



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

UNIVERSITE DJILLALI LIABES - SIDI BEL ABBÈS

جامعة الجليلي ليابس - سيدي بلعباس

&

UNIVERSITE DE CERGY-PONTOISE

OBSERVATOIRE DE PARIS

## THÈSE

en cotutelle

présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

*spécialité* SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE

par

MOURAD CHEHROURI

مراد شهروري

ANALYSE PAR SPECTROSCOPIES DES MOLÉCULES FORMÉES PAR  
INTERACTION D'ATOMES H, O ET N SUR DES SURFACES SIMULANT LES  
GRAINS INTERSTELLAIRES ET PRÉDICTION DES VOIES DE RÉACTION

Soutenue le 22 Mai 2011

à l'université de Sidi Bel Abbès, Faculté des Sciences

Composition du jury :

---

Prof. Kadoun Abd-Ed-Daïm ( Université de Sidi Bel Abbès), Président de jury

Prof. Bouslama M'hamed (ENSET d'Oran) Invité

Prof. Oughaddou Hamid (Université de Cergy-Pontoise

& Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS-ISMO)

Dr. El Keurti Mohammed (Université de Saida)

Dr. Cobut Vincent (Université de Cergy-Pontoise)

Prof. Bassou Ghaouti, (Université de Sidi Bel Abbès) co-directeur de thèse

Prof. Lemaire Jean Louis (Observatoire de Paris

& Université de Cergy-Pontoise) co-directeur de thèse

---



## Résumé

Le travail que je présente dans cette thèse est un travail principalement expérimental effectué au sein du laboratoire LAMAp de l'Université de Cergy-Pontoise, à l'aide du dispositif expérimental appelé FORMOLISM. Les principaux composants de ce dispositif sont: l'ultravide ( $10^{-10}$  mbar), l'ultra-froid ( $\sim 5$  K), des jets atomiques, la spectrométrie de masse TPD (Thermally Programmed Desorption) et la spectroscopie laser dans l'UV mettant en oeuvre des longueurs d'onde autour de  $\sim 200$  nm. Grâce à la technique REMPI-TOF (Resonantly Enhanced Multi-Photon Ionization – Time Of Flight), nous avons étudié d'une part, la conversion de spin nucléaire de la molécule d'hydrogène  $H_2$  sur une surface de glace d'eau amorphe poreuse et d'autre part les processus de formation de cette molécule, qui est la plus abondante dans le milieu interstellaire, sur des surfaces simulant des grains de poussière interstellaire. Les résultats de cette étude présentent un intérêt capital en astrophysique. En effet cette formation ne peut se produire en phase gaz mais peut être expliquée par la rencontre de deux atomes d'hydrogène sur un grain de poussière du milieu interstellaire qui joue le rôle de catalyseur. Différents processus sont impliqués dans la formation de  $H_2$  qu'il s'agit d'identifier. Dans ce but, je présente des résultats entièrement nouveaux sur la formation de  $H_2$  moléculaire sur une surface de silicate amorphe. Je montre que la molécule peut se former dans un état rovibrationnellement excité de son niveau fondamental jusqu'à une température d'environ 70K et qu'elle est relâchée dans la phase gaz immédiatement après sa formation. Ces résultats démontrent la compétition entre deux mécanismes de formation à très basses température ( $< 18$  K) tandis qu'un autre mécanisme prend le relais jusqu'à 70K.

## Abstract

The work that I present in this thesis is primarily an experimental work carried out in the LAMAp laboratory at the University of Cergy-Pontoise, using the experimental device called FORMOLISM. The main components of this device are: ultra-high vacuum ( $10^{-10}$  mbar), ultra-low temperature ( $\sim 5$  K), atomic jets, TPD mass spectrometry (Thermally Programmed Desorption) and laser spectroscopy using ultraviolet wavelengths around  $\sim 200$  nm. Thanks to the REMPI-TOF (Resonantly Enhanced Multi-Photon Ionization – Time Of Flight) technique, we have studied i) the nuclear spin conversion of the hydrogen molecule  $H_2$  on a porous amorphous water ice surface and ii) the processes of formation of this molecule, which is the most abundant in the interstellar medium, on surfaces simulating interstellar dust grains. The results of this study are of capital interest in astrophysics. Actually, this formation cannot occur in the gas phase but can only be explained by the encounter of two hydrogen atoms on a dust grain in the interstellar medium, the latter playing the role of a catalyst. Different processes are involved in the formation of  $H_2$  which require to be identified. With this aim, I present entirely new results on molecular  $H_2$  formation on an amorphous silicate surface. I show that the molecule can form in a rovibrationally excited state of its ground state up to a temperature of about 70 K and that the molecule is released into the gas phase immediately after its formation. These results demonstrate the competition between two mechanisms of formation at very low temperature ( $< 18$  K) while another mechanism takes over up to 70K.

## ملخص

إن العمل المنجز في هذه الرسالة هو عمل تجريبي بالكامل، منجز في مخبر الذرة و الجزيء في الأستروفيزياء بجامعة سارجي بنتواز (باريس). بإستعمال الجهاز التجريبي المسمى (فورموليزم) (تشكيل الجزيئات في الفضاء الخارجي) ذو المكونات الأساسية، أقصى فراغ بضغط قدره ( $10^{-10}$  ميلي بار)، اذنى درجة الحرارة ( $5$  كالفن)، قاذف الذرات، جهاز المطياف الكتلي، المطيافية بأشعة الليزر ما فوق البنفسج ذات طول موجة  $200$  نانو متر و كذلك بإستعمال تقنية التوافق الأيوني متعدد الفوتونات و زمن الطيران، قمنا بدراسة من جهة، انعكاس السبين النووي لجزيئى الهيدروجين أثناء وجوده على سطح الماء المتجمد الغير المنتظم، و من جهة أخرى كيفية تشكل جزيء الهيدروجين الذي يمثل أكبر نسبة من المواد المكونة للفضاء الخارجي، على سطح مماثل لسطح أجزاء الغبار المتواجد في الفضاء الخارجي. إن النتائج المحصل عليها في هذه الدراسة هي ذات اساس هام في الأستروفيزياء، وبالتالي، تشكل جزيء الهيدروجين في الفضاء الخارجي لا يمكن ان يفسر بتلاقي درتين هيدروجين في الحالة الغازية و إنما يفسر بوجود مادة ثالثة تلعب دور محفز لعملية تلاقي الدرتين. هناك عمليات مختلفة لتشكل جزيء الهيدروجين، من هذه الزاوية، أقدم أول نتائج بالكامل تحصلنا عليها لتشكل جزيء الهيدروجين على سطح السيليكات الغير منتظم، ابين ان جزيء الهيدروجين يكن ان يتشكل في الحالة الطاقية الدورانية الإهتزازية المثارة في المستوى الطاقوي الأساسي حتى درجة حرارة  $70$  كالفن و تغادر السطح مباشرة بعد تشكلها.

هذه النتائج تبرهن على تنافس طريقتين إثنين لتشكل جزيء الهيدروجين في درجة حرارة منخفضة الأصغر من  $18$  كالفن و طريقة أخرى لتشكل جزيء الهيدروجين تدخل في الحسبان حتى درجة حرارة  $70$  كالفن



## Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse Français Monsieur Jean Louis Lemaire, directeur du Laboratoire Atomes et Molécules en Astrophysique (LAMAp/LERMA) à l'université de Cergy-Pontoise (laboratoire membre de l'UMR 8112 –LERMA- de l'Observatoire de Paris et du CNRS) de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, de m'avoir proposé ce sujet de recherche, pour sa confiance, sa disponibilité, ses attentions, ses conseils, tant sur le plan scientifique qu'humain et pour m'avoir permis de mener à bien ce travail dans les meilleures conditions ainsi que pour m'avoir donné la possibilité de participer à des congrès, que ce soit en France ou en Algérie.

Je tiens aussi à adresser mes remerciements à mon directeur de thèse Algérien Monsieur Ghaoui Bassou de l'université de Sidi Bel Abbès. Je lui adresse toute ma gratitude et je le remercie très sincèrement pour sa confiance, sa disponibilité, ses multiples attentions et ses nombreux conseils.

Je tiens à adresser aussi mes sincères remerciements à Monsieur Jean -Hugues Fillion, professeur à l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI) pour ses précieux conseils et l'aide apportée à la réalisation d'une partie des expériences de ce travail de thèse.

Mes remerciements vont également à Messieurs Gianfranco Vidali, professeur à l'université de Syracuse, NY (USA) et Saoud Baouche de l'université de Cergy-Pontoise pour leur contribution à la réalisation d'une partie de ce travail expérimental.

Je remercie vivement Monsieur Abd El Daïm Kadoun, professeur à l'université de Sidi Bel Abbès pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de soutenance. Mes vifs remerciements vont également à Messieurs Vincent Cobut, Hamid Oughaddou, Mohammed Elkeurte et M'hamed Bouslama qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

En marge de ce travail, je souhaite remercier Monsieur Ouardi Okkacha, professeur à l'université de Saïda, d'avoir contribué à ma formation, de m'avoir initié à la spectroscopie moléculaire et pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe de recherche du laboratoire d'études physico-chimiques de l'université de Saïda.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Driss Khodja Mohamed, directeur du laboratoire d'études physico-chimiques de Saïda pour son aide financière au cours de la réalisation de ce travail.

Enfin, je remercie mes parents et tous les membres de ma famille, qui m'ont soutenu au cours de cette thèse et tout au long de mes études. Leur présence si chaleureuse et l'intérêt témoigné à mon égard m'ont été d'un grand secours. Je termine en remerciant tous mes amis.



# Table des matières

<b>1 Introduction générale</b>	01
1. Introduction astrophysique.....	01
2. Le milieu interstellaire et sa composition.....	02
3. Les poussières interstellaires.....	05
4. L'origine des poussières interstellaires.....	07
5. La composition de la poussière.....	08
6. Formation de la glace interstellaire.....	10
7. La molécule H <sub>2</sub> et sa formation .....	12
<b>2 La molécule d'hydrogène, la physique des états ortho et para</b>	19
1. Introduction.....	19
2. Niveaux d'énergie et transitions de la molécule H <sub>2</sub> .....	20
2.1 Niveaux électroniques.....	20
2.2 Niveaux vibrationnels.....	21
2.3 Niveaux rotationnels.....	22
3. Etats ortho et para; leur population .....	24
4. Mécanismes de la conversion de spin nucléaire.....	26
5. Etudes antérieures sur la conversion de spin nucléaire.....	28
6. Transitions électroniques et rovibroniques .....	30
7. Ionisation multiphotonique résonante (REMPI 2+1).....	32
<b>3 Le dispositif expérimental et les techniques de diagnostic (TPD et REMPI-TOF)</b>	33
1. Introduction .....	33
2. Le dispositif expérimental.....	35
2.1 L'enceinte ultra vide.....	35
2.2 Le pompage et l'étuvage.....	36
2.3 Le cryostat.....	36
2.4 Le porte échantillon.....	37
2.5 Les capteurs de température et la régulation.....	38

3.	Les jets atomiques et moléculaires.....	39
3.1	Technique de dissociation de molécules.....	42
3.2	Mesure des taux de dissociation.....	43
4.	Le spectromètre de masse à quadrupôle (QMS) .....	43
4.1	Principe.....	43
4.2	Utilisation.....	44
5.	Le diagnostic de désorption programmée en température (TPD).....	45
6.	La technique REMPI (2+1) et la spectrométrie de masse à temps de vol....	47
7.	Le spectromètre à temps de vol (TOF).....	47
8.	La chaîne de laser ultra-violet et son utilisation.....	48

#### **4 Etude de la conversion de spin nucléaire de D<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> sur une surface**

##### **de glace d'eau poreuse**

		51
1.	Introduction.....	51
2.	Dépôt de glace poreuse et/ou non poreuse.....	51
3.	Dépôt d'oxygène moléculaire sur la glace poreuse .....	53
4.	Dépôt d'Hydrogène atomique et/ou moléculaire sur la glace poreuse.....	54
5.	Etude de la conversion de spin nucléaire à l'aide des spectres REMPI/TOF	55
5.1	Conversion de spin de D <sub>2</sub> .....	57
5.2	Conversion de spin de H <sub>2</sub> .....	59
5.3	Effet de la dose de O <sub>2</sub> sur la conversion de spin nucléaire de D <sub>2</sub> .....	60
6.	Discussion.....	62
6.1	Différence entre les rapports J=1/J=0 observés pour D <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> .....	62
6.2	Effet de la co-adsorption de O <sub>2</sub> .....	64
7.	Types d'interaction induisant la conversion.....	65
8.	Implications astrophysique.....	65
9.	Conclusion.....	66

#### **5 Etude de la formation de l'hydrogène moléculaire H<sub>2</sub> sur une surface de silicate; mécanismes impliqués**

		69
1.	Introduction.....	69
2.	Etudes précédentes.....	70

3. Méthodes expérimentales.....	71
4. Résultats.....	73
5. Analyse et interprétation des résultats.....	76
6. Conclusion .....	79
Conclusion générale et perspectives.....	81
Bibliographie .....	83
Annexe A.....	89
Annexe B.....	91
Table des Figures.....	111
Liste des Tableaux .....	113



# Chapitre 1

## Introduction générale

### 1. Introduction astrophysique

L'univers actuel est composé de milliards de galaxies\* elle mêmes composées de milliards d'étoiles.

Si on ne sait rien sur la naissance de la première galaxie primitive apparue lors du « big bang », l'observation de l'univers actuel nous apprend que plusieurs générations de galaxies et d'étoiles sont nées puis sont mortes dans une succession d'événements cataclysmiques. Le cycle générationnel continue aujourd'hui à partir des nuages de gaz et de poussière qui se trouvent entre les objets bien identifiés que sont les galaxies et les étoiles.

Ces nuages de gaz et de poussière sont les éléments essentiels qui vont contribuer à la naissance et à l'évolution des galaxies et des étoiles nouvelles.

Une étoile se forme à partir de matériaux primitifs. Ces matériaux se trouvent initialement dans de grands nuages de gaz dits nébuleuses interstellaires. Ces nuages, au départ diffus vont peu à peu se densifier sous l'effet d'évènements extérieurs. Puis, sous l'effet de la gravitation ces nuages vont peu à peu s'effondrer sur eux mêmes. L'énergie gravitationnelle va conduire alors à la formation d'une (ou plusieurs) sphère(s) chaude(s) constituant les protoétoiles.

*\*Une galaxie est, en cosmologie, un assemblage d'étoiles, de gaz, de poussières et de matière noire et contenant parfois un trou noir super massif en son centre.*

Le nombre de ces protoétoiles dépend en fait de la masse initiale de gaz et de poussières rassemblée. Chaque protoétoile devient de plus en plus dense en s'effondrant. Sa température augmente jusqu'à ce que les gaz s'ionisent et forment un plasma. C'est alors, sous la pression et la densité énorme en son cœur que commencent les réactions de fusion nucléaire.

Sous l'effet de la température créée par la fusion nucléaire des jets de gaz vont éjecter une partie des poussières selon l'axe de rotation du système tandis que la majorité continue à s'effondrer du disque vers l'étoile. Une fois l'étoile en équilibre sous les effets conjugués de la gravitation et de la thermodynamique le reste des matériaux se condense et forme les planètes de l'étoile (comme dans le cas du Soleil et de nombreuses autres étoiles découvertes chaque jour).

L'astrophysique (du grec astro = astre et physiqui = physique) comme l'astrochimie sont des branches interdisciplinaires de l'astronomie qui concernent principalement la physique et l'étude des propriétés des objets de l'univers (étoiles, planètes, galaxies, milieu interstellaire), comme par exemple leur luminosité, leur densité, leur température et leur composition chimique ainsi que les réactions qui s'y produisent.

## **2. Le milieu interstellaire et sa composition**

En astronomie, le milieu interstellaire désigne la matière raréfiée qui, dans une galaxie, existe entre les étoiles et leur environnement proche.

Cette matière est composée de poussière interstellaire (phase solide) en plus du gaz majoritaire (99% en masse). La poussière représente donc environ 1 % de la masse totale de milieu interstellaire.

Le gaz est, de manière générale, extrêmement ténu avec des densités typiques allant de 10 à 100 particules/cm<sup>3</sup>. On inclut également sous la dénomination milieu interstellaire les nébuleuses planétaires, les enveloppes de novae et supernova et l'environnement des noyaux actifs de galaxies. Dans ces cas, les densités sont plus élevées (jusqu'à 100 000 particules/cm<sup>3</sup>). De plus ce gaz n'est pas réparti de façon homogène.

Le milieu interstellaire se compose de matière diluée, neutre ou ionisée et de grain de poussière. Le gaz est composé d'environ 90 % d'hydrogène et de 10 % d'hélium ; les autres éléments, ce que les astronomes appellent des « métaux », ne sont présents que sous forme de traces. Des molécules sont également observées dans le milieu interstellaire (dans ce qu'on appelle les nuages moléculaires), les plus abondantes sont  $H_2$  et  $CO$ . Ont également été observées  $OH$ ,  $H_2O$ ,  $CN$ ,  $CS$ ,  $HCN$ ,  $H_2CO$  et des centaines d'autres (en particulier dans la nébuleuse d'Orion).

Une liste complète des molécules observées dans les milieux inter- et circum-stellaires peut être trouvée sur le site <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>

La poussière interstellaire se présente sous la forme de grains extrêmement petits, dont la taille typique est de l'ordre d'une fraction de micron. La composition chimique des grains de poussière interstellaire est variée : on y trouve du graphite, des silicates, des carbonates, etc.

En fait le terme milieu interstellaire désigne de façon générale un milieu peu à très peu dense et dont la température, selon les régions, peut être extrêmement variée ainsi que le résume le tableau 1.1 de façon schématique.

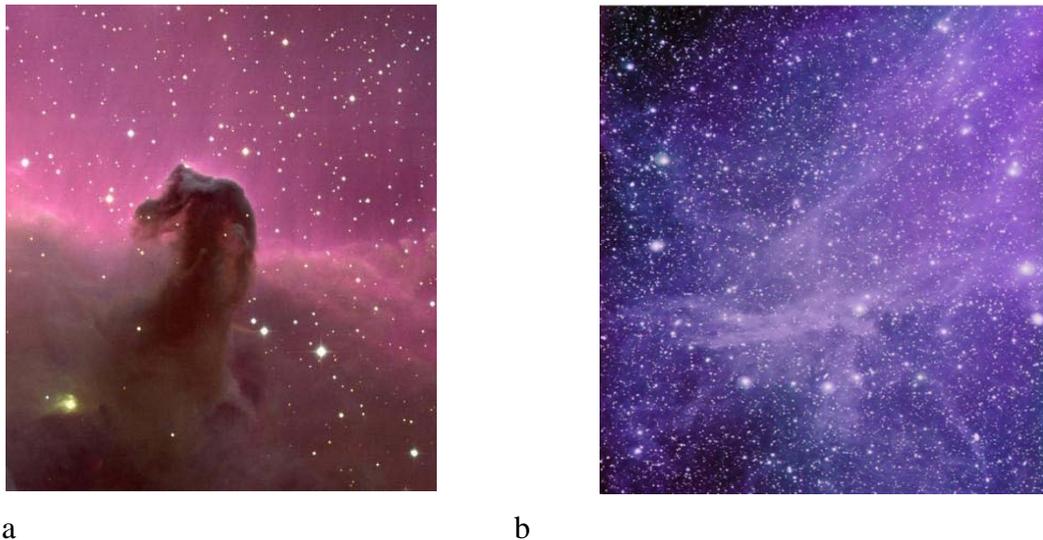
Phase	Milieu	$N(\text{cm}^{-3})$	T (K)
Ionisée	Coronal	$10^{-3}$	$10^6$
	Diffus	0,1	8000
Neutre	Chaud	0,5	8000
	Froid	50	80
Moléculaire		$10^2-10^6$	10

Tableau 1.1 Différentes phases du milieu interstellaire (Tielens, 2005)

On rencontre des nuages ionisés dilués très chaud de température comprise entre 8000 et  $10^6$  K. On rencontre aussi des régions où le gaz est neutre et froid (80 K, de densité  $50 \text{ cm}^{-3}$  de H atomique) et d'autres où le gaz est neutre et chaud (8000K,  $0,5 \text{ cm}^{-3}$ ) appelées nuages diffus. Les nuages moléculaires ont des densités comprises entre  $10^2-$  $10^6 \text{ cm}^{-3}$  et sont principalement composés de molécules d'hydrogène  $H_2$ .

Les nuages diffus chauds ( $T > 10000\text{K}$ ) sont principalement composés d'atomes d'hydrogène H.

La figure 1.1 montre deux exemples: en a) celui d'un nuage dense et froid qui obscurcit et cache complètement les étoiles d'arrière plan et en b) celui d'un nuage diffus chaud.



*FIG. 1.1 a) La nébuleuse de la Tête de cheval (nuage dense) (dénommée aussi Barnard 33) image N.A.Sharp/AURA/NOAO/NSF, b) Nuage interstellaire diffus (Seguin et Villeneuve, 2002)*

La figure 1.2 montre en a) un autre nuage sombre très froid, Barnard 68, qui contient des molécules complexes et b) la région très étudiée de la nébuleuse d'Orion (M42) qui comprend de très nombreuses variétés de milieu interstellaire et en particulier des régions de formation d'étoiles massives. Certaines régions de la nébuleuses d'Orion contiennent de nombreuses molécules, des plus simples jusqu'aux plus compliquées (comportant jusqu'à 13 atomes et plus).

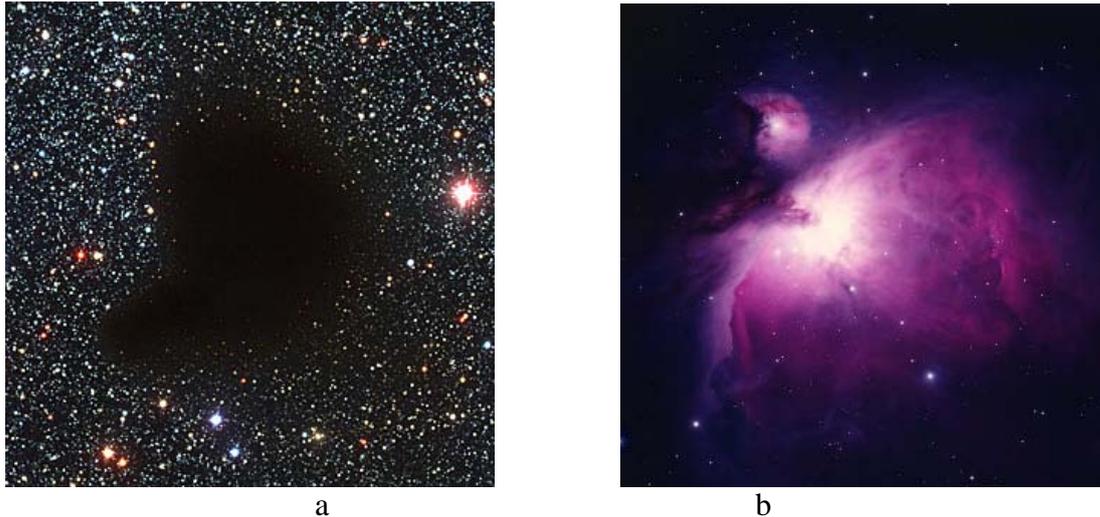


FIG. 1.2 a) *Le Nuage sombre B68. Les particules des poussières dans ce nuage moléculaire dense "éteignent" la plus grande partie de la lumière des étoiles de fond*  
 b) *La nébuleuse d'Orion (M42) (Seguin et Villeneuve, 2002).*

Dans le milieu interstellaire, le gaz et les grains de poussière sont intimement mêlés. Un milieu interstellaire est présent dans toutes les galaxies spirales, spirales barrées et irrégulières. Il est quasiment inexistant dans les galaxies elliptiques et lenticulaires.

Les recherches sur le milieu interstellaire ont commencé au vingtième siècle avec la détection au sol des raies d'absorption de Na et de  $\text{Ca}^+$  (Hartmann, J., 1904) (Heger, M.L. 1919) et l'observation de nombreuses régions sombres (figure 1.2.b) sur des clichés de la voie lactée (Barnard, E.E. 1919)

### 3. Les poussières interstellaires

En astronomie, la poussière interstellaire (parfois appelée poussière cosmique) est une composante de la matière interstellaire. Représentant à peine 1 % de cette dernière, la poussière interstellaire désigne l'ensemble des particules dans l'espace qui résultent de l'assemblage d'un nombre réduit de molécules en petits grains de matière. La taille des grains varie de 100 à 1000 nm et leur masse volumique est semblable à celle de la fumée de cigarette (Séguin et Villeneuve, 2002).

Les poussières interstellaires sont classées en fonction de leur localisation ; on peut préciser le terme en parlant de poussière interstellaire, circumstellaire, interplanétaire, poussière cométaire, etc. Elles se distinguent également et surtout en fonction de leur

composition chimique de surface. Dans les régions chaudes diffuses elles seront composées de grains secs carbonés ou silicatés. Dans les régions froides denses, les mêmes grains seront recouverts d'un manteau de glaces (Séguin et Villeneuve 2002). La glace qui recouvre les grains est majoritairement composée de glace d'eau et de monoxyde de carbone CO. Selon la température, l'hydrogène atomique ou moléculaire peut s'y coller. Ces deux aspects, sont illustrés sur la figure 1.3

Lors de l'échauffement ou bien suite à l'action du rayonnement créé par la formation de la proto-étoile, ainsi que sous l'influence du rayonnement cosmique, des réactions chimiques ou photochimiques créent dans la glace des espèces plus complexes.

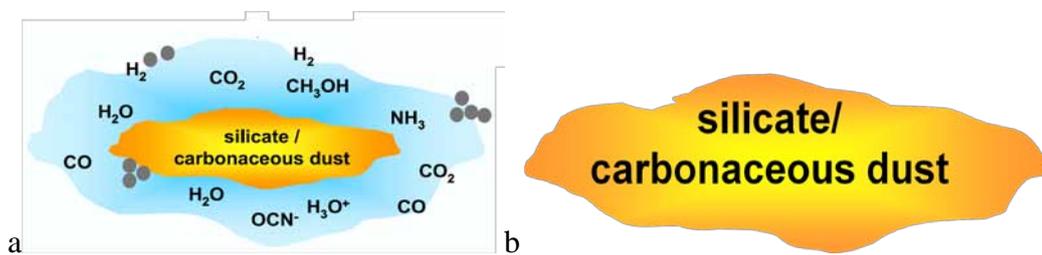


FIG. 1.3 a) grain de poussière couvert d'un manteau de glace (nuage dense froid)  
b) grain de poussière nu (nuage diffus)

La présence de poussière cosmique a pour conséquence une diminution de luminosité de l'objet central et donc l'atténuation de la lumière des étoiles. Selon la loi de Rayleigh l'atténuation diminue du bleu vers le rouge ; on parle alors de rougissement de la lumière due à la diffusion des photons (Séguin et Villeneuve, 2002).

L'extinction (ou atténuation) interstellaire, (notée  $A_V$  dans le domaine du visible) est mesurée par la différence entre la magnitude de l'étoile ou de la protoétoile observée et celle qu'elle aurait s'il n'y avait pas de poussière. Le rougissement est mesuré par la différence entre les indices de couleur B-V observé et théorique sans poussière. La valeur de l'extinction est fonction de la morphologie, de la composition et de la taille de grains.

## 4. L'origine des poussières interstellaires

Les particules de poussière interstellaires proviennent majoritairement des résidus d'étoiles mortes ou en fin de vie. Selon leur origine, les poussières ont des signatures spectroscopiques spécifiques observables. Par exemple, les émissions à 9.7 micromètres (infrarouge) proviennent des silicates. Elles sont observées autour des étoiles qui sont maintenant froides, les étoiles géantes riches en oxygène. Les émissions à 11.5 micromètres du carbure de silicium (SiC) sont observées autour d'autres types d'étoiles froides, les étoiles géantes riches en carbone. Cela permet d'affirmer que les petites particules dans l'espace se forment dans les enveloppes extérieures des étoiles en fin de vie (Evans, 1994 ; Humphreys et al, 1972).

En plus des étoiles géantes, en fin de vie, la poussière peut aussi provenir des supernova. Il s'agit là de l'explosion d'une étoile massive qui libère dans l'espace toute la matière qu'elle a synthétisée dans les différentes étapes de sa fusion nucléaire. Seules les étoiles de forte masse peuvent former les éléments lourds comme le carbone, l'oxygène et le silicium. Ces matériaux se retrouvent après l'explosion dans le milieu interstellaire. De plus l'explosion induit une onde de choc qui permet la formation du SiC ou des Silicates ( $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiO}_3 \text{MgFe}$  ou  $\text{SiO}_4 \text{MgFe}$ ).

Il est à noter que notre soleil ne fabriquera aucun de ces éléments lourds (sa masse est trop faible). Ceux qu'on trouve dans le système solaire proviennent donc de génération précédentes d'étoiles massives ayant libéré ces éléments.

Il est à noter, enfin, que l'onde de choc d'une supernova peut contribuer à la formation de nouvelles étoiles grâce à la contraction qu'elle provoque dans le milieu interstellaire voisin.

La forme des grains de poussière interstellaire est généralement considérée comme étant sphérique parce que cette hypothèse conduit à des simulations simples. En réalité, ces grains peuvent certainement avoir toutes les formes. En particulier, on peut simuler et expliquer la polarisation du rayonnement dans certaines régions par l'existence de grains oblongs. Les deux photos de la figure 1.4 font aussi apparaître une caractéristique essentielle des grains à savoir leur nature compacte ou floconneuse.

Ces aspect aura toute son importance pour comprendre les possibilités de réaction en surface ainsi qu'on le verra aux paragraphes 6 et 7. La figure 1.4 présente deux formes de grains interstellaires. En a) elle montre un grain de graphite trouvé dans la météorite de Murchison. Sa composition indique que le grain s'est formé lors d'une explosion de supernova avant d'être injecté dans le milieu interstellaire. Le centre du grain est un petit cœur de carbure de Titane TiC (Bernatowicz et al, 1996). En b) elle montre un grain de poussière interplanétaire récupéré par la mission Stardust. La forme très irrégulière peut être typique d'une formation dans le milieu interstellaire froid (<https://publicaffairs.llnl.gov>).

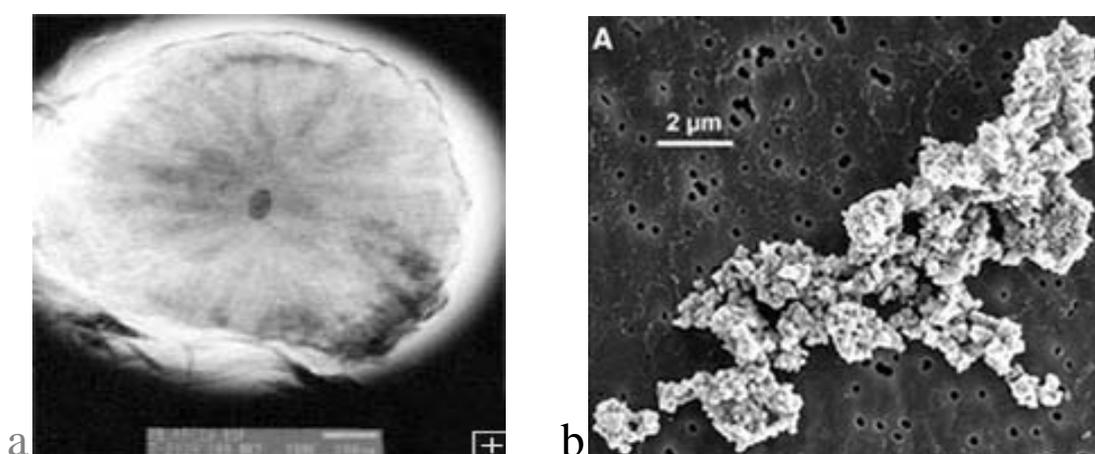


FIG.1.4 Formes des grains interstellaires (voir texte)

## 5. La composition de la poussière

Les grains de poussière interstellaires sont des briques composées des éléments chimiques suivants : ([http://fr.wikipedia.org/wiki/Poussi%C3%A8re\\_interstellaire](http://fr.wikipedia.org/wiki/Poussi%C3%A8re_interstellaire))

**L'Oxygène:** On trouve 120 à 145 atomes d'oxygène pour  $10^6$  atomes d'hydrogène. Les grains sont composés, pour un faible pourcentage, d'eau H<sub>2</sub>O (moins de 0.02%). Par contre l'eau est incorporée majoritairement dans les oxydes de fer et de magnésium.

**Le Carbone:** On trouve 90 à 130 atomes de carbone pour  $10^6$  atomes d'hydrogène. Cependant l'abondance du carbone dans la poussière interstellaire est moindre que celle qui peut être déduite de modèles théoriques.

**L'Azote et le soufre:** On ne trouve pratiquement pas d'azote et de soufre dans la composition des grains.

**Mg, Fe, Si, Ni, Cr, et Mn:** Tous ces éléments montrent une grande facilité à s'incorporer dans les grains.

**Les éléments rares:** Dans de rare cas, on retrouve du P, Cl, As, Ar, Se, Kr, Sn, et Tl qui sont quelques fois incorporés à la poussière.

**Les glaces** elles se trouvent généralement sous forme de manteau sur des grains silicatés ou carbonés, le tableau 1.2 présente les glaces observées en infrarouge par ISO et leur densité ainsi que leur températures de sublimation.

<u>Espèces</u>	<u>N(<math>10^{17} \text{ cm}^{-3}</math>)</u>	<u>T<sub>s</sub>(K)</u>
H <sub>2</sub> O	110	90
HDO	0,3	
CO	8,9	16
CO <sub>2</sub>	14,5	50
<sup>13</sup> CO <sub>2</sub>	0,27	
CH <sub>4</sub>	1,7	18
CH <sub>3</sub> OH	19,5	80
H <sub>2</sub> CO	7,1	
HCOOH	7,8	
HCOO <sup>-</sup>	0,9	
CH <sub>3</sub> HCO	10,8	
OCS	0,2	
NH <sub>3</sub>	17	55

*Tableau. 1.2 En deuxième colonne, la densité des glaces détectées dans W33A (Gibb et al, 2000). En dernière colonne, les températures de sublimation des principaux éléments (Tielens, 2005)*

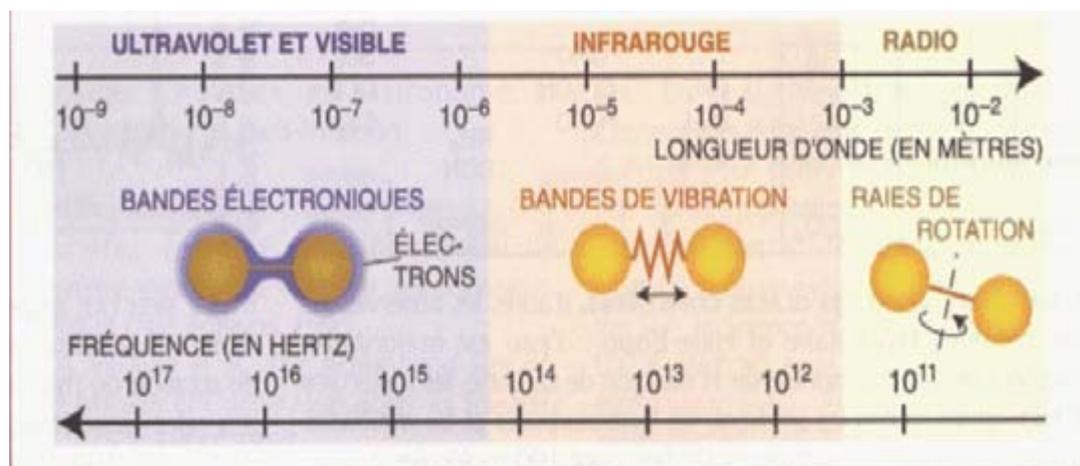


FIG.1.5 Les différentes bandes de fréquences permettant la détection des molécules

En observant les spectres d'émissions suivant les longueurs d'ondes (figure 1.5) on peut identifier en fonction de leurs fréquences caractéristiques, les molécules composant le milieu interstellaire.

On peut distinguer successivement, des petites aux grandes longueurs d'onde, les transitions entre états électroniques dans l'ultraviolet, les transitions entre états vibrationnels dans l'infrarouge et enfin les transitions rotationnelles dans l'infrarouge lointain ou même dans le domaine de la radioastronomie. Pour les molécules complexes et lourdes, c'est principalement dans le domaine radio que sont observées des "forêts" de transitions, tellement les bandes moléculaires sont nombreuses et enchevêtrées. Le satellite Herschel et le futur radiotélescope interférométrique Alma sont destinés à ces études.

## 6. Formation de la glace interstellaire

La grande majorité des molécules observées dans le milieu interstellaire (MIS) sont des molécules organiques c'est-à-dire comportant principalement du carbone et de l'hydrogène. Elles résultent d'une chimie en conditions extrêmes, à savoir une très basse température de 10/20 K, une pression extrêmement faible et un environnement radiatif intense et très énergétique (rayonnement UV et rayonnement cosmique). Si un grand nombre de molécules peuvent se former dans la phase gaz, un nombre non

négligeable de molécules ne peuvent se former qu'à la surface d'un solide qui joue le rôle de catalyseur.

On verra au paragraphe suivant que l'hydrogène se forme sur un grain par

Adsorption et diffusion de  $H + H \rightarrow$  Formation et désorption de  $H_2$

Dans le cas de l'eau le processus est similaire

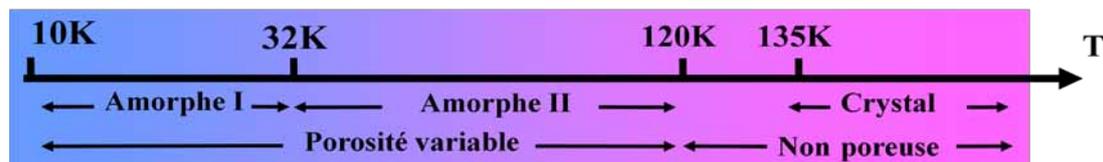
Si on a O à la place de H  $+O \rightarrow HO$

$HO + H \rightarrow H_2O$

La glace d'eau est la glace la plus abondante dans les nuages denses et froids du milieu interstellaire (Ehrenfreund & Schutte, 2000) mais elle peut aussi contenir d'autres composés qui sont solides à basses températures ( $CO$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ), ce qui en fait une glace « sale ». A basse température la glace d'eau peut exister sous forme amorphe et cristalline. La glace d'eau amorphe (GEA) peut exister sous plusieurs morphologies compactes ou poreuses.

La morphologie de la glace dépend de la température à laquelle a été déposée sur la surface du grain (température du grain). Au dessus de  $T = 135K$  la glace est sous forme cristalline cubique (figure 1.6). Elle se convertit en glace cristalline hexagonale à des températures de l'ordre de  $200K$  (Petrenko & Whitworth 1999). La formation en cristal est due à la mobilité relativement forte des molécules à ces températures.

En dessous de  $135 K$ , c'est une glace amorphe qui se forme. Entre  $135$  et  $100K$  elle est sous forme compacte car les molécules peuvent encore un peu se déplacer. Mais en dessous de  $100 K$ , les molécules qui se déposent depuis la phase gaz sont immédiatement collées là où elles arrivent. La glace est alors sous une forme dite poreuse. Il se forme en effet des vides (comme de petites cavernes et anfractuosités) et la glace présente alors des réseaux de pores avec une morphologie complexe.



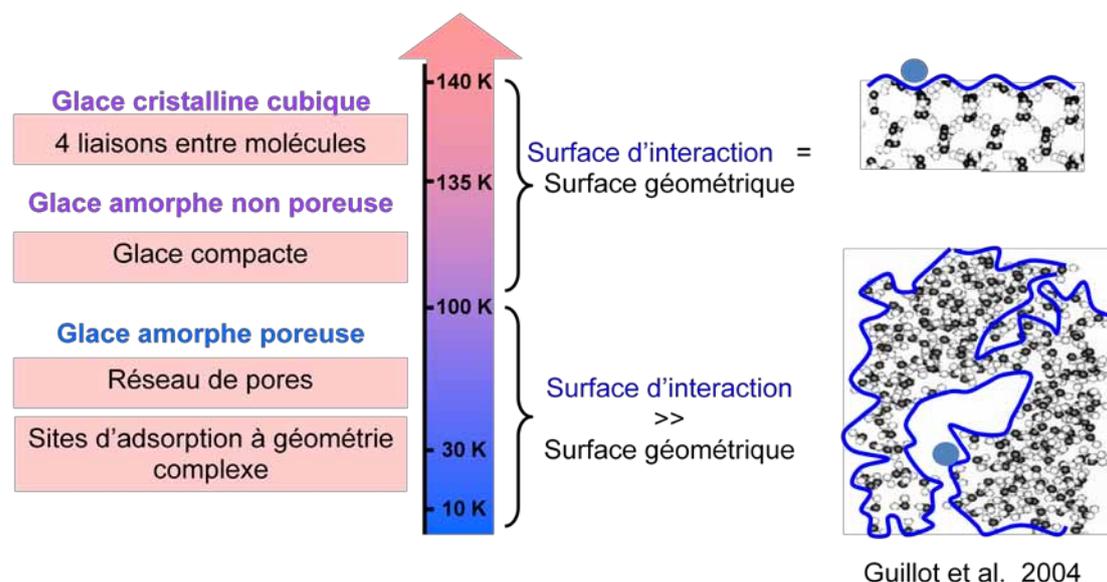


FIG. 1.6 Structure et morphologie de la glace à différentes températures

## 7. La molécule $H_2$ et sa formation

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple et c'est le plus léger atome existant. Comme il ne possède qu'un électron, il ne peut former qu'une liaison covalente : c'est un atome univalent.

Cependant, l'hydrogène solide peut être métallique lorsqu'il se trouve sous très haute pression. Il cristallise alors avec une liaison métallique, comme c'est vraisemblablement le cas dans le cœur des planètes géantes du système solaire. N'étant pas présent dans cet état sur Terre, il n'est toutefois pas considéré comme un métal en chimie.

L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'Univers : 75 % en masse et 92 % en nombre d'atomes. Il est présent en grande quantité dans les étoiles et les planètes gazeuses ; il est également le composant principal des nébuleuses et du gaz interstellaire.

Le tableau 1.3 illustre les caractéristiques de l'hydrogène moléculaire dans différentes régions du milieu interstellaire.

Type of objects	$n_{\text{H}}(\text{cm}^{-3})$	$T_{\text{grain}}(\text{K})$	$T_{\text{gas}}(\text{K})$	$M_{\text{dust}}/M_{\text{gas}}$
Supernova remnants Crab Nebula <sup>a</sup>	$10^3$	40-80	$\leq 6000$	$10^{-2}-10^{-1}$
PDRs Orion Bar <sup>b</sup>	$10^4-10^5$	10-100	300-1000	$10^{-2}$
Planetary Nebulae NGC 7027 <sup>c</sup>	$10^6$	125	1000	$2 \times 10^{-2}$
Diffuse clouds Oph <sup>d</sup>	$10^0-10^2$	20	100	$10^{-2}$
YSO shocks Orion KL <sup>e</sup>	$10^5$	65	1500-2000	$8 \times 10^{-2}$
AGN NLRs NGC 1068 <sup>f</sup>	$10^3-10^5$	15-70	2000	$5 \times 10^{-2}-10^{-2}$
DLAs <sup>g</sup>	$10^0-10^1$			$10^{-4}-10^{-2}$
Quasars <sup>h</sup>	$10^4-10^5$	45	100	$10^{-1}-10^0$
Early Universe <sup>i</sup>	$10^1$	$\geq 20$	$\geq 100$	$\leq 10^{-3}$

$n_{\text{H}}$  is the density of neutral hydrogen, in  $\text{cm}^{-3}$ .  $T_{\text{grain}}$  and  $T_{\text{gas}}$  are the dust the gas temperature in Kelvins.  $M_{\text{dust}}/M_{\text{gas}}$  is the dust to gas mass ratio.

<sup>a</sup>Graham et al. 1973.

<sup>b</sup>Tielens et al. 1993.

<sup>c</sup>Tielens 1993, Hollenbach & Natta 1995, Yan & Federman 1998, Hasegawa et al. 2001, Cox et al. 2002, Bernard Salas 2003.

<sup>d</sup>Hollenbach, Werner, & Slapater 1971, Jura 1974, Gry et al. 2002.

<sup>e</sup>Scoville et al. 1982, Schmid-Burgk et al. 1989, Zeng 1990, Sugai et al. 1994, Le Bourlot et al. 2002.

<sup>f</sup>Rotaciuc et al. 1991, Maloney, Hollenbach, & Tielens 1996, Papadopoulos & Seaquist 1999, P'erez Garc'ia & Rodr'iguez Espinosa 2001, Spinoglio, Andreani, & Malkan 2002.

<sup>g</sup>Pettini et al. 1994, Levshakov et al. 2002, Hirashita et al. 2003, Murphy, Curran & Webb 2004.

<sup>h</sup>Carilli et al. 2001, Bertoldi et al. 2003a, 2003b.

<sup>i</sup> Values determined from the studies in Chapter 4

*Tableau 1.3 L'hydrogène moléculaire dans l'univers (Extrait de la thèse de Cazaux (2004)).*

Dans la croûte terrestre, l'hydrogène ne représente que 0,22 % des atomes, loin derrière l'oxygène (47 %) et le silicium (27 %) (Garrett et Grisham, 2000). La molécule d'hydrogène est également rare dans l'atmosphère terrestre, puisque l'hydrogène ne représente en volume que 0,55 ppm des gaz atmosphériques. Sur Terre, la source la plus commune d'hydrogène est l'eau, dont la molécule est constituée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène ; l'hydrogène est surtout le principal constituant (en nombre d'atomes) de toute matière vivante, associé au carbone dans tous les composés organiques. Par exemple, l'hydrogène représente 63 % des atomes du corps humain (Garrett et Grisham, 2000).

La molécule  $\text{H}_2$  a d'abord été détectée en absorption dans l'ultraviolet (Carruthers 1970), et ensuite en émission dans l'infrarouge proche (Gautier et al. 1976). Mais la prédiction de son existence interstellaire avait été faite dès 1966 (Field et al. 1966).

Dans l'espace interstellaire, l'enchaînement de réactions chimiques en phase gazeuse peut conduire à la formation des molécules interstellaires, même les plus complexes.

Cette production de molécules requiert cependant la présence, outre celle de l'atome H, celle de la molécule H<sub>2</sub>, ingrédients nécessaires dans les différentes étapes réactionnelles de toute cette chimie interstellaire active et complexe.

Or, H<sub>2</sub> ne peut pas se former directement par collision réactive entre deux atomes d'hydrogène car cette réaction ne peut se produire spontanément dans les conditions physique qui règnent dans le MIS. En effet la densité d'atome est très faible et donc les collisions extrêmement rares. De plus, la formation de la molécule nécessitant une perte d'énergie de l'ensemble, cette perte peut se produire par rayonnement (association radiative). L'hypothèse a donc été émise (Gould et Salpeter, 1963) que la formation de H<sub>2</sub> interstellaire devait se produire à la surface des grains de poussière suivant le schéma de la figure 1.7a. Cette formation est exothermique et libère une énergie de 4.48 eV, Cette énergie peut se répartir entre:

- 1) l'excitation vibrationnelle et rotationnelle de H<sub>2</sub> (appelée énergie interne)
- 2) le chauffage du grain ou encore
- 3) être transformée en énergie cinétique de la molécule quittant la surface.

La question de ses mécanismes de formation se pose évidemment, puisque nous avons vu que cette molécule joue un rôle primordial dans la dynamique du milieu interstellaire. Notre connaissance de ses mécanismes de formation par catalyse hétérogène sur les grains de poussière demeure encore insuffisante, même si des progrès sont régulièrement faits (Lemaire et al 2010). Cette réaction est étudiée ici à l'aide de l'expérience FORMOLISM (figure.1.7b) qui fera l'objet du chapitre 3, dans le cas des surfaces de glaces d'eau typiques de celles qui recouvrent les poussières du milieu interstellaire dense et froid. Ce dernier point fait l'objet du chapitre 4. En utilisant le dispositif FORMOLISM (Amiaud et al, 2007) ont mesuré les distributions d'énergie d'adsorption de H<sub>2</sub>, HD et D<sub>2</sub> sur différents types de glaces d'eau. Un mécanisme de ségrégation isotopique a été mis en évidence, d'importance certaine pour expliquer le développement d'une chimie deutérée sur les manteaux de glace. Les expériences sur la formation ont également révélé des différences de comportement entre glaces amorphes poreuses et non poreuses.

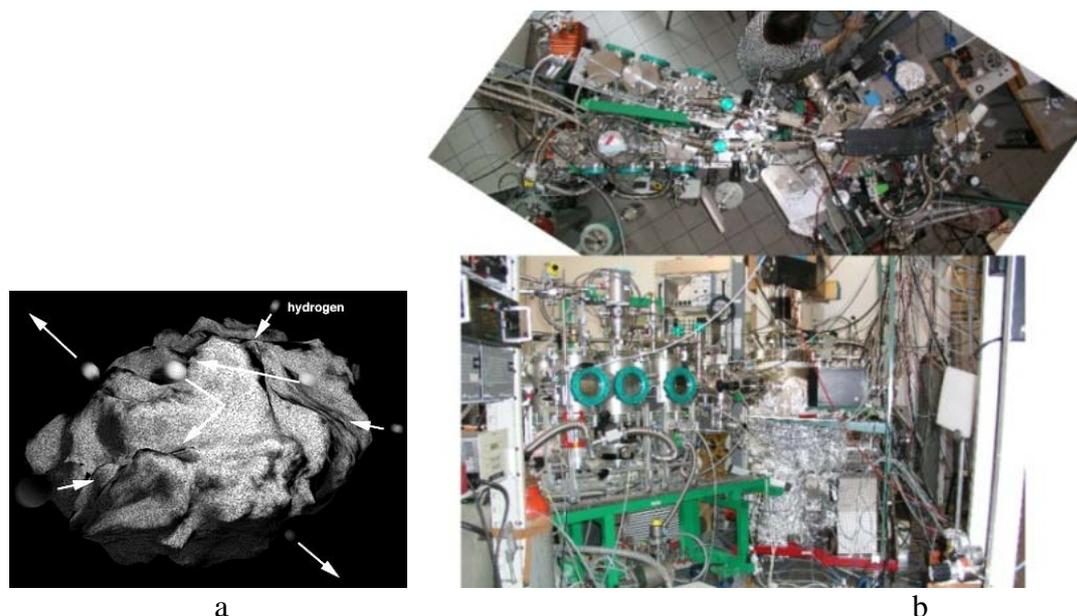
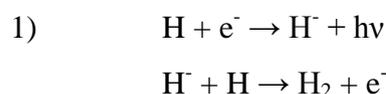


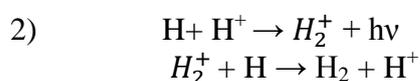
FIG. 1.7 a) Formation de la molécule d'hydrogène sur les grains,  
 b) Vue de face et de dessus du dispositif FORMOLISM (LAMAp, Université de Cergy Pontoise (Paris))

La molécule  $H_2$  peut se former selon différents schémas réactionnels. Cependant, même si certains sont thermodynamiquement possibles en phase gaz, ils ne peuvent être qu'extrêmement minoritaires, comme les deux mécanismes suivants :



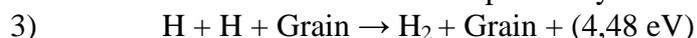
La réaction mettant en jeu l'ion  $H^-$  est prometteuse, mais elle n'est efficace que si l'abondance des électrons est de l'ordre de celle de l'hydrogène atomique.

Ce mécanisme a été proposé par (Field, 2000) mais il est improbable à cause de la très faible densité des ions  $H^+$  dans le milieu interstellaire.



C'est aussi un mécanisme improbable, pour rendre compte des taux de formation de  $H_2$  dans le milieu interstellaire tels que déduits des observations

Seule la troisième voie de formation par catalyse sur les grains est admise aujourd'hui



Ainsi que nous l'avons dit précédemment, le problème se pose de la répartition de l'excès d'énergie de 4.48 eV dégagé. Trois processus de formation de la molécule  $H_2$  sont aujourd'hui envisagés:

- Le processus de **Langmuir-Hinshelwood**: les atomes H sont attachés au grain par physisorption (liaisons de Van Der Waals) et peuvent se déplacer à sa surface même à températures très faibles. La formation d'une molécule de  $H_2$  est rendue possible lors de la rencontre, après migration par effet tunnel ou par saut (hooping) de deux atomes sur le même site. Ce processus conduira majoritairement à la formation d'une molécule en équilibre thermique avec la surface.
- Le processus de **Eley-Rideal**: un atome H lié à un site du grain soit par physisorption (liaison faible) soit par chimisorption (liaison forte) est harponné par un atome H arrivant directement sur lui depuis la phase gaz avec une certaine énergie cinétique. Une molécule de  $H_2$  peut alors être formée qui, selon le type de liaison du premier atome et l'énergie cinétique du second, pourra soit rester collée sur la surface soit être désorbée immédiatement dans le milieu interstellaire. Dans le premier cas l'énergie de formation contribuera à chauffer le grain tandis que dans le second la molécule formée pourra partir avec de l'énergie cinétique aussi bien qu'avec de l'énergie interne, c'est-à-dire rovibrationnelle.
- Le processus de **Harris-Kasemo**: c'est un processus intermédiaire entre les deux précédents. Ce processus est aussi appelé processus de l'atome chaud (hot atom) puisque dans ce schéma l'atome incident perd un peu de son énergie cinétique en rebondissant plusieurs fois sur la surface avant de rencontrer un autre atome déjà présent.

L'ensemble des éléments entrant dans la description des processus de formation de la molécule  $H_2$  est rassemblé dans la figure 1.8.

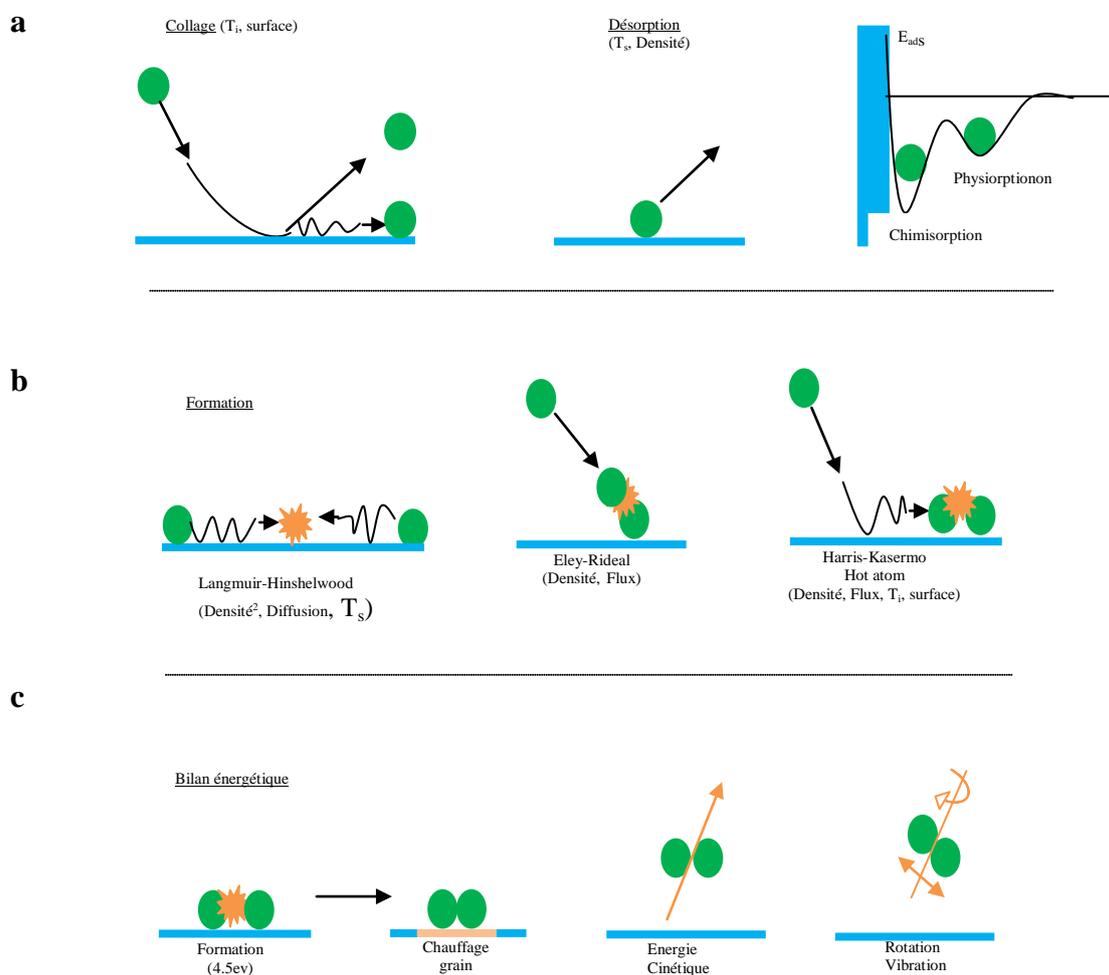


FIG. 1.8 Illustration schématique des phénomènes et des mécanisme réactionnels impliqués dans la formation de  $H_2$ :

- a) destin d'un atome sur une surface, collage ou désorption; à droite les 2 types d'adsorption sur une surface montrant les énergies de liaison mises en jeu
- b) formation d'une molécule par les 3 mécanismes réactionnels (voir texte)
- c) bilan énergétique.

Les paramètres importants dans chaque étape sont indiqués : Flux d'atomes,  $T_i$  température des atomes incidents,  $T_s$  température de la surface, densité de surface et nature de surface

En ce qui concerne spécifiquement le milieu interstellaire et la molécule H<sub>2</sub>, les nuages moléculaires denses représentent l'environnement parfait pour leur étude: les densités élevées du gaz (de 10<sup>3</sup> à 10<sup>6</sup> cm<sup>-3</sup>) permettent au processus de formation de H<sub>2</sub> sur les grains d'être particulièrement efficace. Simultanément, la forte concentration en poussières interstellaires associée à l'abondance du gaz moléculaire (comme c'est le cas dans notre galaxie) permet au champ de radiation UV d'être suffisamment faible pour éviter la destruction par photodissociation de la molécule.

# Chapitre 2

## La molécule d'hydrogène, la physique des états ortho et para

### 1. Introduction

L'hydrogène moléculaire est la molécule la plus abondante dans l'univers, elle est au cœur de plusieurs questions fondamentales en astrophysique. L'une d'entre elles, en particulier, est la connaissance de l'état quantique, ortho ou para, dans lequel la molécule est formée dans le milieu interstellaire. Il est important aussi de savoir comment l'équilibre initial ortho/para va évoluer en fonction de différents paramètres et des différents processus mis en jeu, entraînant éventuellement la conversion d'un état vers l'autre.

Dans ce chapitre, je présenterai d'abord un bref rappel sur les niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels ainsi que sur les états ortho et para de la molécule  $H_2$ . Je présenterai ensuite la description quantique de la conversion de spin nucléaire de  $H_2$  en rappelant les études précédentes sur cette conversion. Enfin je décrirai brièvement, en introduction au chapitre 3, les éléments théoriques liés à l'utilisation de la technique d'ionisation multiphotonique résonante REMPI (2+1). Cette méthode sera utilisée au chapitre 4 pour déterminer la population dans les états ortho et para de la molécule  $H_2$  (ou  $D_2$ ).

### 2. Niveaux d'énergie et transitions de la molécule $H_2$

#### 2.1 Niveaux électroniques

Comme dans le cas de l'atome d'hydrogène, les niveaux d'énergie électronique de la molécule sont séparés les uns des autres par des énergies de l'ordre de l'électron-volt ou plus. Deux traits importants les caractérisent:

- Il n'existe pas de formule de quantification générale décrivant ces niveaux comme pour l'atome d'hydrogène.
- L'énergie de ces niveaux dépend de la distance internucléaire, ce qui se traduit par des courbes d'énergie potentielle (voir figure 2.1). Notons que dans le cas des molécules avec plus de 2 atomes la complexité augmente et que pour les molécules triatomiques un angle s'ajoute à la distance internucléaire, ce qui engendre des surfaces d'énergie potentielle.

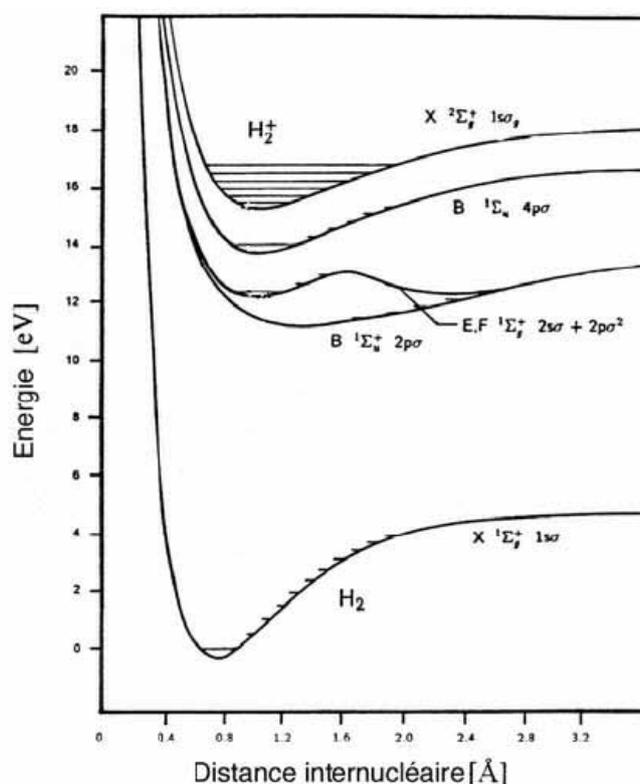


FIG. 2.1 Courbes d'énergie potentielle de la molécule  $H_2$

Pour toutes les molécules diatomiques, l'approximation du couplage qui décrit le mieux les états électroniques moléculaires est analogue à celle prise pour les atomes. Ainsi on considère pour les états moléculaires la résultante  $L$  de tous les moments angulaires orbitaux de tous les électrons de la molécule, et de même  $S$  la résultante de tous les moments angulaires de spin de tous les électrons de la molécule.

Seule est définie la composante  $A\hbar$  du moment angulaire orbital le long de l'axe internucléaire, le nombre quantique  $A$  pouvant prendre les valeurs

$$A=0,1,2,3,\dots$$

La valeur de  $A$ , comme celle de  $L$  dans un atome, est indiquée par la partie principale du symbole de l'état électronique, désignée par  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \dots$  correspondant à  $A=0,1,2,3,\dots$ . Les lettres  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \dots$  sont les équivalents, en grec, de  $S, P, D, F, G, \dots$ , utilisés pour les atomes.

Le nombre quantique  $\Sigma$  est analogue à  $M_s$  dans un atome et peut prendre les valeurs

$$\Sigma = S, S-1, \dots, -S$$

La composante du moment angulaire total selon l'axe internucléaire est désignée par  $\Omega\hbar$ , ce nombre quantique étant donné par

$$\Omega = |A + \Sigma|$$

## 2.2 Niveaux vibrationnels

Les niveaux d'énergie vibrationnels de la molécule  $H_2$  sont donnés, dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique, par

$$E_v = \hbar\omega \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

Où  $v = 0, 1, 2, \dots$  est le nombre quantique vibrationnel et  $\omega$  la fréquence de vibration.

La séparation des niveaux d'énergie vibrationnelle se situe dans la gamme  $10^2 \leq \Delta E_{\text{vib}} \leq 10^3 \text{ cm}^{-1}$  (voir figure 2.3)

Le moment de transition, pour une transition entre niveaux inférieur et supérieur, de fonction d'onde vibrationnelles respectives  $\Psi''_v$  et  $\Psi'_v$

$$R_v = \int \Psi'_v{}^* \mu \Psi''_v dx$$

Où  $\mu$  est le moment dipolaire permanent de  $H_2$

Le moment dipolaire pour  $H_2$  est nul, ce qui conduit à  $R_v = 0$  en infrarouge (transition bipolaire nulle), par contre dans le domaine de spectre Raman, la polarisabilité varie pendant le mouvement de la molécule ce qui conduit à des transitions permise par la règle de sélection  $\Delta v = \pm 1$  (figure 2.2)

La figure 2.2 et obtenue en ajoutant une correction anharmonique.

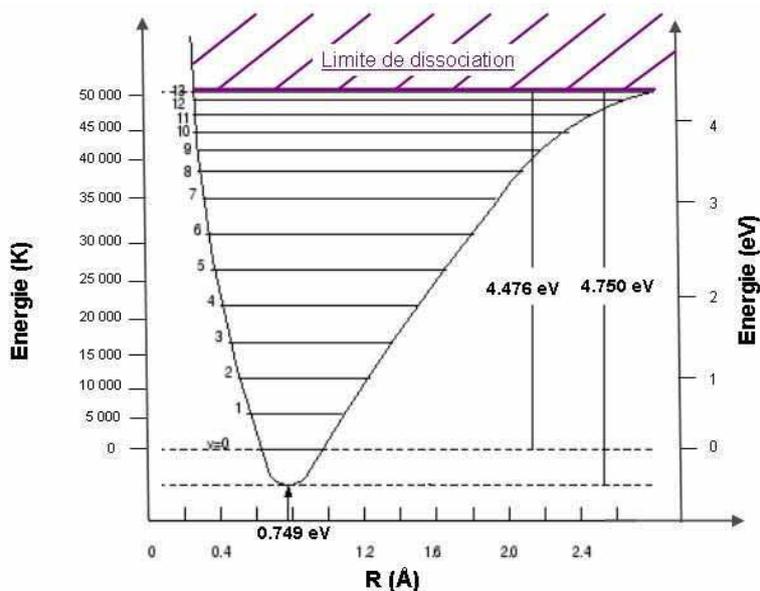


FIG. 2.2 Niveaux de vibration se situant dans l'état fondamental électronique  $X^1 \Sigma_g^+$  de  $H_2$

## 2.3 Niveaux rotationnels

Dans l'approximation du rotateur rigide l'expression de l'énergie rotationnelle est :

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J + 1)$$

Où  $J$  désigne le nombre quantique rotationnel et  $I$  est le moment d'inertie de la molécule.

Les caractéristiques principales des niveaux d'énergie rotationnelle sont les suivantes:

- ils sont séparés par des énergies typiques de l'ordre du centième de l'électron-volt ( $\Delta E_r \leq 0,01 \text{ eV}$  ou  $\Delta E_r \leq 1 \text{ cm}^{-1}$ ) (figure 2.3)
- ce qui donne des transitions spectrales dans le domaine des micro-ondes.
- un niveau donné a une dégénérescence  $2J + 1$

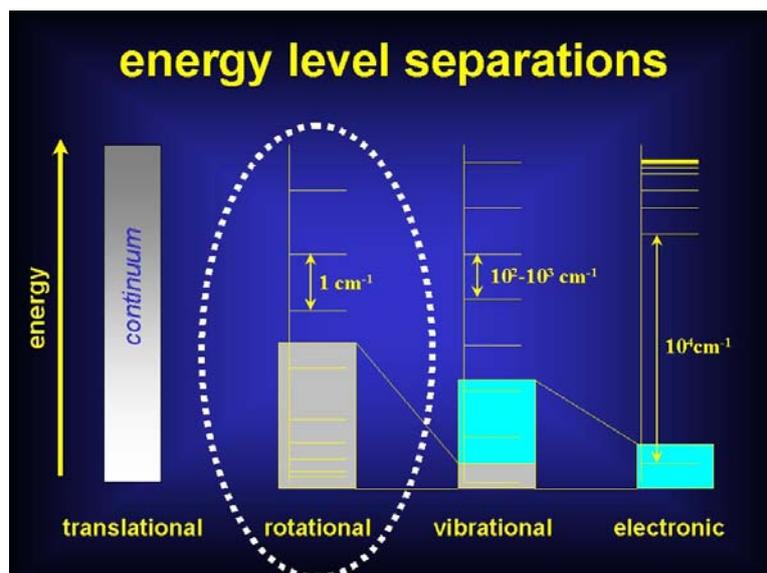


FIG. 2. 3 Séparations typiques entre les niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels d'une molécule  
 (<http://www.achem.ic.ac.uk/demello/teaching/13/index.htm>)

Les raies rotationnelles de  $\text{H}_2$  obéissent à une nomenclature,  $J'$  désignant toujours le nombre quantique de rotation du niveau supérieur de la transition,  $J''$  celui du niveau inférieur et  $\Delta J = J'' - J'$  (voir figure 2.4)

- Une transition vérifiant  $\Delta J = 1$  est dite de la branche P
- Une transition vérifiant  $\Delta J = 0$  est dite de la branche Q
- Une transition vérifiant  $\Delta J = -1$  est dite de la branche R

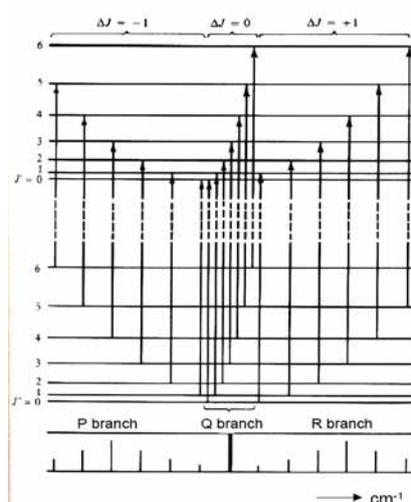


FIG. 2.4 Branches P,Q et R entre deux niveaux vibrationnels

### 3. Etats ortho et para; leur population

Les deux protons de la molécule de  $H_2$  étant des fermions, la fonction d'onde totale de la molécule doit être antisymétrique par leur échange. Dans le cas de l'état électronique fondamental,  $|\varphi_e\rangle$  est symétrique (état fondamental électronique  $X^1\Sigma_g^+$ ). Il en résulte que les symétries de  $|\varphi_I\rangle$  et  $|\varphi_{vib-rot}\rangle$  sont opposées, afin de respecter le principe d'indiscernabilité des particules identiques. On a en outre :

$$|\varphi_{vib-rot}\rangle = |\varphi_{vib}\rangle \otimes |\varphi_{rot}\rangle$$

Or pour la molécule  $H_2$ ,  $|\varphi_{vib}\rangle$  est symétrique par l'échange des protons ; ainsi la symétrie de  $|\varphi_{vib-rot}\rangle$  est directement donnée par la symétrie de la fonction d'onde rotationnelle.

Par conséquent, à toute fonction d'onde de spin nucléaire antisymétrique par l'échange des deux protons ( $I=0$ , dite para) (ou état singulet), correspondent des fonctions d'ondes de rotation symétriques par le même échange, telles que le nombre quantique rotationnel  $J$  soit pair, alors qu'à toute fonction d'onde de spin symétrique ( $I=1$ , dite ortho) (ou état triplet) correspondent des fonctions d'ondes rotationnelles antisymétriques, telles que  $J$  soit impaire.

Chacun des atomes d'hydrogène composant  $H_2$  possède un spin nucléaire  $I = 1/2$

Selon la valeur de ces spins, le spin nucléaire total de la molécule de  $H_2$  est donc :  $I_{tot} = 0$  ou  $1$ . Si  $I_{tot} = 0$ , c'est à dire si les spins des deux noyaux d'hydrogène sont antiparallèles (figure 2.5), la molécule est dans sa forme para. Cette forme correspond aux niveaux rotationnels ayant un nombre quantique de rotation pair ( $J = 0; 2; 4; \dots$ ). A l'inverse si  $I_{tot} = 1$ , les spins sont dit parallèles, la molécule est dans son état ortho. Elle correspond aux niveaux rotationnels ayant un nombre quantique rotationnel impair ( $J = 1; 3; 5; \dots$ ). Ces relations entre état de spin et niveaux de rotation proviennent du principe d'exclusion de Pauli, appliqué aux fermions.

Selon les notations de Herzberg (1989) les états ortho de  $H_2$  correspondent à des orientations de spins nucléaires ortho  $\uparrow\uparrow$  avec  $I=1$ , et para  $\uparrow\downarrow$  avec  $I=0$ . Par contre pour le deutérium, les états ortho correspondent aux notations  $\uparrow\uparrow$  avec ( $I=2$ ) ou  $\uparrow\downarrow$  ( $I=0$ ), et l'état para  $\downarrow\downarrow$  ( $I=1$ ) (figure 2.5).

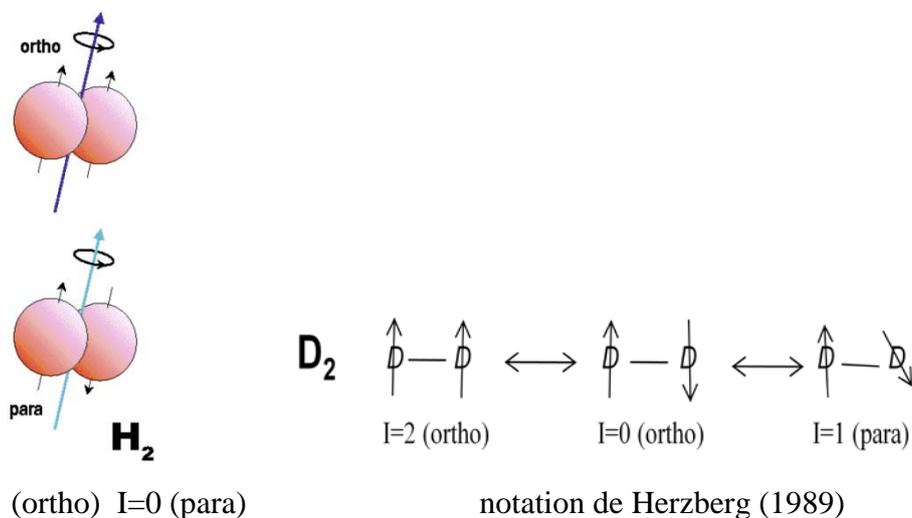


FIG. 2.5 Etats ortho et para de  $H_2$  et  $D_2$

Comme l'hydrogène  $H_2$  le deutérium  $D_2$  existe à l'état fondamental sous deux formes distinctes.

- 1) Ortho de spin nucléaire total  $I=0$  et 2 de dégénérescence 6 et de nombres quantiques rotationnels  $J$  pairs
- 2) Para de spin nucléaire total  $I=1$  de dégénérescence 3 et  $J$  impairs.

La transition de l'état para vers l'état ortho de plus faible énergie correspond à une relaxation quantique aussi appelée conversion de spin nucléaire ou conversion O/P.

Les populations sont définies, à l'équilibre selon la statistique de Boltzmann, par :

$$N(v, J) = \frac{g_n (2J + 1) e^{-E_{v,J}/kT}}{\sum_{v,J} N(v, J)}$$

Où  $E_{v,J}$  est l'énergie du niveau  $(v, J)$

La fraction des états ortho ( $J$  pair)  $N_o = \frac{2}{3} \times N(v, J)_{J \text{ pair}}$

La fraction des états para ( $J$  impair)  $N_p = \frac{1}{3} \times N(v, J)_{J \text{ impair}}$

$g_n = 6$  Pour les états ortho- $D_2$  et  $g_n = 3$  Pour les états para- $D_2$

A l'équilibre thermodynamique à 10 K les populations des niveaux rotationnels sont respectivement de 67% pour l'état ortho  $J=0$  et de 33% pour l'état para  $J=1$  (figure 2.6 en bas). A l'équilibre thermodynamique à 300 K, la population des états ortho ( $J$  pair) =  $(19+39+9)=67\%$ , les états para ( $J$  impair) =  $(21+11+1)=33\%$ . Le rapport des états ortho et para est toujours conservé,  $\frac{\sum para}{\sum ortho} = 1/2$ , quelle que soit la température.

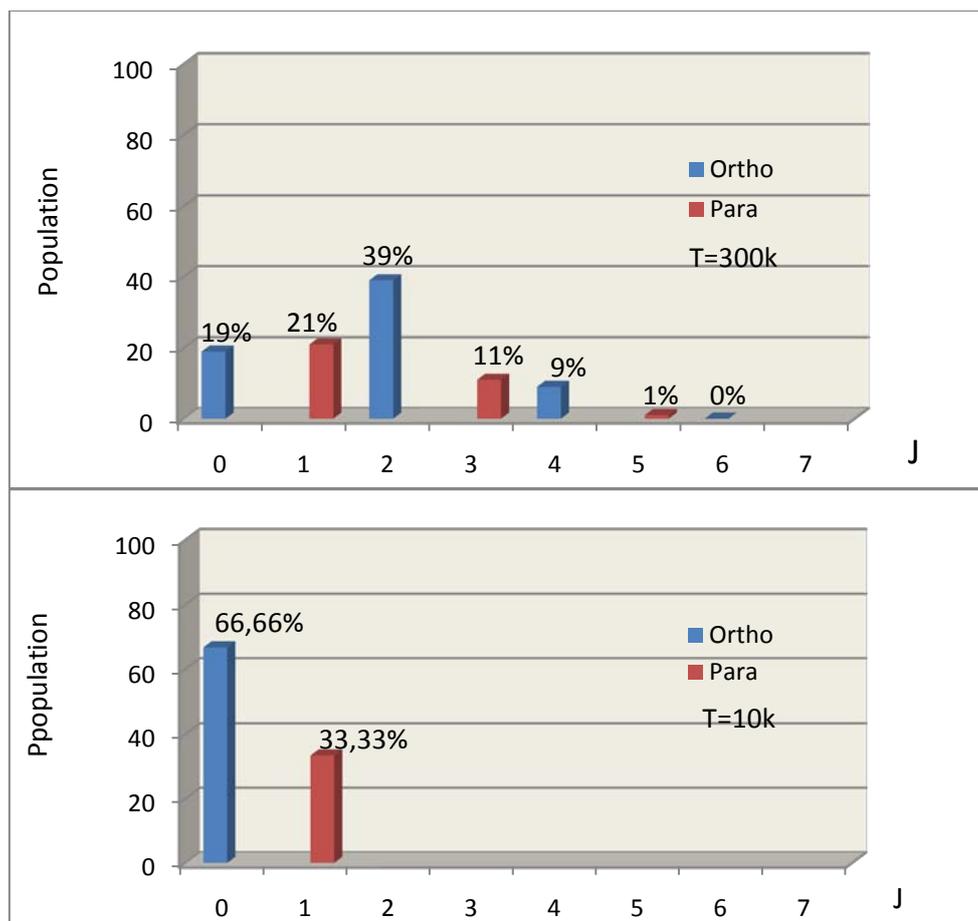


FIG. 2.6 Statistique à l'équilibre de Boltzmann des populations ortho- $D_2$  et para- $D_2$  à 300K (en haut) et à 10K (en bas) pour  $J=0-7$

#### 4. Mécanismes de la conversion de spin nucléaire

La transition d'un état ortho vers un état para (et réciproquement) s'appelle conversion de spin nucléaire (dénotée NSC, pour Nuclear Spin Conversion). Elle correspond à un changement du spin nucléaire et donc à un changement de l'état de rotation ( $\Delta J=1$ ). La conversion peut résulter de la perturbation par un gradient de champ magnétique couplant les états de spin nucléaire. Ce champ magnétique peut être créé, par exemple, par les molécules voisines (Silvera, 1980). Dans le cas de  $D_2$ , le couplage du moment quadrupolaire nucléaire des deutérons à un gradient de champ électrique externe peut également induire une conversion de spin nucléaire. Le but est ici de présenter une image qualitative du mécanisme de conversion, appelée aussi "relaxation quantique".

En raison des propriétés de symétrie des [fonctions d'onde](#) et du principe d'indiscernabilité des particules identiques, les niveaux d'énergie de rotation-vibration peuvent être caractérisés par l'état de spin total des [noyaux équivalents](#) dans la molécule. Ils peuvent donc être répartis en plusieurs sous-espaces correspondant chacun à un des isomères de spin de la molécule.

Supposons qu'à l'instant  $t = 0$ , une molécule se trouve dans le sous-espace ortho. Les collisions avec les autres molécules ou avec les parois transfèrent cette molécule à travers l'ensemble des niveaux rotationnels à l'intérieur de ce sous-espace ortho. C'est la relaxation rotationnelle dont le temps caractéristique est de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes.

Ces collisions ne peuvent induire le changement direct de l'état de spin de la molécule, c'est-à-dire le passage ortho vers para, puisque même des molécules fortement paramagnétiques comme  $O_2$  produisent un gradient de champ magnétique trop peu intense à l'échelle moléculaire.

A priori seuls les champs magnétiques créés par la molécule elle-même (dans le cadre de la rotation des charges électroniques et nucléaires) sont susceptibles d'interagir avec les spins et provoquer la conversion de spin dans la molécule. Ces interactions magnétiques intramoléculaires - celles de type spin-spin et spin-rotation sont le plus souvent proposées - créent un couplage entre niveaux d'énergie de symétries différentes, par exemple entre un niveau ortho  $|m\rangle$  et un niveau para  $|n\rangle$ . Ces couplages sont d'autant plus forts que les niveaux en interaction sont proches en énergie.

Notre molécule "ortho" peut arriver ainsi dans un état particulier qui est la superposition cohérente des états  $|m\rangle$  et  $|n\rangle$ . Par le biais des collisions, l'environnement de la molécule peut faire sortir cette dernière de cet état et la placer dans un état "pur", ortho ou para. Si c'est le deuxième cas, il y a alors eu conversion de spin.

## 5. Etudes antérieures sur la conversion de spin nucléaire

Les études de conversion de spin nucléaire de  $H_2$  ont été le sujet de nombreuses études expérimentales et théoriques depuis les années 1930, particulièrement dans le but de préparer des échantillons de grande pureté des états para ou ortho d'hydrogène (deutérium) (Silvera, 1980). Les techniques pour préparer les échantillons  $J=0$  purs para- $H_2$  ou para- $D_2$  (p- $H_2$  ou p- $D_2$ ) sont de nos jours utilisées généralement dans les laboratoires pour la spectroscopie d'isolement en matrice (Tan et Fajardo, 1999 ; Andrews et Wang, 2004). Quand le gaz moléculaire pur est liquéfié, on sait que le retour depuis l'équilibration à la limite des basses températures prend des semaines. Afin de préparer des échantillons purs de ortho ou de para, la conversion peut être catalysée par quelques matériaux ou impuretés magnétiques pour la rendre plus efficace (Brickwedde et al, 1935 ; Rossington et al, 1974). L'interaction gaz-surface utilisant des oxydes métalliques a été intensivement employée à cette fin. Pour l'hydrogène solide dans un état pur, la conversion est induite par l'interaction dipolaire faible entre les molécules o- $H_2$  voisines, donnant un taux de conversion à la pression nulle de 1,9 % /h pour  $H_2$  et à une valeur beaucoup plus petite de 0,06 % /h pour  $D_2$  (Motizuki, 1956). Ce taux peut augmenter jusqu'à 58 %/h (pour  $H_2$ ) à haute pression (12,8 GPa) (Pravica et al, 1998). La conversion ortho/para de l'hydrogène solide catalysé par les impuretés  $O_2$  paramagnétiques (moins de 0.1 %) a été intensivement étudiée à très basses températures en utilisant la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) (Shevstov et al, 1996 ; Shevstov et al, 1999 ; Shevstov et al, 2000). L'interaction de dipôle magnétique impliquant les espèces  $H_2$  et  $O_2$  décroît très rapidement avec leur distance relative en  $1/R^6$ . En conséquence, la conversion induite par la catalyse locale centrée sur les espèces  $O_2$  a été employée pour étudier la diffusion moléculaire dans les solides (Motizuki et al, 1956 ; Amstutz et al, 1968 ; Schmidt, 1974 ; Vinegar et al, 1977 ; Shevstov et al, 1996 ; Shevstov et al, 1999 ;, Shevstov et al, 2000). La conversion de o- $H_2$  en p- $H_2$  a été observée par la spectroscopie infrarouge en glace microporeuse formée de  $H_2O$  à 12 K et saturée avec  $H_2$  (Hixson et al, 1992). L'évolution temporelle, à température constante, des spectres complexes observés a montré une relaxation avec un demi-temps de conversion de 45 minutes. Les auteurs ont attribué ce comportement à une conversion de spin nucléaire induite très probablement par une petite contamination par l'oxygène moléculaire.

Dans le cas de H<sub>2</sub> physisorbé sur des surfaces métalliques telles que l'argent, le cuivre, ou sur le graphite, les expériences utilisant la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) ont d'abord indiqué une conversion ortho-para obtenue sur une échelle de temps de quelques minutes (Avouris et al, 1982 ; Palmer et al, 1987 ; Svensson et al, 1997). D'autre part, d'autres expériences réalisées sur le Cu (100) ont indiqué des taux de conversion beaucoup plus lents (Andersson et al, 1982). Plus récemment, la conversion ortho/para sur des surfaces d'Ag a été étudiée en sondant les molécules dans la phase gazeuse par une technique de pompe-sonde : les molécules sont ionisées sélectivement par le diagnostic d'ionisation multiphotonique appelé REMPI, (Resantly Enhanced MultiPhoton Ionization, c'est à dire ionisation multiphotonique amplifié par résonance). Ce diagnostic sera décrit plus loin en détail. Après une désorption photostimulée (Fukutani et al, 2003 ; Niki et al, 2008 ; Niki et al 2009), ont mesuré des temps de conversion pour H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> physisorbé sur la surface d'Ag valant respectivement 700 s et 1000 s. Des taux de conversion plus élevés ont pu être obtenus par la co-adsorption de O<sub>2</sub> sur la surface et/ou par photostimulation. Ces expériences confirment un modèle théorique impliquant le transfert d'un électron de la surface du métal vers l'orbitale moléculaire  $\sigma_u$  de l'hydrogène formant un état intermédiaire négativement chargé H<sub>2</sub><sup>-</sup> (Ilisca, 1991 ; Niki et al, 2008 ; Niki et al, 2009).

Les taux de conversion rapides observés sur des surfaces froides ont été employés comme références par les astrophysiciens pour interpréter et modéliser l'évolution des rapports ortho/para de H<sub>2</sub> dans le milieu interstellaire (Le Bourlot, 2000). Le premier niveau rotationnel J=1 se trouvant bien au-dessus du niveau fondamental J=0 (170 K pour H<sub>2</sub>), la quantité de o-H<sub>2</sub> est évidemment un paramètre important pour établir le bilan énergétique du nuage moléculaire. L'énergie interne de o-H<sub>2</sub> agit comme réservoir d'énergie chimique, régulant les réactions de substitution de protons qui peuvent empêcher la formation d'autres espèces dans les noyaux pré-stellaires (Flower et al, 2006). Dans les régions denses du MIS, H<sub>2</sub> est formé à la surface des grains froids (silicates ou particules carbonées). Il a été prédit que le rapport d'atomes originel ortho/para résultant de la recombinaison d'atomes H+H sur les surfaces solides (Takahashi, 2001) se situait dans la limite égale à celle des hautes températures qui vaut 3 dans les conditions interstellaires et que de plus il dépendait fortement de l'énergie de collision des atomes H incidents (Morisset et al, 2005). Très récemment Watanabe et al (2010) ont mesuré le rapport ortho/para de H<sub>2</sub> après

recombinaison d'atomes H sur une surface de glace d'eau amorphe à 8 K. Ils ont confirmé un rapport ortho/para de 3, conformément aux expériences précédentes. Cette dernière situation est typique des nuages moléculaires denses (ou sombres) où les grains interstellaires sont couverts d'un manteau de glaces, riche en particulier de glace d'eau. Outre les processus d'échange chimique décrits avant, la conversion de spin peut être due aux interactions magnétiques qui peuvent se produire sur l'échelle des temps astrophysiques.

Dans ce contexte, nous avons estimé qu'il est important d'étudier la conversion à la surface des glaces amorphe (ASW, Amorphous Solid Water) à basse température ( $T=10$  K) en présence de quantité faible d'oxygène moléculaire.

Dans le travail que je présente, nous avons étudié la conversion ortho/para de l'hydrogène moléculaire physisorbé sur la surface d'une glace d'eau amorphe à 10 K. Les expériences sont basées sur le diagnostic REMPI pour sonder les états rovibrationnel de l'hydrogène moléculaire dans la phase gazeuse. Des molécules sont ionisées pendant une désorption thermiquement programmée (TPD). Un article précédent (Amiaud, 2008) montre que nous avons déjà l'habitude des techniques combinées de REMPI et de TPD pour étudier l'adsorption d'o-D<sub>2</sub> et de p-D<sub>2</sub> sur ASW. Cependant, dans cette étude, on n'avait observé aucune conversion de spin nucléaire sur l'échelle de temps d'une simple expérience de TPD (quelques minutes). Nous étudierons donc plus en détail au chapitre 4 le processus de conversion de spin nucléaire en augmentant le temps de séjour des molécules sur la surface froide avant d'induire la désorption. De l'oxygène moléculaire co-adsorbé a été également employé pour accélérer la conversion.

## 6. Transitions électroniques et rovibroniques

Les transitions entre niveaux électroniques répondent à des règles de parité (ou règles de sélection)

### Règles de sélections

1.  $\Delta A = 0, \pm 1$
2.  $\Delta S = 0$
3.  $\Delta \Sigma = 0 : \Delta \Omega = 0, \pm 1$

4.  $+\leftrightarrow+$  ;  $-\leftrightarrow-$  ;  $+\leftrightarrow-$

Ceci n'a de sens que pour les transitions  $\Sigma\leftrightarrow\Sigma$  de sorte que seules les transitions  $\Sigma^+\leftrightarrow\Sigma^+$  et  $\Sigma^-\leftrightarrow\Sigma^-$  sont autorisées

5.  $g\leftrightarrow u$  ;  $g\leftrightarrow g$  ;  $u\leftrightarrow u$

Pour la molécule  $H_2$  l'état fondamental électronique a pour terme spectral  $X^1\Sigma_g^+$  (le préfixe X indiquant toujours par convention qu'il s'agit de l'état fondamental), les niveaux électroniques excités sont ensuite notés B, C, D... (l'ordre alphabétique ne reflétant pas toujours l'ordre des énergies). Le premier niveau électronique excité a pour terme spectral  $B^1\Sigma_u^+$  et le second  $C^1\Pi_u$  (tel qu'indiqué dans la figure 2.1 ou 2.7)

Les indices g et u désignent respectivement la symétrie ou l'antisymétrie vis-à-vis de l'inversion par rapport au centre de la molécule.

Les signes « + » et « - » indique la symétrie de l'état électronique par rapport à tout plan contenant l'axe internucléaire.

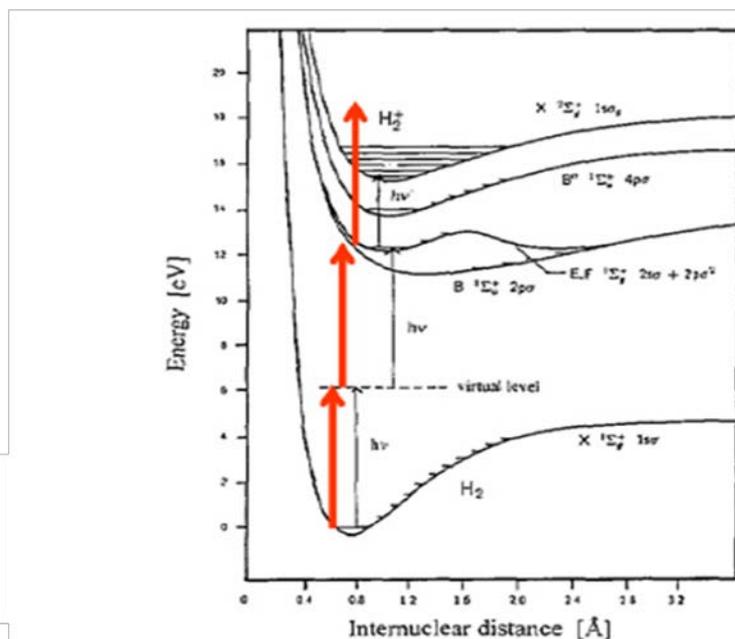


FIG. 2.7 Schéma de l'ionisation multi-photonique résonante de la molécule  $H_2$  via l'état électronique E,F.

## 7. Ionisation multiphotonique résonante (REMPI 2+1)

Il est possible d'ioniser la molécule en utilisant l'absorption simultanée de 3 photons de longueur d'onde supérieur à 200 nm, dont l'énergie de 2 photons correspond à l'énergie nécessaire à une transition vers un état électronique excité (figure 2.7), ces longueurs d'onde sont dites résonantes. Compte tenue du flux de photons nécessaire à la réalisation de l'étape à 2 photons, l'étape d'absorption de 3<sup>ème</sup> photon est saturée, d'où le nom (REMPI 2+1).

L'état électronique excité à 2 photons est celui à double minimum noté E,F. Les molécules passent alors de l'état de départ  $X(v'', J'')^1 \Sigma_g^+$  vers l'état  $E, F(v', J')^1 \Sigma_g^+$  suivant les règles de sélections  $\Delta J = J'' - J' = -2, -1, 0, +1, +2$ . Seules les transitions correspondant à la branche  $Q$  ( $\Delta J = 0$ ) sont observées, les autres étant 30 fois plus faibles (Pozgainer et al, 1994).

La quantité d'ions créés pour une longueur d'onde en résonance dépend de la population du niveau de départ  $X(v'', J'')^1 \Sigma_g^+$ .

L'ionisation REMPI (1+1) pourrait également être utilisée, via les états  $B^1 \Sigma_u^+$  ou  $C^1 \Pi_u$ , à condition de pouvoir introduire dans l'expérience des photons de  $\sim 100$  nm, ce qui ne peut se faire que sous vide.

# Chapitre 3

## Le dispositif expérimental et les techniques de diagnostic (TPD et REMPI-TOF)

### 1. Introduction

Le matériel expérimental dont j'ai disposé au laboratoire LAMAp est conçu pour étudier le processus de formation de molécules (l'hydrogène  $H_2$  en particulier) sur des surfaces d'intérêt astrophysique à basse température. C'est l'expérience dite FORMOLISM (Formation de molécules dans le Milieu Interstellaire).

Ce dispositif (voir figure 3.1 et photos 3.1) est constitué principalement d'une enceinte ultra-vide équipée de différentes pompes, un porte échantillon qui peut être refroidi jusqu'à 8K par un système cryogénique et réchauffé à 800K (interface 800K), d'un autre cryostat qui sert à refroidir un jet atomique et/ou moléculaire jusqu'à 20k, d'un spectromètre de masse à quadrupole QMS, ainsi que d'un spectromètre de masse à temps de vol TOF couplé avec une chaîne laser UV.

L'expérience FORMOLISM sert au laboratoire LAMAp pour étudier l'interaction d'atomes et de molécules (hydrogène et oxygène principalement sur des glaces d'eau ou sur des surfaces seches(silicates ou composés carbonés) à très basse températures. FORMOLISM, conçue et amélioré par l'équipe de LAMAp durant les années comprises entre 2001 et 2010 a permis de réaliser plusieurs expériences et publier un grand nombre de résultats, notamment sur la formation de l'hydrogène moléculaire, dans le MIS (voir liste sur la page Web du laboratoire <http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/#Personnel> à « publications ». Je détaille dans ce chapitre le dispositif expérimental de diagnostic (TPD et REMPI-TOF).

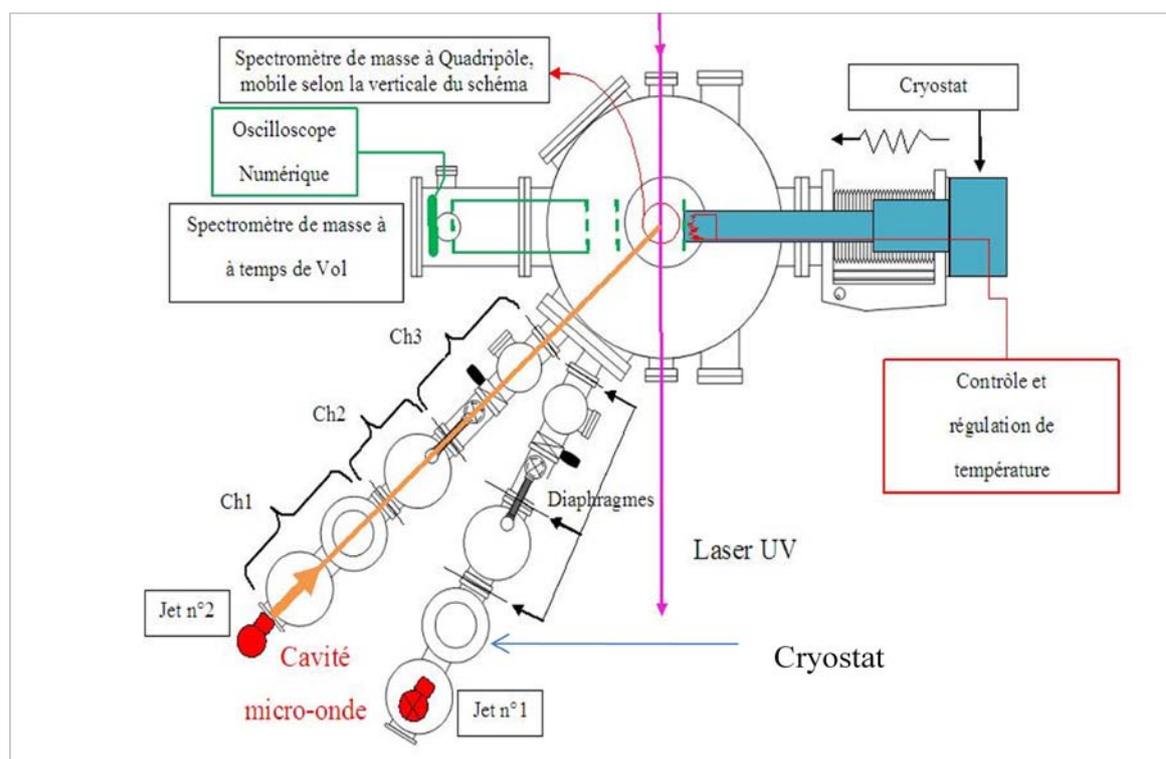
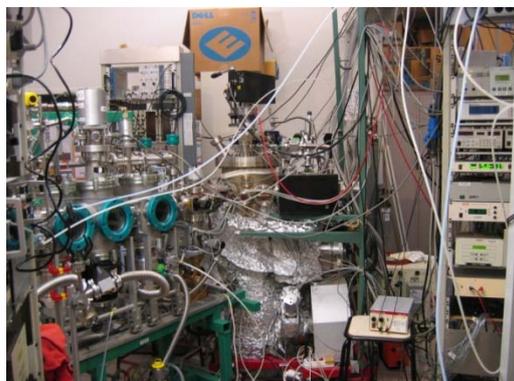


FIG. 3.1 Schéma de l'expérience FORMOLISME



Photos 3.1 Dispositif expérimental

## 2. Le dispositif expérimental

### 2.1 L'enceinte ultra vide

Le milieu interstellaire est simulé à l'intérieur d'une enceinte sous vide poussé meilleur que  $10^{-10}$  mbar correspondant à une densité moléculaire moyenne de  $10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Cette densité reste élevée pour le milieu interstellaire, où elle est estimée à  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  en moyenne (Williams et Herbst, 2002) dans les cœurs denses. L'acier inoxydable est le matériau de base pour la construction des enceintes ultra-vide. Notre enceinte

est formée d'un cylindre en acier inoxydable de hauteur 120cm et de diamètre 30cm. Elle a été fabriquée par la société MECA2000.

Un environnement ultra-vide est essentiel pour mener à bien toute expérience portant sur un échantillon simulant un grain de poussière interstellaire couvert de glace d'eau amorphe (GEA). Le niveau de vide a en effet de nombreuses répercussions sur la qualité des films de GEA, en terme de nombre d'impuretés incluses dans le film. Ces impuretés proviennent principalement des parois de l'enceinte principale. Elles peuvent modifier considérablement les phénomènes physiques ou chimiques réels et gêner aussi la comparaison des résultats d'une expérience avec les observations du MIS. Nous avons donc installé un système de pompage qui permet de réduire la pression limite dans l'enceinte principale à  $5 \cdot 10^{-11}$  mbar ce qui correspond à un taux de dégazage de  $1,8 \cdot 10^{-11}$  torr.l/s.cm<sup>2</sup> qui correspond bien à la valeur limite donnée par les fabricants d'acier, Nous présentons sur la figure 3.2, une comparaison entre les gaz résiduels présents dans l'enceinte avant et après un étuvage réalisé par une augmentation de la température des parois de l'enceinte à  $\sim 100^\circ\text{C}$  pendant 4 jours.

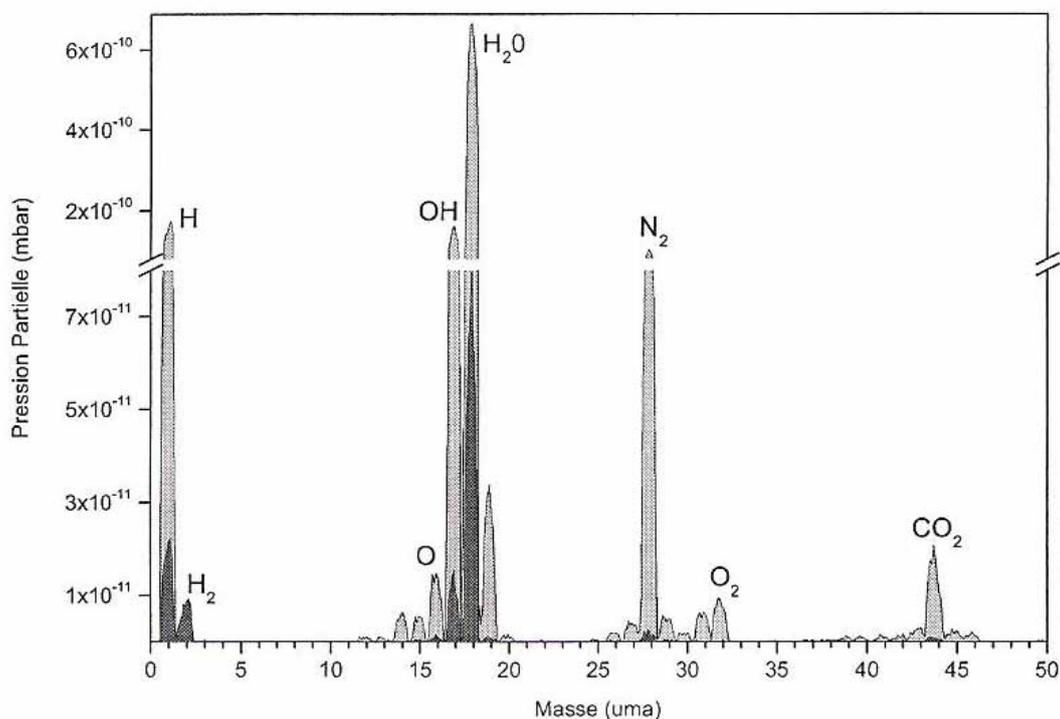


FIG. 3.2 Composants du gaz résiduel dans l'enceinte avant (gris clair) et après étuvage (gris foncé)

## 2.2 Le pompage et l'étuvage

La chambre principale est pompée par une pompe turbo moléculaire de capacité 1000 l/s, pompée elle-même par une petite pompe turbo de 40 l/s qui est elle-même pompée par une pompe primaire avec piège à huile à zéolithes. De plus la chambre principale où sont réalisées les expériences est pompée par une pompe à sublimation de titane et par une pompe ionique pour éliminer au maximum l'hydrogène dégazant des parois. Ces deux dernières étant mises en route régulièrement pour améliorer le vide limite.

## 2.3 Le cryostat

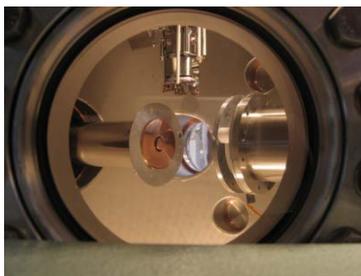
Le Cryostat (photo 3.2 et figure 3.3) est un instrument physique qui permet d'obtenir des températures cryogéniques par le biais d'une compression/détente d'hélium en circuit fermé. L'appareil est modèle DE204 de Arscryo de capacité de refroidissement de 2w à 10K et de 9w à 20K et à 60Hz. Il permet d'atteindre une température de 4,2K. L'échantillon que nous étudions est fixé sur un porte-échantillon lui-même fixé sur la tête froide du cryostat.



*Photo 3.2 Photo du cryostat*

## 2.4 Le porte échantillon

L'extrémité du cryostat (à gauche sur la photo 3.3) dans l'enceinte principale comprend deux étages qui sont montrés sur la figure 3.3.



*Photo 3.3 enceinte principale*

On distingue ensuite:

**L'interface 800K** est situé entre l'étage 2 (marqué B sur figure 3.3) et le porte échantillon est une extension vendue par Arscryo qui permet de chauffer l'échantillon jusqu'à 800K. Il contient une barre de saphir qui agit en tant qu'interrupteur thermique. Il protège le cryogénérateur contre la chaleur excessive qui pourrait l'endommager quand le chauffage de la surface est effectué au-delà de 350 K. La partie basse de l'interface se réfère à la partie froide « cold stage » La partie supérieure est désignée sous le nom de la partie chaude « hot stage ».

**La tête froide** est formée d'un cylindre de cuivre poli OFHC (Oxygène Free High Conductivity) vissé sur l'interface 800K. Une rondelle en feuille d'argent assure une bonne conductivité thermique entre l'interface 800K et la tête froide.

Un bouclier thermique vissé sur la base du premier étage du cryostat (étage 1, voir figure 3.3) isole l'ensemble [étage 2/ interface 800 K/ tête froide] des radiations thermique IR de l'environnement. Il se compose d'une partie en cuivre nickelé fourni par Arscryo et d'un capot fabriqué au laboratoire dont la partie interne est en cuivre et la partie externe en acier inoxydable (figure 3.3). La température minimale que l'on peut atteindre dans notre enceinte principale est de 6K. Cette température est plus élevée que la température annoncée par le constructeur, 4,2 K, mais elle correspond bien aux pertes par ponts thermiques ainsi que par la face avant de la tête froide.

L'ensemble du cryostat est monté sur une platine en translation, qui permet de reculer la surface par rapport au centre de l'enceinte afin de permettre l'approche soit du QMS, soit du diffuseur d'eau (figure 3.1 en haut à droite en bleu), soit encore (mais je ne l'ai pas utilisée dans mes expériences) de la reculer pour la mettre en position pour effectuer des mesures en spectroscopie infrarouge à incidence rasante.

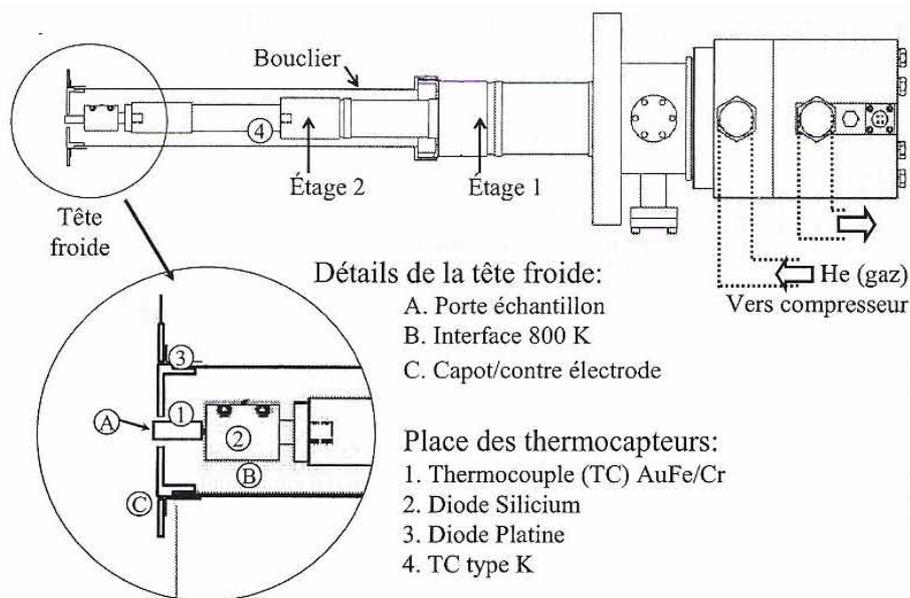


FIG. 3.3 Schéma général du cryostat et détail de la tête froide

## 2.5 Les capteurs de température et la régulation

Aucune sonde de température n'est précise sur toute la gamme depuis les hautes températures (800K) jusqu'aux très basses températures (4K). Il faut donc utiliser plusieurs types de sonde (ou capteur) de température (figure 3.3). Nous le faisons par le biais de trois capteurs en différents endroits du cryostat, selon la plage de température, un thermocouple de type KP(Au0.07%-Fe/Chromel) pour les températures moyennes, un thermocouple de type K(Nickel-Chrome/Nickel-Aluminium) pour les températures moyennes et hautes et une diode silicium (DT470) pour les très basses températures. L'interface 800K dispose d'une résistance de platine (RTD) chauffante qui permet la régulation de la température du porte échantillon. Ces composants électroniques sont connectés à un contrôleur (Lakeshore 340) pour la lecture et la régulation de la température. Ce contrôleur assure également la correspondance entre tension et température grâce à des courbes de calibration internes.

Ce contrôleur permet de régler la température du porte échantillon grâce à un asservissement de type Proportionnel-Intégrale-Dérivé (PID) qui contrôle la puissance délivrée par la résistance chauffante. La gestion de la régulation est effectuée par le biais d'un programme Labview développé au sein du notre laboratoire pour piloter entièrement le contrôleur depuis un ordinateur. Ce logiciel permet de :

- fixer les paramètres PID en fonction de la température de travail.
- programmer des rampes de températures.
- enregistrer et visualiser toutes les températures au cours du temps.

L'interface 800 k étant vissé sur le cryostat, puis l'échantillon étant vissé sur l'interface, cela induit des ponts thermiques.

Pour connaître précisément la température de l'échantillon on doit donc effectuer des calibrations. Cet étalonnage est effectué par mesure de la température de sublimation de Ar ou de N<sub>2</sub> (Schlichting et Menzel, 1993).

### 3. Les jets atomiques et moléculaires

Le dispositif expérimental comporte deux jets autonomes composés de trois chambres secondaires pompées différentiellement. Ces chambres sont construites en acier inoxydable. Les trois premières chambres sont séparées par deux diaphragmes (notés d1 et d2 sur la figure 3.4) de diamètre  $d = 3$  mm, pour atteindre sous un faible angle solide de diffusion le centre de l'échantillon et aussi ajustables en position (hauteur et largeur) de façon à pouvoir régler l'axe du jet.

Après le second diaphragme qui ouvre sur la 3<sup>ème</sup> chambre, se trouve une vanne munie d'une fenêtre. La 3<sup>ème</sup> chambre communique avec l'enceinte principale par un diaphragme fixe d3.

Dans la première chambre est installé un jet développé sur la base du modèle de Walraven et Silvera (1982) (voir ci-dessous).

**Le jet N°1:** Afin de pouvoir refroidir les atomes ou les molécules, ce jet est équipé d'un système de refroidissement (accommodateur relié à un cryostat par cycle de compression - détente d'hélium en circuit fermé de marque ARS : modèle DE2002 Capacité de refroidissement 0,5W à 10K et 2,5 W à 20K et à 60Hz). Ce système placé au niveau de la première chambre permet d'obtenir un jet atomique ou moléculaire refroidi à 20K, il a été développé et amélioré durant la thèse de Saoud Baouche(2004) et Lionel Amiaud (2006), le jet N°1 est à géométrie coudée (voir figure 3.4 en haut) de façon à éviter toute influence de la lumière générée par le plasma de la décharge sur la surface de l'échantillon.

**Le jet N°2:** Il est développé sur le même principe que le premier, par contre il n'est pas équipé de système de refroidissement ni de géométrie coudée mais linéaire et

courte. On voit sur la figure 3.4 (en bas) le Jet N°2 de géométrie linéaire. La figure 3.5 montre en détail le jet N°1 de géométrie coudée.

Le système de pompage des jets forme ce qu'on appelle un dispositif à pompage différentiel. Ce système de pompage doit être adapté de façon à tenir compte des gammes de pressions voulues dans les différentes sections (les 3 chambres secondaires) (figure 3.4) pour donner dans la chambre principale la pression convenable de  $\sim 10^{-10}$  mbar. Les pompes de chaque chambre sont adaptées à l'importance du flux gazeux, ce qui donne  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  mbar dans la chambre 1,  $\sim 2 \cdot 10^{-6}$  mbar dans la chambre 2 et  $\sim 10^{-9}$  mbar dans la chambre 3.

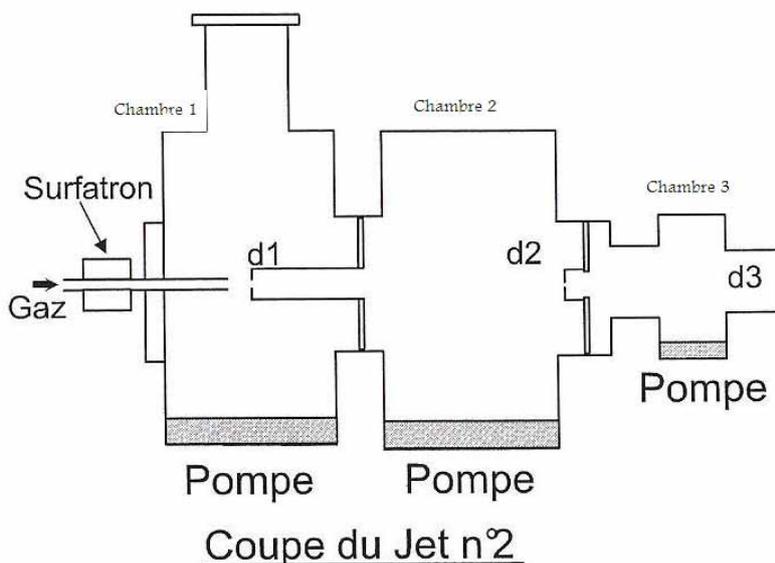
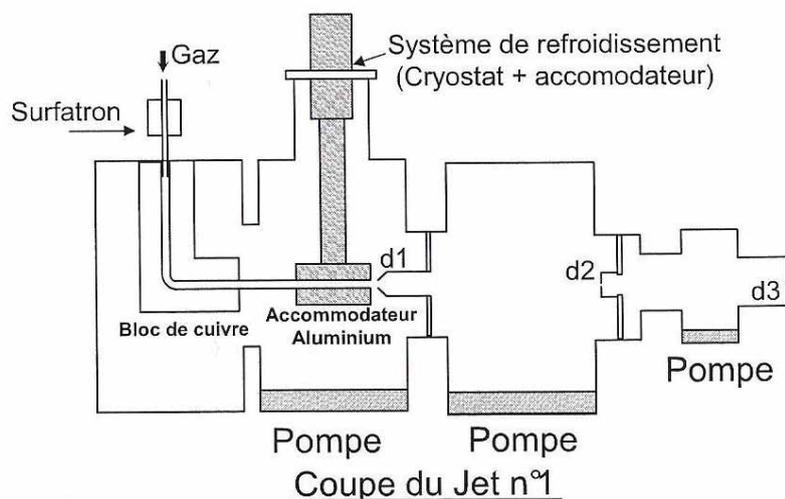


FIG. 3.4 Jets N° 1 et 2 représentés respectivement en haut et en bas

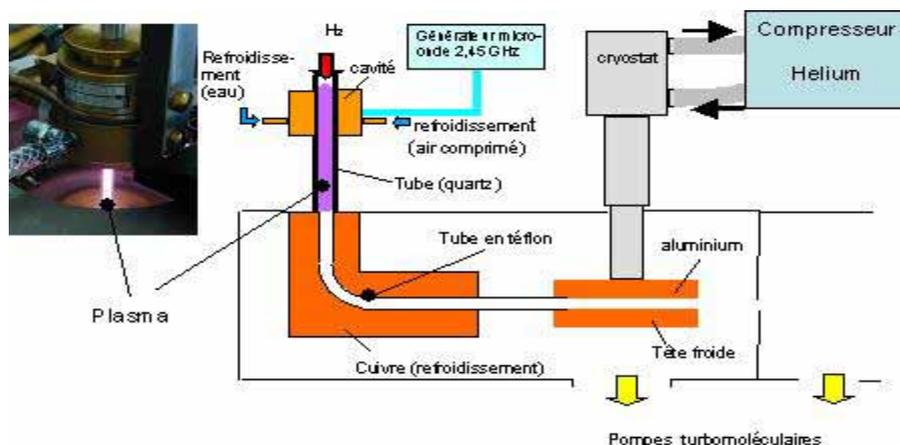


FIG. 3.5 Technique de dissociation

### 3.1 Technique de dissociation de molécules

La dissociation est produite dans un tube de quartz inséré coaxialement dans une cavité micro-onde accordable appelée « surfatron ». La puissance microonde à 2,45 GHz est délivrée par un magnétron. La pression dans l'écoulement moléculaire est comprise entre 0,3 à 2 mbar. Elle est ajustée de façon à optimiser la dissociation. Cette optimisation est également faite en ajustant les deux réglages de la cavité microonde ( couplage de l'antenne du coaxial et longueur de cavité) de façon à minimiser l'onde réfléchie.

La décharge doit être amorcée par une étincelle basse fréquence haute tension créé par un allume-gaz.

La cavité montrée en détail sur la figure 3.6 est de diamètre 21,6mm. Elle est composée de:- Un conducteur externe CE de longueur 30mm

- Un conducteur interne CI de diamètre 16,7mm

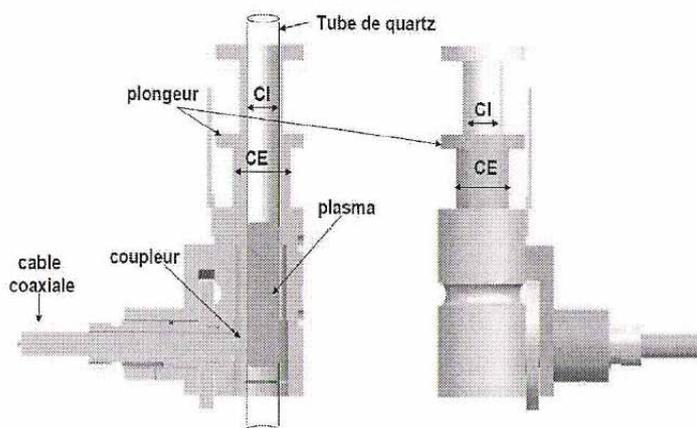


FIG. 3.6 Détail du surfatron

Le tube de quartz est inséré coaxialement à l'intérieur de CI. Son refroidissement est assuré par injection d'air comprimé dans la cavité microonde.

Après plusieurs tests effectués sur la qualité de dissociation des molécules en utilisant plusieurs tubes de quartz de différents diamètres, le plus performant en qualité de dissociation est celui de 4/6 (c'est à dire 4mm de rayon intérieur et 6 mm pour l'extérieur). Le meilleur taux de dissociation pour cette géométrie est de 80% pour  $D_2$  et de 50% pour  $H_2$ . (thèse de S. Baouche, 2004).

Les atomes issus de la dissociation des molécules ainsi que les molécules non dissociées sont transportées par le biais d'un tube de téflon vers l'accommodateur où ils seront refroidis par collisions sur les parois d'un tube d'aluminium de longueur 100 mm percé à un diamètre de 8mm pour recevoir le tube de téflon. L'utilisation du téflon pour le tube comme celle de l'aluminium pour l'accommodateur est faite pour éviter une recombinaison trop importante des atomes H en molécules. Le bloc d'aluminium est fixé sur la tête froide cryogénique citée précédemment.

### 3.2 Mesure des taux de dissociation

Le taux de dissociation est mesuré en faisant passer le jet au travers de la tête du QMS (décrit ci-dessous). On mesure les quantités de H et  $H_2$  (ou D et  $D_2$ ) quand la décharge est allumée puis quand elle est éteinte, comme le montre la figure 3.7

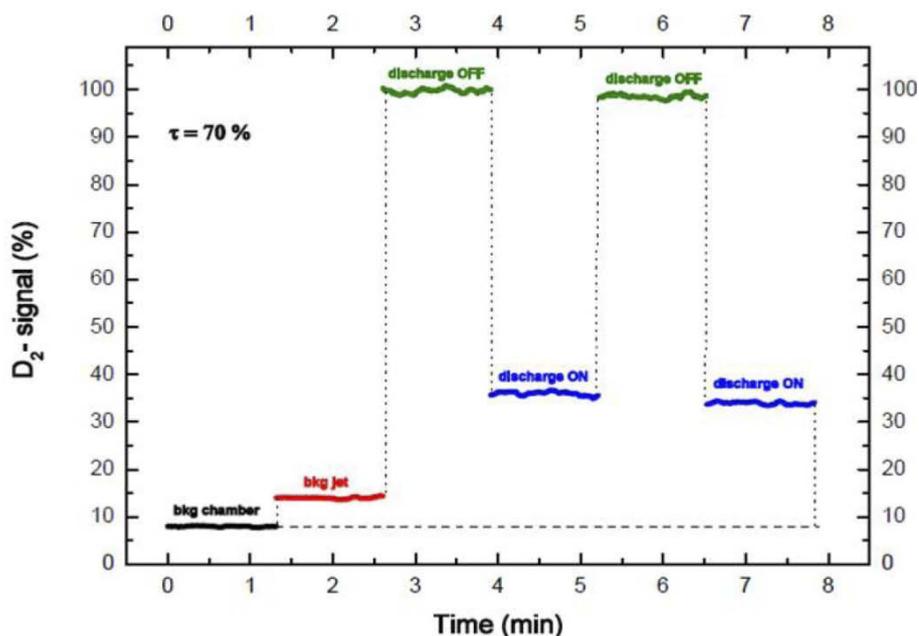


FIG.3.7 Mesure du taux de dissociation avec le QMS

## 4. Le spectromètre de masse quadrupolaire (QMS)

### 4.1 Principe

Un Spectromètre de masse quadrupolaire est constitué d'une part d'un filament placé dans une zone d'ionisation dite tête d'ionisation. L'énergie des électrons peut varier de 10 eV à 200 eV, selon le type de molécules à ioniser. On a d'autre part une partie détection (appelée analyseur) composée de quatre électrodes parallèles de section cylindrique, qui sont soumises deux à deux à des potentiels de signes opposés. Il y a une tension continue  $U$  et une autre alternative  $V$ . Les ions formés dans la tête d'ionisation entrent dans l'analyseur et subissent l'effet d'un champ radiofréquence tournant quadrupolaire. Selon les valeurs de  $U$ ,  $V$  et  $m$  (la masse de l'ion), les ions se trouvent filtrés en masse.

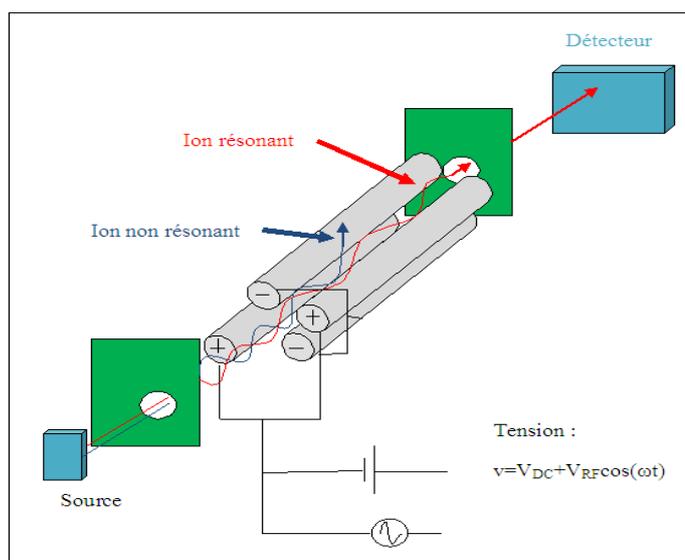


FIG.3.8 Spectromètre à quadrupôle de masse (QMS)

Les trajectoires des ions qui ne sont pas en résonance avec la fréquence du champ radiofréquence sont instables et se terminent en spirale sur les barres de section cylindrique, tandis que les ions en résonance ont des trajectoires stables qui les amènent sur le détecteur d'ion (figure 3.8). Ce détecteur fonctionne avec une tension variable entre 2000 et 3000 V de façon à multiplier les électrons créés par l'impact initial des ions captés. Le courant électrique ainsi généré est mesuré soit de façon analogique, soit, pour des signaux faibles, transformé en signal numérique exprimé en coups par seconde (cps).

## 4.2 Utilisation

Le spectromètre utilisé dans notre laboratoire est de marque **HIDEN**. Il correspond à un modèle à triple filtrage, qui donne une résolution meilleure. L'utilisation de ce type de QMS piloté par le logiciel LABVIEW fourni par **HIDEN** permet de mesurer:

- 1- les pressions partielles des gaz résiduels (quelle que soit sa position)
- 2- le taux de dissociation d'un jet moléculaire
- 3- la quantité de molécules désorbées du porte échantillon quand celui-ci est réchauffé dans une expérience TPD. Dans ce dernier cas son ouverture est placée à environ 3 à 5mm du porte échantillon pour recueillir le maximum de gaz désorbés.

On dispose de 2 boîtiers électroniques, l'un permettant la détection jusqu'à la masse 50, l'autre pour les molécules plus lourdes jusqu'à la masse 300. Dans les deux cas leur pouvoir de résolution est de 1 uma.

## 5. Le diagnostic de désorption programmée en température (TPD)

La dynamique de désorption TPD depuis une surface obéit à la loi d'Arrhenius :

$$r(N, E_{ads}, T) = -\frac{dN}{dt} = AN^n e^{-\frac{E_{ads}}{kT}} \quad (5.1)$$

Avec :

**t** le temps de désorption

**E<sub>ads</sub>** l'énergie d'adsorption exprimée en joules

**N** le nombre total d'adsorbats sur la surface

**n** l'ordre de la cinétique de désorption

**A** le facteur d'efficacité de la désorption exprimée en molécules.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>

**T** la température de la surface (en Kelvin)

**k** la constante de Boltzmann

Lors d'un TPD linéaire, la désorption est provoquée par la montée de la température suit la relation :

$$T = T_0 + \beta t$$

Où  $\beta = \frac{dT}{dt}$  est le taux de chauffage

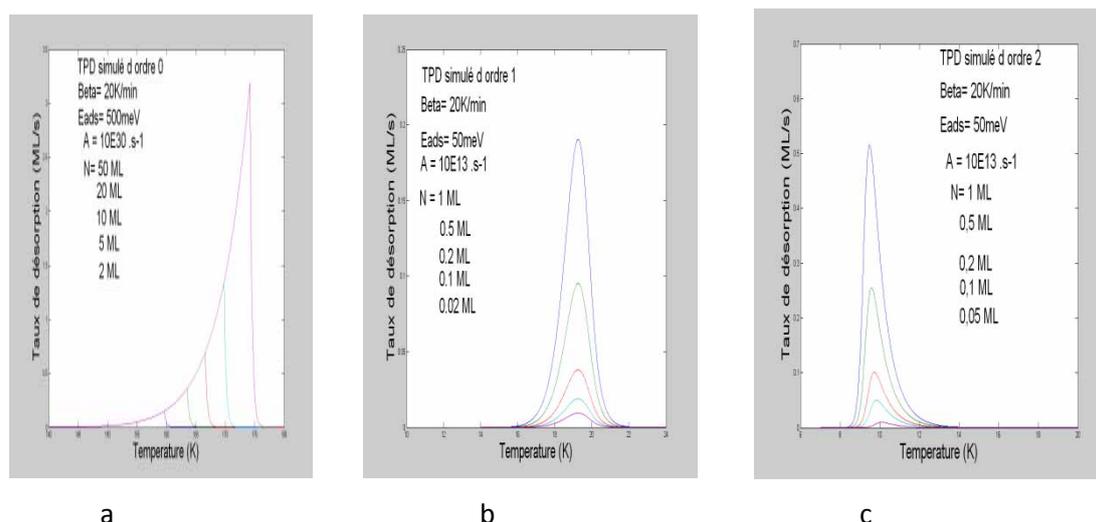


FIG. 3.9 Spectre de désorption TPD simulé d'ordre 0, 1 et 2

Dans la loi d'Arrhenius le nombre  $n$  correspond au nombre de réactants nécessaire pour activer la désorption, les figures 3.9 (a, b et c), montrent des spectres TPD d'ordre 0, 1 et 2 pour différentes valeurs de dépôt. L'ordre 0 (figure 3.9.a) traduit une cinétique de désorption indépendante de la quantité d'adsorbate disponible. On remarque que les courbes sont confondues lorsqu'elles croissent quel que soit le dépôt initial de la matière. L'ordre 1 correspond à la désorption d'un adsorbate dont le taux de couverture est inférieur à une monocouche. On remarque dans ce cas que les maximum de désorption sont alignés verticalement (figure 3.9.b). L'ordre 2 qui correspond à une désorption associative, cette désorption nécessite la rencontre de 2 espèces adsorbées sur la surface de l'échantillon. La figure 3.9.c montre que le maximum du TPD se déplace vers les basses températures quand la quantité d'adsorbate augmente.

Notons aussi que la température  $T_m$  du maximum de désorption  $\frac{d^2N}{dt^2} = 0$ , en différenciant l'équation (5.1) :

$$E_{ads} = K T_m^2 \frac{A}{\beta} n N^{n-1} e^{-E_{ads}/KT_m} \quad (5.2)$$

Pour une énergie  $E_{ads}$  unique sur tous les sites d'adsorption de l'échantillon, et un facteur d'efficacité  $A$  connu, l'énergie de désorption des molécules de la surface  $E_{ads}$  peut être calculée en imposant par hypothèse une valeur fixe pour cette énergie et la remplacer dans l'équation (5.2) et chercher en suite la convergence vers une valeur qui vérifie l'égalité de l'équation par méthode d'itération (Attar et Collins, 1998).

## 6. La technique REMPI (2+1) et spectrométrie de masse à temps de vol

L'énergie nécessaire pour ioniser les molécules d'hydrogène qui désorbent de la surface est de 15,5 eV correspondant à une longueur d'onde de 80 nm. Notre but est de sonder les populations de ces molécules dans chacun des états rovibrationnels excités du niveau fondamental. Sachant qu'en dessous de 200 nm les photons sont absorbés par l'air, on utilise la technique dite REMPI (2+1). Elle consiste à ioniser les molécules par un faisceau laser ultra violet (UV), non pas par un seul photon de longueur d'onde 80 nm mais en deux étapes. Dans un premier temps on excite la molécule par deux photons de longueur d'onde en résonance avec un état électronique de parité convenable (par l'intermédiaire d'un niveau énergétique virtuel) depuis le niveau fondamental vers cet état électronique. La molécule est ensuite ionisée par un troisième photon d'où le nom (REMPI 2+1) (Pozgainer et al, 1994). Les transitions rovibrationnelles observées sont celles de la branche Q qui correspondent à la règle de sélection  $\Delta J = 0$  (figure 2.2 du chapitre 2).

## 7. Le spectromètre à temps de vol (TOF)

Le spectromètre à temps de vol utilisé au laboratoire est de fabrication maison. Il est basé sur le principe de Wiley-McLaren (Wiley et McLaren, 1955).

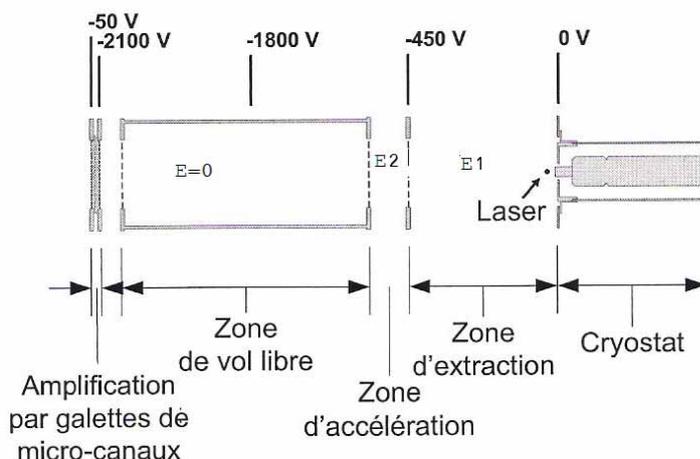


FIG. 3.10 Spectromètre de masse à temps de vol (TOF)

Les valeurs des champs électriques entre les différentes électrodes sont ajustables selon la largeur des zones de façon à optimiser la résolution du spectromètre. Après ionisation par le laser, les ions sont extraits par un champ électrique  $\vec{E}_1$  (figure 3.10), puis ils sont accélérés par un champ électrique  $\vec{E}_2$  vers une zone sans champ électrique ( $\vec{E} = 0$ ) où ils « volent » librement.

Enfin les ions arrivent au détecteur, formé de deux galettes de micro-canaux (MCP). Les électrons secondaires créés par l'impact des ions sont amplifiés par les MCP portées à un potentiel -2000 Volts. Le courant électrique créé à travers une résistance de 50  $\Omega$  est envoyé sur un oscilloscope numérique Lecroy Waverunner 6050. Cet oscilloscope permet de réaliser de nombreuses opérations en temps réel sur les signaux transitoires dont il fait l'acquisition. En particulier le signal d'ion est intégré à chaque coup laser puis il est stocké en mémoire et visualisé sur l'écran. On peut voir aussi en direct se dessiner, par exemple, une courbe de désorption TPD (voir illustrations dans le chapitre suivant).

## 8. La chaîne de laser ultra-violet et son utilisation

Une chaîne de laser est nécessaire pour réaliser l'ionisation REMPI(2+1). Celle-ci est obtenue par 3 photons dans la gamme 200-220 nm (qui sont très faiblement absorbés dans l'air). Comme les sections efficaces d'absorption à 3 photons sont très faibles, cela impose l'utilisation de rayonnements intenses qui sont difficiles à mettre en œuvre. Le laser utilisé dans nos expériences est un laser de type Nd:Yag de Quantel modèle YG981 E20 Q-switched, doublé en fréquence pour permettre l'excitation de lasers à colorants TDL90. Le laser délivre des impulsions d'une durée de 8 à 12 ns avec une fréquence de répétition de 20Hz.

Dans la gamme 200-220nm le laser à colorant fonctionne avec un mélange des colorants suivants: Rhodamine 610 et Rhodamine 640, pour produire un rayonnement fondamental à 564 nm.

Le 564 nm passe par un cristal doubleur de fréquence pour donner un rayonnement à 282 nm. Puis le 282 nm est mixé dans un autre cristal avec la longueur d'onde résiduelle à 1064 nm (figure 3.11).

A la sortie, on récupère un mélange de 3 fréquences qui sont séparées à l'aide d'un prisme de Pellin Broca. On utilise le faisceau bleu de longueur d'onde 223 nm qui

permet de sonder les états vibrationnels excités  $v=3$  des molécules  $H_2$  au fondamental (ou, à une longueur d'onde proche,  $v''=4$  des molécules  $D_2$ ).

En résumé l'ensemble du dispositif, laser d'ionisation et spectromètre de masse à temps de vol est utilisé pour mesurer la population des molécules dans un état rovibrationnel sélectionné.

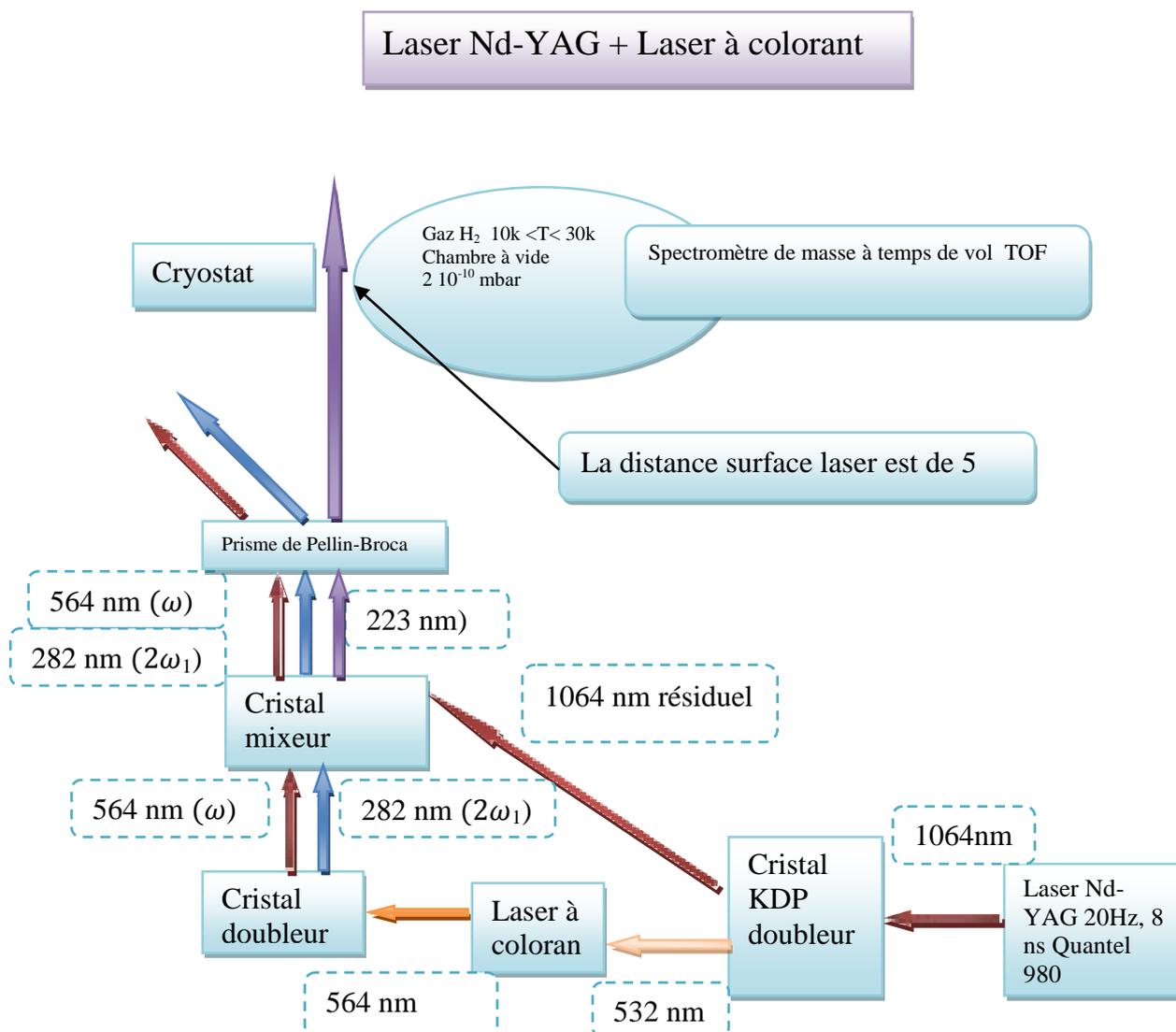


FIG. 3.11 Chaîne laser UV



# Chapitre 4

## Etude de la conversion de spin nucléaire de $D_2$ et $H_2$ sur une surface de glace d'eau poreuse

### 1. Introduction

Je présente dans ce chapitre une étude expérimentale de la conversion de spin nucléaire de  $D_2$  et  $H_2$  sur une glace d'eau amorphe. Cette glace est un substrat considéré comme analogue à celui des manteaux de glaces qui couvrent les grains interstellaires dans les nuages moléculaires denses. Cette étude est réalisée à l'aide du dispositif expérimental FORMOLISM et utilise la méthode de détection REMPI (2+1) présentés dans les chapitres précédents. Les résultats expérimentaux seront présentés, interprétés et discutés avant de donner leur implication astrophysique possible.

### 2. Dépôt de glace poreuse et/ou non poreuse

Le système de dépôt d'eau est constitué d'une pompe turbo moléculaire, d'un réservoir d'eau et d'une vanne de fuite qui permet d'introduire l'eau en très faibles quantités, dans la chambre principale, sur l'échantillon.

On pompe d'abord jusqu'à la vanne de fuite de tuyau d'arrosage d'eau (figure 4.1) 2 ou 3 fois afin d'éliminer les pollutions. Le système d'arrosage est constitué par un tube de

0,6×50 cm en inox et une matrice de micro-capillaires qui sert de diffuseur, qui communique par une vanne de fuite avec un réservoir d'eau distillée grâce à une succession de refroidissement et de chauffage, l'eau a été purgée des gaz atmosphériques résiduels qu'elle contenait. Ce système permet une diffusion de vapeur d'eau plus uniforme qu'un simple tube ouvert.

Nous utilisons deux modes de déposition : le mode par pression résiduelle, avec le diffuseur en position haute et le mode direct avec le diffuseur en position basse, face à la surface.

La glace déposée depuis la phase gazeuse a des propriétés qui dépendent de l'angle d'incidence des molécules, de la température de surface lors du dépôt et des différentes températures auxquelles pourra être porté l'échantillon par la suite.

La quantité d'eau déposée est mesurée à partir de la mesure du signal de pression partielle donnée par le QMS pendant la durée du dépôt. Le principe de la mesure est général pour toute espèce ayant une pression partielle résiduelle dans l'enceinte. Le même principe est utilisé par la suite pour évaluer les quantités exposées (ou désorbées) d'hydrogène moléculaire.

Le film de glace est déposé sous ultravide à  $10^{-10}$  mbar (au départ) en deux étapes.

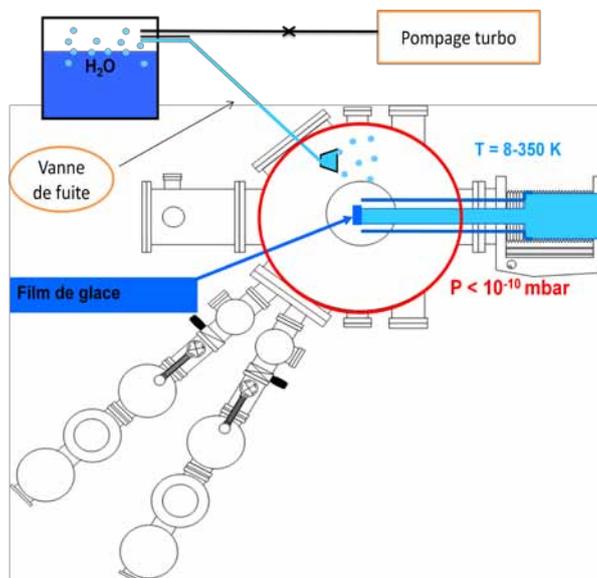


FIG. 4.1 Dépôt des glaces compacte non poreuse et poreuse sur la surface du cuivre

La première étape consiste à déposer une glace compacte non poreuse épaisse d'environ 100 ML. Elle a pour but d'isoler le substrat de cuivre de la glace poreuse sur laquelle on déposera de l'hydrogène (ou un autre gaz, atomique ou moléculaire). La deuxième étape est le dépôt du film de glace poreuse dont l'épaisseur est fonction de l'expérience que l'on souhaite faire.

Le premier film de glace compacte non poreuse est préparé à 120 K, en plaçant le diffuseur d'eau à 2 cm de la surface. 100 ML de glace sont déposés en 5 min tandis que, la pression de l'enceinte est de l'ordre de  $10^{-8}$  mbar. Nous attendons après que la pression redescende à  $10^{-10}$  mbar avant d'abaisser la température à 10 K, cela afin d'éviter un dépôt non contrôlé de glace sur l'échantillon.

Le film de glace poreuse est ensuite préparé à 10 K par pression de vapeur résiduelle, c'est-à-dire en éloignant l'arrosoir. La surface est exposée à une pression d'eau de  $10^{-8}$  mbar environ. En 30 minutes par exemple on obtient une couche d'environ 12 ML, soit un taux de dépôt d'environ 0.4 ML/min. L'échantillon de glace poreuse est ensuite recuit à 32 K afin de stabiliser l'échantillon et d'éviter un changement de sa structure au cours des expériences successives qui seront faites sur ce même échantillon avec des rampes de températures TPD qui s'étendent de 10 à 30 K.

### **3. Dépôt d'Oxygène moléculaire sur la glace poreuse**

Une fois l'échantillon poreux préparé il est exposé, si nécessaire, à une quantité d'oxygène O<sub>2</sub> par le jet 2. Ce dépôt est fait alors que l'échantillon est à 25 K. cette température est choisie pour permettre une bonne diffusion de O<sub>2</sub> sur l'échantillon de glace poreuse, mais sans modifier sa structure poreuse. La surface est ensuite à nouveau refroidie à 10 K afin d'effectuer le dépôt d'hydrogène via le jet 1. La caractéristique paramagnétique de O<sub>2</sub> nous permettra d'étudier la conversion de spin nucléaire de l'hydrogène moléculaire sur la surface de l'échantillon. La quantité d'oxygène déposée sera fonction des expériences qu'on souhaite réaliser. On peut déposer des quantités aussi faibles que 0.01 ML.

## 4. Dépôt d'Hydrogène atomique et/ou moléculaire sur la glace poreuse

L'échantillon maintenu à la température de 10 K est maintenant exposé à une dose de  $D_2$  (ou de  $H_2$ ) non refroidi. Le dépôt se fait par jet direct sur la surface de l'échantillon (figure 4.2). La quantité déposée est en fonction du temps de dépôt et de la pression dans le jet. Le QMS en position haut mesure la pression résiduelle dans l'enceinte. Après ce dépôt le QMS est descendu et approché de la surface alors que la température de l'échantillon est maintenue à 10 K (figure 4.3).

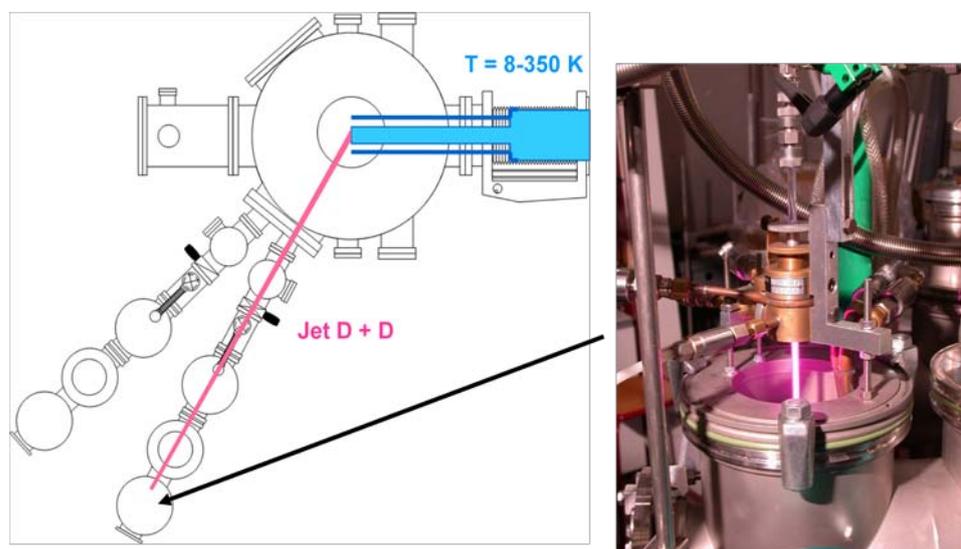


FIG. 4.2 dépôt par jet atomique ou moléculaire de  $D_2$  (ou  $H_2$ )

La surface est ensuite réchauffée jusqu'à 30 K suivant une rampe de température linéaire de 10 K/min et le QMS enregistre le spectre TPD. La figure 4.4.a montre un enregistrement (répété deux fois) avec le QMS du signal de dépôt puis du spectre de désorption.

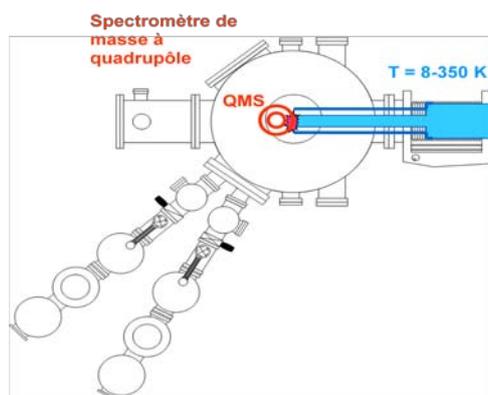


FIG. 4.3 Réchauffement de la surface de l'échantillon

La figure 4.4. b montre un zoom du spectre TPD exprimé en fonction de la température de l'échantillon.

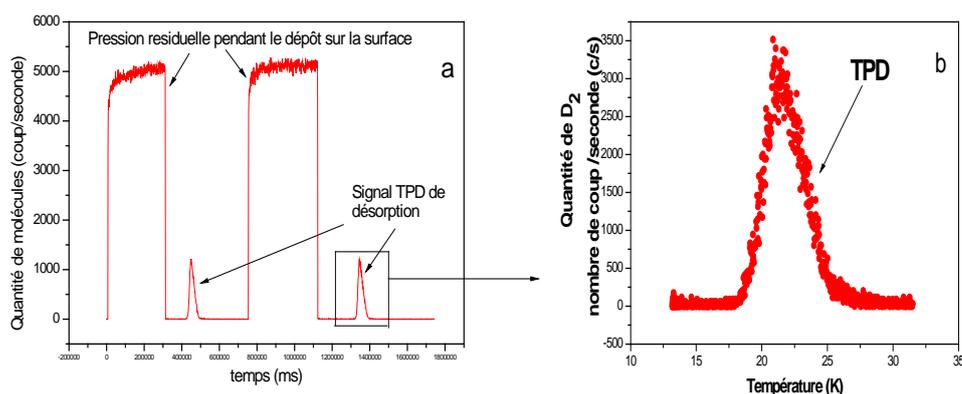


FIG 4.4. a) Signal d'adsorption et de désorption TPD enregistré par le QMS à la masse 4 en fonction du temps. b) Zoom du signal de désorption TPD.

## 5. Etude de la conversion de spin nucléaire à l'aide des spectres REMPI/TOF

Le deutérium ou l'hydrogène moléculaire adsorbé sur le film de glace poreux est maintenu à une température 10K en présence d'une quantité de 0.012 ML de  $O_2$  précédemment adsorbée sur le même film de glace. On observe ensuite un délai d'attente variable entre la fin de la phase de dépôt et le début de la phase de désorption. Durant la désorption le QMS détecte pour chaque masse sélectionnée la quantité totale de molécules qui désorbent de la surface. Rappelons que le QMS ne distingue pas entre

les états ortho et para des molécules qui désorbent, ce que par contre la technique REMPI/TOF permet de distinguer entre les états ortho et para. Comme on l'a vu, cette technique impose que le laser soit réglé sur une longueur d'onde qui correspond au nombre quantique rotationnel  $J=0$  ou  $J=1$  qui correspondent aux états les plus peuplés à 10 K à l'équilibre thermodynamique selon la statistique de Boltzmann. Les deux signaux sont mesurés simultanément: le signal laser (figure 4.5.a) et le signal QMS (figure.4.5.b). On mesure pour chacun d'eux l'intégrale du signal. La première observation est que le signal QMS présente une décroissance de la quantité de molécules désorbant de la surface de la glace lorsque le délai d'attente croît. Cette décroissance vaut environ 10% pour  $D_2$  (figure 4.5.c) et environ 20% pour  $H_2$  (figure 4.5.d) sur une durée d'attente de 1000 secondes. Ce comportement est attribué à la désorption naturelle des molécules à la température de 10K. Cette hypothèse est corroborée par le fait que cette évaporation est plus importante pour  $H_2$  que pour  $D_2$  qui est plus lourd. Nous prenons en considération cette décroissance temporelle pour corriger les signaux REMPI.

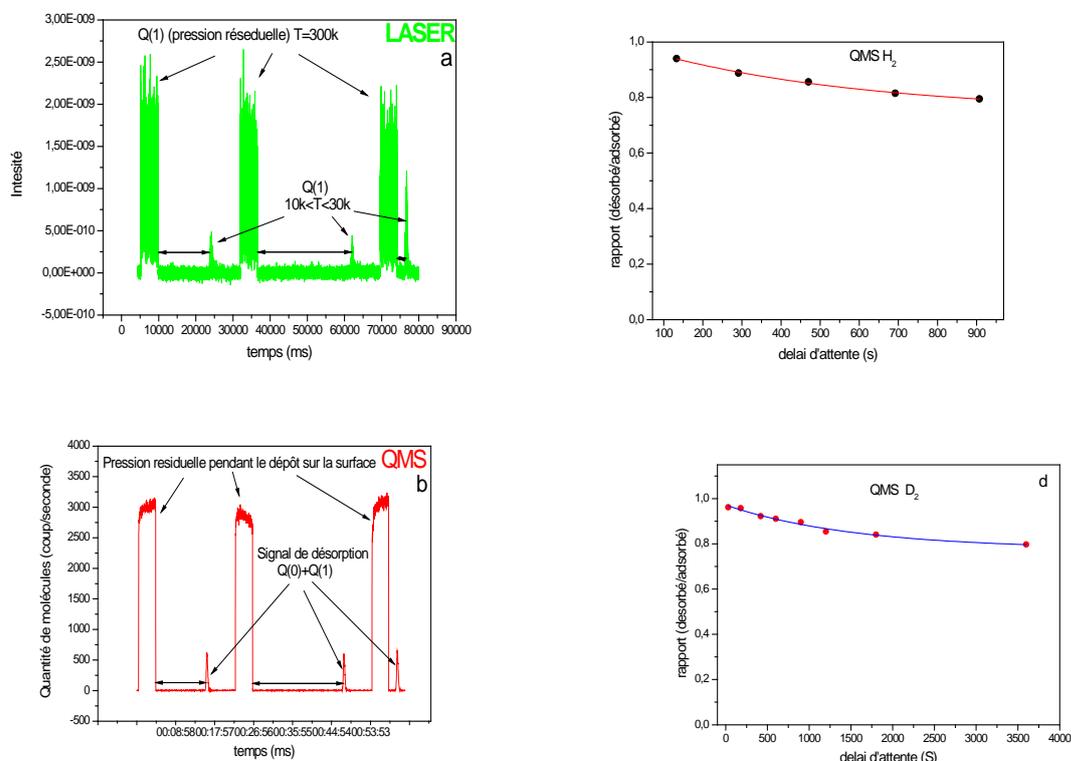


FIG 4.5. a) signal laser de dépôt et de désorption ( $J=1$ ) ; b) signal QMS de dépôt et de désorption, c) et d) décroissance de la quantité de molécules sur la surface de glace en fonction du délai d'attente pour  $H_2$  et  $D_2$  respectivement.

La figure 4.6 montre l'évolution, en fonction de la durée d'attente, du rapport entre le nombre de molécules dans l'état Para  $J=1$  désorbées lors d'un TPD (intégrale du signal REMPI) et la quantité totale désorbée (intégrale du signal QMS). L'expérience a été faite avec un dépôt de 0.75ML de  $D_2$  sur une surface de 12 ML de glace poreuse. L'échelle des abscisses représente le temps de résidence des molécules  $D_2$  sur la surface de glace avant d'être désorbées et détectées par le REMPI-TOF.

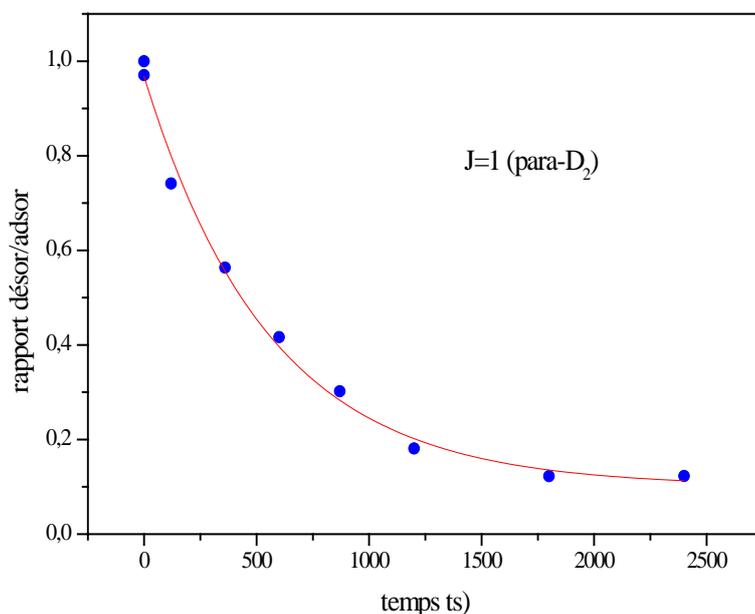


FIG. 4.6 Courbe de décroissance des états  $J=1$  ( $Q(1)$ )

La décroissance constatée sur la figure 4.6 signifie que plus le temps d'attente croît, moins de molécules dans l'état para sont présentes sur la surface. La conséquence logique est donc que la population ortho  $J=0$  augmente avec le temps, prouvant ainsi le phénomène de conversion de spin. C'est bien ce que nous vérifions en accordant le laser sur la transition  $Q(0)$  et en mesurant ainsi la population dans l'état ortho  $J=0$ .

## 5.1 Conversion de spin de $D_2$

Le travail de Amiaud et al (2008) a été une première étape du travail que j'ai continué. En fait ces auteurs ont montré dans cette publication que la population relative des niveaux rotationnels des molécules désorbant de la surface de glace (mesurée ici par

le rapport  $J=0/J=1$  était identique à celle des molécules initialement déposées sur la même surface à la température ambiante. Il est cependant nécessaire de noter que dans ces expériences il n'y avait pas de temps d'attente entre le dépôt et le TPD et que la durée des expériences était de quelques minutes (2 à 3). Dans ces conditions, aucune conversion de spin n'avait été observée. En conséquence, la conversion de spin ne résulte ni de l'interaction de D<sub>2</sub> avec la surface de glace poreuse à 10 K ni en raison de la rampe de chauffage TPD.

En se basant sur ces résultats nous pouvons donc supposé que la population des niveaux est initialement répartie entre: 1/3 de la population totale sur le niveau J=1 (p-D<sub>2</sub>) et 2/3 dans le niveau J=0 (o-D<sub>2</sub>). Ces valeurs ont été prises comme valeurs initiales pour les populations dans la figure 4.7.a. Cette figure montre clairement le transfert de population à partir du niveau J=1 vers le niveau J=0, qui correspond évidemment à la conversion de spin nucléaire se produisant sur la surface. Nous verrons, en faisant varier la concentration d'oxygène co-déposé avec l'eau sur la surface, que cette conversion est accélérée par un dosage croissant d'oxygène moléculaire O<sub>2</sub>.

La courbe mathématique (en trait plein sur la figure 4.7.a) passant par les points expérimentaux (marqués par des points) obtenus pour différentes durées d'attente a été ajustée par une exponentielle de la forme  $f(t) = A + (1 - A)\exp(-\frac{t}{\tau})$  pour le niveau J=1 (p-D<sub>2</sub>) tandis que la population des états J=0 (o-D<sub>2</sub>) en rouge est représentée par la fonction  $(1 - f(t))$ . L'évolution calculée du rapport para (J=1)/ortho (J=0) est donc représenté sur la figure 4.7.b par la fonction  $\frac{f(t)}{1-f(t)}$ .

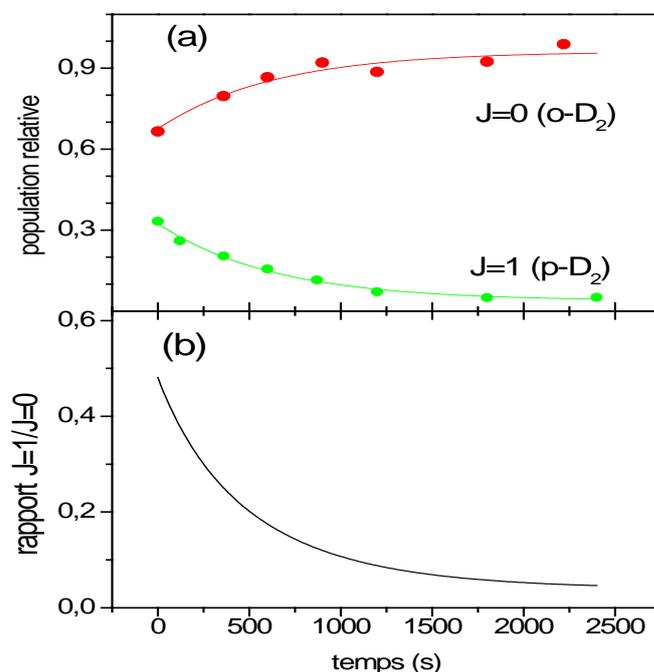


FIG. 4.7. a) Evolution des populations des niveaux  $J''=0$  et 1 en fonction du temps d'attente (0.75 ML de  $D_2$  adsorbé sur une surface GEA en présence de molécules  $O_2$  co-adsorbées). b) Rapport des populations des niveaux para et ortho.

Nos expériences étant réalisées à 10K à l'équilibre thermodynamique, on s'attend à ce que le rapport ( $J=1/J=0$ ) converge vers sa valeur en phase gazeuse pour  $D_2$ . Cette limite théorique est pratiquement égale à zéro ( $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ ) à 10 K alors que nous obtenons une tendance asymptotique de  $\sim 4 \cdot 10^{-2}$ . Bien que la différence soit faible, nous tenterons d'y trouver une explication au paragraphe 6 où nous discutons les résultats.

## 5.2 Conversion de spin de $H_2$

L'étude a également été faite en sondant par la technique REMPI-TOF les états ortho ( $J=1$ ) et para de  $H_2$  ( $J=0$ ). On a utilisé les mêmes doses que dans le cas précédent pour  $H_2$  et  $O_2$  ainsi que les mêmes conditions expérimentales. La figure 4.8 donne les résultats obtenus avec  $H_2$  à la seule différence que les populations initiales des niveaux au rotationnels sont normalisées à 3/4 et 1/4 pour  $J=1$  (o- $H_2$ ) et  $J=0$  (p- $H_2$ ) respectivement.

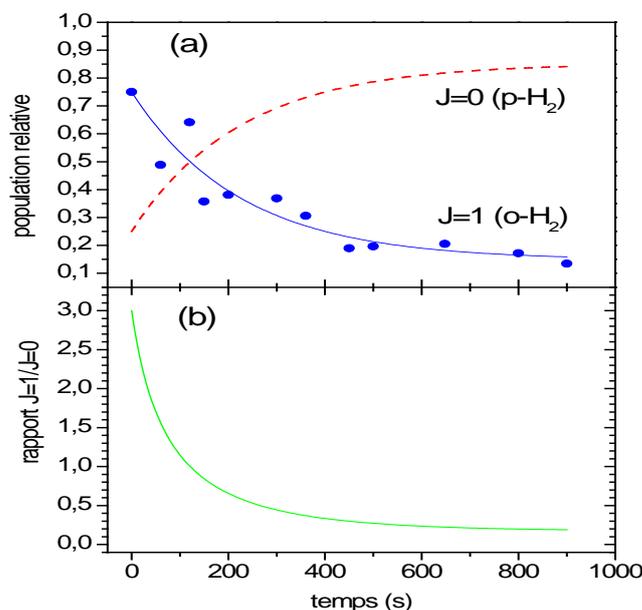


FIG. 4.8. a) Evolution des populations des niveaux  $J''=0$  et 1 en fonction du temps d'attente (0.75 ML de  $D_2$  adsorbé sur une surface GEA en présence de molécules  $O_2$  co-adsorbées). b) Rapport des populations des niveaux ortho et para.

Là aussi on observe bien une décroissance de la population du niveau ( $J=1$ ) o- $H_2$ . Cependant, comme  $H_2$  est présent comme impureté en grandes quantités, la mesure de la population du niveau  $J=0$  (p- $H_2$ ) est beaucoup plus entachée d'erreur.

Il en résulte une différence majeure avec le cas de  $D_2$  puisque le rapport ( $J=1/J=0$ ) (ortho/para) converge pour  $H_2$  vers la valeur 0.2. Nous discuterons dans la section 6 sur l'origine de cette différence.

### 5.3 Effet de la dose de $O_2$ sur la conversion de spin de $D_2$

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'effet de la dose de  $O_2$  co-adsorbée sur la surface d'eau, ainsi qu'à l'effet de la dose de  $D_2$  déposée pour une dose identique de  $O_2$  co-adsorbée. Afin de comparer ces effets nous avons étudié successivement les dépôts suivants:

- 0.75 ML de  $D_2$  avec 0.012 ML ou avec 0.001 ML de  $O_2$
- 0.25 ML de  $D_2$  avec 0.012 ML de  $O_2$
- et enfin 0.75 ML de  $D_2$  sans  $O_2$ .

Les résultats sont représentés sur la figure 4.9. Les ajustements à des courbes théoriques sont effectués comme précédemment avec une exponentielle de la forme  $f(t) = A + (1 - A)\exp(-\frac{t}{\tau})$ . Les valeurs des paramètres  $A$  et  $\tau$  sont données dans le

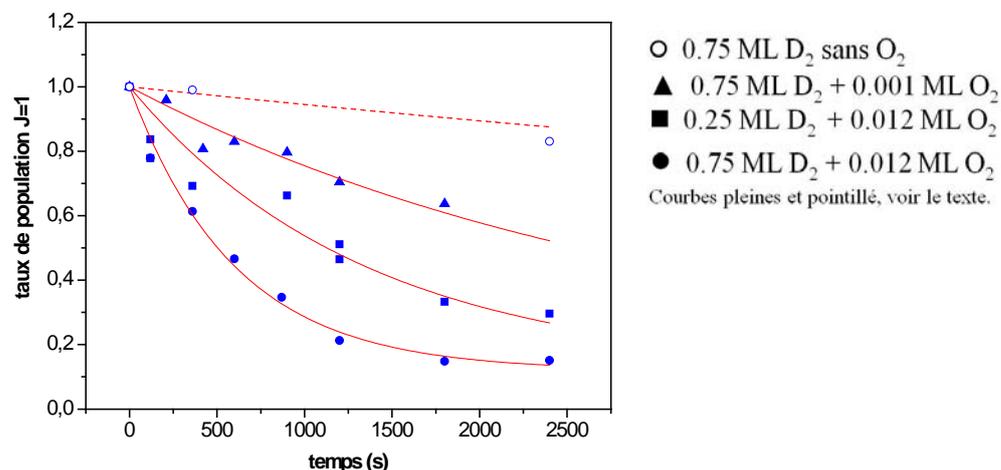


tableau 4.1.

FIG. 4.9 Evolution des populations des niveaux  $J''=0$  et  $1$  de  $D_2$  en fonction du temps d'attente pour différentes doses de  $D_2$  adsorbé sur une surface GEA en présence de différentes doses de molécules  $O_2$  co-adsorbées

Les constantes de temps obtenues pour 0.75 ML de H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> avec une quantité de 0.012 ML de O<sub>2</sub> (220s et 600s respectivement) montrent que la conversion de spin de H<sub>2</sub> se produit plus rapidement que celle de D<sub>2</sub>. Cette différence sera expliquée par le fait que, outre le dépôt initial de 0.75 ML, H<sub>2</sub> est aussi présent comme impureté dans le gaz résiduel, tandis que le D<sub>2</sub> ne l'est pas.

D <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (ML)	O <sub>2</sub> (ML)	$\tau$ (s)	A
0.75 (H <sub>2</sub> )	0.012	220 (50)	0.19 (6)
0.75 (D <sub>2</sub> )	0.012	600 (50)	0.12 (3)
0.75 (D <sub>2</sub> )	0.001	1280 (250)	0.12 (10)
0.25 (D <sub>2</sub> )	0.012	1340 (150)	0.12 (10)

Tableau 4.1 Limites et temps de conversion obtenus pour différents dosages de D<sub>2</sub> (ou H<sub>2</sub>) et de O<sub>2</sub>.

La figure montre aussi que plus la dose de  $O_2$  est faible plus le temps de conversion est long. Elle montre également que pour une diminution par un facteur 3 de la dose de  $H_2$  par rapport à celle de  $D_2$  (effet obtenu en passant de 0.25ML à 0.75 ML) la décroissance de la conversion se comporte comme un cas intermédiaire entre les doses 0.001ML et 0.012ML de  $O_2$  sur la même dose de  $D_2$ , soit une diminution par un facteur  $\sim 10$ . Ce phénomène confirme l'inégalité des rôles des deux espèces  $H_2$  (ou  $D_2$ ) et  $O_2$ . L'effet du à la présence de  $O_2$  étant prépondérant.

En revanche, et comme la figure 4.9 le montre, le temps de conversion de  $D_2$  sur la surface sans  $O_2$  n'est pas facilement mesurable à l'échelle des temps expérimentaux. Nous nous sommes limités à la mesure de 3 points.

Cependant une analyse plus systématique de la dépendance en fonction des doses pour chaque espèce est encore nécessaire pour bien évaluer quantitativement l'effet de la dose de  $O_2$ . Des expériences complémentaires avec  $H_2$  apparaissent également nécessaires à réaliser.

## 1. Discussion

Nous nous intéresserons dans la discussion à deux points:

- celui de la différence entre les limites aux longues durées d'attente entre les rapports  $J=1/J=0$  observés pour  $D_2$  et  $H_2$  ( $\sim 0$  et  $\sim .2$  respectivement)
- ainsi qu'à celui de l'effet de la co-adsorption de  $O_2$ .

### 6.1 Différence entre les rapports $J=1/J=0$ observés pour $D_2$ et $H_2$

La question se pose de savoir si cette différence pourrait être due à la structure énergétique rotationnelle de la molécule  $D_2$  physisorbée sur une glace d'eau amorphe à 10K qui ne serait pas la même que celle des molécules en rotation libre à trois dimensions (3D).

Vu la structure énergétique (constantes de rotation) de l'hydrogène (deutérium) moléculaire dans la phase gazeuse, on sait que deux niveaux de rotation seulement,  $J=0$  et  $J=1$ , sont peuplés à l'équilibre thermique dans la gamme de température comprise entre 10-30 K comme le montre la figure 4.10 (Amiaud et al, 2008).

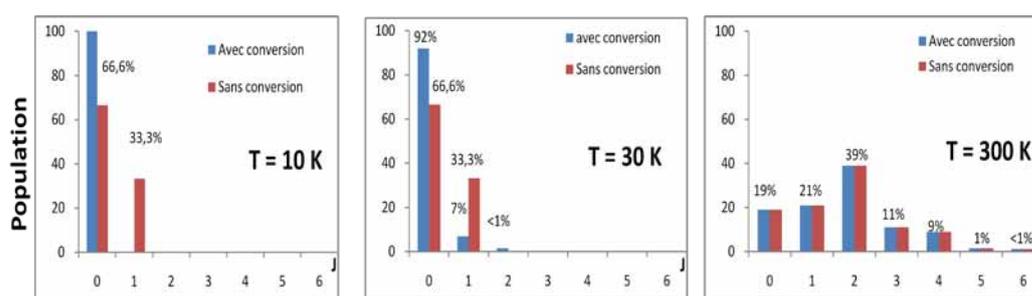


FIG. 4.10 Populations dans les différents états rotationnels à 10, 30 et 300 K, sans (violet) et avec conversion (bleu)

Il faut noter aussi que le spectre infrarouge des molécules dans des matrices cryogéniques révèle des constantes de rotations généralement réduites (Michaut et al, 2004). Ce fait est à prendre en compte lorsque nos résultats seront comparés à des résultats obtenus en matrice cryogénique.

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) appliquée à H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> physisorbés sur une surface de Ag, met en évidence une structure rotationnelle très perturbée par rapport à un rotateur rigide à trois dimension (3D) (Andersson et al, 1982). Il faut noter ainsi que la différence entre les deux premiers niveaux rotationnels correspond à une réduction de 50% de la constante rotationnelle, ceci est compatible avec un modèle de rotation à deux dimension (2D) et aux observations de la diffusion inélastique des neutrons de H<sub>2</sub> sur une surface d'alumine active (Silvera, 1980).

Ainsi, dans notre cas, la constante rotationnelle efficace doit être réduite de 20% afin d'obtenir la limite observée, cette réduction indique que la rotation de D<sub>2</sub> est légèrement perturbée par l'interaction avec la glace d'eau amorphe. Néanmoins, les résultats obtenus pour H<sub>2</sub> (figure 4.8 et tableau 4.1) ne sont pas en concordance avec cette image. La valeur théorique du rapport  $J=1/J=0$  est négligeable en phase gazeuse ( $2 \cdot 10^{-7}$ ) alors que la limite observée sur la figure 4.8 est de 0.2, La constante rotationnelle efficace qui pourrait donner une telle limite devrait subir une réduction trop importante par rapport à celle de D<sub>2</sub>. On peut donc en conclure que la différence entre la limite théorique en phase gazeuse et la limite observée doit avoir une autre origine que la réduction à une simple rotation à deux dimensions (2D).

Par ailleurs, les taux de conversion de spin nucléaire sont connus pour être extrêmement sensibles à la température, par conséquent, une conversion pendant le

TPD ne peut pas être complètement exclue. Ce phénomène se traduit par un transfert de population à partir de  $J=0$  vers  $J=1$  quand l'échantillon est réchauffé durant le TPD. Cependant, la limite asymptotique pour  $H_2$  correspond à la température de rotation 45K, tandis que les molécules désorbent de l'échantillon dans la gamme de température 20-25K, d'autre part on peut aussi interpréter cette limite inattendue par le fait qu'une fraction des espèces de  $H_2$  se trouve sur la surface sans avoir été convertie. Ce phénomène pourrait provenir de la nature fortement poreuse de notre échantillon de glace. Cette nature empêche la diffusion et l'interaction efficace avec les molécules  $O_2$ . En effet, les pores de la glace peuvent emprisonner une partie des molécules d'hydrogène et empêcher la diffusion et l'interaction efficaces avec les molécules  $O_2$ .

Enfin, une explication plus réaliste résulterait du fait que l'hydrogène moléculaire est le principal gaz résiduel polluant à l'intérieur de l'enceinte principale, tandis que  $D_2$  ne l'est pas. Dans les conditions expérimentales de notre étude, on peut estimer que près de 0.2 ML de molécules résiduelles de  $H_2$  à une température de 300 K peuvent interagir avec la surface de glace d'eau amorphe durant les délais d'attente, cette interaction affecte le nombre de molécules dans l'état ortho ( $o-H_2$ ) déjà sur la surface. C'est d'ailleurs pour cette raison que dans les expériences les résultats obtenus avec  $D_2$  sont plus faciles à interpréter qu'avec  $H_2$ .

## 6.2 Effet de la co-adsorption de $O_2$

Une expérience sur la conversion de spin nucléaire de  $D_2$  a été récemment publiée par Niki et al (2009). S'il est intéressant de comparer nos résultats (figure 4.9) avec les leurs, on doit noter que la nature des substrats est très différente. Alors que nous avons une glace d'eau fortement poreuse, ces auteurs font leur expérience sur une surface d'argent Ag. La décroissance qu'ils observent est exponentielle, comme celle que nous voyons, mais avec des valeurs de temps de décroissance  $\tau$  beaucoup plus faibles que les nôtres (10s pour  $H_2$  et 50s pour  $D_2$ ). Un facteur qui doit entrer en jeu est le temps de diffusion sur la surface qui est en fait très court par rapport au temps de conversion. En prenant en considération ce paramètre, la quantité de  $O_2$  efficace déposée sur notre échantillon de glace ne représente que 0.2% de la surface de glace

poreuse, et donc pour justifier la comparaison de nos résultats à ceux de (Niki et al, 2009) on devrait plutôt comparer nos mesures aux leurs faites avec 0.005ML de O<sub>2</sub> sur la surface de Ag. Dans ces conditions (Niki et al, 2009) obtiennent des temps de conversions de (664±93)s pour D<sub>2</sub> et (170±27)s, pour H<sub>2</sub>. Ces valeurs sont en très bonne concordance avec nos résultats trouvés avec 0.012ML de O<sub>2</sub> (tableau 4.1).

## 2. Types d'interaction induisant la conversion

Le premier type d'interaction induisant la conversion est l'interaction dipôle-dipôle entre les molécules H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, interaction entre spin nucléaire (ou interaction rotation-rotation) et interaction rotation-moment magnétique de rotation. La deuxième est représentative du couplage entre le moment quadratique nucléaire en présence de l'oxygène paramagnétique. On s'attend, selon la littérature, à ce que les taux de conversion soient dominés par l'interaction magnétique dipolaire entre les molécules d'oxygène et les noyaux des molécules de l'hydrogène (Motizuki, 1956 ; Shevtsov et al, 1996, 2000). Dans ce cas, l'efficacité de conversion dépend fortement de la distance intermoléculaire R entre l'hydrogène et les molécules de l'oxygène. On s'attend aussi à ce que la diffusion des deux molécules, hydrogène et oxygène, sur la surface de glace joue un rôle important dans la dynamique de la conversion de spin nucléaire (Shevtsov et al, 1996).

La diffusion de l'oxygène moléculaire sur la surface de glace d'eau n'est pas observée à 10K (Matar et al, 2008), par contre H<sub>2</sub> diffuse facilement. Par conséquent, on s'attend à ce que la dynamique de la conversion de spin nucléaire sur la surface à 10K soit causée par la mobilité des molécules de H<sub>2</sub> plutôt que par celle des molécules O<sub>2</sub>.

## 3. Implications astrophysiques

Cette étude expérimentale apporte de nouvelles informations importantes pour comprendre le rôle des manteaux de glace couvrant les grains dans la détermination du rapport ortho/para de l'hydrogène moléculaire dans le milieu interstellaire. En effet, la communauté astrophysique considère que les grains de poussière sont des catalyseurs efficaces pour la conversion de spin nucléaire, dans les régions dominées

par les photons (ou régions de photodissociation). Le Bourlot (2000) considère par exemple que l'hydrogène moléculaire est converti quand son temps de séjour sur la surface nue dépasse une minute. Nos expériences indiquent clairement que des temps de séjours beaucoup plus lent sont nécessaires pour induire une conversion de spin nucléaire sur la glace d'eau pure. Dans le cas de la glace amorphe poreuse, les énergies de liaisons sont comprises entre 30 et 70 meV selon la couverture de la surface (Amiaud et al, 2008, Fillon et al, 2009). Pour des doses faibles (donc avec des énergies de liaison élevées), les temps de résidence de  $H_2$  ( $D_2$ ) à 10K sur la surface de glace pure sont très longs, comparables en fait au temps de vie d'un nuage moléculaire (Amiaud et al, 2008, Fillon et al, 2009). La conversion de spin nucléaire pourrait donc alors avoir lieu, dans ce cas là, même pour des doses élevées (faible énergie de liaisons) les molécules agissent les une sur les autres avec la surface pendant quelques minutes avant d'être renvoyées dans la phase gazeuse, cette durée est beaucoup plus courte pour produire une conversion de spin nucléaire.

En réalité, la glace interstellaire réelle ne peut pas être aussi poreuse que celle préparée au laboratoire (Palumbo, 2005, 2006, 2010). En outre, beaucoup d'autres molécules peuvent être présentes sur la surface, avec pour conséquence que les temps de conversion peuvent s'en trouver nettement affectés et donc que les rapports ortho/para peuvent être réduits par rapport aux résultats de nos expériences. Nous concluons que dans les conditions interstellaires, il est difficile de prévoir les rapports ortho/para qui dépendent fortement de la dose, de la morphologie de la glace et de sa composition.

## 4. Conclusion

La conversion de spin nucléaire de l'hydrogène moléculaire physisorbé sur une surface de glace a été étudiée en combinant les deux techniques TPD et REMPI.

La présence de l'oxygène moléculaire  $O_2$  paramagnétique co-adsorbé sur la surface (0.02% , 0.2%) est efficace pour réaliser le transfert de population à partir de  $J=1$  vers le niveau  $J=0$  à  $T= 10$  K. La fonction de décroissance du niveau  $J=1$  présente un

temps caractéristique de conversion de  $(600 \pm 50)$ s et  $(220 \pm 50)$ s pour D<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> respectivement.

Les temps de conversion et leur dépendance isotopique sont compatibles avec la conversion de spin nucléaire se produisant auprès des sites de l'oxygène paramagnétique. Enfin la diffusion de l'hydrogène moléculaire sur la surface de glace joue un rôle important à très basses températures, alors que l'oxygène moléculaire est bloqué par la porosité du substrat d'eau.

Sur la surface de glace pure, sans oxygène, les taux de conversion sont nettement réduits par rapport aux résultats précédents.

Nos résultats suggèrent que dans toutes les conditions de milieu interstellaire, on s'attend à ce que la conversion de spin nucléaire dépende fortement de la morphologie de la glace d'eau et de la dose de la composition chimique. La glace d'eau pure ne peut pas être considérée comme un catalyseur efficace pour une conversion de spin nucléaire, excepté en présence d'espèces paramagnétiques.



# Chapitre 5

## Etude de la formation de l'hydrogène moléculaire H<sub>2</sub> sur une surface de Silicate; mécanismes impliqués

### 1. Introduction

Bien que le H<sub>2</sub> moléculaire se produit très probablement sur des grains de poussière du MIS (Hollenbach et slapter, 1971), c'est seulement pendant la dernière décennie que des expériences ont été faites en visant à comprendre le mécanisme et les mesures des taux de formation de H<sub>2</sub> moléculaire sur les surfaces analogues au grains de poussière dans un milieu similaire à l'espace du MIS (Pirronello et al, 1997).

Les recherches expérimentales en laboratoire peuvent être un outil pour les recherches en observation en présentant une bonne description de la manière dont les molécules se forment et la répartition de l'énergie libérée après cette formation ainsi que les différents mécanismes impliqués.

Sachant que le silicate est un constituant principal de la poussière interstellaire, le travail que nous présentons dans ce chapitre consiste à étudier :

1. Si et comment le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est impliqué dans la formation de H<sub>2</sub> excité sur une surface de silicate à basse température.

2. Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H) n'est pas impliqué dans la formation de l'hydrogène moléculaire  $H_2$  excité à haute température ( Habart et al 2004, Cazaux et Tielens, 2004) : à quel mécanisme doit être attribuée la formation de  $H_2$  dans ce cas là (haute température).

## 2. Etudes précédentes

Les expériences faites sur la formation de  $H_2$  on visées principalement, à comprendre les différents mécanismes impliqués et le taux de formation de  $H_2$  moléculaire sur des surfaces analogues aux grains de poussières du milieu interstellaire (Pirronello et al, 1997). Les mesures de l'énergie de translation d'une molécule HD désorbant d'une surface, montrent que la molécule HD juste après sa formation, peut avoir une énergie dans le milieu interstellaire et qui peut être détectée (Manico et al, 2001).

Il est difficile d'expliquer l'abondance des molécules  $H_2$  dans les régions PDRs (Région de Photo Dissociation) par les modèles actuels, de plus, les recherches sur l'excitation rovibrationnelles de  $H_2$  (UV formation pumping) dans les régions PDR et dans le nuage dense, n'on rapportées aucune détection positive (Tiné et al, 2003 ; Lemaire et Field, 2001) ; thi et al, 2009), les résultats expérimentaux sur la formation de  $H_2$  moléculaire sur des surfaces polycristalline et du silicate amorphe (Pirronello et al, 1997; Vidali et al,2007,2009), la glace d'eau amorphe (Roser et al, 2003 ; Horneaker et al, 2003; Amiaud et al, 2007) sur le HOPG (Islam et al , 2007; Latimer et al, 2008) et le carbone amorphe (Katz et al, 1999), sont compatible avec la formation de  $H_2$  par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

La majeure partie du travail antérieur sur la formation de  $H_2$  par l'intermédiaire du mécanisme HK a été effectué sur des métaux et des semi-conducteurs ou il y a une grande énergie de condensation (Kammler et al, 2000). Jusqu'à présent, il n'a pas été vérifié, si et comment le mécanisme de Harris-Kasemo (H-k) (Harris et Kasemo,1981) est impliqué dans la formation de  $H_2$  sur des surfaces analogues au grains de poussières   température basse (inferieure à 20 K).

Les expériences de Congiu et ces collaborateurs (Congiu et al, 2009) sur la glace d'eau amorphe, on montrées que les molécules rovibrationnellement excitées après leur formation, désorbent de la surface, et laissent la surface d -excité, tandis que les expériences de ( Islam et al, 2007 ; Latimer et al, 2008 ; Zecho et al, 2002) sur le

HOPG montrent qu'une large fraction de molécules excitées désorbent dans l'état vibrationnel  $v=4$ , seulement ces mesures ont été faites à température élevée (supérieure à 15 K) de la surface.

### 3. Méthodes expérimentales

Pour sonder les états rovibrationnels des molécules H<sub>2</sub> excitée, formées sur la surface de silicate, nous utilisons le dispositif expérimental FORMOLISM détaillé en chapitre 3. Le dispositif de cette expérience (figure 5.2), le jet atomique (jet N°1) est réalisé par une cavité à micro onde dans une ligne à triple pompage différentiel, le jet est coudé (90°) dans un tube de téflon dont son extrémité est fixée sur un bloc d'aluminium épais relié au cryostat. De cette manière nous nous assurons qu'aucune lumière du plasma n'atteigne la surface.

Nous avons aussi vérifié qu'aucune molécule excitée n'est détectée dans le jet à température ambiante ou à 50K, le flux expérimental de D<sub>2</sub> est de  $9 \times 10^{12}$  mol/cm<sup>2</sup>/s, la dissociation de D<sub>2</sub> est vérifiée régulièrement à chaque manipulation, en générale est égale à 80% des molécules D<sub>2</sub> mise en jeux, mesurée par le QMS. Durant l'irradiation, l'échantillon est exposé à  $1.3 \times 510^{13}$  atomes D/cm<sup>2</sup>/s (Amiaud et al, 2007 ; Acolla et al, 2010), le QMS est déplacé au dessus de l'échantillon pour éviter des interférences avec le spectromètre à temps de vol, les TPD sont lancés en utilisant une rampe de température de chauffage de 10K/mn et des signaux de D<sub>2</sub>, HD et H<sub>2</sub> sont enregistrés.

Pour mesurer l'excitation rovibrationnelle des molécules partant de la surface, nous utilisons la détection (REMPI-TOF).

De cette façon, nous détectons la population des molécules de D<sub>2</sub> formées dans l'état rovibrationnel excité  $v = 4$  et  $J=2$ , à partir de l'état fondamental, cette transition a été choisie pour son facteur approprié de franck-condon (Fantz et Wunderlich, 2004).

Une installation auxiliaire (figure 5.1) se compose d'une lampe moléculaire d'hydrogène et d'un spectromètre à temps de vol avec des caractéristiques très semblables à celles de l'appareil principal (Malmasson, 1994). La dissociation de l'hydrogène sur un filament de tungstène 2900 K suivi d'une recombinaison et d'une thermalisation fournit des états rovibrationnels excités (Scherman et al, 1994).

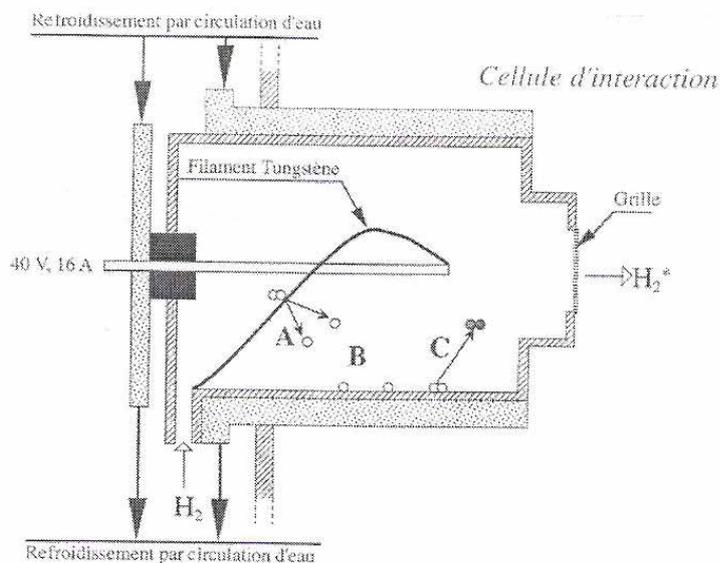


FIG. 5.1 Lampe à hydrogène moléculaire. Le filament de Tungstène est chauffé par effet Joule. Les molécules qui le heurtent sont soit excitées rovibrationnellement, soit dissociées. Les atomes ainsi formés se recombinent sur les parois à 290 K et forment des molécules excitées. (Malmasson, 1994)

Le faisceau laser est dévié vers cette installation pour calibrer l'intensité et ajuster la longueur d'onde du signal REMPI, le rayon laser de longueur d'onde  $\lambda=222,6$  nm est focalisé à 4 mm du centre de la surface (figure 5.2), l'expérience est entreprise de la manière suivante :

Une fois que le silicate atteint une température donnée, il est irradié par un faisceau d'atomes de deutérium D et certaines molécules de  $D_2$  non dissociées, les signaux de  $D_2$ , HD et  $H_2$  sont détectés par le QMS tandis que le REMPI-TOF mesure simultanément la population d'un état de  $D_2$  donné.

Après 10 minutes d'irradiation (5 minutes pour des températures  $> 16$  K), la vanne de séparation est fermée et tout de suite après on réalise un TPD.

Nous avons refait ce diagnostic pour 11 températures différentes de la surface de l'échantillon entre 5,5 K et 70 K.

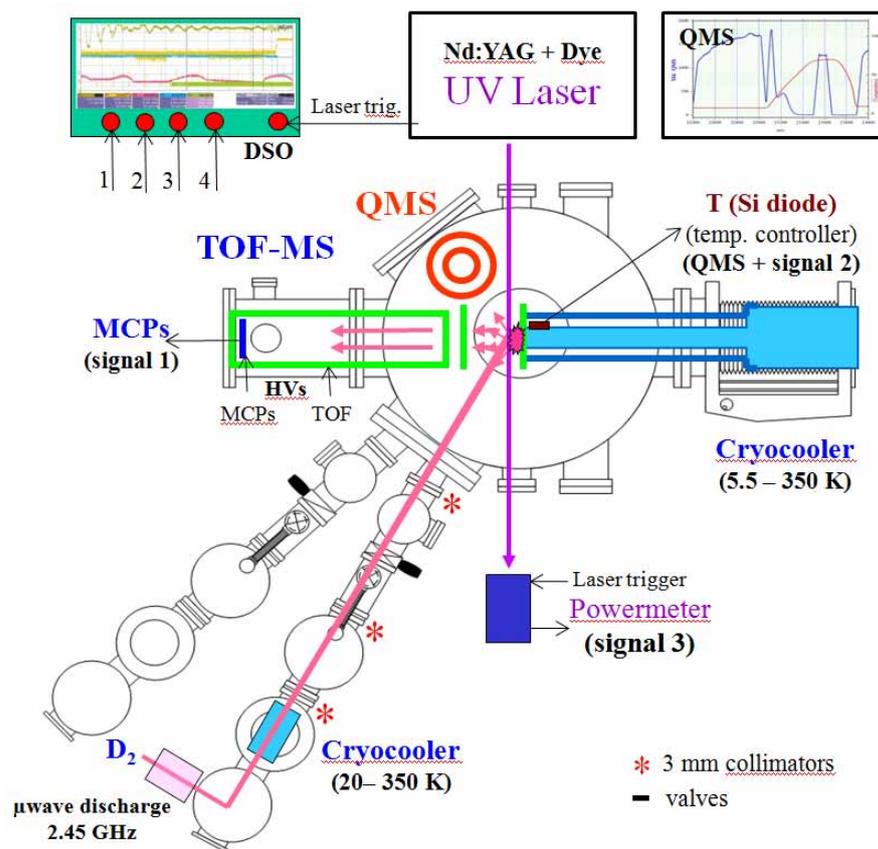


FIG. 5.2 Schéma de l'appareillage FORMOLISM utilisés pour ces expériences

## 4. Résultats

La figure 5.3 montre le signal du QMS ainsi que celui de REMPI obtenus quand l'échantillon est irradié à 12 K et puis rapporté à 70 K.

Ces expériences nous ont permis d'observer les caractéristiques suivantes :

Les molécules excitées rovibrationnellement, sont formées aussitôt que l'échantillon est irradié. Le TPD de désorption ne rapporte aucun signal REMPI de l'état sondé, ceci signifie qu'il n'y a aucune molécule excitée qui quitte la surface durant le TPD, la figure 5.4 montre les signaux REMPI et QMS pendant l'irradiation de l'échantillon avec les atomes de D à 36 K, mais nous détectons toujours la formation de  $D_2$  dans l'état excité à cette température.

Puisque le temps de séjours des atomes est très court sur la surface, il n'y a aucun signal de TPD du QMS, ceci est en accord avec les expériences de formation de HD

sur la surface de silicate amorphe irradiée par un faisceau d'atomes de H et D (Vidali et al, 2007) à température de la surface supérieure à 28 K. A 70 K il n'y a presque pas de signal REMPI (figure 5.3).

La figure 5.5 montre des signaux intégrés de REMPI et TPD en irradiant la surface par des atomes dans différentes températures, nous observons donc une efficacité majeure (REMPI et TPD) de formation de molécules  $H_2$  à  $T=10$  K.

Sur la même figure (figure 5.5), on en déduit que :

1. Les molécules excitées rovibrationnellement sont détectées sur un large intervalle de température allant jusqu'à 70 K qui est considérablement plus large que celui du signal TPD. De même, la décroissance du signal REMPI en fonction de la température de l'échantillon durant l'irradiation est nettement différente du signal TPD, ceci indique une différence de mécanisme de formation de  $D_2$ .
2. Pour des températures inférieures à 10 K, il y a une décroissance du signal REMPI tandis que le signal QMS décroît légèrement à  $T=5.5$  K, ceci correspond à un temps de résidence et de diffusion plus long des atomes qui atteignent la surface.

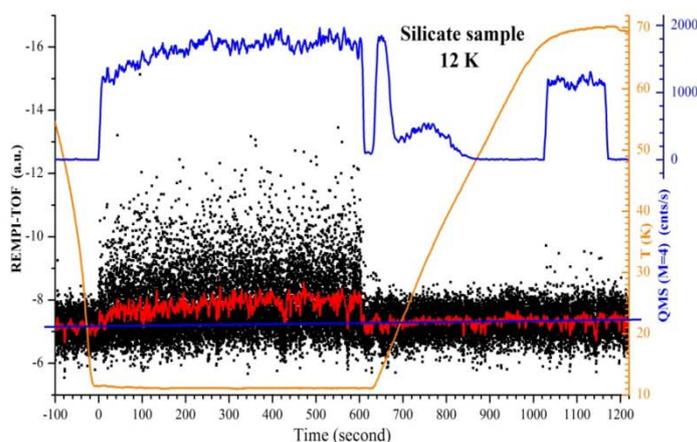


FIG. 5.3 Le signal REMPI-TOF en rouge montre la formation de  $D_2$  dans l'état excité  $v=4, J=2$ , en irradiant l'échantillon à 12 K par les atomes de D durant 600s. Le bleu c'est le signal QMS de  $D_2$  et l'orange c'est la température (Pendant la rampe de température le faisceau est arrêté).

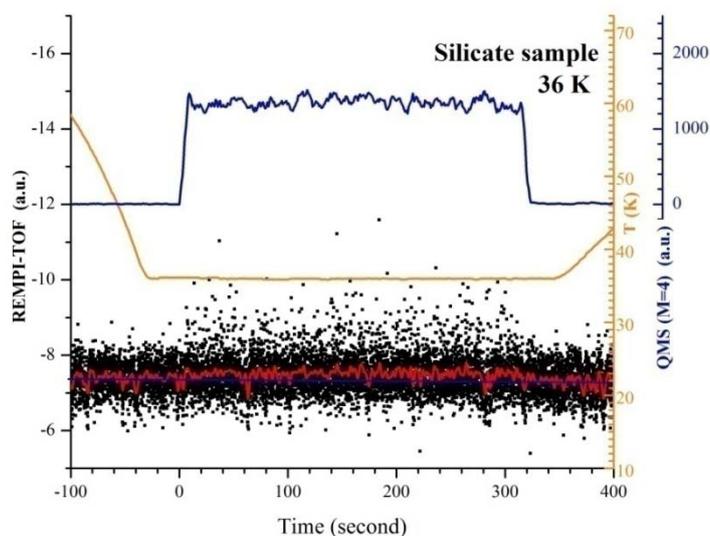


FIG. 5.4 Le signal REMPI-TOF en rouge montre la formation de  $D_2$  dans l'état excité  $v=4, J=2$ , en irradiant l'échantillon à 36 K par les atomes de D durant 300s. Le bleu c'est le signal QMS de  $D_2$  et l'orange c'est la température (Pendant la rampe de température le faisceau est arrêté).

Dans la figure 5.5, le signal QMS ainsi que le REMPI croissent pendant l'irradiation, cette croissance est aussi observée jusqu'à  $T=18$  K où le signal atteint rapidement une valeur constante, cette atténuation est dû au coefficient de collage différent de D sur la surface couverte de D et  $D_2$ .

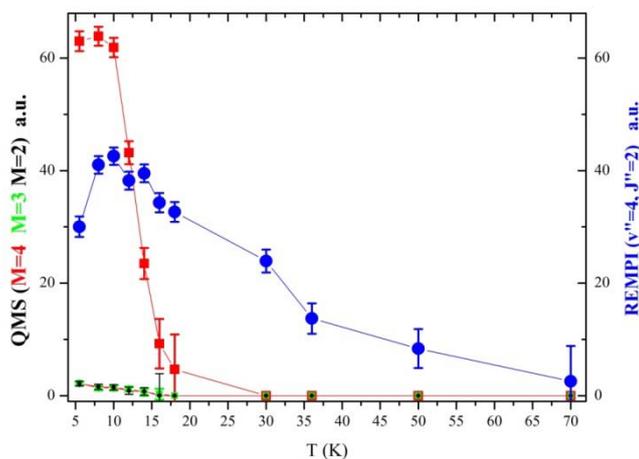


FIG. 5.5 Les intensités intégrées du REMPI ( $D_2$ ) pendant l'irradiation et le signal de QMS ( $D_2$ ) du TPD après irradiation par rapport à la température de l'échantillon pendant l'irradiation

## 5. Analyse et interprétation des résultats

La pression de la chambre test dont on s'est servi (montage installé sur un dispositif annex sous vide secondaire),  $P = 4 \times 10^{-4}$  mbar, correspond à une densité de molécules  $d(\text{all } v''; \text{all } J'')$  égale à  $1,1 \times 10^{11}$  molécules/cm<sup>3</sup>, pour tous les états rotationnels et vibrationnels. Le rapport de population entre l'état vibrationnel  $v'' = 4$  et tous les états rotationnels  $J''$   $d(v'' = 4; \text{all } J'')$  d'une part, et tous les états rotationnels et vibrationnels  $d(\text{all } v''; \text{all } J'')$  d'autre part, est égale à  $5,8 \times 10^{-3}$  (Schermann et al, 1994).

$$\frac{d(v'' = 4; \text{all } J'')}{d(\text{all } v''; \text{all } J'')} = 5,8 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow d(v'' = 4; \text{all } J'') = d(\text{all } v''; \text{all } J'') \times (5,8 \times 10^{-3})$$

$$\Rightarrow d(v'' = 4; \text{all } J'') = 5,8 \times 10^8 \text{ molécules/cm}^3$$

Par ailleurs, le rapport entre l'intensité sommée du signal (REMPI-TOF) du niveau ( $v'' = 4; J'' = 2$ ) des molécules dans la chambre principale sous vide (UHV) et l'intensité sommée du signal (REMPI-TOF) du même niveau [ $(v'' = 4; J'' = 2)$ ] des molécules dans la chambre test est égale à  $6,3 \times 10^{-3}$ , donc :

$$\frac{d(v'' = 4; J'' = 2)(\text{chambre UHV})}{d(v'' = 4; J'' = 2)(\text{chambre test})} = 6,3 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow d(v'' = 4; J'' = 2)(\text{chambre UHV}) =$$

$$d(v'' = 4; J'' = 2)(\text{chambre test}) \times (6,3 \times 10^{-3})$$

$$\Rightarrow d(v'' = 4; J'' = 2)(\text{chambre UHV}) = 4 \times 10^6 \text{ molécules/cm}^3$$

En se référant aux travaux de Islam et ses collaborateurs (Islam et al, 2007), la population des états ( $v'' = 4; J'' = 2$ ) représente 27,5% par rapport aux états ( $v'' = 4; \text{all } J''$ ).

D'autres part, la densité de tous les états ( $\text{all } v''; \text{all } J''$ ) d'un jet moléculaire est donnée par la relation :

$$d(\text{all } v''; \text{all } J'') = \frac{F(\text{flux des molécules})}{v(\text{vitesse des molécules})} = \frac{7,2 \times 10^{12} \text{ mol/cm}^2/\text{s}}{5,6 \times 10^4 \text{ cm/s}}$$

$$d(\text{all } v''; \text{all } J'') = 1,3 \times 10^8 \text{ mol/cm}^3$$

où  $7,2 \times 10^{12} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$  est le flux calculé à partir de 80% de molécules dissociées.

Nous supposons que tous les atomes qui arrivent à la surface de l'échantillon sont toutes collées et recombinaées sur la surface.

Les molécules qui désorbent de la surface de l'échantillon quittent la surface dans toutes les directions, par conséquent, la densité de molécules détectées dépend de la taille du faisceau laser actif à l'ionisation.

Comme le faisceau laser est un rayonnement cohérent, nous le prenons comme un faisceau gaussien, dont le paramètre focal est égal  $b=7\text{cm}$  et la taille du faisceau est  $2w_0=10\text{cm}$ , de plus, le faisceau est vu sous un angle de  $41^\circ$  par rapport au centre de la surface, donc  $41/180$  des molécules sont détectées par le faisceau laser, d'où :

$$\frac{41}{180} \times (1,3 \times 10^8) = 2,9 \times 10^7 \text{ mol/cm}^3$$

dans tous les états  $v$  (y compris l'état fondamental  $v = 0$ ).

On se reportant aux résultats de (Latimer et al, 2008) où 46% des molécules excitées sont dans l'état vibrationnel  $v'' = 4$ .

$$\frac{d(v'' = 4; \text{all } J'')}{d(\text{all } v''; \text{all } J'')} = 0,46$$

$$d(\text{all } (v'' = 1 - 7); \text{all } J'') = \frac{d(v''=4; \text{all } J'')}{0,46}$$

$$d(\text{all } (v'' = 1 - 7); \text{all } J'') = 8,7 \times 10^7 \text{ mol/cm}^3$$

$$d(v'' = 0; \text{all } J'') = d(\text{all } v''; \text{all } J'') - d(\text{all } (v'' = 1 - 7); \text{all } J'')$$

$$\Rightarrow d(v'' = 0; \text{all } J'') = 2,1 \times 10^7 \text{ mol/cm}^3$$

Ces résultats correspondent à :

- 30% de molécules D<sub>2</sub> formées sur la surface de silicate sont dans l'état excité.
- 13,5% de molécules D<sub>2</sub> formées sur la surface de silicate sont dans l'état excité ( $v'' = 4; \text{all } J''$ )

- 3,5% sont formées dans l'état ( $v'' = 4 ; J'' = 2$ )

Par conséquent, nous constatons que plus de 1/3 des molécules D<sub>2</sub> sont formées sur la surface de silicate à T= 12 K par le mécanisme Harris-Kasemo (H-K) dans l'état fondamental ou excité.

Analysons maintenant le mécanisme de formation de H<sub>2</sub>. Quand le signal REMPI est sensiblement plus élevé que le signal (QMS, TPD lors de la désorption) et les atomes atteignent l'équilibre sur la surface du silicate, le nombre d'atomes se calcule à partir de :

$$\frac{dN}{dt} = 0 = F - WN$$

Avec  $F$  est le flux des atomes sur la surface du silicate,

$W = \nu \times \exp\left(-\frac{E_{des}}{kT}\right)$  est le taux de désorption,  $\nu = 10^2 \text{ Hz}$  est la fréquence de vibration fondamentale atome-surface.

$E_{des}$  est l'énergie de désorption de la surface de silicate ( $E_{des} = 44 \text{ meV}$ ) (Perets et al, 2007).

$$F - WN = 0$$

$$\Rightarrow N = \frac{F}{W} \sim 1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \quad \text{à } (T=36 \text{ K})$$

La distance moyenne parcourue par les atomes est donnée par la relation suivante :

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = 4 \times D \times t ; \text{ d'où } D \text{ représente la constante de diffusion,}$$

$$D = \frac{\nu a^2}{4} \times \exp\left(-\frac{E_{diff}}{kT}\right)$$

et  $a$  est la distance typique de saut d'un atome, et  $E_{diff} = 35 \text{ eV}$  est l'énergie de diffusion d'un atome sur la surface de silicate (Perets et al, 2007).

On obtient donc :

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = 20A^{\circ} \quad \text{à } T = 36 \text{ k.}$$

Cette distance parcourue par les atomes est très courte par rapport aux distance interatomiques :  $N^{-\frac{1}{2}} \sim 3 \times 10^4 A^{\circ}$

Par conséquent, la formation de H<sub>2</sub> par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est improbable, la formation donc, de H<sub>2</sub> dans ces conditions (T=36 K) doit être expliquée par un autre mécanisme.

D'après les résultats des expériences, nous constatons une détection des molécules D<sub>2</sub> dans un état rovibrationnel excité formées sur la surface de silicate aux températures 18 K et 36 K.

Par ailleurs, la formation de H<sub>2</sub> à des températures inférieures à T = 30 K est expliquée par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Morisset et al., 2004, 2005). A température élevée, le temps de séjour des atomes est très court, par conséquent les atomes quittent la surface.

A T= 36 K, nous avons obtenu par le calcul, que  $(\langle R^2 \rangle)^{1/2} = 2nm$  ; de plus la dose est négligeable et le temps de séjour des atomes de D est de  $\sim 10^{-7}$  secondes, par conséquent les molécules de D<sub>2</sub> se forment si seulement les atomes arrivent à se déplacer sur une distance significative qui fait que, ces atomes rencontrent d'autres atomes venant juste de débarquer sur la surface de silicate, ce qui se traduit par l'implication du mécanisme de Harris-Kasemo (H-k) de formation de D<sub>2</sub> sur la surface.

D'après la figure 5.5, la décroissance du signal intégré REMPI en fonction de la température est nettement différente à celle du signal (QMS/TPD), ce qui permet de dire que les deux mécanismes Langmuir-Hinshelwood et Harris-Kasemo sont impliqués dans la formation de molécules D<sub>2</sub> sur la surface.

## 6. Conclusion

Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood est impliqué dans la formation des molécules D<sub>2</sub> qui n'ont pas quitté la surface avant le TPD, donc l'énergie de formation de D<sub>2</sub> a été transférée à la surface du substrat, tandis que le mécanisme de Harris-Kasemo est impliqué dans la formation des molécules D<sub>2</sub> dans l'état rovibrationnel excité, par conséquent, les deux mécanismes Langmuir-Hinshelwood et Harris-Kasemo, sont tous les deux impliqués dans la formation de D<sub>2</sub> sur la surface de silicate sur une large gamme de température comprise entre 5 et 70 K.

D'après les calculs présentés au paragraphe précédent, à  $T = 12$  K, plus de 33% de molécules de D<sub>2</sub> sont formées dans l'état rovibrationnel excité, donc plus de 33% de molécules se forment par le mécanisme Harris-Kasemo.

D'après la figure 5.5, à  $T > 28$  K, peu de molécules se forment par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, et ceci en raison du temps de séjour très court, par contre on détecte toujours des molécules D<sub>2</sub> dans un état rovibrationnel excité. Le mécanisme Harris-Kasemo est impliqué dans cette formation de molécules de D<sub>2</sub>, la rencontre des atomes de D est dûe à l'énergie cinétique des atomes de D (mouvement rapide des atomes de D sur la surface).

Nos résultats présentent un intérêt majeur pour les théoriciens travaillant sur les modèles dynamiques dans le milieu interstellaire, ainsi qu'aux théoriciens qui travaillent sur l'évolution chimique d'un nuage moléculaire où l'inclusion des processus gaz-surface est identifiée pour être importante (Herbst 2001 ;Rollig et al 2007).

## Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans cette thèse est basé entièrement sur la maîtrise parfaite des différents composants du dispositif expérimental FORMOLISM, chambre ultravide ( $10^{-10}$  mbar), ultra-froid (jusqu'à 5 K), jets atomique et moléculaire, laser, technique (REMPI-TOF). Les résultats présentés dans cette thèse concernent deux sujets importants dans un contexte astrophysique :

1. L'étude de la conversion de spin nucléaire de  $H_2$  et  $D_2$  sur une surface de glace poreuse à basse température ( $T=10$  K).
2. Les différents mécanismes impliqués dans la formation de  $H_2$  à basse et haute température sur une surface de Silicate simulant un grain de poussière fortement présent dans le milieu interstellaire.

En ce qui concerne la conversion de spin nucléaire appelée aussi (relaxation quantique), nous avons observé un effet important de la dose de  $O_2$  co-adsorbée sur la surface de glace sur les temps de conversion de  $D_2$  ( $H_2$ ) (les temps de conversions dépendent de la dose de  $O_2$ ). En effet, sans présence de  $O_2$  sur la surface de glace durant le délai d'attente, le temps de conversion n'est pas facilement mesurable à l'échelle des temps expérimentaux. Nous avons aussi observé une différence entre la décroissance de population des états ortho- $H_2$  ( $J=1$ ) par rapport aux états para- $D_2$  ( $J=1$ ) durant le temps d'attente, la tendance du rapport ( $J=1/J=0$ ) observée pendant le temps d'attente pour le  $D_2$  est en concordance avec sa valeur théorique ( $\sim 0$ ), mais pour le  $H_2$ , ce n'est pas le cas, la courbe de décroissance du rapport ( $J=1/J=0$ ) observée est plus élevée par rapport à sa valeur théorique, cette différence est due principalement à la présence préalable des molécules ortho- $H_2$  sur la surface de glace (molécules polluantes). Nous avons aussi constaté que la diffusion des molécules de  $H_2$  sur la surface de glace à très basse température joue un rôle important pour la conversion de spin nucléaire, contrairement à l'oxygène qui ne diffuse pas à basse température ( $T=10$  K).

En conclusion, nous suggérons que la conversion de spin nucléaire dépend de la morphologie de la glace d'eau et de la dose des espèces paramagnétiques présentes

sur la surface de glace. Il faut noter aussi que l'étude faite ici concerne la conversion de spin nucléaire des molécules de  $H_2$  déposées sur la surface de glace poreuse. Comme perspectives, il est important d'étudier la conversion de spin nucléaire des molécules  $H_2$  juste après leur formation sur la surface de glace.

Le deuxième sujet important traité dans cette thèse concerne la formation des molécules  $H_2$  sur la surface de silicate et les différents mécanismes impliqués. Lors de ces expériences, nous avons utilisé le jet N°1 à géométrie coudée afin de dissocier les molécules  $H_2$  venant de la source avant de les renvoyer vers la surface de l'échantillon (Silicate). Nous avons utilisé aussi la technique (REMPI-TOF), mais cette fois-ci pour sonder les états  $v=4$  ;  $J=2$  rovibrationnellement excités de  $H_2$  juste après leur formation sur la surface de Silicate, ce qui nous a permis d'en déduire que les deux mécanismes (L-H) et (H-K) sont en compétition à basses températures ( $<18$  K). Une partie des molécules étant formées dans un état excité et désorbant immédiatement dans la phase gazeuse et une autre partie restant collée sur la surface amorphe, d'autre part nous avons aussi observé que la mécanisme qui forme les molécules dans un état excité continue à être observé à des températures plus élevées (comprises entre 20 et 70 K).

## Bibliographie

- Accolla, M., Congiu, E., Dulieu, F., Manicò, G., Chaabouni, H., Matar, E., Mokrane, H., Pirronello, V., Lemaire, J. L. 2010, Phys. Chem. Chem. Phys, Submitted
- Amiaud, L., Fillion, J.-H., Baouche, S., Dulieu, F., Momeni, A., and Lemaire, J.L. 2006, J. Chem. Phys, **124**, 094702
- Amiaud, L., Momeni, A., Dulieu, F., Fillion, J.-H., M. E. and Lemaire, J. L. 2008, Phys. Rev. Lett, **100**, 053101
- Amiaud, L., PhD Thesis, Univ. Cergy-Pontoise & Observatoire de Paris, [http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Lionel\\_AMIAUD\\_2006.pdf](http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Lionel_AMIAUD_2006.pdf), (2006)
- Amiaud, L., Dulieu, F., Fillion, J.-H., Momeni, A., Lemaire, J. L. 2007, J. Chem. Phys, **127**, 709
- Amstutz, L.I, Thompson, J.R and Meyer, H. 1968, Phys. Rev. Lett , **21**, 1175-117
- Andersson, S and Harris, J. 1982, Phys. Rev. Lett, **48**, 545-548
- Andrews, L and Wang, X. 2004, J.Chem.Phys, **75**, 3039
- Attard, G. & Barnes, C. 1998, Surfaces (Oxford Univ. Press)
- Avouris, P, Schmeisser, D and Demuth, J.F. 1982, Phys. Rev. Lett, **48**, 199-202
- Baouche, S., PhD Thesis, Univ. Paris VI & Observatoire de Paris, [http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Saoud\\_BAOUCHE\\_2004.pdf](http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Saoud_BAOUCHE_2004.pdf), (2004)
- Barnard, E.E. 1919, APJ, 49, 1
- Bernatowicz, T. J., Cowsik, R., Gibbons, P., Lodders, K., Fegley, B., Amari, S., & Lewis, R. 1996, ApJ, 472, 760
- Brickwedde, F.G., Scott, R.B and Taylor, H.S. 1935, J Chem Phys, **3**, 653-660
- Carruthers, G.R. 1970, ApJ, 161, L81
- Cazaux, S. (2004). Grain surface chemistry in Astrophysical objects From H<sub>2</sub> to complex molecules. Ph.D. thesis, Rijksuniversiteit Groningen
- Cazaux, S., Tielens, A.G.G.M. 2004, Astrophys. J, **604**, 222
- Congiu, E., Matar, E., Kristensen, L. E., Dulieu, F., Lemaire, J. L. 2009, Mon. Not. R. Astron. Soc, **397**, L96
- Ehrenfreund, P. & Schutte, W. A. 2000, Infrared observations of interstellar ices (Y.C

- Evans Aneurin, *The Dusty Universe*, Ellis Horwood, 1994 ,p. 147-148 et p. 164-167
- Fantz, U., Wunderlich, D., IAEA, Nuclear Data Section. Report No. 457, [http://www-  
amdis.iaea.org/data/INDC-457](http://www-<br/>amdis.iaea.org/data/INDC-457), (2004)
- Field, D. 2000, A&A, 362, 774–779
- Field, G.B., Somerville, W.B., Dressler, K. 1966, ARA&A 4, 207
- Fillion, J.-H., Amiaud, L., Congiu, E., Dulieu, F., Momeni, A., and Lemaire, J.L. 2009, Phys. Chem. Chem. Phys, **11**, 4396-4402
- Flower, D.R., Pineau des Forêts, G and Walmsley, C.M. 2006, Astron. Astrophys, **449**, 661-629
- Frank, P., He, J. and Vidali, G., private communication
- Fukutani, K., Yoshida, K., Wilde, M., Dino, W.A., Matsumoto, M and Okano, T. 2003, Phys. Rev. Lett, **90**, 096103
- Garrett, R.H., Grisham, C.M., B. Lubochinsky, *Biochimie*, De Boeck Université, 2000, 1292 p. ([ISBN 2744500208](#))
- Gautier, T.N. III, Fink, U., Treffers, R.R., Larson, H.P.1976, ApJ, 207, L129
- Gavardi, E., Cuppen, H. and Hornekaer, L. 2010, CPL, **477**, 285
- Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Schutte, W. A., Boogert, A. C. A., Chiar, J. E., hrenfreund, P., Gerakines, P. A., Keane, J. V., Tielens, A. G. G. M.,van Dishoeck, E. F., & Kerkhof, O. 2000, ApJ, 536, 347–356
- Gould, R.J., Salpeter, E.E. 1963, ApJ, 138, 393
- Guillot, B. & Guissani, Y. 2004, J.chem. Phys, 120(9),4366-4382
- Habart, E., Boulanger, F., Verstraete, L., Walmsley, C. M., Pineau des Forêts, G. 2004, A &A, **414**, 531
- Harris, J., Kasemo, B. 1981, Surf. Sci. Lett. **105**, 281
- Hartmann,J. 1904, APJ, 19, 268
- Heger, M.L. 1919, Lick Observatory Bulletin, 326, 59
- Herbst, H. 2001, Chem. Soc. Rev, **30**, 168

- Herzberg, G. Molecular spectra and molecular structure. Vol.1 : Spectra of diatomic molecules. New York : Van Nostrand Reinhold, 1989, 2nded.
- Hixson, H.G., Wojcik, M.J., Devlin, M.S., Devlin, J.P and Buch, V. 1992, *J. Chem. Phys.*, , **92**, 753-767
- Hollenbach, D., Salpeter, E.E. 1971, *Astrophys. J.* **163**, 155
- Ilisca, E. 1991, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 667-670
- Islam, F., Latimer, E. R., Price, S. D. 2007, *J. Chem Phys*, **127**, 064701
- Jenniskens, P., Blake, D. F., Wilson, M. A., & Pohorille, A. 1995, *ApJ*, 455, 389
- Kammler, Th., Kolovos-Vellianitis, D., Kuppers, J. 2000, *Surface Sci*, **460**, 91
- Katz, N., Furman, I., Biham, O., Pirronello, V., Vidali, G. 1999, *Astrophys. J.* **522**, 305
- Latimer, E. R., Islam, F., Price, S. D., *Chem. Phys. Letters* **455**, 174 (2008)
- Le Bourlot, J. 2000, *Astron. Astrophys.* **360**, 656
- Lemaire J. L. & Field D., ESO observation program 66.C-0526(A) (2001) on Barnard 68
- Lemaire, J.L., Vidali, G., Baouche, S., Chehrouri, M., Chaabouni, H., Mokrane, H. 2010, *ApJ*, 725 L156
- Malmasson, D., PhD Thesis Univ. Paris XI & Observatoire de Paris (1994)
- Manicò, G. , Ragunì, G., Pirronello, V., Roser, J. E., Vidali, G. 2001, *Astrophys. J.*, **548**, L253
- Matar, E., Congiu, E., Dulieu, F., Momeni, A., and Lemaire, J.L. 2008, *A&A*, **492**, L17-L20
- Matar, E., Congiu, E., Dulieu, F., Momeni, A., Lemaire, J. L., *Astron.Astrophys.* **429**, L17 (2008)
- Michaut, X., Vasserot, A.-M and Abouaf-Marguin, J. 2004, *Vibrational spectroscopy*, **34**, 83-93
- Morisset, S., Aguillon, F., Sizun, M and Sidis, V. 2005, *J.Chem.Phys*, **122**, 194702
- Morisset, S., Aguillon, F., Sizun, M., Sidis, V. 2004, *J. Chem. Phys*, **121**, 6493 and 2005, *J. Chem. Phys*, **122**, 4702
- Motizuki, K and Nagamiya, T. 1956, *J. Phys. Soc. Japan*, **11**, 654-666

- Motizuki, K. 1956, J. Phys. Soc. Japan , **12**, 163-170
- Niki, K., Kawauchi, T., Matsumoto, M., Fukutani, K and Okano, T. 2008, Phys. Rev. B, **77**, 201404(R)
- Niki, K., Ogura, S., Matsumoto, M., Okano, T and Fukutani, K. 2009, Phys. Rev. B, **79**, 085408
- Palmer, R. E. and Willis, R. F. 1987, Surf. Sci. Lett., **179**, 1-5
- Palumbo, M. E. 2006, A&A, **453**, 903-909
- Palumbo, M. E. 2005, J. Ph. C.S, **6**, 211
- Palumbo, M. E., Baratta, G. A., Leto, G., and Strazzulla, G. 2010, J. Mol. Struct, **972**, 64-67
- Perets, H. B., Lederhendler, A., Biham, O., Vidali, G., Li, L., Swords, S., Congiu, E., Roser, J., Manico, G., Brucato, J. R., Pirronello, V. 2007, Astrophys. J, **661**, L163
- Petrenko, V. F. & Whitworth, R. W. 1999, Physics of Ice (Oxford University Press)
- Pirronello, V., Liu, C., Shen, L., Vidali, G. 1997, Astrophys. J, **475**, L69
- Pozgainer, G., Windholz, L., & Winkler, A. 1994, Measurement Science and Technology, **5**, 947-953
- Röllig, M., et al. 2007, A&A, **467**, 187
- Rossington, D. R. and Capozzi, V. F. 1974, J. Amer. Ceram. Soc., **57**, 474-477
- Schermann, C., Pichou, F., Landau, M., Cadez, I., Hall, R. I. 1994, J. Chem. Phys. **101**, 8152
- Schlichting, H. & Menzel, D. 1993, Rev. Sci. Instrum., **64**, 2013
- Schmidt, F. 1974, Phys. Rev. B, **10**, 4480-4484

- Séguin et Villeneuve., *Astronomie et astrophysique. Cinq grandes idées pour explorer et comprendre l'Univers.*, Éditions du Renouveau pédagogique. 2002, 2<sup>e</sup> éd, p. 262-263
- Shevtsov, V., Malmi, P., Ylinen, E and Punkkinen, M. 2000, *physica B*, **284**, 385-386
- Shevtsov, V., Scherbakov, A., Malmi, P., Ylinen, E and Punkkinen, M. 1996, *J. Low Temp. Phys*, **104**, 211-235
- Shevtsov.V, Malmi.P, Ylinen.E and Punkkinen. M. 1999, *J. Low Temp. Phys*, **114**, 431-444
- Silvera, F. 1980, *Review of Modern Physics*, **52**, 393
- Svensson, K and Andersson, S. 1997, *Surf. Sci. Lett*, 40-44
- Takahashi, J. 2001, *Astrophys. J*, **561**, 254-263
- Tam, S and Fajardo, M.E. 1999, *Rev. Sci. Instrum*, **70**, 1926-1932
- Thi, W-F., van Dishoeck, E. F., Bell, T., Viti, S., Black, J., *Mon. Not. R. Astron. Soc*, **400**, 622
- Tielens, A. G. G. M. (2005). *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*, by A. G. G. M. Tielens, pp. . ISBN 0521826349. Cambridge University Press, 2005
- Tiné, S., Williams, D. A., Clary, D. C., Farebrother, A. J., Fisher, A. J., Meijer, A. J. H. M., Rawlings, J. M. C., Davis, C. J. 2003, *Astrophys. & Space Sci*, **288**, 377
- Vidali, G., Li, L., Roser, J. E., Badman, R. 2009, *Adv. Space Res*, **43**, 1291
- Vidali, G., Pirronello, V., Li, L., Roser, J., Manico, G., Mehl, R., Lederhendler, A., Perets, H. B., Brucato, J. R., Biham, O. J., *J. Phys. Chem. A* **111**, 12611 (2007).
- Vinegar, H.J., Byleckie, J.J and Pound, R.V. 1977, *Phys. Rev. B*, **16**, 3016-3023
- Walraven, J. T. M. & Silvera, F. 1982, *Rev. Sci. Instrum*, 53, 1167
- Watanabe, N., Kimura, Y., Kouchi, A., Chigai, T., Hama, T., Pirronello, V. 2010, *Astrophys. J*, **714**, L233
- Watanabe, N., Kimura, Y., Kouchi, A., Chigai, T., Hama, T. and Pirronello, V. 2010, *Astrophysical Journal Letters*, **714**, L233-L237.
- Williams, D. A. & Herbst, E. 2002, *Surface Science*, 500, 823.
- Wiley, W. C. & McLaren, I. H. 1955, *Review of Scientific Instruments*, 26(12), 1150-1157

Zecho, T., Güttler, A., Sha, X., Lemoine, D., Jackson, B., Küppers, J. 2002, Chem.Phys.Let., **366**, 188

## Annexe A

### Méthode de calcul de l'énergie d'adsorption (Modélisation)

En réalité l'énergie d'adsorption sur la glace poreuse n'est pas unique, il existe une large gamme d'énergies de liaison comprises entre 30 et 100 meV, ces énergies sont fortement dépendantes de la température de la surface de la glace d'eau qui constitue la surface d'interaction avec les molécules en phase gazeuse. Nous pouvons expliquer la répartition des molécules sur les sites disponibles sur la glace d'eau de la manière suivante :

Par hypothèse, la surface de la glace est en contact avec un gaz parfait servant de réservoir de chaleur à température  $T$ , de potentiel chimique  $\mu$  et une énergie d'adsorption de la molécules  $-E$ , chaque site est un sous-système indépendant, sa grande fonction de partition est :

$$Z_i = \sum_{n_k=0,1} \exp[-n_k \beta(E_i - \mu)] = 1 + \exp[-\beta(E_i - \mu)] \quad (5.3) \quad (A.1)$$

Ou  $E_i$  est l'énergie de la molécule  $i$  ;  $\beta = 1/KT$ ,  $K$  constante de Boltzmann ;  $\mu$  le potentiel chimique ;  $T$  la température.

La grande fonction de partition du système est :

$$Z = \prod_{i=1}^N Z_i \quad s \quad (A.2)$$

Et le nombre moyen de particules dans le site  $i$  est donc

$$\bar{N}_i = \frac{1}{\exp[\beta(E_i - \mu)] + 1} \quad (A.3)$$

Le fait qu'un seul site peut recevoir zéro ou une particule revient à imposer le principe de Pauli, on reconnait donc qu'il s'agit ici de la distribution de Fermi-Dirac.

Le nombre total de particules est :

$$\bar{N} = \sum_i \bar{N}_i \quad (A.4)$$

Pour un grand système, la somme se transforme en une intégrale

$$\bar{N} = \int_E \frac{1}{\exp[\beta(E-\mu)+1]} g(E) dE \quad (\text{A.5})$$

Ou  $g(E)$  représente la densité de site d'adsorption.

La résolution par méthode numérique impose d'intégrer les énergies par pas  $d\Delta$  la variation de nombre de molécules sur la surface (L.Amiaud, thèse)

$$\Delta N(T) = - \sum \min \left[ g(E) \left( \frac{1}{\exp[\beta(E-\mu)+1]} \right) \Delta E * A e^{-\frac{E_{ads}}{kT}}, g(E) \left( \frac{1}{\exp[\beta(E-\mu)+1]} \right) \Delta E \right] \quad (\text{A.6})$$

Le signal de désorption est simulé pour chaque pas de temps :

$$r_{sim}(T) = \frac{\Delta N(T)}{\Delta T} \quad (\text{A.7})$$

# Annexe B

## Liste des publications

[A&A \(en préparation, Janvier 2011\)](#)

M. Chehrouri, J.L. Lemaire, G. Vidali, F. Dulieu, J.-H. Fillion, H. Chaabouni, H. Mokrane, E. Congiu  
*Nuclear Spin State of Molecular Hydrogen Just-formed on Amorphous Solid Water.*

[SAO/NASA Astrophysics Data System \(ADS\)](#)

**Query Results from the ADS Database**

Selected and retrieved 3 abstracts.

1 [2011PCCP...13.2172C](#)

Chehrouri, M.; Fillion, J.-H.; Chaabouni, H.; Mokrane, H.; Congiu, E.; Dulieu, F.; Matar, E.; Michaut, X.; Lemaire, J. L.  
*Nuclear spin conversion of molecular hydrogen on amorphous solid water in the presence of O<sub>2</sub> traces*

2 [2010ApJ...725L.156L](#)

Lemaire, J. L.; Vidali, G.; Baouche, S.; Chehrouri, M.; Chaabouni, H.; Mokrane, H.  
*Competing Mechanisms of Molecular Hydrogen Formation in Conditions Relevant to the Interstellar Medium*

3 [2009ApJ...705L.195M](#)

Mokrane, H.; Chaabouni, H.; Accolla, M.; Congiu, E.; Dulieu, F.; Chehrouri, M.; Lemaire, J. L.  
*Experimental Evidence for Water Formation Via Ozone Hydrogenation on Dust Grains at 10 K*



## Nuclear spin conversion of molecular hydrogen on amorphous solid water in the presence of O<sub>2</sub> traces

M. Chehrouri,<sup>ab</sup> J.-H. Fillion,<sup>acd</sup> H. Chaabouni,<sup>a</sup> H. Mokrane,<sup>a</sup> E. Congiu,<sup>a</sup>  
F. Dulieu,<sup>a</sup> E. Matar,<sup>a</sup> X. Michaut<sup>cd</sup> and J. L. Lemaire<sup>a</sup>

Received 26th July 2010, Accepted 11th October 2010

DOI: 10.1039/c0cp01322f

Nuclear spin conversion (NSC) of *ortho*- to *para*-H<sub>2</sub> and *para*- to *ortho*-D<sub>2</sub> has been investigated on an amorphous solid water (ASW) surface at 10 K, in the presence of co-adsorbed O<sub>2</sub>. The dynamics of the nuclear spin conversion could be revealed by combination of resonance enhanced multiphoton ionization spectroscopy (REMPI) with temperature programmed desorption (TPD) experiments. The conversion rates are consistent with a diffusion of molecular hydrogen inducing a nuclear spin conversion enhanced in the vicinity of molecular oxygen. The conversion times were found to increase with decreasing O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> coverage. Finally, on oxygen free ASW surface, the extremely long conversion characteristic times measured showed that such surface is not an efficient catalyst for NSC, in contradiction with hypothesis commonly made for interstellar medium.

### 1. Introduction

As many molecules with identical nuclei having non zero spin, molecular hydrogen (H<sub>2</sub> or D<sub>2</sub>) exists in different nuclear spin modifications. In the case of H<sub>2</sub>, the coupling of the spin  $\frac{1}{2}$  of the two protons gives two nuclear spin states ( $I = 1$ ), called *ortho* hydrogen (*o*-H<sub>2</sub>), and a nuclear spin state ( $I = 0$ ) called *para* hydrogen (*p*-H<sub>2</sub>). With respect to the exchange of the nuclei, *ortho* and *para* states are symmetric and antisymmetric, respectively. According to quantum statistics and because protons are fermions, the total wave function of H<sub>2</sub> must be antisymmetric under the permutation of the two protons. Consequently *o*-H<sub>2</sub> species are associated to odd  $J$  rotational levels, whereas *p*-H<sub>2</sub> species are associated to even  $J$  rotational levels. In the case of molecular deuterium D<sub>2</sub>, considering that deuterons are bosons with spin 1, it comes *ortho* deuterium (*o*-D<sub>2</sub>) ( $I = 1$ ) associated to even  $J$  rotational levels, and *para* deuterium (*p*-D<sub>2</sub>) ( $I = 0$  or 2) associated to odd  $J$  rotational levels. At thermal equilibrium in the high temperature limit, the *ortho/para* ratio is 3 for H<sub>2</sub> and 2 for D<sub>2</sub>. At room temperature (normal-H<sub>2</sub> or normal-D<sub>2</sub>) the *ortho/para* ratios lie very close to these high temperature limits. At 10 K, only the two first rotational levels  $J = 0$  and  $J = 1$  are significantly populated.

A transition from an *ortho* to a *para* level (and conversely) is called a nuclear spin conversion (NSC) that requires a change of the total nuclear spin together with a change of rotational state ( $\Delta J = 1$ ). The conversion can arise from the perturbation by a magnetic field gradient mixing the nuclear spin states. This magnetic field can be created, for example, by

neighbouring molecules.<sup>1</sup> In the case of D<sub>2</sub>, the coupling of the nuclear quadrupole moment of the deuterons to an external electric field gradient can also induce a nuclear spin conversion.<sup>2</sup>

The studies of the nuclear spin conversion of H<sub>2</sub> have been the subject of numerous experimental and theoretical studies since the 1930s, especially with the aim to prepare high purity samples of *para*- or *ortho*-hydrogen (or deuterium).<sup>1</sup> Techniques to prepare pure  $J = 0$  samples (*p*-H<sub>2</sub> or *p*-D<sub>2</sub>) are nowadays commonly used in laboratories for matrix isolation spectroscopy.<sup>3,4</sup> When pure molecular gas is liquefied, it is known that equilibration approaching the low temperature limit would require weeks. In order to prepare pure *ortho* or *para* samples, the conversion can be catalysed by some magnetic material or impurities to be efficient.<sup>5,6</sup> Gas-surface interactions employing metal oxides have been extensively used for this purpose. In the gas phase conversely, the conversion times are known to be extremely slow: once prepared, a *p*-H<sub>2</sub> gas phase sample are maintained pure at room temperature for months.

In pure solid hydrogen, the conversion is induced by the weak dipolar interaction between neighbouring *o*-H<sub>2</sub> molecules, giving a conversion rate at zero pressure of 1.9% per hour for H<sub>2</sub> and a much smaller value of 0.06% per hour for D<sub>2</sub>.<sup>2</sup> This rate can increase to 58% per hour (for H<sub>2</sub>) at high pressure (12.8 GPa).<sup>7</sup> *Ortho-para* conversion in solid hydrogen catalyzed by O<sub>2</sub> paramagnetic impurities (less than 0.1%) has been extensively studied at low temperatures using nuclear magnetic resonance spectroscopy.<sup>8–10</sup> The magnetic dipole interaction involving H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> species is decreasing very rapidly with their relative distance  $R$  (as  $1/R^6$ ). Consequently, the conversion induced by local catalysis centred around O<sub>2</sub> species has been used to investigate molecular diffusion in solids.<sup>8–14</sup> The conversion of *o*-H<sub>2</sub> to *p*-H<sub>2</sub> has been observed by infrared spectroscopy in microporous D<sub>2</sub>O ice formed at 12 K and saturated with H<sub>2</sub>. The time evolution of the complex spectra observed reveals a

<sup>a</sup> LAMAp/LERMA, UMR8112 du CNRS, de l'Observatoire de Paris et de l'Université de Cergy Pontoise, 5 mail Gay-Lussac,

95000 Cergy Pontoise Cedex, France

<sup>b</sup> LEPC Université de Saïda, BP138, E-NSAR, 20002 Saïda, Algérie

<sup>c</sup> UPMC Univ Paris 06, UMR 7092, LPMAA, F-75005, Paris,

France. E-mail: jean-luc.guesfillion@upmc.fr; Tel: +33(0)144279605

<sup>d</sup> CNRS, UMR 7092, LPMAA, F-75005, Paris, France

relaxation with a half time of 45 min. The authors have assigned this behaviour to a nuclear spin conversion most probably induced by a small contamination with molecular O<sub>2</sub>.<sup>15</sup>

In the case of H<sub>2</sub> physisorbed on metallic surfaces such as Ag, Cu, or on graphite, experiments using electron energy loss spectroscopy (EELS) have first revealed an *ortho-para* conversion achieved on the time scale of a few minutes.<sup>16–18</sup>

On the other hand, other experiments performed on Cu(100) have revealed much slower conversion rates.<sup>19</sup> More recently, the *ortho-para* conversion on Ag surfaces has been investigated by probing the molecules in the gas phase by a pump-probe technique: molecules were ionized selectively *via* resonance enhanced multi-photon ionization spectroscopy after a photo-stimulated desorption.<sup>20–22</sup> The conversion times for H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> physisorbed on Ag surface were estimated to be 700 and 1000 s respectively.<sup>22</sup> Higher conversion rates could be obtained by co-adsorption of O<sub>2</sub> on the surface or/and by photostimulation. These experiments support a theoretical model involving the transfer of an electron from the metal surface to the  $\sigma_u$  molecular orbital of hydrogen forming an intermediate state of negatively charged H<sub>2</sub>.<sup>21,23</sup>

These observations of a fast conversion rate on cold surfaces have been used as a benchmark for astrophysicists to interpret and model the evolution of the *ortho/para* ratios of H<sub>2</sub> in the interstellar medium.<sup>24</sup> The first  $J = 1$  rotational level lying high above the fundamental level (170 K for H<sub>2</sub>), the amount of *o*-H<sub>2</sub> is indeed an important parameter for the energy budget of a molecular cloud. The internal energy of *o*-H<sub>2</sub> acts as a reservoir of chemical energy, driving proton exchange reactions that can inhibit the formation of other species in pre-stellar cores.<sup>25</sup> In diffuse regions of the interstellar medium, H<sub>2</sub> is formed on the surface of cold bare grains (silicates or carbonaceous particles). The nascent *ortho/para* ratio arising from H-atom recombination process on solid surfaces has been predicted to be strongly dependent on the collision energy of the incident H atoms<sup>26</sup> and to lie in addition in the high temperature limit under interstellar conditions.<sup>27</sup> Very recently, Watanabe *et al.*<sup>28</sup> have measured H<sub>2</sub> *ortho/para* ratio after formation by H-atoms recombination on amorphous solid water (ASW) at 8 K. Again, the nascent *ortho/para* ratio found is close to 3, consistent with previous cases. This last situation is very relevant to dense molecular clouds where bare grains are covered by icy water-rich mantles. Besides chemical exchange mechanisms, spin conversion can be due to magnetic interaction that could occur on astrophysical time scales. In dense molecular clouds, molecular hydrogen can accumulate over water ice mantles.<sup>29</sup> In this context, it is important to investigate the conversion of H<sub>2</sub> at the surface of ASW at very low temperatures (typically 10 K).

In the present paper, we have investigated the *ortho-para* spin conversion of molecular hydrogen physisorbed at the surface of amorphous solid water (ASW) at 10 K. The experiments are based on REMPI spectroscopy for probing the rotational states of molecular hydrogen in the gas phase. Molecules are ionized very close to the surface, during thermally programmed desorption (TPD) experiments. In a previous paper, we already used combined REMPI and TPD techniques to study the adsorption of *o*-D<sub>2</sub> and *p*-D<sub>2</sub> on ASW.<sup>30</sup> No nuclear spin conversion had been observed on

the time scale of a simple TPD experiment (a few minutes). In this study, we investigate further the nuclear spin process by adding a delay (waiting time) between deposition and desorption. Co-adsorbed O<sub>2</sub> has also been used at different coverage to accelerate the conversion.

## 2. Experiment

The “FORMOLISM” set-up has been used in the same conditions as in previous studies.<sup>30–32</sup> Briefly, the ASW samples are prepared in an ultrahigh vacuum UHV chamber (10<sup>−10</sup> mbar) on a Cu (OFHC) block, that can be thermally controlled between 8 and 800 K, within 0.2 K precision and 1 K of absolute accuracy. ASW samples are prepared in two steps. A first layer of 250 ML (where 1 ML corresponds to monolayer  $\sim 10^{15}$  molecules cm<sup>−2</sup> for water) is condensed by spraying water vapour at 120 K in order to have a compact water ice film covering the metallic substrate. On top of this first layer, a thin film of 12 ML porous ASW is deposited at 10 K using background vapour pressure of water. The overall sample (non porous layer and porous thin layer) has the property of a porous amorphous ice, at least for the interaction with molecular hydrogen.<sup>31,32</sup> The sample is annealed at 32 K in order to avoid any further change during the next experiments done with thermal ramps ranging from 10 to 30 K. Before each experimental run, the sample is exposed to O<sub>2</sub> at 25 K. This temperature is used to ensure good diffusion of O<sub>2</sub> over the surface sample. A constant dose (0.75 × 10<sup>15</sup> molecules cm<sup>−2</sup>) of a normal mixture of *ortho*- and *para*-hydrogen at room temperature is exposed to the surface held at 10 K. After a delay, the sample is heated with a 10 K min<sup>−1</sup> linear ramp (TPD). The desorption signal is recorded using a quadrupole mass spectrometer (QMS Hiden 3F). Simultaneously a laser ionization signal coupled to a time of flight (TOF) detector is used to detect selectively a given rotational state. The desorption signals from the  $J = 0$  and the  $J = 1$  states are recorded alternately by selecting a specific  $Q(J)$  transition of the  $(2 + 1)$  REMPI E,F  $^1\Sigma_g^+ (v' = 0, J) - X \ ^1\Sigma_g^+ (v'' = 0, J)$  spectrum. Photons are produced by a tunable dye laser (Quantel-TDL90) pumped with the second harmonic of a Nd:YAG laser (Quantal-YG981E) pulsing at 20 Hz. The visible light of the dye laser is frequency-tripled (*via* a mixing after doubling scheme using BBO and KDP crystals respectively) in order to produce photons in the 200–206 nm wavelength range with energies in the 200–500  $\mu$ J pulse<sup>−1</sup> range. The laser beam is focused 5 mm away from the surface. In the following, the  $J$ -state selected intensities recorded during the desorption phase (Lecroy DSO 6050) are integrated and normalized to those recorded during the deposition phase. Exposures expressed in ML were estimated from the time integrated background pressure, assuming a sticking efficiency of 1 for all the compounds used in this experiment.

## 3. Results

Fig. 1 and 2 show the relative population of rotationally selected D<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> molecules, respectively, as a function of their residence time on ASW. Before being thermally evaporated from the surface and detected by REMPI,

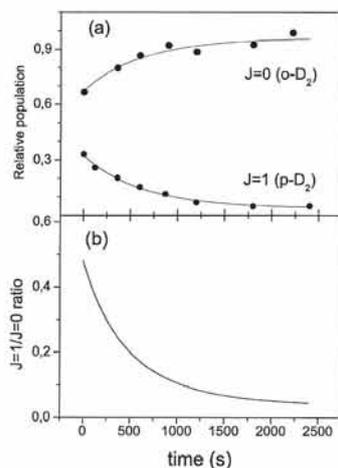


Fig. 1 Time evolution of the  $J$ -selected relative populations of 0.75 ML  $\text{D}_2$  on porous ASW with 0.012 ML of co-adsorbed  $\text{O}_2$ ; (a)  $p\text{-D}_2$  ( $J = 1$ ) and  $o\text{-D}_2$  ( $J = 0$ ) populations (full circles). Single exponential fitted functions (full lines)  $f(t) = A + (1 - A)\exp(-t/\tau)$  for  $p\text{-D}_2$  ( $J = 1$ ) and  $[1 - f(t)]$  for  $o\text{-D}_2$  ( $J = 0$ ); (b) time evolution of the  $J = 1/J = 0$  ( $p/o$  ratio) given by  $f(t)/[1 - f(t)]$ . Parameters  $A$  and  $\tau$  are given in Table 1.

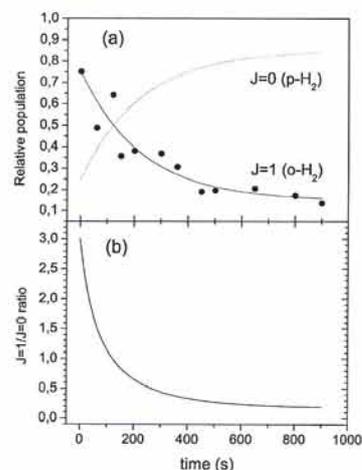


Fig. 2 Time evolution of the  $J$ -selected relative populations of 0.75 ML  $\text{H}_2$  on porous ASW with 0.012 ML of co-adsorbed  $\text{O}_2$ ; (a)  $o\text{-H}_2$  ( $J = 1$ ) (full circles). Single exponential fitted function  $f(t) = A + (1 - A)\exp(-t/\tau)$  of the  $o\text{-H}_2$  ( $J = 1$ ) population (full line); time evolution given by  $[1 - f(t)]$  for the  $p\text{-H}_2$  ( $J = 0$ ) population (dashed line) (b) time evolution of the  $J = 1/J = 0$  ( $o/p$  ratio) given by  $f(t)/[1 - f(t)]$ . Parameters  $A$  and  $\tau$  are given in Table 1.

molecules were adsorbed on the ice film maintained at 10 K during a predefined period of time. In both cases ( $\text{H}_2$  or  $\text{D}_2$ ), 0.012 ML of  $\text{O}_2$  is previously deposited on the ice film. The time scale is defined as the delay between the end of the  $\text{H}_2$  ( $\text{D}_2$ ) deposition phase and the beginning of the  $\text{H}_2$  ( $\text{D}_2$ ) desorption phase (TPD). Simultaneous to the detection of  $J$ -selected molecules by laser ionisation, the QMS records the total amount of  $\text{H}_2$  ( $\text{D}_2$ ) molecules desorbing from the surface. This signal (not shown) exhibits a systematic slow decay with time, of about 10 and 20% in 1000 s for  $\text{D}_2$  and  $\text{H}_2$ , respectively. This behavior might be due to desorption from binding sites having low binding energy, since the interaction of  $\text{D}_2$  with ASW is characterized by a wide range of binding energy distribution.<sup>31</sup> A systematic correction has been applied to the  $J$ -selected data recorded with the laser, to account for this slight decrease with time of the total amount of molecules adsorbed on ASW surface. In Fig. 1, the time evolution of the relative  $J = 1$  ( $p\text{-D}_2$ ) population levels could be fitted by a single exponential decay function  $f(t)$  with a decay time constant of  $(600 \pm 50)$  s for  $\text{D}_2$ . That of the  $J = 0$  ( $o\text{-D}_2$ ) evolves with the same dynamics and could be simulated using the corresponding exponential growth  $[1 - f(t)]$ . Fig. 1b displays the time evolution of the  $J = 1/J = 0$  ratio given by  $f(t)/[1 - f(t)]$ . Similar results are shown in Fig. 2 in the case of  $\text{H}_2$ , for which the  $J = 1$  ( $o\text{-H}_2$ ) relative population could also be fitted by a single exponential decay giving a time constant of  $(220 \pm 50)$  s. In Fig. 3, the relative population of

the  $J = 1$  ( $p\text{-D}_2$ ) population level is compared at various  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$  coverage. The experimental data points have been fitted using a simple exponential decay function of

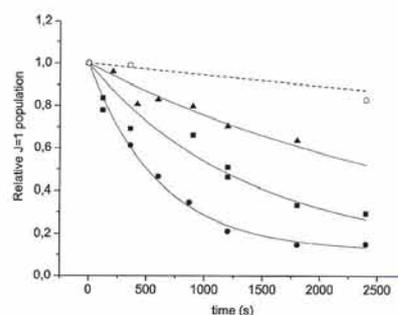


Fig. 3 Time evolution of the relative  $p\text{-D}_2$  ( $J = 1$ ) population measured by REMPI and after thermal desorption from ASW; 0.75 ML  $\text{D}_2$  with 0.012 ML  $\text{O}_2$  (full circles); 0.25 ML  $\text{D}_2$  with 0.012 ML  $\text{O}_2$  (full squares); 0.75 ML  $\text{D}_2$  with 0.001 ML  $\text{O}_2$  (full triangles); 0.75 ML  $\text{D}_2$ , with 0 ML  $\text{O}_2$  (open circles). Full lines are fitted functions  $f(t) = A + (1 - A)\exp(-t/\tau)$ ; dotted line is a linear fit. Parameters  $A$  and  $\tau$  are given in Table 1.

**Table 1** Conversion times and limits obtained for various H<sub>2</sub> (or D<sub>2</sub>) and O<sub>2</sub> coverage

H <sub>2</sub> or D <sub>2</sub> /ML	O <sub>2</sub> /ML	$\tau$ /s	$A$
0.75 (H <sub>2</sub> )	0.012	220 (50)	0.19 (6)
0.75 (D <sub>2</sub> )	0.012	600 (50)	0.12 (3)
0.75 (D <sub>2</sub> )	0.001	3065 (250)	0.12 (10)
0.25 (D <sub>2</sub> )	0.012	1340 (150)	0.12 (10)

the type  $f(t) = A + (1 - A)e^{-t/\tau}$ . The fitted decay time constant and  $A$  parameters obtained are given in Table 1.

#### 4. Discussion

In these experiments, the temperature is maintained at 10 K over long periods of times (up to 2400 s) and is then rapidly increased ( $\sim 120$  s) up to 30 K for the purpose of TPD. Considering the energetic structure of molecular hydrogen in the gas phase, only two rotational levels  $J = 0$  and  $J = 1$  are expected to be significantly populated at thermal equilibrium within the 10–30 K thermal range. Indeed, we have already shown in a preceding paper<sup>30</sup> that the  $J = 0$  and the  $J = 1$  levels could be detected, but not the  $J = 2$  level. This detection was made in the same manner during the thermal desorption of hydrogen from ASW surface induced by the 10 to 30 K thermal ramp. In other words, these results have demonstrated that the population of *ortho* and *para* levels were in agreement with a 10 K thermal equilibrium within each specific spin modification (only one level populated in each spin modification). By contrast, these results had also shown that their relative population (*ortho-para* ratio given by  $J = 0/J = 1$ ) was that of the initial normal-D<sub>2</sub> used for gas deposition at room temperature, but not that expected at 10 K. In these latter experiments, both deposition and desorption manipulations take about 2–3 min.<sup>30</sup> We concluded that thermal equilibrium of the gas adsorbed on the surface was achieved, but that no spin conversion had occurred on the time scale of the experiment, neither due to the interaction of D<sub>2</sub> with the 10 K ASW surface, nor due to the heating ramp (10 to 30 K) of the TPD. In the present experiment, when normal-D<sub>2</sub> is physisorbed on the 10 K surface, we can assume, based on that previous study, that the initial relative population is the following: 1/3 of the total population in the  $J = 1$  (*p*-D<sub>2</sub>) level and 2/3 in the  $J = 0$  level (*o*-D<sub>2</sub>). Thus, these values have been set as initial population ratio in Fig. 1. Although *p*-D<sub>2</sub> ( $J = 1$ ) is known to be slightly more strongly bound to ASW than *o*-D<sub>2</sub> ( $J = 0$ ), the energy difference ( $\sim 1.4$  meV) is extremely small with respect to the wide range of binding energies available at surface, and is not expected to have a significant effect on the initial relative population.<sup>30</sup> One can note that the total population (the sum of  $J = 1$  and  $J = 0$  relative population) is kept constant at any time (Fig. 1). This behaviour clearly shows a transfer of population from the  $J = 1$  to the  $J = 0$  level, which corresponds obviously to the nuclear spin conversion occurring at the surface of ASW, and accelerated by the presence of molecular O<sub>2</sub>. A similar procedure was applied for H<sub>2</sub> as shown in Fig. 2, with  $\frac{2}{3}$  and  $\frac{1}{3}$  of the spin population set initially in the  $J = 1$  (*o*-H<sub>2</sub>) and  $J = 0$  (*p*-H<sub>2</sub>) respectively.

Fig. 1b and 2b show the spin population ratio deduced from the  $Q(J)$  lines temporal evolution. In the case of complete equilibrium, the  $J = 1/J = 0$  population ratios are expected to converge to their 10 K thermodynamic equilibrium value. For gas phase D<sub>2</sub> molecules, this limit lies close to zero ( $\sim 3 \times 10^{-3}$ ). In this study, we observe an asymptotic trend of  $4 \times 10^{-2}$  in the case of D<sub>2</sub> (Fig. 1b) that is very close to that expected, but still higher. The limit can differ from that of the gas phase value because the rotational energy structure for D<sub>2</sub> physisorbed on ASW is not that of the freely rotating molecules. Infrared spectra of molecules trapped in cryogenics matrices are known to exhibit generally reduced rotational constants.<sup>33</sup> EELS spectra obtained for H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> physisorbed on Ag surface have revealed a rotational structure very close to that of a free 3D rigid rotor.<sup>19</sup> On the other hand, we note that separation between the two first rotational levels (corresponding to a reduction of 50% of the rotational constant) is consistent with a 2D rotational model and with inelastic neutron scattering observations of H<sub>2</sub> adsorbed on activated alumina.<sup>1</sup> In the present case, the effective rotational constant of D<sub>2</sub> would have to be reduced by 20% in order to obtain the limit observed, which indicates rotational behaviour that would be slightly perturbed by the interaction with ASW. Nevertheless, the results obtained for H<sub>2</sub> (Fig. 2) are not in very good agreement with this picture. The expected  $J = 1/J = 0$  intensity ratio is negligible in the gas phase ( $\sim 2 \times 10^{-3}$ ), while a limit close to 0.2 is obtained in this experiment (Fig. 2b). The effective rotational constant that would give such a limit corresponds to 20% of the gas phase constant. This deviation appears too high in comparison with D<sub>2</sub>. This suggests that the difference of the  $J = 1/J = 0$  limit from the expected value seen for H<sub>2</sub> could have another origin. Actually, the NSC of H<sub>2</sub> occurs much faster than D<sub>2</sub>. In addition, the NSC rates are known to be highly sensitive to the temperature.<sup>33</sup> Therefore, a nuclear spin conversion during the TPD sequence cannot be completely excluded in the case of H<sub>2</sub>. This phenomenon would act as a back-conversion effect, giving a transfer of population from  $J = 0$  to  $J = 1$  when the sample is heated for TPD. However, the asymptotic limit seen for H<sub>2</sub> corresponds to a spin temperature of 45 K, whereas molecules are desorbing from the sample in the 20–25 K temperature range. Another interpretation for the unexpected limit observed would be that a small fraction of species lying on the surface has not been converted. This phenomenon could originate from the highly porous nature of our ASW sample. Small water cavities may trap and surround some of the hydrogen molecules, preventing their diffusion and efficient interaction with O<sub>2</sub> molecules. In this context, differences observed between H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> still have to be explained. Finally, more realistic explanation arises from the fact that molecular hydrogen is the main residual gas present in the vacuum chamber; while D<sub>2</sub> is not. In the experimental conditions used in the present study, one can estimate that up to 0.2 ML of residual H<sub>2</sub> can interact with the surface of ASW in 1000 s. This gas being at 300 K sticks continuously on ASW and obviously affects the number of *o*-H<sub>2</sub> adsorbed on the ASW sample for long-time running experiments. For this reason, most of the experiments have been preferentially performed using D<sub>2</sub> instead of H<sub>2</sub>.

In general, NSC can proceed *via* proton exchanges due to chemical reactions or by magnetic interactions. Only the second case has to be considered here since molecular hydrogen doesn't react with H<sub>2</sub>O or O<sub>2</sub>. There are several types of magnetic interactions that can induce NSC. The first type is the magnetic dipole-dipole interaction between hydrogen molecules including both the interaction between nuclear spin (spin-spin interaction) and between spin and the rotational magnetic moment (spin-rotation interaction). The second is the coupling between the nuclear quadrupole moments (that holds for D<sub>2</sub> only). In the presence of paramagnetic oxygen, the conversion rates are expected to be dominated by the dipolar magnetic interaction between the oxygen molecules and the nuclei of hydrogen molecules.<sup>2,8,10,11</sup> In these conditions, the conversion efficiency is strongly dependent on the intermolecular distance between hydrogen and oxygen molecules. The spin flip of hydrogen molecules is known to occur in a relatively short time in the vicinity of the O<sub>2</sub> paramagnetic centres.<sup>8</sup> Thus, the diffusion of hydrogen and oxygen molecules on the surface of ASW is expected to play an important role in NSC dynamics. The diffusion of molecular oxygen on the water ice surface is not expected at 10 K.<sup>34</sup> On the other hand, the diffusion of hydrogen molecules, which are less tightly bound to the surface, is more effective at 10 K. Therefore, the dynamics of the nuclear spin conversion on the 10 K surface is expected to be driven by the mobility of hydrogen molecules, rather than that of oxygen molecules. The dynamics of the  $Q(1)$  lines observed in this study can be qualitatively fitted with a single exponential decay. This behavior is consistent with a dynamics dominated by the time scale for diffusion. This is similar to that found for H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> on Ag surface<sup>23</sup> for which the time scales for conversion in the vicinity of O<sub>2</sub> were found to be  $\sim 10$  s for H<sub>2</sub> and  $\sim 50$  s for D<sub>2</sub>. Such values are very short as compared to the typical time constants observed in this study. The picture given by a conversion kinetics driven by hydrogen diffusion is thus consistent with the present conditions.

We consider now the comparison between D<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> results (Fig. 1 and 2). The decay time constants obtained for D<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> at high O<sub>2</sub> coverage (0.012 ML) are 600 and 220 s, respectively (Table 1). Several factors have to be considered for comparison. The magnetic dipole interactions involve the square of the magnetic moments. In addition, considering a population transfer from  $J = 1$  to  $J = 0$ , the matrix element related to the spin conversion has to be averaged over the initial ( $J = 1$ ) states and sum over the final ( $J = 0$ ) states. Considering that the magnetic moment of the deuteron is about 1/3 that of the proton, but that in counterpart the number of  $J = 0$  D<sub>2</sub> states is 6 times that of  $J = 0$  H<sub>2</sub> state, the interaction is expected to be  $\sim 1.7$  larger in the case of H<sub>2</sub> as compared to D<sub>2</sub>. In the present study, the observed conversion time ratio of  $2.7 \pm 1$ , which is consistent with the dipole-dipole interaction model.

The NSC dynamics has been observed at various O<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> coverage, as shown in Fig. 3. It should be stressed that the O<sub>2</sub> exposures given in ML in the present study should not be compared directly to that given in ref. 22 concerning experiments performed on Ag surface. We shall recall that due to the highly porous nature of our ASW sample, the

effective surface area of a 10 ML thick porous sample lies far above the 5 ML in ref. 22. Taking this parameter into account, the highest O<sub>2</sub> coverage used in this study cannot exceed 0.2% of the total surface area. The results should rather be compared with the measurements made at 0.005 ML O<sub>2</sub> coverage on a flat Ag surface.<sup>22</sup> In this condition, the resulting conversions of  $(664 \pm 93)$  s and  $(170 \pm 27)$  s they obtained for D<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> respectively are in very good agreement to that found with 0.012 ML O<sub>2</sub> in the present study (Table 1). It confirms that very similar processes occur on both surfaces. As seen in Fig. 3, the conversion rates are sensitive to both O<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> coverage, as expected from a dipole-magnetic interaction occurring at the surface of ASW. Fig. 3 and Table 1 indicate that a decrease of O<sub>2</sub> exposure by one order of magnitude (0.001 ML or  $\sim 0.02\%$  of O<sub>2</sub> coverage) leads to a conversion rate lowered by a factor of 2. Although long conversion times cannot be estimated confidently in the present case, we note that this factor appears lower than expected. We also show in Fig. 3 (and Table 1) that a decrease by a factor of 3 of D<sub>2</sub> coverage behaves as an intermediate case between low (0.001 ML) and high (0.012 ML) O<sub>2</sub> exposure. We stress that the amorphous nature of ASW leads to a distribution of binding energies for molecular hydrogen on ASW. This is associated to a strong dependency of the binding energy and diffusion barrier with coverage.<sup>31</sup> Thus, at very low D<sub>2</sub> coverage, most molecules are expected to be strongly bound to the surface and to diffuse hardly. Larger time scales for conversion are therefore not surprising at low coverage with respect to higher coverage for which part of molecules are less tightly bound to the surface and diffuse more efficiently. This effect also confirms the non-equivalent role of both species, but a more systematic study and analysis of the dose dependency for each species is still required to give a quantitative estimate of the coverage effect. Especially, complementary experiments using H<sub>2</sub> should be performed.

By contrast to that found on a metallic surface, the conversion times observed on ASW are not measurable in our experimental time range. On an oxygen free surface, the conversion could arise from interaction of molecular hydrogen with *ortho*-H<sub>2</sub>O molecules ( $J = 1$ ) on one side, and with other hydrogen molecules diffusing on the surface on the other side. In our experiment, the water sample is prepared by condensation of normal water a few hours prior to the experimental runs. Assuming full thermal equilibrium, the *ortho/para* ratio of water at 10 K is very low (0.3). On the ASW sample dominated by *para*-H<sub>2</sub>O molecules, the conversion of molecular hydrogen should therefore be dominated by magnetic dipole-dipole interactions between hydrogen molecules, with in addition quadrupole interactions equally contributing in the case of deuterium.<sup>2</sup> These conditions are therefore more comparable to the solid hydrogen case. Despite a few attempts, we failed in determining a clear time evolution of the  $J = 1$  population on oxygen free ASW surface. We estimate a slight fall  $< 15\%$  per hour. This value is still three orders of magnitude larger than the rate found in pure solid hydrogen.<sup>2</sup> A faint contamination by residual oxygen impurities, present initially in water, that we estimate below 1/1000 from QMS data, can be present in our water sample. This residual O<sub>2</sub> trace could mask the slow relaxation due to interaction with pure water. The very slow

conversion rates observed in our experiment is also in contrast with that previously reported by Hixson *et al.*<sup>15</sup> for H<sub>2</sub> adsorbed on solid D<sub>2</sub>O. This is also in contradiction with the variation of *o*-H<sub>2</sub> and *p*-H<sub>2</sub> population observed in 20 min by Watanabe *et al.*<sup>28</sup> after formation of H<sub>2</sub> by H-atoms recombination on ASW. Again, this discrepancy could arise from an *ortho-para* conversion induced by a low level of oxygen contamination in their experiments. The present long conversion times for molecular hydrogen interacting with water ice is of particular interest when compared to the very short conversion times predicted for pure solid water.<sup>35</sup> In both cases (solid H<sub>2</sub>O or H<sub>2</sub> adsorbed on ASW), NSC originates from the dipolar magnetic interactions created by the spin of the H-atoms surrounding the molecule. However, the strong deviation in NSC times probably arises from the fact that water molecules are frozen in solid ice whereas molecular hydrogen is almost freely rotating at the surface of the ice.

### 5. Astrophysical implications

Our experiment brings important new highlights for understanding the role of icy grains mantles in governing the molecular hydrogen *ortho-para* ratio in the interstellar medium. The dust grains are indeed generally considered as an efficient catalyst for the nuclear spin conversion in astrophysical media. In photon-dominated regions, Le Boulout considers for example, that molecular hydrogen is converted when its residence time on bare grains exceeds 1 min.<sup>24</sup> The present experiment clearly indicates that much larger residence times are needed to induce NSC on pure water ice. In the case of the porous ASW, the binding energies are widely spread (from 30 to 70 meV) depending on the surface coverage.<sup>30,32</sup> At extremely low coverage (high binding energies), H<sub>2</sub> (D<sub>2</sub>) residence times on a pure water ice surface at 10 K are comparable to the lifetime of a molecular cloud.<sup>30,32</sup> Thus, NSC could apply in this case. At higher coverage on the contrary (low binding energy), the molecules interact with the surface for a few minutes before returning to the gas phase which is too short to produce NSC. As a matter of fact, interstellar ices are continuously exposed to neutral atoms, ions and UV photons.<sup>36</sup> Consequently, real interstellar ices might not be as porous as prepared in the laboratory<sup>36-38</sup> and many other molecules, including possibly O and O<sub>2</sub> should in addition be present at the surface. In this case, the conversion times would obviously be dramatically affected and the *ortho-para* ratios could be reduced as compared to the initial ones. Thus we conclude that under interstellar conditions, *ortho-para* ratios are difficult to predict since they are highly dependent on coverage, ice morphology and composition.

### 6. Conclusions

The nuclear spin conversion of molecular hydrogen physisorbed on the surface cold ASW has been investigated by combining TPD and REMPI techniques. The presence of co-adsorbed paramagnetic O<sub>2</sub> species (0.02% to 0.2% of the surface coverage) provides evidence of efficient acceleration of population transfer from the  $J = 1$  to the  $J = 0$  level at 10 K. At the

highest O<sub>2</sub> coverage (0.2%) the single exponential decay of the  $J = 1$  level provides characteristic time decays of  $(600 \pm 50)$  s and  $(220 \pm 50)$  s for D<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> respectively. The conversion times and their isotopic dependence are consistent with a picture in which the nuclear spin conversion occurs close to oxygen paramagnetic centres and where molecular hydrogen diffusion on ASW surface plays a central role.

On the surface of pure water ice, conversion rates are dramatically reduced in contrast with previous estimates. The results suggest that under interstellar conditions, the nuclear spin conversion is expected to depend strongly on the actual ice morphology, coverage and chemical composition, making the predictions for the gas phase *ortho-para* ratio measured in space very difficult in the specific case of molecular hydrogen. Pure water ice cannot be considered as an efficient catalyst of the NSC for hydrogen, except in the presence of other paramagnetic species.

### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge strong financial support from Agence Nationale de la Recherche (ANR) under contract 07-BLAN-0129 and contract ANR-09-BLAN-0066-01, Conseil Régional d'Ile de France (CR IdF) under SESAME contract I-07-597R, Conseil Général du Val d'Oise (CGVO95), and the national program PCMI (Physique et Chimie du Milieu Interstellaire) funded by the CNRS, and the European Community FP7-ITN-Marie-Curie Programme (grant agreement #2382258).

### References

- 1 I. F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.*, 1980, **52**, 393.
- 2 K. Motizuki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1956, **12**, 163-170.
- 3 L. Andrews and X. Wang, *J. Chem. Phys.*, 2004, **75**, 3039.
- 4 S. Tam and M. E. Fajardo, *Rev. Sci. Instrum.*, 1999, **70**, 1926-1932.
- 5 F. G. Brickwedde, R. B. Scott and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 653-660.
- 6 D. R. Rossington and V. F. Capozzi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1974, **57**, 474-477.
- 7 M. G. Pravica and I. F. Silvera, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**, 4180-4183.
- 8 V. Shevtsov, A. Scherbakov, P. Malmi, E. Ylinen and M. Punkkinen, *J. Low Temp. Phys.*, 1996, **104**, 211-235.
- 9 V. Shevtsov, P. Malmi, E. Ylinen and M. Punkkinen, *J. Low Temp. Phys.*, 1999, **114**, 431-444.
- 10 V. Shevtsov, P. Malmi, E. Ylinen and M. Punkkinen, *Physica B*, 2000, **284**, 385-386.
- 11 K. Motizuki and T. Nagamiya, *J. Phys. Soc. Japan*, 1956, **11**, 654-666.
- 12 L. I. Amstutz, J. R. Thompson and H. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **21**, 1175-1177.
- 13 H. J. Vinegar, J. J. Byleckie and R. V. Pound, *Phys. Rev. B*, 1977, **16**, 3016-3023.
- 14 F. Schmidt, *Phys. Rev. B*, 1974, **10**, 4480-4484.
- 15 H. G. Hixson, M. J. Wojcik, M. S. Devlin, J. P. Devlin and V. Buch, *J. Chem. Phys.*, 1992, **92**, 753-767.
- 16 P. Avouris, D. Schmeisser and J. E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.*, 1982, **48**, 199-202.
- 17 K. Svensson and S. Andersson, *Surf. Sci. Lett.*, 1997, 40-44.
- 18 R. E. Palmer and R. F. Willis, *Surf. Sci. Lett.*, 1987, **179**, 1-5.
- 19 S. Andersson and J. Harris, *Phys. Rev. Lett.*, 1982, **48**, 545-548.
- 20 K. Fukutani, K. Yoshida, M. Wilde, W. A. Dino, M. Matsumoto and T. Okano, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**, 096103.

- 21 K. Niki, T. Kawauchi, M. Matsumoto, K. Fukutani and T. Okano, *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 201404.
- 22 K. Niki, S. Ogura, M. Matsumoto, T. Okano and K. Fukutani, *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, 085408.
- 23 E. Ilisca, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**, 667–670.
- 24 J. Le Bourlot, *Astron. Astrophys.*, 2000, **360**, 656.
- 25 D. R. Flower, G. Pineau des Forêts and C. M. Walmsley, *Astron. Astrophys.*, 2006, **449**, 661–629.
- 26 S. Morisset, F. Aguilon, M. Sizun and V. Sidis, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 194702.
- 27 J. Takahashi, *Astrophys. J.*, 2001, **561**, 254–263.
- 28 N. Watanabe, Y. Kimura, A. Kouchi, T. Chigai, T. Hama and V. Pirronello, *Astrophys. J. Lett.*, 2010, **714**, L233–L237.
- 29 L. Kristensen, L. Amiaud, F. Dulieu and J. L. Lemaire, *Astron. Astrophys.*, 2010, in press.
- 30 L. Amiaud, A. Momeni, F. Dulieu, J.-H. Fillion, E. Matar and J. L. Lemaire, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**, 053101.
- 31 L. Amiaud, J.-H. Fillion, S. Baouche, F. Dulieu, A. Momeni and J.-L. Lemaire, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 094702.
- 32 J.-H. Fillion, L. Amiaud, E. Congiu, F. Dulieu, A. Momeni and J. L. Lemaire, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 4396–4402.
- 33 X. Michaut, A.-M. Vasserot and L. Abouaf-Marguin, *Vib. Spectrosc.*, 2004, **34**, 83–93.
- 34 E. Matar, E. Congiu, F. Dulieu, A. Momeni and J. L. Lemaire, *Astron. Astrophys.*, 2008, **492**, L17–L20.
- 35 G. Buntkowsky, H. H. Limbach, B. Walaszek, A. Adamczyk, Y. Xu, H. Breitzke, A. Schweitzer, T. Gutmann, M. Wachtler, J. Frydel, T. Elmmler, N. Amadeu, D. Tietze and B. Chaudret, *Z. Phys. Chem.*, 2008, **222**, 1049–1063.
- 36 M. E. Palumbo, *Astron. Astrophys.*, 2006, **453**, 903–909.
- 37 M. E. Palumbo, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2005, **6**, 211.
- 38 M. E. Palumbo, G. A. Baratta, G. Leto and G. Strazzulla, *J. Mol. Struct.*, 2010, **972**, 64–67.



COMPETING MECHANISMS OF MOLECULAR HYDROGEN FORMATION IN CONDITIONS  
 RELEVANT TO THE INTERSTELLAR MEDIUM

J. L. LEMAIRE<sup>1</sup>, G. VIDALI<sup>1,3</sup>, S. BAOUCHE<sup>1</sup>, M. CHEHROURI<sup>1,2</sup>, H. CHAABOUNI<sup>1</sup>, AND H. MOKRANE<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LAMAP/LERMA, UMR8112 du CNRS, de l'Observatoire de Paris et de l'Université de Cergy Pontoise, 5 mail Gay-Lussac, 95000 Cergy Pontoise Cedex, France;  
 jean-louis.lemaire@obspm.fr

<sup>2</sup> LEPC Université de Saïda, BP138, ENSAR, 20002 Saïda, Algérie

Received 2010 September 25; accepted 2010 November 8; published 2010 November 29

ABSTRACT

The most efficient mechanism of the formation of molecular hydrogen in the current universe is by association of hydrogen atoms on the surface of interstellar dust grains. The details of the processes of its formation and release from the grain are of great importance in the physical and chemical evolution of the space environments where it takes place. The main puzzle is still the fate of the 4.5 eV released in H<sub>2</sub> formation and whether it goes into internal energy (rovibrational excitation), translational kinetic energy, or heating of the grain. The modality of the release of this energy affects the dynamics of the ISM and its evolution toward star formation. We present results of the detection of the rovibrational states of the just-formed H<sub>2</sub> as it leaves the surface of a silicate. We find that rovibrationally excited molecules are ejected into the gas phase immediately after formation over a much wider range of grain temperatures than anticipated. Our results can be explained by the presence of two mechanisms of molecule formation that operate in partially overlapping ranges of grain temperature. A preliminary analysis of the relative importance of these two mechanisms is given. These unexpected findings, which will be complemented with experiments on the influence of factors such as silicate morphology, should be of great interest to the astrophysics and astrochemistry communities.

*Key words:* astrochemistry – ISM: atoms – ISM: molecules – methods: laboratory – molecular processes

1. INTRODUCTION

As the most abundant molecule in the universe, hydrogen influences both the way stars are formed and the chemical evolution of interstellar clouds. Although it was recognized long ago that the formation of molecular hydrogen most likely occurs on dust grains (Hollenbach & Salpeter 1971), as the radiative recombination involves spin-forbidden transition from the protomolecule to the ground state, it is only in the last decade that experiments were done aimed at understanding the mechanism and measuring the rates of H<sub>2</sub> formation on dust grain analogs in simulated space environments (Pirronello et al. 1997).

The energy that the nascent molecule brings into the interstellar medium (ISM) is of interest in the overall evolution of space environments and in programs of detection of excited H<sub>2</sub> in space. Measurements of the translational energy of HD from amorphous water-ice showed that the just-formed HD can carry energy into the ISM and could be detected (Manicò et al. 2001). The observed abundance of warm H<sub>2</sub> gas in outer layers of photodissociation regions (PDRs) is hard to explain with current models, and contributions of excited H<sub>2</sub> from grains have been invoked (Habart et al. 2004). Searches of rovibrational excitation of H<sub>2</sub> that could be ascribed to “UV formation pumping” in PDR and dense clouds yielded no positive detection (Tiné et al. 2003; Lemaire & Field 2001; Thi et al. 2009).

Laboratory studies can help observational searches by assessing how the energy is distributed and by characterizing rovibrational excitations upon H<sub>2</sub> formation so to distinguish it from other excitation mechanisms, such as UV excitation, collisions, and shocks.

Results of experiments of H<sub>2</sub> formation on surfaces of polycrystalline and amorphous silicates (Pirronello et al. 1997;

Vidali et al. 2007, 2009), amorphous water-ice (Roser et al. 2003; Horneker et al. 2003; Amiaud et al. 2007), highly oriented pyrolytic graphite (HOPG; Islam et al. 2007; Latimer et al. 2008), and amorphous carbon (Katz et al. 1999) are consistent with H<sub>2</sub> formation via the Langmuir–Hinshelwood (L-H) mechanism or possibly the Harris–Kasemo (H-K) “hot atom” mechanism (Harris & Kasemo 1981), at least when the number of atoms on the surface is small. While the L-H mechanism is known to occur in the vast majority of chemical reactions at surfaces, the other involves the superthermal motion of atoms as they land on the surface. In this case, atoms are not accommodated by the surface, and the new molecule can carry substantial energy in translational and rovibrational excitations. Another mechanism, the Eley–Rideal reaction, consists in the direct reaction, without prior energy accommodation, of an atom from the gas phase with one on the surface. This mechanism is operative in H<sub>2</sub>/HD formation in H-loaded amorphous carbon (Mennella 2008). Photodissociation of amorphous solid water also involves other mechanisms to yield both cold and hot H<sub>2</sub> products (Yabushita et al. 2008).

Most of the prior work on H<sub>2</sub> formation via the H-K mechanism was done on metals and semiconductors, where there is large condensation energy (Kammler et al. 2000). It has not been established whether or how the H-K mechanism operates in H<sub>2</sub> formation on dust grain analogs at low temperature (<20 K). Experiments showed that rovibrationally hot molecules formed on ice leave the surface de-excited (Congiu et al. 2009). On HOPG (Islam et al. 2007; Latimer et al. 2008; Zecho et al. 2002), a large fraction of molecules desorb in the  $\nu = 4$  state, but in this case the measurements were done at higher sample temperature (>15 K) than in the other studies. This leads to two pressing questions: (1) whether and how silicates, which are a major constituent of interstellar dust and shown to catalyze H<sub>2</sub> formation at low temperature via the L-H mechanism (Vidali et al. 2009), are also involved in the formation of highly excited H<sub>2</sub>; and (2) over which grain temperature range the formation

<sup>3</sup> Current address: Physics Department, Syracuse University, Syracuse, NY 13244, USA

No. 2, 2010

COMPETING MECHANISMS OF MOLECULAR HYDROGEN FORMATION

L157

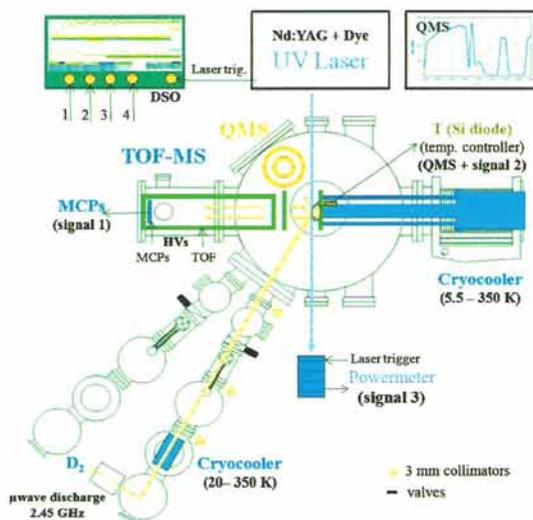


Figure 1. Schematic of the "FORMOLISM" (FORmation of MOlecules in the InterStellar Medium) apparatus used for these experiments.

of excited  $\text{H}_2$  occurs, since this is relevant to understanding  $\text{H}_2$  formation in ISM regions where the L-H mechanism does not work because of the high temperature of grains (Habart et al. 2004; Cazaux & Tielens 2004).

We report here the detection of rovibrationally hot  $\text{D}_2$  formed on the surface of a silicate (deuterium is used because hydrogen is the main background gas in a well-baked ultra-high vacuum apparatus); we show that it occurs in a surface temperature range that, while consistent with the weak interaction between D and the silicate, is much wider than thermal programmed desorption (TPD) experiments indicated (Perets et al. 2007). We propose that it must be ascribed to the H-K mechanism competing with the L-H mechanism in the formation of  $\text{D}_2$ .

## 2. EXPERIMENTAL METHODS AND RESULTS

Experiments are performed using the setup of Figure 1. We summarize here the major features; details are given in Baouche (2004), Amiaud (2006), and Matar (2009).

The apparatus consists of an ultra-high vacuum stainless steel chamber ( $<10^{-10}$  mbar). At its center, a sample holder is thermally connected to the cold finger extension of a closed-cycle He cryostat. The temperature (in the 5.5–350 K range) is measured with two calibrated Si diodes, one clamped on the sample and another on the tip of the second stage of the cryostat where a resistive heater is located. In a TPD, the combination of the length and cooling power of the cold finger yields a delayed desorption of gases adsorbed on the sample supports. This allows us to separate the contribution of the sample of the one from other parts of the cold finger. An amorphous olivine-type silicate film was kindly provided by Dr. D' Hendecourt (IAS Orsay) by thermal evaporation of San Carlos olivine (Djouadi et al. 2005) onto a gold-coated substrate. Its properties have been

checked by infrared spectroscopy on a KBr substrate coated by a silicate film at the same time as the copper sample (Davoisne et al. 2008).

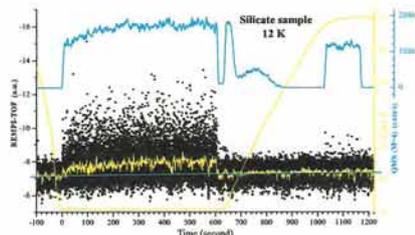
The atomic jet is prepared in a microwave cavity in a triply differentially pumped line. The beam is bent in a teflon tube connected to a thick aluminum cone-shaped nozzle attached to a closed-cycle He cryostat. In this way, we ensure that no light or excited molecules created in the plasma reach the surface. We checked that no excited molecules are detected in the beam, either at room temperature or at 50 K. The experimentally estimated  $\text{D}_2$  beam flux is  $\sim 9 \times 10^{12}$  molecules  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . The  $\text{D}_2$  dissociation is checked regularly during the experiments (typically 80%), as measured by a quadrupole mass spectrometer (QMS). During the irradiation phase, the sample is exposed to  $\sim 1.35 \times 10^{13}$  D-atoms  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  (Amiaud et al. 2007; Accolla et al. 2010). The QMS is moved above the sample to avoid interferences with the time-of-flight (TOF) spectrometer and to record the background pressure during both deposition and TPD experiments. TPDs are performed using a 10 K  $\text{minute}^{-1}$  linear heating ramp, and the  $\text{D}_2$ , HD, and  $\text{H}_2$  signals are recorded.

To measure the rovibrational excitation of the molecules leaving the surface, we used resonantly enhanced multi-photon ionization (REMPI) coupled with TOF mass spectrometry. A UV laser beam is tuned to ionize and detect selectively a given rovibrational state via 2-photon absorption through a virtual state followed by ionization: (2+1) REMPI. In this way, we sample the population of  $\text{D}_2$  formed in the  $v'' = 4$ ,  $J'' = 2$  rovibrationally excited state of the ground state. This transition has been chosen for its suitable Franck-Condon factor (Fantz & Wunderlich 2004). A tunable dye laser pumped with the second harmonic of an ND:YAG laser (2 J/20 Hz) followed by frequency mixing gives  $\sim 222.6$  nm photons with

L158

LEMAIRE ET AL.

Vol. 725

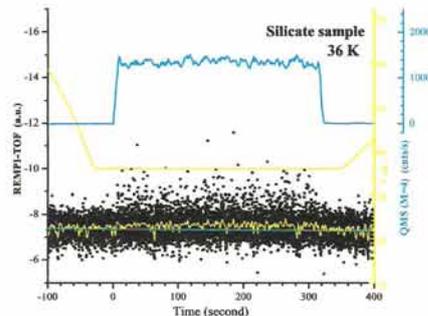


**Figure 2.** REMPI-TOF signal (in black; in red, 25-point FFT filtering) shows the formation of  $D_2$  in the  $v'' = 4, J'' = 2$  excited state when irradiating the sample at 12 K with D atoms from time  $t = 0$  to 600 s. Blue (scale offset): QMS  $D_2$  signal; its rise at  $t = 0$  is due to the increased gas load from the beam. Orange: sample temperature. During the temperature ramp of the TPD (beam valve closed), a sharp peak of  $D_2$  molecules desorbing from the surface is seen whereas no signal appears on the REMPI (the second broad and smaller peak during the TPD is an artifact due the cryostat, see the text). When the temperature reaches 70 K, the irradiation resumes. The QMS signal goes to the same level as at  $t = 0$  (which is due to the extra  $D_2$  gas load from the beam) while the REMPI signal is almost negligible.

200–300  $\mu J$  pulse $^{-1}$ . The laser beam is focused  $\sim 4$  mm away from the center of the surface. At the exit of the main chamber, the shot-by-shot laser pulse integrated power appears rather stable ( $\sim 7\%$ ) over a few hours. The REMPI-TOF signal is recorded and integrated. Correcting the REMPI-TOF data using a power law to account for its nonlinear dependence with laser power made little difference, as the main source of noise is the random desorption of excited molecules.

An ancillary setup is composed of a hot molecular hydrogen lamp and a TOF spectrometer with characteristics very similar to the one in the main apparatus (Malmasson 1994). The source provides rovibrationally excited states (Schermann et al. 1994) by dissociating hydrogen on a 2900 K tungsten filament followed by recombination and thermalization on the cool walls. The laser light is diverted to this setup for wavelength adjustment and REMPI signal intensity calibration.

The experiments are conducted as follows: once the silicate has reached a given temperature, it is irradiated with a beam of D and some undissociated  $D_2$ ,  $D_2$ , HD, and  $H_2$  signals are detected by the QMS while the REMPI-TOF simultaneously measures the population in a given  $D_2$  state. After 10 minutes of irradiation (5 minutes for temperatures  $> 16$  K), the separation valve is closed and immediately after, a TPD is started using the same diagnostics. We investigated the formation and excitation of  $D_2$  molecules at 13 sample temperatures between 5.5 and 70 K. The REMPI and QMS signals obtained when the sample is irradiated at 12 K and then brought to 70 K are shown in Figure 2. We observe the following main features: (1) rovibrationally excited molecules are formed as soon as the sample is irradiated and (2) desorption in the TPD experiment yields no REMPI signal in the probed state. This means that there are no highly excited molecules leaving the surface during the TPD. Figure 3 shows the REMPI and QMS signals during D irradiation with the sample at 36 K. Surprisingly, we still detect the formation of  $D_2$  in an excited state at this temperature, while there is no QMS-TPD signal because the residence time of atoms is too short. This is in agreement with experiments of HD formation on amorphous silicates using H and D beams (Vidalí et al. 2009), where there is little or no TPD signal of HD after irradiation at sample temperature  $> 28$  K. At 70 K, there



**Figure 3.** Same as Figure 2 with the sample at 36 K during irradiation. There is no TPD-QMS signal of  $D_2$  from the surface during the temperature ramp ( $t > 360$  s) as no deuterium sticks on the surface at such temperature.

is almost no detectable REMPI signal during irradiation (see Figure 2).

Figure 4 shows the integrated REMPI and TPD signals for D irradiation at different sample temperatures. The maximum formation efficiency in both cases is at  $T \sim 10$  K. From this figure we find that (1) the rovibrationally excited molecules are detected over a range of sample temperature that is considerably wider than the one for the TPD signal. The decay of the REMPI signal versus sample temperature at irradiation is markedly different from the TPD signal, pointing to different mechanisms of  $D_2$  formation (see below). (2) For  $T < 10$  K, there is a diminishing REMPI signal while the QMS signal is slightly lower only at 5.5 K. This corresponds to a more efficient accommodation of the incoming atoms and to a slower diffusion time on the surface. Both the QMS and REMPI signals increase over time since the beginning of the irradiation (see Figure 2). This is also observed at temperatures up to 18 K where the signal quickly reaches a constant value. This is due to the changing sticking coefficient of D atoms as the fraction of the surface covered by D and  $D_2$  increases. At high temperature (see Figure 3), the REMPI signal reaches steady state immediately. Experiments of  $D_2$  sticking on a single crystal forsterite show that the sticking probability has a sharp transition at the sample temperature of 15–16 K (P. Frank et al. 2010, private communication).

### 3. ANALYSIS OF THE EXPERIMENTAL RESULTS

At  $P = 4 \times 10^{-4}$  mbar in the test chamber, there are  $\sim 1.1 \times 10^{13}$  molecules  $cm^{-3}$  in all vibrational and rotational states. Using  $5.8 \times 10^{-3}$  as the ratio of the populations in  $v'' = 4$ , (all  $J''$ ) and in all states (Schermann et al. 1994), we get  $6.4 \times 10^8$  molecules  $cm^{-3}$  in  $v'' = 4$ . The ratio of TOF-REMPI  $v'' = 4, J'' = 2$  signals in the ultra-high vacuum chamber (sample at 12 K) and in the test chamber is  $6.3 \times 10^{-3}$ .

For the population of  $D_2$  desorbing from the silicate at 12 K in  $v'' = 4$ , the  $J''$  excited state has  $6.4 \times 10^8 \times (6.3 \times 10^{-3}) = 4 \times 10^6$  molecules  $cm^{-3}$ . Of these,  $1.1 \times 10^6$  molecules  $cm^{-3}$  are in the  $v'' = 4, J'' = 2$  state, where for lack of other data, we used the results for HD on graphite at 15 K (Islam et al. 2007): of the molecules in the ( $v'' = 4$ , all  $J''$ ) states 27.5% are in  $J'' = 2$ .

No. 2, 2010

COMPETING MECHANISMS OF MOLECULAR HYDROGEN FORMATION

L159

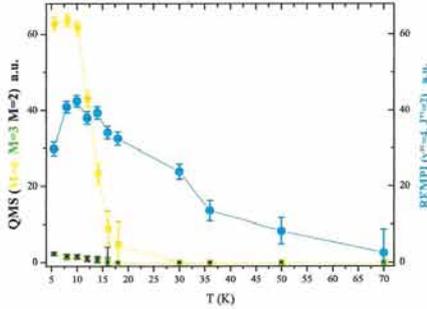


Figure 4. Integrated intensities of the REMPI ( $D_2$ ) signal during irradiation and of the QMS ( $D_2$ ) signal of the TPD after irradiation vs. the sample temperature during irradiation. The HD signal is due to exchange reactions on the sample and/or walls of the apparatus.

The density in all ( $v, J$ ) states in the incoming beam is given by flux/velocity ( $v = 5.6 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1}$  at 50 K). The  $D_2$  flux reported above gives, at 80% dissociation,  $7.2 \times 10^{12}$  molecules  $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  and a density of  $\sim 1.3 \times 10^9$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ , where we assumed that all atoms stick and recombine on the sample. This is the highest number of molecules that can be formed by whatever mechanism. In the case where they all formed by the H-K mechanism and assuming that they leave the surface in any direction, the number density that could be detected depends on the size of the laser's active region for ionization. Assuming a Gaussian beam, the confocal parameter  $b = 7 \text{ cm}$  and the beam waist  $2w_0 = 100 \mu\text{m}$ . From the beam waist the surface is seen under an angle of  $\sim 41^\circ$ , allowing us to detect  $41/180$  of the molecules and a density of  $\sim 2.9 \times 10^7$  molecules  $\text{cm}^{-3}$  in all states (including  $v'' = 0$ ). Referring again to the results of Latimer et al. (2008) at 15 K, assuming the same ratio of 46% of  $v'' = 4$  versus all  $v'' = 1-7$  for silicates, we get  $\sim 8.7 \times 10^6$  molecules  $\text{cm}^{-3}$  in excited states ( $v'' = 1-7$ ) and  $\sim 2.1 \times 10^7$  molecules  $\text{cm}^{-3}$  formed by whatever mechanism in  $v'' = 0$  of the ground state. Some of them might be released immediately in the gas phase and some stick to the surface. The net result is that  $\sim 30\%$  of the  $D_2$  molecules are formed in excited states, 13.5% in the  $v'' = 4$ , all  $J''$  state and 3.5% in the  $v'' = 4$ ,  $J'' = 2$  excited state immediately during deposition. Even if this is only a rough estimate, we find that more than 1/3 of  $D_2$  molecules are formed on a silicate surface at 12 K through the H-K mechanism either in an excited or ground state.

Finally, we look at the mechanisms of  $H_2$  formation when the REMPI yield is substantially higher than the QMS-TPD. At steady state, the number of atoms on the surface is  $dN/dt = 0 = F - WN$ , where  $F$  is the flux,  $W = v \times \exp(-E_{des}/kT)$  is the desorption rate,  $v = 10^{12} \text{ Hz}$  is the atom-surface fundamental vibration frequency and  $E_{des}$  is the desorption energy of an atom, taken to be 44 meV from fitting rate equations to  $H_2$  formation data on amorphous silicates (Perets et al. 2007). We get  $N \sim 1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . The rms distance traveled by an atom is  $((R^2))^{1/2} = 4Dt$ , where  $D$  is the diffusion constant ( $va^2/4 \exp(-E_{diff}/kT)$ ),  $a$  is a typical atom's single jump distance, and  $E_{diff} = 35 \text{ meV}$  is the single atom diffusion energy on an amorphous silicate (Perets et al. 2007). This distance  $((R^2))^{1/2} \sim 20 \text{ \AA}$  at  $T = 36 \text{ K}$  is much smaller than the inter-

particle distance,  $\sim (N)^{-1/2} = 3 \times 10^4 \text{ \AA}$ . Therefore, the L-H mechanism can contribute only negligibly to  $H_2$  formation at this temperature, and another mechanism has to be invoked. Because of the mass mismatch between the H atom and the solid, the atom can travel quite a distance before it becomes equilibrated with the surface. Theoretical calculations of the distance traveled by a hydrogen atom landing on the surface of amorphous ice, arguably much rougher than the current amorphous silicate film, via the hot-atom mechanism yields  $\sim 10-160 \text{ \AA}$  depending on the surface temperature and kinetic energy of the particle.

#### 4. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Although both rate equations derivations (Katz et al. 1999) based on experiments on silicates (Perets et al. 2007; Vidali et al. 2007) or theoretical work on graphite (Cuppen & Hornekaer 2008; Gavardi et al. 2009) show that the window of high efficiency for  $H_2$  formation is extended and shifted to higher dust temperature with respect to crystalline surfaces, the upper range does not go much beyond 18 K. However, there are regions in the ISM where temperatures can be higher, for example, in PDRs. In this work, we find that the detection of rovibrationally hot  $D_2$  formed on the surface of a silicate extends well beyond that range. While the formation of  $H_2$  at low temperature ( $< 30 \text{ K}$ ) is well explained by the L-H reaction (Morisset et al. 2004, 2005), at higher temperature the residence time of H atoms is too short. At 36 K, the rms diffusion path is 2 nm, but the coverage is negligible since the residence time is  $\sim 10^{-7} \text{ s}$ . Therefore, the formation of  $D_2$  can only occur if D atoms travel a significant distance to find other atoms that just landed on the surface (the use of D atoms prevents the contribution of atoms from a hypothetically hydrogenated surface). We propose that the H-K mechanism provides an explanation for the formation of  $D_2$  at high surface temperature. From Figure 4 we clearly see that the decay rate of the yield with surface temperature is different for the QMS versus the REMPI signals. Therefore, the new and innovative picture that emerges is that there is simultaneous formation of  $D_2$  via the L-H and the H-K mechanisms. The former leads to formation of molecules that remain on the surface, indicating, as it has been amply observed in experiments (Roser et al. 2003; Hornekaer et al. 2003; Congiu et al. 2009), that the mechanism of transfer of the energy gained in the formation of the molecule is quickly taken by the substrate. The H-K mechanism leads to the formation of rovibrationally hot  $D_2$  and the two coexist in the temperature range explored (5–70 K). In the preliminary analysis presented in the previous section, we find that more than one third of  $D_2$  molecules are formed on a silicate surface at 12 K through the H-K mechanism either in an excited or ground state. However, while above  $T \sim 18-28 \text{ K}$  the L-H mechanism produces few molecules because of the short residence times, rovibrationally hot molecules are still detected (see Figure 4). In our interpretation, it is the H-K mechanism that provides the fast motion that allows atoms to find each other, overcoming the constraint of the short residence time. Calculations should be done (as for H diffusion on amorphous ice (Masuda et al. 1998; Al-Halabi & Van Dishoeck 2007; Matar et al. 2008; Watanabe et al. 2010; Matar et al. 2010)) to check this. Given the recent discovery on how H atoms interact on the surface of graphite (Hornekaer et al. 2006), there might be other mechanisms at play.

These results should be of major interest to modelers of the dynamics of infall of an interstellar cloud as well as to theoreticians working on models of the chemical evolution of a cloud, where the inclusion of gas-surface processes

L160

LEMAIRE ET AL.

Vol. 725

is recognized to be important (Herbst 2001; Röllig et al. 2007).

Finally, we comment on the non-detection of H<sub>2</sub> formation pumping in the ISM that our results should explain. A reason for that is that so far no place has been found where H<sub>2</sub> excitation due to formation pumping could be separated in the line of sight from others dominant processes, radiative and collisional pumping. These processes are searched either from ground-based telescopes in the near infrared and particularly in the K-band (1.8–2.5 μm) or from space in the 5–28 μm range (for transitions between rotational levels in the lower  $v'' = 0$  ground state). According to our findings, emission lines starting from  $v' = 4$  to lower  $v''$  will have to be searched in the X, J, or H (resp. 1/1.25/1.65 μm) infrared bands of atmospheric windows. In the case of diffuse or dark clouds, depending on the stage of star formation, one needs to look for places with temperature in the 5–60 K range and where silicates are still bare. Furthermore, they could be observed only in restricted and narrow regions in molecular clouds, most likely edge-on, because forbidden transitions require large column density in the line of sight. The advent of the new generation of giant telescopes (including adaptive optics) giving access to spatial resolution down to a few milliarsecond in the spectroscopic mode will lead to the disentangling of this observational puzzle. This is not exclusive of multiwavelength studies with *Herschel* and ALMA for simultaneous H<sub>2</sub> observations and dust characterization as in the case of NGC6720 (van Hoof et al. 2010).

Funding was provided by ANR (Agence Nationale de la Recherche; contract 07-BLAN-0129), Conseil Régional d'Île de France (SESAME contract I-07-597R), by Conseil Général du Val d'Oise and through the European Community FP7-ITN-Marie-Curie Programme (grant agreement no. 238258). G.V. is supported by NSF-Astronomy & Astrophysics Division, grant no. 0908108.

## REFERENCES

- Accolla, M., et al. 2010, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, submitted (arXiv:1011.5344)
- Al-Halabi, A., & van Dishoeck, E. F. 2007, *MNRAS*, **382**, 1648
- Amiaud, L. 2006, PhD thesis, Univ. Cergy-Pontoise & Observatoire de Paris, [http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Lionel\\_AMIAUD\\_2006.pdf](http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Lionel_AMIAUD_2006.pdf)
- Amiaud, L., Dulieu, F., Fillion, J.-H., Momeni, A., & Lemaire, J. L. 2007, *MNRAS*, **379**, 127, 709
- Baouche, S. 2004, PhD thesis, Univ. Paris VI & Observatoire de Paris, [http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Saoud\\_BAOUCHE\\_2004.pdf](http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Saoud_BAOUCHE_2004.pdf)
- Cazaux, S., & Tielens, A. G. G. M. 2004, *MNRAS*, **353**, 604, 222
- Congiu, E., Matar, E., Kristensen, L. E., Dulieu, F., & Lemaire, J. L. 2009, *MNRAS*, **397**, L96
- Cuppen, H., & Hornekaer, L. 2008, *MNRAS*, **385**, 128, 174707
- Davoine, C., et al. 2008, *MNRAS*, **382**, 541
- Djouadi, Z., D'Hendecourt, L., Leroux, H., Jones, A. P., Borg, J., Deboffle, D., & Chauvin, N. 2005, *MNRAS*, **360**, 179
- Fantz, U., & Wunderlich, D. 2004, IAEA, Nuclear Data Section, Report No. 457, <http://www-amdis.iaea.org/data/INDC-457>
- Gavardi, E., Cuppen, H., & Hornekaer, L. 2009, *MNRAS*, **391**, 477, 285
- Habart, E., Boulanger, F., Verstraete, L., Walmsley, C. M., & Pineau des Forêts, G. 2004, *MNRAS*, **351**, 414, 531
- Harris, J., & Kasemo, B. 1981, *MNRAS*, **105**, 281
- Herbst, H. 2001, *MNRAS*, **30**, 168
- Hollenbach, D., & Salpeter, E. E. 1971, *MNRAS*, **163**, 155
- Hornekaer, L., Baurichter, A., Petrunin, V. V., Field, D., & Luntz, A. C. 2003, *MNRAS*, **302**, 1943
- Hornekaer, L., et al. 2006, *MNRAS*, **366**, 156104
- Islam, F., Latimer, E. R., & Price, S. D. 2007, *MNRAS*, **377**, 127, 064701
- Kammler, Th., Kolovos-Vellianitis, D., & Kuppers, J. 2000, *MNRAS*, **311**, 460, 91
- Katz, N., Furman, I., Biham, O., Pirronello, V., & Vidali, G. 1999, *MNRAS*, **305**, 305
- Latimer, E. R., Islam, F., & Price, S. D. 2008, *MNRAS*, **385**, 455, 174
- Lemaire, J. L., & Field, D. 2001, ESO Observation Program 66 C-0526(A) on Barnard 68, [http://archive.eso.org/eso/eso\\_archive\\_main.html](http://archive.eso.org/eso/eso_archive_main.html)
- Malmasson, D. 1994, PhD thesis, Univ. Paris XI & Observatoire de Paris [http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Denis\\_MALMASSON\\_1994.pdf](http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Denis_MALMASSON_1994.pdf)
- Manicò, G., Raguni, G., Pirronello, V., Roser, J. E., & Vidali, G. 2001, *MNRAS*, **323**, 548, L253
- Masuda, K., Takahashi, J., & Mukai, T. 1998, *A&A*, **330**, 773
- Matar, E. 2009, PhD thesis, Univ. Cergy-Pontoise & Observatoire de Paris ([http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Elie\\_MATAR\\_2009.pdf](http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Elie_MATAR_2009.pdf))
- Matar, E., Bergeron, H., Dulieu, F., Chaabouni, H., Accolla, M., & Lemaire, J. L. 2010, *MNRAS*, **403**, 104507
- Matar, E., Congiu, E., Dulieu, F., Momeni, A., & Lemaire, J. L. 2008, *MNRAS*, **381**, 429, L17
- Mennella, V. 2008, *MNRAS*, **384**, L25
- Morisset, S., Aguilon, F., Sizun, M., & Sidis, V. 2004, *MNRAS*, **353**, 6493
- Morisset, S., Aguilon, F., Sizun, M., & Sidis, V. 2005, *MNRAS*, **360**, 4702
- Perets, H. B., et al. 2007, *MNRAS*, **375**, L163
- Pirronello, V., Liu, C., Shen, L., & Vidali, G. 1997, *MNRAS*, **287**, 475, L69
- Röllig, M., et al. 2007, *MNRAS*, **375**, 467, 187
- Roser, J. E., Swords, S., Vidali, G., Manicò, G., & Pirronello, V. 2003, *MNRAS*, **342**, 596, L55
- Schermann, C., Pichou, F., Landau, M., Cadez, I., & Hall, R. I. 1994, *MNRAS*, **271**, 101, 8152
- Thi, W.-F., van Dishoeck, E. F., Bell, T., Viti, S., & Black, J. 2009, *MNRAS*, **390**, 622
- Tiné, S., Williams, D. A., Clary, D. C., Farebrother, A. J., Fisher, A. J., Meijer, A. J. H. M., Rawlings, J. M. C., & Davis, C. J. 2003, *MNRAS*, **343**, 288, 377
- van Hoof, P. A. M., et al. 2010, *MNRAS*, **401**, 518, L137
- Vidali, G., Li, L., Roser, J. E., & Badman, R. 2009, *MNRAS*, **390**, 43, 1291
- Vidali, G., et al. 2007, *MNRAS*, **375**, 111, 12611
- Watanabe, N., Kimura, Y., Kouchi, A., Chigai, T., Hama, T., & Pirronello, V. 2010, *MNRAS*, **401**, 714, L233
- Yabushita, A., Hama, T., Iida, D., Kawanaka, N., Kawasaki, M., Watanabe, N., Ashfold, M. N. R., & Loeck, H. P. 2008, *MNRAS*, **382**, L69
- Zecho, T., Güttler, A., Sha, X., Lemoine, D., Jackson, B., & Kuppers, J. 2002, *MNRAS*, **336**, 188



## EXPERIMENTAL EVIDENCE FOR WATER FORMATION VIA OZONE HYDROGENATION ON DUST GRAINS AT 10 K

H. MOKRANE<sup>1</sup>, H. CHAABOUNTI<sup>1</sup>, M. ACCOLLA<sup>1,2</sup>, E. CONGU<sup>1</sup>, F. DULIEU<sup>1</sup>, M. CHEHROURI<sup>1,3</sup>, AND J. L. LEMAIRE<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> LERMA/LAMAp, UMR 8112 du CNRS, de l'Observatoire de Paris et de l'Université de Cergy Pontoise, 5 mail Gay Lussac, 95000 Cergy Pontoise, France; Henda.Chaabounti@u-cergy.fr<sup>2</sup> Dipartimento di Metodologie Fisiche e Chimiche, Università di Catania, Viale A. Doria 6, 95125 Catania, Sicily, Italy<sup>3</sup> Université de Saida, BP 138 Enasser Saida 2002, Algeria  
Received 2009 May 11; accepted 2009 September 17; published 2009 October 26

## ABSTRACT

The formation of water molecules from the reaction between ozone (O<sub>3</sub>) and D-atoms is studied experimentally for the first time. Ozone is deposited on non-porous amorphous solid water ice (H<sub>2</sub>O), and D-atoms are then sent onto the sample held at 10 K. HDO molecules are detected during the desorption of the whole substrate where isotope mixing takes place, indicating that water synthesis has occurred. The efficiency of water formation via hydrogenation of ozone is of the same order of magnitude as that found for reactions involving O-atoms or O<sub>2</sub> molecules and exhibits no apparent activation barrier. These experiments validate the assumption made by models using ozone as one of the precursors of water formation via solid-state chemistry on interstellar dust grains.

*Key words:* astrochemistry – dust, extinction – ISM: molecules – methods: laboratory – molecular processes

## 1. INTRODUCTION

Solid water is a very abundant material. Indeed, it is believed to be the most abundant condensed material in the universe, thanks to its propensity for remaining as a deposit on interstellar dust particles in dense clouds. Amorphous solid water ice, together with a wealth of other condensed species, is widely observed spectroscopically via infrared absorption lines present in the spectrum of a field star or of the embedded object in star-forming regions (Gibb et al. 2000; Boogert et al. 2004). Icy mantles covering dust grains are reputed to form after direct freezeout of gas phase species and after surface reactions of atoms and radicals.

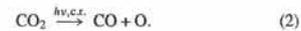
Although water ice is by far the most abundant species in icy mantles, the chemical origin of water molecules in interstellar icy mantles is still uncertain. Water molecule formation in the gas phase is not efficient enough to reproduce the observed abundances in dark clouds, especially in its solid form (Parise et al. 2005; Ceccarelli et al. 2007). Therefore, water ice is likely to form directly on the cold interstellar grains and not as a condensate after formation in the gas phase.

A reaction scheme including water formation on grain surfaces was proposed some years ago by Tielens & Hagen (1982). They suggested that H<sub>2</sub>O formation would be initiated by H-atoms reacting with O, O<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub>, although the O<sub>3</sub> + H pathway was considered to be the most effective and O<sub>2</sub> would merely play a catalytic role.

Nonetheless, O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> molecules have not so far been detected in interstellar ices on dust grains, although their presence is presumed. Ozone non-detection may be partly explained because its strongest ν<sub>3</sub> (O–O) vibrational transition band at 1040 cm<sup>-1</sup> (9.6 μm) is swamped by the strong infrared absorption band of silicates at 10 μm, which has been observed by the *Infrared Space Observatory (ISO)* in the 2.4–25 μm region (e.g., spectrum toward the protostar W33A, resolution ~ 500–1000; Gibb et al. 2000).

Astrochemical models of dark clouds predict that condensed oxygen is likely to be a major component of apolar dust grains within interstellar clouds at 10 K. Recently, the O + H pathway (Dulieu et al. 2009) and the O<sub>2</sub> + H pathway (Miyachi et al. 2008; Ioppolo et al. 2008; Matar et al. 2008)

have been explored experimentally. All these experiments show that these reactions lead to water formation, even though the efficiencies of intermediate reactions are still under debate. Besides O and O<sub>2</sub>, ozone, too, can be present in icy mantles chemically processed by irradiation from Galactic cosmic-ray particles and internal secondary UV field (Tielens & Hagen 1982; Mathis et al. 1983; Greenberg 1984; Strazzulla & Johnson 1991). Several laboratory works confirm the efficient production of O<sub>3</sub> following energetic electron irradiation of pure oxygen ices (Bennett & Kaiser 2005; Sivaraman et al. 2007), and UV, proton and ion irradiation of ice mixtures simulating realistic analogs of interstellar ices (Ehrenfreund et al. 1992; Strazzulla et al. 1997; Cooper et al. 2008). In solid phase, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> are easily dissociated by UV radiations (λ < 240 nm) and cosmic rays (c.r.), producing atomic O in the electronic ground state (<sup>3</sup>P) and in the first electronically excited (<sup>1</sup>D) state (Sivaraman et al. 2007):

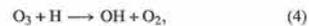


In the interstellar grain mantles, the O(<sup>3</sup>P) atoms in the ground state, which are in thermal equilibrium with the ice surface, react with O<sub>2</sub> molecules to form O<sub>3</sub> via the following reaction pathway:



The formation of ozone via Equation (3) is exothermic (Δ<sub>f</sub>H° = -1.48 eV).

The main ozone destruction reactions are



In addition, in dark clouds, hydrogen is mainly in its molecular form, so H-atoms are a rather rare reactant with H/H<sub>2</sub> ~ 10<sup>-3</sup> (Li & Goldsmith 2003). The number density of H-atoms is mostly governed by the destruction of H<sub>2</sub> due to cosmic rays. This value, whatever the density of the cloud, is about 1 cm<sup>-3</sup>. The O/H<sub>2</sub> ratio remains approximately constant (10<sup>-4</sup>), thus

L196

MOKRANE ET AL.

Vol. 705

the number of atomic O, unlike H, is proportional to the density of the cloud. See, for example, Table 1 of Caselli et al. (2002). For a cloud density of  $10^4 \text{ cm}^{-3}$ , the H/O ratio is  $\sim 1/0.75$ , while for a denser cloud with a density of  $10^5 \text{ cm}^{-3}$ , the H/O ratio is  $\sim 1/7$ . Therefore, for very dense clouds, O is the most abundant species in atomic form, and it can accrete on grains and subsequently form  $\text{O}_2$  and  $\text{O}_3$ .

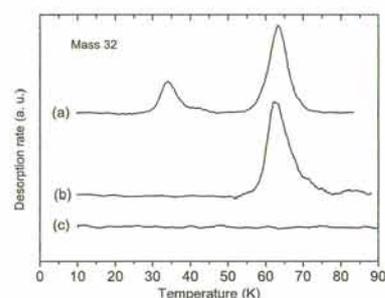
In their model, using a Monte Carlo approach, Cuppen & Herbst (2007) showed that under dense cloud conditions the ( $\text{O}_3 + \text{H}$ ) pathway is the most efficient route leading to the formation of  $\text{H}_2\text{O}$ . Finally, it should be noted that in the diverse models, some barriers can be raised in order to increase one of the competitive reactions (Lee et al. 1978; Caselli et al. 2002; Parise 2004). Yet, such barriers can only be experimentally probed, because extrapolations from the gaseous data are quite uncertain.

This Letter is the first report of water formation via ozone hydrogenation in the series of recent experiments that aim to investigate water synthesis in the interstellar medium. We present the evidence for the formation of water molecules from the reaction of  $\text{O}_3$  with D-atoms on non-porous amorphous solid water ice under conditions relevant to the dense interstellar clouds.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURES

Our experiments were performed using the FORMOLISM setup developed to study the reaction and the interaction of atoms and molecules on surfaces simulating dust grains under interstellar conditions. The apparatus is composed of an ultrahigh-vacuum chamber with a base operating pressure of around  $10^{-10}$  mbar. The sample holder, a copper cylinder block, is attached to the cold finger of a closed-cycle He cryostat. It can be cooled to 8 K. The temperature of the sample is measured using a calibrated silicon diode and a thermocouple (Cromel-AuFe) clamped on the back of the sample holder. The copper surface is covered with 100 layers of non-porous amorphous solid water (np-ASW) by condensation of water vapor on the cold sample maintained at 120 K. Water is sprayed through a microchannel array doser located 2 cm in front of the surface. This ice is amorphous but non-porous (Kimmel et al. 2001). The water ice substrate is then cooled to 10 K. More details can be obtained in Amiaud et al. (2006).

Ozone can be synthesized by two methods. One is an ex situ method:  $\text{O}_3$  is prepared from gaseous  $\text{O}_2$  introduced in a glass bottle at a pressure of about 30 mbar. The  $\text{O}_2$  gas is then excited by a radio-frequency electric discharge ( $\sim 2$  MHz) through a copper coil placed around the  $\text{O}_2$  container. The blue ozone gas produced by the recombination of  $\text{O}_2$  and O-atoms during the discharge is condensed on the bottom wall plunged in liquid nitrogen (77 K). Residual  $\text{O}_2$  is then removed by primary pumping. The glass bottle is then mounted onto the main setup. Ozone is introduced into the vacuum chamber via a triply differentially pumped beam line aimed at the cold surface covered with  $\text{H}_2\text{O}$  ice. Due to the metallic parts of the inlet system on which  $\text{O}_3$  in part dissociates, the beam is composed of 70% ozone and 30%  $\text{O}_2$ . However,  $\text{O}_2$  is easily removed from the surface when the sample is held at 50 K. By varying the exposure time of the ozone beam, it is possible to vary the initial coverage of the surface. The  $\text{O}_3$  flux was previously calibrated using temperature-programmed desorption (TPD) by determining the exposure time of a pure  $\text{O}_2$  beam required to saturate the  $\text{O}_2$  monolayer (1 monolayer =  $10^{15}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$ ) on np-ASW ice. In the experiments described below, we have deposited a maximum of half a monolayer of ozone under the same beam



**Figure 1.** TPD spectra of mass 32 obtained after depositing  $\sim 5 \times 10^{14}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$  of  $\text{O}_3$  on np-ASW: (a)  $\text{O}_3$  deposited at 10 K, (b)  $\text{O}_3$  deposited at 50 K and cooled to 10 K, and (c)  $\text{O}_3$  deposited at 50 K, cooled to 10 K and irradiated with  $5 \times 10^{15}$  D-atoms.

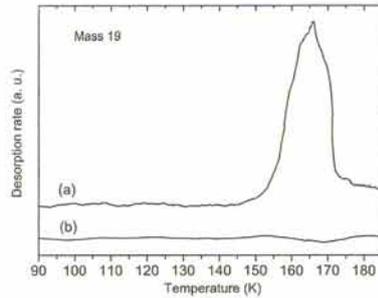
conditions used for calibrating the  $\text{O}_2$  flux. Owing to the non-pure  $\text{O}_3$  beam, however, ozone exposures had a relative accuracy of  $\sim 20\%$  and an absolute accuracy of  $\sim 30\%$ . Nevertheless, we did not see any significant effect due to the initial coverage (between 0.1 and 0.5 monolayers  $\pm 30\%$ ).

An alternative technique of ozone production was also used, namely, by depositing an atomic O on top of an  $\text{O}_2$  layer preadsorbed on the surface and then producing ozone in situ. The disadvantage of this technique is that the control of the initial amount of ozone has to be checked after each exposure. Whichever technique was used to deposit ozone onto the surface, we obtained the same final results.

After depositing ozone, an atomic D-beam aimed at the surface of the sample irradiates the  $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  film maintained at 10 K. The D-atoms are produced by the dissociation of  $\text{D}_2$  molecules in a quartz tube using a Surfatron microwave discharge at 2.45 GHz. The rate of dissociation is  $\sim 60\%$ . After the irradiation of  $\sim 5 \times 10^{15}$  D-atoms  $\text{cm}^{-2}$ , a TPD is performed up to 180 K so that all the water ice desorbs. The TPD heating rate is 10 K  $\text{minute}^{-1}$  from 10 to 180 K. The desorbed species are detected using a quadrupole mass spectrometer (QMS).

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

The spectrum (a) in Figure 1 shows the TPD curve of mass 32 obtained after the exposure of half a layer of  $\text{O}_3$  on a np-ASW substrate held at 10 K (ex situ synthesis). We observe two peaks: the desorption peak at low temperature ( $\sim 30$  K) represents the desorption of  $\text{O}_2$  molecules. These molecules have been deposited by the  $\text{O}_2$  fraction in the  $\text{O}_3$  beam, probably due to ozone destruction on the metallic walls of the gas inlet system. The high-temperature peak at  $\sim 60$  K is the desorption of ozone. Mass 48 of  $\text{O}_3$  is also simultaneously detected in smaller amount and is always proportional to the signal at mass 32. In fact, for the most part  $\text{O}_3^+$  fragments are detected, as a result of the  $\text{O}_3$  cracking in the head of the QMS. Also, the desorption of ozone from ASW surfaces is known to occur at around 60 K (Chaabouni et al. 2000; Borget et al. 2001). Although this may be seen as an indirect measure, mass 32 gives information about  $\text{O}_2$  (below 50 K) and  $\text{O}_3$  (above 50 K) desorption. As shown in the spectrum (a) of Figure 1,  $\text{O}_3$  desorption is about three times larger than that of  $\text{O}_2$ . This indicates that the ozone fraction deposited with the ex situ method is  $\sim 70\%$ , the rest



**Figure 2.** TPD spectra of mass 19 (HDO) obtained after: (a) deposition of  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  D-atoms on the np-ASW substrate at 10 K previously exposed to  $5 \times 10^{14} \text{ molecules cm}^{-2}$  of  $\text{O}_3$  and (b) deposition of  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  D-atoms on the ozone-free water ice surface at 10 K.

being  $\text{O}_2$  molecules. In order to deposit only ozone molecules on the cold surface, we performed the exposure step with the water ice substrate held at 50 K. Thus,  $\text{O}_2$  molecules desorbing at 30 K were eliminated. Then, we cooled the sample to 10 K before proceeding with the TPD. As shown in the spectrum (b) of Figure 1, the TPD peak observed comes from  $\text{O}_3$  desorbing at 60 K. By using these procedures, we are sure that at 10 K only reactions involving ozone and D-atoms will occur.

For this work, we performed a set of experiments with various D-atom exposures. In the first one, D-atoms were sent onto the ozone-free water ice surface to check that no reaction occurred between D and the  $\text{H}_2\text{O}$  substrate to produce deuterated water molecules. This result is displayed in the mass 19 spectrum (b) of Figure 2. There is neither HDO nor  $\text{D}_2\text{O}$  desorption peak when D-atoms alone are deposited on the ASW ice substrate at 10 K as was previously noticed by Nagaoka et al. (2005) and Dulieu et al. (2009).

In a second experiment, we exposed the np-ASW sample held at 10 K to D-atoms before ozone deposition. In this experiment, ozone desorbs as if no atoms had been sent to the surface. This is because D-atoms form promptly  $\text{D}_2$  on non-porous water ice (e.g., Congiu et al. 2009) and apparently because ozone does not react with  $\text{D}_2$  (see below). This proves that hydrogenation reactions take place at around 10 K and not at higher temperatures since D-atoms react promptly at 10 K and furthermore they will have completely desorbed above 13 K (Amiaud et al. 2007).

In another experiment, D-atoms were sent onto the np-ASW surface previously exposed to 0.5 monolayers of  $\text{O}_3$ . In the spectrum (c) of Figure 1, we first observe the disappearance of the  $\text{O}_3$  peak. This suggests that all the ozone molecules have reacted. We also note that the reaction  $\text{D} + \text{O}_3$  is very efficient, because the number of D-atoms sent to the surface is only 10 times the number of  $\text{O}_3$  on the surface. Consequently, we can conclude that the  $\text{D} + \text{O}_3$  reaction—which is in competition with the  $\text{D} + \text{D}$  reaction in our experiment—proceeds on the ice surface with a small energy barrier. An estimation of the reaction rate can be made, for example, with the formula used by Cuppen & Herbst (2007) to simulate the surface reactions in their model:

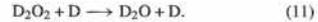
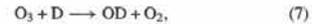
$$R_{\text{react}} = \nu_r \exp\left(-\frac{2a}{h} \sqrt{2E_a \mu}\right), \quad (6)$$

where  $\nu_r$  is the attempt frequency for reaction,  $a$  is the width of the barrier,  $\mu$  is the reduced mass, and  $E_a$  is the activation barrier. By taking  $E_a/k_B = 450 \text{ K}$  for the  $\text{D} + \text{O}_3$  reaction (Lee et al. 1978; Cuppen & Herbst 2007), we found that this reaction is very rapid ( $\sim 1 \text{ ps}$ ) if compared with the diffusion time of D-atoms on an amorphous water ice ( $\tau_{\text{diff}} = \sim 10 \text{ ms}$  on porous ASW ice; Matar et al. 2008).

In passing, we would like to point out that, over the last years, we have performed experiments on water formation in space starting from O,  $\text{O}_2$ , and now  $\text{O}_3$ . Even though we cannot infer absolute reaction rates which are very hard to estimate we can attempt to make relative comparisons. It should be noted that the destruction rate of ozone following D exposures is as important as the one for  $\text{O} + \text{D}$  and  $\text{D} + \text{O}_3$  reactions within the error bar of our experimental data. Hence, we conclude that the  $\text{D} + \text{O}_3$  reaction proceeds without a measurable activation barrier in the solid phase.

Obtained subsequently to the  $\text{D} + \text{O}_3$  experiment, the spectrum (a) of Figure 2 shows a desorption peak of mass 19 at 160 K attributed to the singly deuterated water (HDO). This clearly indicates that the reaction of D-atoms with  $\text{O}_3$  molecules on the ice surface is efficient and produces deuterated water molecules detected upon desorption of the whole ice film. We also notice that nearly no desorption peak of  $\text{D}_2\text{O}$  (mass 20) is detected. This is due to thermally activated H/D exchanges during the phase transition of the water ice (Smith et al. 1997). Therefore, even if  $\text{D}_2\text{O}$  is actually formed on the surface, mostly water molecules in the form of HDO are likely to desorb and be detected.

The formation of deuterated water molecules at  $T_s = 10 \text{ K}$  from D-atoms and  $\text{O}_3$  molecules may then follow the successive reaction pathways:



Whereas at  $T_s$  greater than 130 K, as mentioned above, the following isotope exchange reaction is active:



Of course, the reversal of reaction (12) is also possible, but in our case it is statistically negligible.

As for what concerns the intermediate products of the reaction scheme, we performed again the  $\text{D} + \text{O}_3$  experiment but with a low exposure of D-atoms (0.01 monolayers) on 0.15 monolayers of  $\text{O}_3$ , thus with a dose of D insufficient to go on with the hydrogenation reactions leading to water molecules. This experiment shows that  $\text{O}_3$  molecules are not thoroughly consumed and also that  $\text{O}_2$  molecules appear on the surface indicating that reaction (7) proceeds at 10 K and that the formation of  $\text{D}_2\text{O}$  can proceed as well from the intermediate reaction (9).

The studied mechanism for water formation from the hydrogenation of ozone might be an explanation for the non-detection of  $\text{O}_3$  in the interstellar ices. In fact, ozone reacts rapidly with hydrogen atoms to form water molecules on a water ice surface

L198

MOKRANE ET AL.

Vol. 705

at 10 K and under conditions similar to those found in dense interstellar clouds. Likewise, the lack of a clear detection of O<sub>2</sub> in interstellar ices may be explained by the high reactivity between O<sub>2</sub> and H-atoms reported in Miyauchi et al. (2008), Ioppolo et al. (2008), and Matar et al. (2008).

In addition, the OH + H<sub>2</sub> reaction could also be a key surface reaction in dark clouds, because H<sub>2</sub> (and D<sub>2</sub>) is present on the surface of the grains in large amounts (Kristensen et al. 2009). In our experiments too, there is a large amount of molecular deuterium because of the incomplete dissociation of D<sub>2</sub> in the D-beam. At the moment, it is not possible to us to probe explicitly the OH + H<sub>2</sub> reaction, but we can investigate the role of D<sub>2</sub>, by testing the O<sub>3</sub> + D<sub>2</sub> reaction. In order to do that, we have deposited a very large amount of D<sub>2</sub> (~10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>) on np-ASW ice held at 10 K and previously dosed with O<sub>3</sub>. In this experiment, we did not detect any HDO, even when the surface was held at 50 K during D<sub>2</sub> deposition in order to overcome a possible activation barrier. Therefore, we can fairly conclude that the D<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> reaction does not proceed under our experimental conditions.

Unlike the O<sub>3</sub> + D<sub>2</sub> reaction, O<sub>3</sub> + D shows no barrier under our experimental conditions and this result shows clearly that ozone is a likely precursor to water formation on a water ice layer at 10 K as proposed by Cuppen & Herbst (2007). This pathway is to be preferred in environments where the number of O-atoms exceeds the number of H-atoms, which is supposed to be the case in dark clouds with a density higher than 10<sup>4</sup> cm<sup>-3</sup> (Caselli et al. 2002). Unfortunately, our present data do not allow us to disentangle the different intermediate reactions that lead to the formation of water. In order to investigate in more detail the kinetics of water formation at 10 K via ozone, we are developing an additional IR diagnostic on FORMOLISM. This will allow us to see the appearance of some of the intermediate reactants and to provide accurate quantitative results.

#### 4. CONCLUSIONS

In this Letter, we have shown that it is possible to form efficiently water molecules from the reaction of O<sub>3</sub> with hydrogen atoms on non-porous water ice. This reaction exhibits no activation barrier at 10 K, and is about as efficient as the pathways having O or O<sub>2</sub> as precursors. This experimental result corroborates theoretical studies that consider ozone as one of the major actors of water formation in dark clouds.

We acknowledge the support of the French PCMI program funded by the CNRS, as well as the strong financial support

from the Conseil Régional d'Ile de France (SESAME program I-07-597/R), the Agence Nationale de la Recherche (ref. 07-0129), and the Conseil Général du Val d'Oise.

#### REFERENCES

- Amiaud, L., Dulieu, F., Fillion, J.-H., Momeni, A., & Lemaire, J. L. 2007, *A&A*, **460**, 127, 144709
- Amiaud, L., Fillion, J. H., Baouche, S., Dulieu, F., Momeni, A., & Lemaire, J. L. 2006, *A&A*, **456**, 124, 94702
- Bennett, C. J., & Kaiser, R. I. 2005, *A&A*, **435**, 1362
- Boogert, A. C. A., et al. 2004, *A&A*, **425**, 154, 359
- Borget, F., Chiavassa, T., Allouche, A., & Aycard, J. P. 2001, *A&A*, **360**, 105, 449
- Caselli, P., Stantcheva, T., Shalabiea, O. M., Shematovich, V. I., & Herbst, E. 2002, *A&A*, **380**, 50, 1257
- Ceccarelli, C., Caselli, P., Herbst, E., Tielens, A. G. G. M., & Caux, E. 2007, in *Protostars and Planets*, ed. V. B. Reipurth, D. Jewitt, & K. Keil (Tucson, AZ: Univ. Arizona Press), 47
- Chaabouni, H., Schriver-Mazzuoli, L., & Schriver, A. 2000, *A&A*, **362**, 104, 6962
- Congiu, E., Matar, E., Kristensen, L., Dulieu, F., & Lemaire, J. L. 2009, *MNRAS*, **397**, L96
- Cooper, P. D., Moore, M. H., & Hudson, R. L. 2008, *A&A*, **481**, 194, 379
- Cuppen, H. M., & Herbst, E. 2007, *A&A*, **468**, 294
- Dulieu, F., Amiaud, L., Congiu, E., Fillion, J. H., Matar, E., Momeni, A., Fronello, V., & Lemaire, J. L. 2009, *A&A*, in press (arXiv:0903.3120v1)
- Ehrenfreund, P., Breukers, R., D'Hendecourt, L., & Greenberg, J. M. 1992, *A&A*, **260**, 431
- Gibb, E. L., et al. 2000, *A&A*, **336**, 347
- Greenberg, J. M. 1984, *Sci. Am.*, **250**, 124
- Ioppolo, S., Cuppen, H. M., Romanzin, C., van Dishoeck, E. F., & Linnartz, H. 2008, *A&A*, **486**, 1474
- Kimmel, G. A., Stevenson, K. P., Dohnalek, Z., Smith, R. S., & Kay, B. D. 2001, *A&A*, **366**, 114, 5284
- Kristensen, L. E., Amiaud, L., Dulieu, F., & Lemaire, J. L. 2009, *A&A*, in press
- Lee, J. H., Michael, J. V., Payne, W. A., & Stief, L. J. 1978, *A&A*, **69**, 350
- Li, D., & Goldsmith, P. F. 2003, *A&A*, **405**, 585, 823
- Matar, E., Congiu, E., Dulieu, F., Momeni, A., & Lemaire, J. L. 2008, *A&A*, **492**, L17
- Mathis, J. S., Mezger, P., & Panagia, N. 1983, *A&A*, **128**, 212
- Miyauchi, N., Hidaka, H., Chigai, T., Nagaoka, A., Watanabe, N., & Kouchi, A. 2008, *A&A*, **486**, 27
- Nagaoka, A., Watanabe, N., & Kouchi, A. 2005, *A&A*, **434**, 624, L29
- Parise, B. 2004, PhD thesis, CESR, Toulouse, France
- Parise, B., Ceccarelli, C., & Maret, S. 2005, *A&A*, **441**, 171
- Sivaraman, B., Jamieson, C. S., Mason, N. J., & Kaiser, R. I. 2007, *A&A*, **469**, 1414
- Smith, S. R., Huang, C., & Kay, B. D. 1997, *A&A*, **301**, 6123
- Strazzulla, G., Brucato, J. R., Palumbo, M. E., & Satorre, M. A. 1997, *A&A*, **321**, 618
- Strazzulla, G., & Johnson, R. E. 1991, in *Comets in the Post-Halley Era*, ed. R. L. Newburn, Jr., M. Neugebauer, & J. Rahe (Dordrecht: Kluwer), 243
- Tielens, A. G. G. M., & Hagen, W. 1982, *A&A*, **114**, 245

# Table des Figures

1.1	La nébuleuse de la Tête de cheval et Nuage interstellaire diffus . . . . .	04
1.2	Le Nuage sombre B68, la nébuleuse d'Orion (M42). . . . .	05
1.3	Grain de poussière couvert et grain de poussière nu. . . . .	06
1.4	Formes des grains interstellaires . . . . .	10
1.5	Les différentes bandes de fréquences permettant la détection des molécules . . . . .	10
1.6	Structure et morphologie de la glace à différentes températures . . . . .	12
1.7	Formation de la molécule d'hydrogène sur les grains, dispositif	15
FORMOLISM		
1.8	Mécanisme réactionnels impliqués dans la formation de H <sub>2</sub> . . . . .	17
2.1	Courbes d'énergie potentielle de la molécule H <sub>2</sub> . . . . .	20
2.2	Niveaux de vibration se situant dans l'état fondamental électronique de H <sub>2</sub> . . . . .	22
2.3	Séparations typiques entre les niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels d'une molécule. . . . .	23
2.4	Branches P,Q et R entre deux niveaux vibrationnels. . . . .	23
2.5	Etats ortho et para de H <sub>2</sub> et D <sub>2</sub> . . . . .	25
2.6	Statistique à l'équilibre de Boltzmann des populations ortho-D <sub>2</sub> et para-D <sub>2</sub> . . . . .	26
2.7	Schéma de l'ionisation multi-photonique résonante de la molécule H <sub>2</sub> via l'état électronique E,F. . . . .	32
3.1	Schéma de l'expérience FORMOLISME. . . . .	35
3.2	Composants du gaz résiduel dans l'enceinte avant et après étuvage . . . . .	37
3.3	Schéma général du cryostat et détail de la tête froide . . . . .	39
3.4	Jets N° 1 et 2. . . . .	42
3.5	Technique de dissociation . . . . .	42
3.6	Détail du surfatron . . . . .	43
3.7	Mesure du taux de dissociation avec le QMS. . . . .	44
3.8	Spectromètre à quadrupôle de masse (QMS) . . . . .	45
3.9	Spectre de désorption TPD simulé d'ordre 0, 1 et 2 . . . . .	47
3.10	Spectromètre de masse à temps de vol (TOF) . . . . .	49
3.11	Chaîne laser UV . . . . .	51
4.1	Dépôt des glaces compacte non poreuse et poreuse sur la surface du cuivre. . . . .	54
4.2	Dépôt par jet atomique ou moléculaire de D <sub>2</sub> (ou H <sub>2</sub> ) . . . . .	56
4.3	Réchauffement de la surface de l'échantillon . . . . .	56
4.4	Signal d'adsorption et de désorption TPD de D <sub>2</sub> . . . . .	57
4.5	a) Signal laser de dépôt et de désorption (J=1) b) signal QMS de dépôt et de désorption, c) et d) décroissance de la quantité de molécules sur la surface de glace en fonction du délai d'attente pour H <sub>2</sub> et D <sub>2</sub> respectivement. . . . .	58
4.6	Courbe de décroissance des états J=1 (Q(1)) . . . . .	59
4.7	a) Evolution des populations des niveaux J''=0 et 1 en fonction du temps d'attente (0.75 ML de D <sub>2</sub> adsorbé sur une surface GEA	

	en présence de molécules O <sub>2</sub> co-adsorbées). b) Rapport des populations des niveaux para et ortho . . . . .	51
4.8	Evolution des populations des niveaux J''=0 et 1 de D <sub>2</sub> . . . . .	52
4.9	Evolution des populations des niveaux J''=0 et 1 de D <sub>2</sub> en fonction du temps d'attente pour différentes doses de D <sub>2</sub> adsorbé sur une surface GEA en présence de différentes doses de molécules O <sub>2</sub> co-adsorbées. . . . .	63
4.10	Populations dans les différents états rotationnels à 10, 30 et 300 K, sans et avec conversion . . . . .	65
5.1	Lampe à hydrogène moléculaire. . . . .	74
5.2	Schéma de l'appareillage FORMOLISM utilisés pour ces expériences. . .	75
5.3	Le signal REMPI-TOF de la formation de D <sub>2</sub> dans l'état excité v=4, J=2, à 12 K. . . . .	76
5.4	Le signal REMPI-TOF la formation de D <sub>2</sub> dans l'état excité v=4, J=2, à 36 K. . . . .	77
5.5	Les intensités intégrées du REMPI (D <sub>2</sub> ) pendant l'irradiation et le signal de QMS (D <sub>2</sub> ) du TPD après irradiation par rapport à la température de l'échantillon pendant l'irradiation . . . . .	78

## Liste des Tableaux

1.1	Différentes phases du milieu interstellaire .....	03
1.2	En deuxième colonne, la densité des glaces détectées dans W33A). En dernière colonne, les températures de sublimation des principaux éléments .....	09
1.3	L'hydrogène moléculaire dans l'univers. ....	13
4.1	Limites et temps de conversion obtenus pour différents dosages de D <sub>2</sub> (ou H <sub>2</sub> ) et de O <sub>2</sub> . ....	62

