide, molécule organique complexe, ouvre notamment de nouvelles perspectives en matière de compréhension de la chimie pré biotique dans l'Univers.

Bibliographie

Articles :

E. Congiu, H. Chaabouni, C. Laffon, P. Parent, S. Baouche and F. Dulieu. Efficient surface formation route of interstellar hydroxylamine through NO hydrogenation. I. The submonolayer regime on interstellar relevant substrates. *J. Chem. Phys.*, 2012, 137, 054713.

F. Dulieu, T. Nguyen, E. Congiu, S. Baouche and V. Taquet. Efficient formation route of the prebiotic molecule formamide on interstellar dust grains. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, 21 March 2019, Volume 484, Issue 1, Pages L119–L123.

H. Chaabouni, S. Diana, T. Nguyen, and F. Dulieu. Thermal desorption of formamide and methylamine from graphite and amorphous water ice surfaces. *Astronomy&Astrophysics*, 2018, Volume 612, A47.

J. A. Noble, E. Congiu, F. Dulieu and H. J. Fraser. Thermal desorption characteristics of CO, O₂ and CO₂ on non-porous water, crystalline water and silicate surfaces at submonolayer and multilayer coverages. *MNRAS*, 2012, Volume 451, Pages 768-779.

M. El Akel and F. Dulieu. Co-formation of formamide and Acetamide from CH3CHO and NO hydrogenation on cold samples. *Astronomy&Astrophysics*, 2019, en rédaction.

T. Nguyen, S. Baouche, E. Congiu, S. Diana, L. Pagani and F. Dulieu. Segregation effect and N₂ binding energy reduction in CO-N₂ systems adsorbed on water ice substrates. *Astronomy&Astrophysics*, 2018, Volume 619, A111.

V. Wakelam, E. Bron, S. Cazaux, F. Dulieu, C. Gry, P. Guillard, E. Habart, L. Hornekær, S. Morisset, G. Nyman, V. Pirronello, S. D. Price, V. Valdivia, G. Vidali, N. Watanabe. H₂ formation on interstellar dust grains: the viewpoints of theory, experiments, models and observations. *Molecular Astrophysics*, 2017.

Thèses :

ACCOLLA, Mario, *Experimental Investigation on the Morphology of Interstellar Ice Analogues*. Thèse de doctorat : physique. Université de Cergy-Pontoise, 2010.

AMIAUD, Lionel, *Interaction d'atomes et de molécules d'hydrogène avec des glaces d'eau à très basse température: formation de H*² *dans le milieu interstellaire*, Thèse de doctorat : physique. Université de Cergy-Pontoise, 2006.

MINISSALE, Marco, *Physics and chemistry at the surface of interstellar dust grains: the influence of O-atom diffusion and chemical desorption on a H-N-C-O reaction network*, Thèse de doctorat : physique, Université de Cergy-Pontoise, 2014.

NGUYEN, Thanh, *Experimental study of desorption and reactivity of nitrogen bearing species on interstellar dust grains*, Thèse de doctorat : physique. Université de Cergy-Pontoise, 2018.

Cours :

Cours en ligne de Mme Audrey Moudens, Enseignant-Chercheur, LERMA –Observatoire de Paris, Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux, 2018.

Sites web utilisés au laboratoire : https://www.u-cergy.fr/fr/laboratoires/lerma-cergy.html https://webbook.nist.gov/chemistrv/

Annexes

Annexe A Exemple de liste d'expériences et de données dans le carnet de bord de VENUS



Annexe B Photos de la source de courants haute fréquence et du jet d'Hydrogène pendant une expérience



Annexe C Logiciels utilisés pendant les expériences



Exemple de montée en température sur LakeShore

Pressions dans la machine sur LabView

Annexe D Photos des pompes, de la bouteille de NO et des fioles de liquides







 $\begin{array}{l} \mbox{Graphique représentant les aires sous les courbes de TPD \\ \mbox{pour les réactions } {CH_3OH_12K + H} \mbox{ et } {CH_3OH_20K + } \\ \mbox{ H} \mbox{ avec H à différentes températures } \end{array}$

Courbe de comparaison entre le collage du méthanol seul, et la désorption du méthanol avec hydrogénation à différentes températures

Annexe F TPD obtenus pour les réactions $\{CH_3CHO + H\}$, $\{CH_3CHO + NO\}$, et $\{CH_3CHO + NO + H\}$





iv

Résumé

Les nuages moléculaires, immenses pouponnières d'étoiles du milieu interstellaire, sont les milieux les plus actifs chimiquement de l'Univers. En effet, ils sont essentiellement constitués de gaz et de grains de poussière interstellaires silicatés, généralement de la taille du micromètre. Ceux-ci ont un rôle de catalyseurs : les gaz sont adsorbés à leur surface pour entrer en phase solide. Une succession de phénomènes physiques induit une certaine mobilité des molécules sur les grains, qui peuvent ainsi interagir les unes avec les autres, permettant la mise en place d'une chimie pré stellaire complexe aboutissant parfois, au terme de milliards d'années, au développement d'une potentielle vie microbienne.

En laboratoire, le – récent – domaine de l'astrophysique expérimentale se développe afin de pouvoir reproduire les conditions dans lesquelles se forment les molécules primitives. La réactivité des molécules pour l'instant recensées dans le milieu interstellaire (comme le méthanol) peut être quantifiée pour tenter de comprendre la raison de la présence de certaines espèces chimiques dans les nuages moléculaires. L'étude de la chimie permet également de caractériser clairement l'aspect sélectif de certaines réactions en phase solide. La récente synthèse de l'acétamide a par exemple mis en évidence le fait que certaines espèces peuvent nécessiter un agent déclencheur de réactions chimiques (souvent l'Hydrogène, très abondant dans les nuages moléculaires).

Le milieu interstellaire recèle donc encore bien des mystères, que les chercheurs tentent de percer à l'échelle d'une vie humaine.

Abstract

The molecular clouds, immense nurseries of stars of the interstellar medium, are the most chemically active environments of the Universe. Indeed, they are essentially constituted of gas and silicate interstellar dust particles, generally of the size of a micrometer. These dust particles act as catalysts: gases are adsorbed on their surface to enter the solid phase. A succession of physical phenomena allows a mobility of the molecules on the dust particles, which can thus interact with each others, allowing the development of a complex pre-stellar chemistry that, after billion years, could lead to a potential microbial life.

In the laboratory, the – recent – field of experimental astrophysics is developing in order to replicate the conditions in which are formed the primitive molecules. The reactivity of the molecules currently counted in the interstellar medium (such as methanol) can be quantified so as to understand the presence of some species in molecular clouds. The study of chemistry also makes it possible to characterize the selective aspect of some reactions in the solid phase. The recent synthesis of acetamide has for instance demonstrated that some species require a triggering agent (often Hydrogen, highly abundant in molecular clouds) to perform a chemical reaction.

The interstellar medium therefore still contains many mysteries, which researchers are trying to break through at the scale of a human life.