

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



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

Evolution de la complexité moléculaire dans différentes conditions de formation des planètes et des étoiles : Réactivité de l'acétaldéhyde

RAPPORT DE STAGE

Du 1^{er} mars au 16 juillet 2021



Stagiaire

Julie VITORINO M2 Planétologie & Exploration spatiale 2020-2021



<u>Tuteur de stage</u>

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



<u>Sommaire</u>

Remerciements

<u>Résumé fra</u>	ançais	.1
<u>Résumé ar</u>	nglais	.1
Introductio	<u>on</u>	2
I-	Méthodes a) Le dispositif expérimental VENUS. b) Physique et chimie sur la surface. i) Physique : adsorption. ii) Physique : désorption et TPD iii) Chimie : mécanismes à la surface. c) Méthodes d'analyse : spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse. ii) Spectroscopie infrarouge. iii) Spectrométrie de masse.	3.3.5.6.6778
II-	Résultats	3 8 0 2 3
-	Interprétations	6 6 7 8
<u>Conclusio</u>	n/perspectives1	9
<u>Bibliograp</u>	<u>bhie</u> 2	0
<u>Annexes</u>	2	1

Remerciements

Je tiens à remercier l'ensemble de l'équipe du LERMA-Cergy pour leur accueil, leur aide et leur gentillesse au quotidien. La période sanitaire incertaine ne nous a pas permis d'avoir un fonctionnement de laboratoire habituel, mais cela n'enlève rien à l'expérience que j'ai pu avoir pendant mon stage. J'ai de nouveau beaucoup appris au sein de votre équipe, et j'espère pouvoir en apprendre encore plus par la suite !

Merci en tout premier lieu à mon tuteur de stage M. François DULIEU, pour m'avoir supervisée pendant ces 4 mois de stage. Les longs temps passés à prévoir et expliquer les expériences, mais aussi les quelques moments de « bavardage » m'ont été utiles tant du point de vue scientifique que du point de vue psychologique. Merci de me faire confiance pour la réalisation des expériences, et d'essayer de me rassurer grâce à un sixième sens pour percevoir le stress (quoiqu'il n'est peut-être pas nécessaire d'avoir un sixième sens avec moi...).

Je remercie Shreya KAKKENPARA SURESH pour son sens si inné de la discussion et son soutient lorsque des moments de flottement se sont fait ressentir. Merci aussi à Francesco GRIECO, pour son entrain italien, ses chansons et sa bonne humeur communicative !

Je souhaite remercier également Saoud BAOUCHE et Laurent NUSSBAUM, avec qui j'ai passé énormément de temps dans la salle de manip pour essayer de comprendre ce qui pouvait bien produire ces fuites à répétition pendant le mois de mai.

Enfin, merci à Stéphan DIANA pour son aide infaillible en matière d'informatique et de logiciels innovants, à Emanuele CONGIU avec qui je n'ai pas pu faire d'expériences cette fois-ci, à Abdi-Salam MOHAMED pour son calme légendaire, à Henda CHAABOUNI pour ses conversations, à Sébastien CRISPEELS pour ses partages instructifs et son aide avec l'administration, et enfin merci aussi à Franciele KRUCZKIEWICZ, que j'aurais beaucoup aimé rencontrer en vrai cette année...

Merci à tous !

Résumé français

L'astrophysique de laboratoire est une discipline permettant de recréer des conditions de température et de pression extrêmes, jusqu'à pouvoir atteindre celles de la phase la plus froide du milieu interstellaire (MIS) : jusqu'à 10^{-12} mbar sur certains dispositifs pour la pression et jusqu'à 6 K pour la température. Au LERMA-Cergy, VENUS et FORMOLISM permettent de réaliser des expériences dans ces conditions (Congiu et al. 2020). L'hydrogène étant le composé principal du MIS, il intervient dans tous types de réactions, catalysées par les grains de poussière interstellaires, des plus primitives comme 0 + H, C0 + H (Minissale et al. 2016), N0 + H (Nguyen et al. 2019), aux plus complexes dont les produits sont par exemple retrouvés sur les comètes. L'hydrogénation d'acétaldéhyde (CH₃CHO) fait partie des réactions faisant intervenir des composés radicalaires pour former des molécules plus stables et plus complexes (Bisschop et al. 2007). Ces dernières (COMs), peuvent être formées via différentes routes chimiques (saturation, abstraction, fragmentation), plus ou moins favorisées selon les conditions dans lesquelles se déroulent la réaction. Ce travail a permis de confirmer une partie des résultats obtenus par Bisschop et al (2007), mais également de commencer une étude préliminaire quant à l'influence de l'eau et de la température sur les voies chimiques empruntées, et de mettre en évidence la probable formation de cétène, composé fondamental dans la croissance de la chimie interstellaire.

Résumé anglais

Laboratory astrophysics is a discipline allowing to recreate extreme temperature and pressure conditions, almost as far as the ones of the coldest phase of the interstellar medium (ISM) : until 10^{-12} mbar on some setups for the pressure, and until 6 K for the temperature. At LERMA-Crgy, VENUS and FORMOLISM allow to perform experiments in these conditions (<u>Congiu et al. 2020</u>). Hydrogen being the main compound of the ISM, it intervenes in all kind of reactions catalysed thanks to interstellar dust grains, from the primitive such as 0 + H, C0 + H (<u>Minissale et al. 2016</u>), N0 + H (<u>Nguyen et al. 2019</u>), to the most complex, for which the products are for instance found on comets. Acetaldehyde (CH₃CHO) hydrogenation is part of the reactions in which intervene radicals, in order to form more stable and complex molecules(<u>Bisschop et al. 2007</u>). The latter (COMs), can be formed via several chemical routes (hydrogenation, H-abstraction, fragmentation), favored depending on the conditions in which the reaction progresses. This work allowed to confirm a part of the results obtained by <u>Bisschop et al. (2007</u>), but also to begin a preliminary study with regard to the influence of water and temperature on the chemical pathways taken, and to highlight the probable formation of ketene, a fundamental compound for the growth of interstellar chemistry.

Introduction

Le milieu interstellaire (MIS ci-après), littéralement le milieu entre les étoiles, est le siège d'innombrables processus moléculaires, allant parfois jusqu'à une chimie particulièrement complexe bien que primitive. Représentant 0,2 % de la masse totale estimée de l'Univers (<u>Amiaud, 2006</u>), le MIS se décompose en plusieurs phases. L'une d'entre elle, ionisée, concentre une température d'environ 10^6 K, tandis que la phase neutre est beaucoup plus froide (10 K en moyenne). Malgré la densité très faible qui y règne – $2 \cdot 10^4$ cm⁻³ pour les cœurs denses par exemple (<u>Nguyen, 2018</u>) – ces zones concentrent de véritables pouponnières d'étoiles : les nuages moléculaires. Ces derniers sont suffisamment protégés des rayons UV – et invisibles à l'œil – grâce à la diffusion de la lumière sur les grains de poussières pour permettre une activité chimique la plus intense de l'Univers. Les grains de poussières (d'une taille de l'ordre du µm) agissent comme catalyseurs de réactions chimiques, permettant aux gaz et molécules de s'y adsorber et de réagir en phase solide.

Les nuages diffus se contractant peu à peu pour devenir des nuages denses, au sein desquels naissent des cœurs pré-stellaires, qui évoluent ensuite en disques d'accrétion et systèmes stellaires, les produits de la chimie primitive qui s'y déroule sont par exemple retrouvés sur certaines comètes. La plus étudiée est nul doute la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, sur laquelle l'atterrisseur Philae de la mission Rosetta s'est posé le 12 novembre 2014. A son bord, plusieurs instruments embarqués ont permis jusqu'en 2016 de mener des analyses chimiques mais aussi morphologiques, surfaciques et internes (spectromètres de masse, analyseurs de poussières, caméra, spectro-imageurs, ...).

Dans le cadre de ce stage, nous nous intéressons en particulier aux processus ayant pu amener à la croissance de la complexité moléculaire et à la formation des molécules organiques complexes (COMs pour Complex Organic Molecules) présentes aujourd'hui à la surface des astres comme 67P. En effet, la mission Stardust a par exemple montré la présence de glycine sur des grains de poussières interstellaires (<u>Elsila et al, 2009</u>). Concernant la chimie qu'il est possible d'atteindre, l'équipe du LERMA-Cergy s'intéresse en particulier aux processus les plus primitifs, permettant d'expliquer la présence de molécules telles que l'eau (H_2O), l'ammoniac (NH_3), le méthanol (CH_3OH), etc.

L'acétaldéhyde, de formule brute CH₃CHO, est l'une des molécules les plus communément observées dans le milieu interstellaire. Certaines hypothèses suggèrent que la formation de CH₃CHO est très précoce, pouvant avoir lieu dans le milieu interstellaire via la réaction CH₃ + HCO \rightarrow CH₃CHO (<u>Ruaud et al, 2016</u>). Il a aussi été estimé grâce à un modèle prenant en compte non-seulement la chimie en phase gazeuse dans le milieu interstellaire, mais aussi la chimie en phase solide sur les grains de poussières, qu'une autre des routes principales de formation du CH₃CHO est 0 + C₂H₅ \rightarrow H + CH₃CHO (<u>Wakelam et al, 2015</u>). Ce faisant, il s'agit donc de l'un des points de départ d'une chimie encore plus complexe, par le biais de radicaux (espèces très réactives possédant au moins un électron non apparié sur leur couche de valence), réalisée à très basse température, sur les grains de poussières interstellaires.

Une grande partie des études menées pendant le stage reposent sur les travaux de l'équipe néerlandaise de <u>Bisschop et al. (2007)</u>, qui avait déjà réalisé des expériences quant à la réactivité de l'hydrogène avec l'acétaldéhyde. Celle-ci aboutissaient notamment à la formation d'éthanol (CH₃CH₂OH ou noté plus loin C₂H₅OH), de méthanol (CH₃OH), de formaldéhyde (H₂CO) et de méthane (CH₄). Notre but premier était donc de reproduire ces expériences dans les conditions expérimentales du LERMA-Cergy (Laboratoire d'Etude du Rayonnement en Astrophysique et Atmosphères) pour confirmer les résultats de <u>Bisschop et al. (2007)</u>, puis poursuivre une étude sur la possibilité de formation d'acétamide dans ces mêmes conditions, lors de l'ajout de monoxyde d'azote (NO) à la mixture. La présence de nouvelles signatures apparaissant comme de nouveaux produits nous a conduit à faire de l'hydrogénation du CH₃CHO une étude en soi. Pour lui conférer un caractère encore plus novateur, les conditions expérimentales ont tenté d'être optimisées en comparaison de l'équipe néerlandaise (flux de CH₃CHO et température de dépôt plus faible, etc.)

et nous avons inclus l'étude de l'influence de l'eau et de la température sur les produits obtenus. Le détail des routes chimiques constitue la majeure partie de ce travail de stage.

I- <u>Méthodes</u>

Toutes les expériences menées pendant cette période de stage ont été réalisées avec VENUS (Vers de NoUvelles Synthèses), le plus récent des deux dispositifs expérimentaux utilisables au LERMA-Cergy. Développé depuis 2011, VENUS a déjà été décrit précisément dans la littérature (<u>Congiu et al, 2020</u>). Un ensemble d'instruments fonctionne en réseau de manière à reproduire, sur Terre, les conditions extrêmes de température et de pression du milieu interstellaire. Dans ces conditions, la physique et la chimie diffèrent évidemment de celle connue et explorée dans des conditions standards. En laboratoire, nous analysons ainsi en particulier la façon dont les molécules interagissent avec le substrat et entre elles, lors de leur collage (ou adsorption, souvent à basse température) et de leur désorption (à plus « haute » température).

Dans cette section, destinée à la description de la méthode utilisée pour répondre aux questions entourant la réactivité du CH₃CHO, nous décrirons rapidement les différentes composantes de VENUS, puis les principes sur lesquels reposent les analyses, à savoir l'adsorption et la désorption. Nous finirons en décrivant également les méthodes d'analyse employées pour ce travail.

a) Le dispositif expérimental VENUS

La machine est visible sous forme de schéma, sur la figure 1.1, et en photo en annexe A. Les principales composantes à distinguer sont les chambres ou enceintes, les jets et sources de plasma, la surface en or et le cryostat, et enfin les moyens de mesure, qui comptent un quadripôle de masse (QMS) et un spectromètre infrarouge (cf. section I)c)).



FIG. 1.1 – Schéma de VENUS, vue du dessus

Les trois enceintes en acier inoxydable sont placées en file indienne, reliées par de petites ouvertures (ou diaphragmes) alignées de façon stratégique, commençant par la première chambre, la seconde, puis la chambre principale. Cette dernière est nettoyée/vidée en permanence au moyen d'une pompe turbo-moléculaire et d'une pompe à sublimation en titane, ce qui permet d'aboutir à un vide quasiment parfait (en moyenne $1 \cdot 10^{-10}$ mbar). Pour de telles pressions, on trouve en moyenne des densités de 10^{-6} cm⁻³. La chambre où règne cette pression est aussi appelée enceinte ultra vide pour cette raison. Le vide ainsi créé est propagé dans les premières chambres, avec une pression d'environ 10^{-8} mbar pour la chambre 1, et 10^{-10} mbar pour la chambre 2.

Un porte-échantillon (cf. annexe A) relié à un cryostat est placé au fond de la chambre principale, face aux diaphragmes reliant les chambres entre elles. La surface, d'un diamètre de 9 mm, est faite de cuivre recouvert d'une fine couche d'or et est montée sur un cylindre cryogénique. Le choix de l'or est avant tout pratique : la surface n'est pas oxydable ou altérable facilement, laissant les sites d'adsorption en tout temps identiques, connus et quantifiables. A titre de comparaison, le second dispositif expérimental du LERMA-Cergy, FORMOLISM (FORmation of MOLecules in the InterStellar Medium) fonctionne de manière analogue, mais avec une surface en graphite. Elle est donc plus représentative de la composition carbonée et silicatée des grains de poussière interstellaires (Desert, 1990), mais s'oxyde et nécessite un nettoyage régulier, par recuit à haute température.

Le cryostat (cf. annexe A) fonctionne à l'hélium liquide, qui circule en circuit fermé. La compression et décompression adiabatique du gaz par un piston permet sa liquéfaction, propageant graduellement vers le porte-échantillon une température comprise entre 4 K et 350 K (choisissable sur place avec le renseignement d'un setpoint donné). La chambre principale étant à température ambiante, quelques pertes sont notables : la température minimale que peut atteindre la surface ne descend pas sous 6 K en général.

Les jets – dont trois sont fonctionnels – reliés à l'entrée de la première chambre et visible sur l'annexe A – permettent d'envoyer sur la surface des espèces stockées sous forme de gaz ou de liquides. Elles sont envoyées vers les jets en passant par des tuyaux en téflon, des tubes en quartz et/ou en acier inoxydable. La pression des produits envoyés est réglable avec une vanne aiguille ou un régulateur automatique. Afin d'éviter la saturation des jets ou le manque de produit, le débit massique envoyé est généralement compris autour de 0,1 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute, cm³ · Pa · s⁻¹ dans les unités du système internationa), correspondant à un débit volumique d'environ 0.1 cm³/min dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) (Nguyen, 2018). Cela équivaut à des pressions comprises entre $1 \cdot 10^{-5}$ et guelques 10^{-4} mbar, permettant la complétion d'une monocouche (ou ML pour monolayer, c'est-à-dire le recouvrement complet de la surface par les molécules) en une dizaine de minutes (Congiu et al. <u>2020</u>). Le rapport donne donc un flux d'environ $2 \cdot 10^{12}$ molécules/cm²/s. Dans ces conditions, le libre parcours moyen pour une molécule théorique est de l'ordre de 10 cm dans les tubes d'envoi aux jets, et atteint 1 km dans l'enceinte principale (Amiaud, 2006). On peut donc aisément exclure les réactions en phase gazeuse et considérer la surface froide comme seul catalyseur de réactions chimiques.

On peut par ailleurs trouver la vitesse des molécules envoyées en appliquant la théorie de la cinétique (<u>Amiaud, 2006</u>, <u>Nguyen, 2018</u>), applicable si les particules sont considérées comme ponctuelles pour un gaz parfait, et connaissant le flux φ pour le produit que l'on étudie :

$$\varphi = \frac{1}{4}\bar{v}n = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}\frac{p}{k_BT} \Rightarrow \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}$$
(1)

Avec $\frac{1}{4}$, le facteur de correction dû à la projection d'une sphère sur un disque

 \bar{v} la vitesse moyenne des particules du gaz en

n, la densité en m⁻³

m, la masse d'une particule en kg.

Dans nos conditions, on trouve une vitesse moyenne de l'ordre de 69 m/s pour le CH_3CHO , 108 m/s pour l'eau, et 460 m/s pour l'hydrogène.

Il est aussi possible de dissocier certaines molécules pour n'envoyer que des atomes ; c'est le cas par exemple pour O_2 , N_2 , H_2 etc. Pour ce faire, les liaisons moléculaires sont cassées grâce à la

création d'un plasma : un surfatron (= cavité micro-ondes) est placé sur le tube en quartz contenant la molécule à dissocier et une source de courants à haute-fréquence apposée sur le tube génère une première impulsion, nécessaire au maintien d'un système ensuite autosuffisant. Les électrons participant aux liaisons moléculaires sont ainsi excités et emmagasinent de l'énergie cinétique, entraînant non seulement leur collision avec les autres molécules du gaz pour les dissocier, mais également l'émission de photons lors de leur retour à un niveau d'énergie stable (cf. annexe A).

Le taux de dissociation est souvent très bon pour l'hydrogène, et vaut :

 $\frac{(d\acute{e}ch.OFF-H2diff)-(d\acute{e}ch.ON-H2diff)}{(d\acute{e}ch.OFF-H2diff)} \sim 60\% à 80\%$ (2)

avec *déch*. *OFF* et *déch*. *ON* les quantités de H_2 mesurées respectivement sans allumer la décharge et en l'allumant, et *H2diff* la quantité d'hydrogène diffusé correspondant à la moyenne des quantité de H2 mesurées lorsque la vanne du jet est à demi-ouverte, avec et sans décharge. Pour d'autres espèces comme le diazote en revanche, il est très difficile d'obtenir un taux de dissociation correct en raison de la trop forte propension des atomes à se recombiner avant l'arrivée sur la surface. Sa valeur est plutôt de l'ordre de 1 % à 2 % sur VENUS.

Dans le cas de l'hydrogénation d'une espèce, on retrouve généralement dans la littérature la notion de fluence, c'est-à-dire le nombre total de particules/cm². Au même titre que le flux (en particules/cm²/s), elle permet d'évaluer au premier abord les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous plaçons. En effet, plus la fluence est importante, plus le nombre d'atomes d'hydrogène sur la surface est grand, et plus l'hydrogénation sera importante. En revanche, ayant une dimension temporelle incluant la possibilité pour les atomes de se recombiner, le flux est inversement proportionnel à l'efficacité d'hydrogénation par atome d'hydrogène (<u>Minissale et al.</u> <u>2016</u>). En effet, tous les atomes ne peuvent être utilisés que si ceux envoyés précédemment ont déjà réagi. Dans nos conditions expérimentales, la fluence de l'hydrogène est par exemple de l'ordre de 10¹⁵ atomes/cm².

b) Physique et chimie sur la surface

i) Physique : adsorption

Lorsque les molécules arrivent sur la surface en or, compte-tenu de sa température extrêmement froide pendant les dépôts (environ 10 K), elles y sont adsorbées. Plus précisément avec VENUS, il s'agit de physisorption : les particules sont liées à la surface avec une énergie d'adsorption E_{ads} (ou énergie de liaison) plutôt faible, dépendant non seulement de la nature du substrat, mais également de la nature de la molécule en question, de ses interactions avec une autre espèce si l'on réalise des co-dépôts, et de la qualité du site d'adsorption. Des interactions faibles, de Van Der Waals, entre les particules et la surface sont alors induites par leur polarisation.

Des procédés d'adsorption différents peuvent aussi être rencontrés à très haute température (de l'ordre de 600 K. Il s'agit dans ce cas de chimisorption : les particules sont très proches de la surface, et leur énergie d'adsorption est si intense que des liaisons covalentes sont créées. On peut retrouver ce processus lorsqu'une météorite percute un astre suffisamment chaud par exemple, ou encore au laboratoire sur FORMOLISM. Cependant, une telle montée en température modifiant les propriétés du substrat de graphite, il est rare que la chimisorption soit étudiée.





L'énergie de liaison est une donnée fondamentale dans le domaine de l'expérimentation en astrophysique. Par exemple, elle est notamment utile pour déterminer la probabilité de présence d'une espèce donnée dans un disque protoplanétaire, selon la distance à l'étoile et par conséquent la température qui règne sur un grain de poussière théorique (<u>Kruczkiewicz et al.</u> 2021). La quantifier théoriquement est complexe, et demande des modèles poussés tels que le modèle GRAINOBLE développé à l'IPAG (<u>Taquet et al.</u> 2012).

ii) Physique : désorption et TPD

Expérimentalement, l'énergie d'adsorption peut directement se calculer à partir des données recueillies pendant les TPD (Temperature Programmed Desorption, ou désorption programmée en température), lorsque la surface chauffe et que les molécules désorbent, se décollent de la surface. Les dépôts sont réalisés à basse température sur VENUS pour que la physisorption ait lieu, puis la surface est chauffée avec le cryostat pour diminuer peu à peu l'énergie de liaison des molécules qui sont agitées thermiquement, jusqu'à supprimer toute interaction surface/particule. Pendant les TPD, la température évolue linéairement en fonction du temps selon l'équation :

$$T = T_0 + \beta t \tag{3}$$

Avec $\beta = \frac{dT}{dt'}$ la rampe qui dans nos expériences est de 12K/min (ou 0,2 K/s). Cette rampe est importante en comparaison d'autres équipes dans lesquelles les TPD sont donc bien plus longs à se dérouler (par exemple 2K/min et 5K/min pour <u>Bisschop et al. 2007</u> et <u>Giuliano et al. 2014</u>). Une rampe de 12 K/min permet non seulement un rapport signal sur bruit intéressant, mais nous permet également de détecter de très petites quantités de produits. En effet, plus la rampe est faible, plus le nombre de molécules désorbées en un temps donné est faible également. Une rampe plus faible est donc adéquate pour des travaux avec un régime sub-monolayer (cf. l)b)iii)).

Le nombre de molécules désorbées en fonction de la température – et par extension du temps – obéit à la Loi d'Arrhenius, selon l'**équation** de Polanyi-Wigner :

$$r(N, E_{ads}, T) = -\frac{dN}{dt} = AN^n e^{-E_{ads}/RT}$$
(4)

Avec r, le taux de désorption en molécules \cdot cm⁻² \cdot s⁻¹

 E_{ads} , l'énergie d'adsorption en K

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

n, l'ordre de la cinétique de désorption

A, le facteur d'efficacité de la désorption en s⁻¹

T, la température de désorption en K

R, la constante des gaz parfaits, valant $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

A partir de l'équation (4), il est donc possible de calculer l'énergie d'adsorption d'une molécule selon la méthode de <u>Noble et al. 2013</u>, utilisant l'approximation d'un oscillateur harmonique et supposant un facteur pré-exponentiel A fixé entre 10^{12} et 10^{13} s⁻¹ pour un aller-retour de la fréquence vibrationnelle. Cependant, plus le nombre d'atomes de l'espèce étudiée est grand, plus cette fréquence a tendance à croître, entraînant également une augmentation de la valeur de A mais un temps de résidence plus faible sur la surface (<u>Kruczkiewicz et al. 2021</u>).

iii) Chimie : mécanismes à la surface

Si plusieurs espèces différentes sont envoyées sur la surface, elles peuvent interagir entre elles par le biais de phénomènes de diffusion, qui surviennent en raison de l'agitation thermique ou par effet tunnel. La diffusion permet aussi aux molécules initialement adsorbées sur des sites offrant une énergie de liaison faible, d'atteindre des sites offrant une meilleure énergie et par conséquent de mieux résister à la montée en température (<u>Minissale, 2014</u>). Ces phénomènes sont au nombre de 3 (<u>Wakelam et al. 2017</u>), illustrés sur la figure 1.4 :

- Langmuir-Hinshelwood (LH), dépendant de E_{ads} , T et N: les atomes se rencontrent et se lient chimiquement alors qu'ils diffusent en même temps sur la surface (tous les deux sont mobiles).

- Eley-Rideal (ER), dépendant de N, φ et T et : un atome envoyé par les jets ne se lie pas à la surface mais directement à un autre atome précédemment adsorbé.
- Harris-Kasemo (HA pour Hot-Atom), dépendant de *N*, *T*, *E*_{ads} et de la distance parcourue : un atome diffuse sur la surface et se lie avec un autre atome adsorbé (seul un des deux atomes est mobile).



FIG. 1.4 - Schémas explicatifs des 3 principaux mécanismes selon lesquels se déroulent les réactions sur des surfaces froides

Selon les conditions expérimentales, le mécanisme préférentiel lors des dépôts varie : par exemple, plus les molécules présentes sur la surface sont nombreuses, plus le mécanisme ER sera présent et efficace. Quant au mécanisme LH, il dépend fortement de la température de surface (<u>Minissale, 2014</u>). Dans notre cas, il pourrait être intéressant de quantifier les probabilités de réalisation pour chaque mécanisme lorsque l'on hydrogène une seule ou plusieurs monocouches, mais cela peut être fastidieux. N'étant pas le sujet principal de ce stage, nous avons décidé de ne pas l'inclure ici.

Des phénomènes de diffusion peuvent également lieu au sein d'une couche épaisse de molécules, en particulier l'eau, poreuse lorsqu'elle est déposée à 10 K. Elle est généralement déposée en plus grande quantité que les autres molécules sur la surface (ou en constance), afin de mieux reproduire les conditions des grains de poussière interstellaires, sur lequel elle est présente en surabondance.

c) Méthodes d'analyses : spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse

Le paramètre à connaître impérativement lorsque l'on réalise un dépôt de molécules sur la surface et bien évidemment la quantité de molécules déposées. Le démarrage de projets expérimentaux passe généralement toujours par la réalisation d'une famille de TPD (désorption pour différents temps de dépôt) pour faire une calibration de la monocouche de l'espèce étudiée, c'est-à-dire le temps pour que tous les sites d'adsorption de la surface soient occupés par un atome ou une molécule. Les deux techniques d'analyse utilisées au laboratoire sont complémentaires, et permettent d'obtenir toutes les données nécessaires à la bonne compréhension des résultats.

i) Spectroscopie infrarouge

Pendant les dépôts – à basse température – il est possible sur VENUS de qualifier et quantifier les espèces présentes sur la surface grâce à la FT-RAIRS (Fourier Transform Reflection Absorption Infrared Spectroscopy). Le spectromètre Vertex 70, situé d'un côté de l'enceinte principale, envoie un faisceau laser (infrarouge moyen, longueurs d'onde entre 4500 et 750 cm⁻¹) vers la surface sur laquelle les particules sont en train d'être déposées (<u>Nguyen, 2018</u>). Chaque fragment de molécule présente sur la surface possède une fréquence de vibration propre, selon la nature des atomes impliqués dans la liaison. L'énergie transportée par le rayonnement infrarouge est alors absorbée par l'énergie de vibration des liaisons moléculaires. Le faisceau modifié est réfléchi et dirigé vers un détecteur MCT (au Tellure de Mercure-Cadmium), situé de l'autre côté de l'enceinte. Ce dernier doit fonctionner à froid avec de l'azote liquide (77 K) de manière à éviter le bruit thermique, mais il était défectueux sur la période du stage. Des spectres d'absorption peuvent tout de même être obtenus et affichés grâce au logiciel OPUS, mais leur ligne de base est variable, parfois sévèrement altérée, empêchant une analyse poussée sur

certaines bandes d'absorption comme par exemple celle liée au radical hydroxyle (OH ; 3375 cm⁻¹ ; <u>Chaabouni et al. 2020</u>) à l'eau (H₂O ; 3224 cm⁻¹), ou à l'ammoniac (NH₃ ; (3211-3370 cm⁻¹).

Une grande quantité de bandes d'absorption dans la gamme balayée par le spectromètre est documentée dans la littérature : elles peuvent varier cependant avec la nature du substrat (or, eau, graphite, ...), la température, et l'épaisseur du film de molécules. Les études portent en particulier sur leur aire, largeur à mi-hauteur, et leur intensité. Cette dernière est associée une force de bande en cm/molécules, déterminée expérimentalement, qui permet de quantifier le nombre de molécules et fragments d'une certaine nature, *in situ*, à basse température.

ii) Spectrométrie de masse

Après les dépôts, un deuxième type d'analyse peut se faire pendant le TPD, grâce à un spectromètre de masse à quadrupôle (QMS, fabriqué par HIDEN), placé devant la surface (mais baissé lors des dépôts pour ne pas la cacher). Les molécules désorbant entrent dans la tête d'ionisation du QMS et sont ionisées par un bombardement d'électrons provenant d'un filament chauffant. Les ions formés sont accélérés pour atteindre la zone de vol, limitée par quatre électrodes métalliques. Celles-ci étant associées deux à deux électriquement, elles créent un champ électrique permettant d'amener uniquement jusqu'au détecteur les ions dont la trajectoire est stable. Nous pouvons donc choisir quel rapport m/z (masse sur charge en cps, nombre de coups par seconde) monitorer selon les besoins des expériences, ou mesurer tous les rapports pour analyser les gaz résiduels dans la chambre principale.

Il peut donc être nécessaire de connaître les différents fragments de chaque molécule, mesurés au QMS. Ce cracking pattern est influencé par l'ionisation, qui dans notre cas est alimentée par 30 eV, en comparaison des 70 eV habituels. Les quantités de chaque fragment trouvées dans les bases de données publiques (comme NIST Webbook) sont donc modfiées lors de nos expériences. En guise d'exemple, des histogrammes de la répartition des fragments pour l'acétaldéhyde et l'ammoniac sont donnés en annexe B.

II- <u>Résultats</u>

a) Contexte

Les études sur les réactions NO + H (Nguyen et al. 2019) et CO + H (Minissale et al. 2016) sont une première clé pour comprendre les procédés d'hydrogénation. Dans chaque cas, des radicaux sont formés en tant que produits intermédiaires et réagissent à nouveau afin de former de nouveaux produits, d'être détruits pour reformer le réactif initial, ou sont désorbés, cette dernière voie de réaction chimique étant plus complexe à appréhender. Dans le cas de l'hydrogénation de l'acétaldéhyde (CH₃CHO + H), l'équipe néerlandaise <u>Bisschop et al. (2007)</u> ont obtenu comme produits principaux de l'éthanol (C_2H_5OH), du méthane (CH₄), du formaldéhyde (H₂CO), et du méthanol (CH₃OH). Les conditions expérimentales et d'analyse de cette équipe sont différentes des nôtres, avec notamment un temps de dépôt extrêmement long (3 heures) ainsi qu'une rampe de température faible (2K/min) pour éviter d'avoir une sursaturation du signal sortant au TPD et étaler la désorption dans le temps. Ils ont pu monitorer le dépôt et les TPDs grâce à l'infrarouge, afin d'évaluer un taux de désorption des produits selon le nombre de monocouches de CH3CHO déposées.

b) Réactivité entre l'acétaldéhyde et l'hydrogène

Les premiers résultats sont sans équivoque en ce qui concerne la réactivité entre l'acétaldéhyde et l'hydrogène atomique. Outre les produits formés – que nous étudierons dans la section suivante – on constate une réelle consommation du CH_3CHO , à l'infrarouge comme au TPD.

Nous avons réalisé plusieurs expériences de test de l'efficacité d'hydrogénation à la suite de la calibration de la monocouche. Pour ce faire, une monocouche d'acétaldéhyde (4 minutes avec le jet du haut) a été déposée à 10 K sur le substrat d'or, avec un flux d'environ $4 \cdot 10^{12}$ molécules/cm²/s. Une fois terminé, nous avons bombardé la surface avec des atomes d'hydrogène, à flux constant de 1 sccm, équivalent à une fluence d'environ 10^{15} atomes/cm². L'expérience a été renouvelée autant de fois que nécessaire pour acquérir des données de l'infrarouge et du QMS pour différents temps d'hydrogénation. Le choix de réaliser une étude sur une seule monocouche tient en grande partie au besoin d'éviter un comportement multicouches du produit, qui induirait une modification des énergies de liaison des molécules alors adsorbées sur un premier film d'acétaldéhyde. Nous souhaitons ici rendre compte de l'hydrogénation du CH₃CHO en contact direct avec la surface, bien que des regroupements de molécules ayant une influence les unes sur les autres ne sont pas à exclure.

La figure 2.1 témoigne de la réduction significative de la quantité d'acétaldéhyde détectée par le QMS lorsque les molécules désorbent de la surface, mais aussi de la formation de produits à la place. Nous avons choisi d'afficher le produit principal attendu, l'éthanol (C_2H_5OH), dont le rapport m/z dominant détecté vaut 31, bien que la masse principale soit de 46. Comme indiqué dans la légende, les courbes pointillées représentent l'expérience avec l'hydrogénation la plus longue (30 minutes), tandis que les courbes en trait plein représentent un dépôt de référence d'acétaldéhyde pur. Après 30 minutes d'hydrogénation, la quantité de CH₃CHO restant intact à la surface correspond à environ 0,46 ML en comparaison de la quantité initiale de 1 ML. Ces plus de 95 % d'acétaldéhyde consommés ont en réalité été transformés en grande partie en produits, une affirmation corroborée par l'augmentation de la masse 31 alors que sa détection était nulle initialement.



FIG. 2.1 – Preuves de la réactivité entre l'acétaldéhyde et l'hydrogène. Les cps mesurés au QMS ont été convertis en monocouche/s (ML/s).

Pour appuyer ces résultats, nous avons cherché à constater l'allure de la réduction du produit, comme affiché sur l'encart de la figure 2.1. La consommation de l'acétaldéhyde se fait de façon exponentielle avec le temps d'hydrogénation, selon la formule :

$$y = Ae^{\left(\frac{-x}{\tau}\right)} + y_0 \tag{5}$$

avec $A = 0.92 \pm 0.07$, $y_0 = 0.07 \pm 0.05$ ML/s et $\tau = 7.13 \pm 1.30$ min, le temps au bout duquel on passe d'un régime stationnaire à un régime transitoire. Considérant que $\lambda = \frac{1}{\tau}$ et que le temps au bout duquel le signal a été réduit de moitié vaut $t_{1/2} = \frac{\ln (2)}{\tau}$, la moitié de la monocouche a donc

été consommée en environ 5 minutes. En guise de comparaison, une étude de l'efficacité d'hydrogénation pour la réaction $O_2 + H$ a par exemple été menée il y a peu sur le même dispositif expérimental par <u>F. Kruczkiewicz</u>, et a abouti à une diminution de la moitié d'une monocouche de O_2 en environ 50 secondes, avec un flux de H 10 fois plus faible que le nôtre. Cela nous permet de confirmer que l'hydrogénation de CH₃CHO est efficace dans nos conditions : en effet, la réaction $O_2 + H$ est dite « barrierless », c'est-à-dire qu'aucune barrière de réaction n'intervient. Cela signifierait donc que la barrière pour la réaction CH₃CHO n'est pas nulle, mais l'espèce n'est pas extrêmement résistante.

Dans le cadre de l'étude de l'hydrogénation, les travaux se penchent aussi généralement sur l'influence de l'épaisseur de la couche initiale de molécule réactive, ou encore de la température de la surface où se déroulent les réactions (<u>Fuchs et al. 2009</u>, <u>Watanabe et al. 2004</u>). Dans cette optique, nous avons réalisé des expériences d'hydrogénation sur 4 monocouches d'acétaldéhyde au lieu d'une seule, afin de déterminer la profondeur d'accessibilité de l'hydrogène dans un film de molécules plus épais. Les premiers résultats supposent une réduction intermédiaire, avec une diminution de moitié de la quantité totale en 8,5 minutes. Compte-tenu de la quantité initiale, plus de produit est consommé en moins de temps, dans un régime multicouches. Des analyses supplémentaires devront être menées pour déterminer la profondeur d'accessibilité.

Concernant la température, nous avons également commencé une étude sur l'influence de sa variation. En théorie, le rapport diffusion / désorption est normalement très petit à 10 K, donnant un temps de résidence des atomes d'hydrogène sur la surface de l'ordre d'1 ps : les atomes ont donc plus de chances de désorber et former de l' H_2 que de diffuser. Lorsque l'on change la température de la surface, on change également les propriétés de diffusion et de désorption de l'hydrogène. A plus faible température (jusqu'à 6 K pour VENUS), la mobilité des atomes est réduite, induisant théoriquement de meilleurs taux de réaction. En revanche, lorsque la température est augmentée, l'hydrogène finit normalement rapidement (déjà à partir de 20 K) par avoir un temps de résidence presque nul. Malgré tout, nous avons observé une hydrogénation affaiblie avec la température, mais toujours un peu efficace à 60 K avec la formation de produits issus de la fragmentation (CH_4 ; HCO ; cf. section III)a)), mais plus de produits issus de saturation (cf. section III)a)). Cela suggère qu'à haute température, la voie de désorption chimique des produits de réaction est privilégiée par rapport à la voie de reformation des produits.

En somme, nos conditions expérimentales permettent une réactivité élevée en comparaison de celle obtenue par <u>Bisschop et al. (2007)</u>. Les principales différences résident dans la température utilisée d'en moyenne 14,5 K (contre 10 K au LERMA) et la quantité d'acétaldéhyde envoyée qui dépasse en général les 11 ML, malgré une fluence plus élevée valant $5,4 \cdot 10^{18}$ atomes/cm² pour l'équipe des Pays-Bas.

c) Présence de produits attendus et de nouvelles signatures

i) Les produits également trouvés par <u>Bisschop et al. (2007)</u>

La section précédente mentionne l'éthanol comme produit principal trouvé par l'équipe néerlandaise, avec une identification essentiellement par la désorption des fragments dont le rapport m/z vaut 31, 45 et 46. Plusieurs autres produits sont également à compter dans leur étude sur la réactivité de CH₃CHO avec H : le formaldéhyde (H₂CO), dont la désorption intervient autour de 160 K et dont les fragments sont les masses 29, 30 et 28, le méthane (CH₄) avec une désorption vers 45 K et les masses 16 et 15, mais aussi le méthanol (CH₃OH) avec une désorption à 140 K et dont les principales masses sont 31, 32 et 29. Pour obtenir ces produits, <u>Bisschop et al. (2007)</u> ont réalisé des expériences de co-dépôt sensiblement plus longues (3 heures) que les nôtres (1 heure), avec les paramètres décrits plus hauts, et des mesures au QMS pendant un chauffage caractérisé par une rampe de 2 K/min jusqu'à 200 K (12 K/min et chauffage jusqu'à 300 K au LERMA).

Côté infrarouge, le dispositif expérimental de l'équipe des Pays-Bas leur permet de suivre l'expérience de bout en bout, non seulement pendant le dépôt mais aussi pendant les TPD, cette dernière mesure appuyant les résultats obtenus à basse température. Nous avons regroupé dans le tableau 1 les positions en cm⁻¹ des bandes identifiées dans l'article et leur assignation. Toutes les mesures de <u>Bisschop et al. (2007)</u> à l'infrarouge corroborent leurs résultats de TPD.

Molecule	Mode	Position (cm ⁻ 1)	Comments
CH ₃ CHO	$v_s(CO)$ v_D	1728 1345	
H ₂ CO	<i>v</i> (CO)	1710 1500	
C ₂ H ₅ OH	<i>v</i> (CO)	1050 2857	Non observée car recouvre les modes de CH ₃ OH
CH ₃ OH	$v_s(C-O)$	1030	
CH ₄	$v_D(CH_4)$	1300	
CO/CH ₂ CO		2140 1500	Non observée (demanderait de casser une liaison C-C et de l'abstraction

<u>TAB. 1 – Positions et assignations des signatures infrarouge des produits trouvés par Bisschop et</u> al. (2007) pour la réaction CH₃CHO + H.



Dans nos expériences, nous retrouvons parfaitement la correspondance avec les résultats de l'équipe néerlandaise, à l'exception de quelques légères variations sur la position des bandes infrarouge que nous attribuons principalement à la quantité de produits présents sur la surface, pouvant grandement modifier les fréquences de vibrations de certaines liaisons. Par exemple, dans le cas du pic infrarouge principal pour l'acétaldéhyde (cf. tableau 2), la molécule pure interagit avec elle-même, provoquant une modification des interactions entre les atomes de C et de O. La position de la bande s'ensuit être shiftée vers les petits nombres d'onde (ou vers les grandes longueurs d'onde) à mesure que la quantité d'espèce sur la surface augmente (travail d'un stagiaire en mai). Concernant les TPD, nous retrouvons les désorptions de CH₄ vers 46 K, H₂CO vers 95 K, le CH₃OH vers 138 K et le C₂H₅OH vers 150 K, avec les masses 16, 30, 32, et 45 46 sur la figure 2.2 respectivement. Le flux d'acétaldéhyde utilisé lors de ces expériences est légèrement plus faible que celui utilisé pour les expériences de test sur l'efficacité d'hydrogénation, avec une valeur d'environ $2 \cdot 10^{12}$ molécules/cm²/s. Cette décision a été prise

dans le but d'optimiser encore les conditions d'hydrogénation, de manière à permettre au plus grand nombre de molécules de CH₃CHO d'interagir avec l'hydrogène.

ii) Nouveaux produits

D'autres signatures – non référencées par <u>Bisschop et al (2007)</u> – sont visibles sur les données de TPD et d'infrarouge qui, pour certaines, montrent une corrélation potentielle. En effet, en s'attardant sur les rapports m/z non cités dans la section précédente mais visibles sur la figure 2.2, il est possible de remarquer des désorptions supplémentaires, pour des masses ne correspondant pas aux produits attendus et ne désorbant pas à une température connue. C'est notamment le cas pour les masses 16 et 17 vers 118 K, mais aussi 42 vers 90 K, et 45 avec une désorption étalée autour de 200 K. A ces signatures, on peut également en ajouter deux autres, non visibles sur le TPD de la figure 2.2 : la masse 18 correspondant à l'eau et désorbant à X K, et la masse 28 associée au CO et désorbant vers X K. Les points suivants sont destinés à permettre la meilleure caractérisation possible de ces signatures avec l'analyse menée jusqu'à maintenant.

<u>M42 :</u>

• L'ajout de la mesure du rapport m/z = 42 au QMS à mis au jour une nouvelle signature, apparaissant comme une très légère désorption aux alentours de 90 K. L'un des produits possiblement obtenable à partir de l'hydrogénation de l'acétaldéhyde est le cétène (CH₂CO), dont les fragments principaux au QMS sont les masses 14 et 42. La première des deux est présente dans plusieurs des produits de la réaction, en tant que fragment non dominant. La courbe de TPD de la masse 14 est donc très bruitée, raison pour laquelle il nous est difficile de l'utiliser dans l'analyse bien qu'elle semble désorber à la même température que la masse 42. Cependant, la désorption de cette dernière est faible mais nette. Une étude sur le bruit enregistré par le QMS pour la masse 42, non seulement lors des tests des jets moléculaires (espèces envoyées directement sur le QMS) mais aussi sur les résultats des expériences de TPD, montre que cette désorption sort du bruit d'une quantité d'environ 84 cps. La base de données KIDA (KInectic Database for Astrochemistry) renseigne pour le CH₂CO une énergie de désorption de 2800 ± 840 K (<u>Wakelam et al. 2017</u>), donnant une température de désorption d'environ 93 ± 28 K. Cela correspond très bien à la température trouvée dans nos expériences, plaidant en faveur du cétène pour cette signature.

• A l'infrarouge, une bande située à 2140 cm⁻¹ (mise en évidence sur la figure 2.4 et dans le tableau 2) peut être associée au mode de vibration d'élongation à la fois du cétène et du CO, dont le fragment principal possède un rapport m/z de 28 (<u>Bisschop et al. 2007</u>). Cette bande est absente des données de l'équipe néerlandaise. Malgré tout, dans ce contexte, la distinction entre les deux espèces est complexe, car elles partagent la même signature infrarouge, et les deux sont détectées au TPD. Compliquant encore plus la situation, les deux origines possibles pour le CO présent au TPD sont sa réelle présence sur la surface et/ou le dégazage du cryostat, qui rejette régulièrement du CO lors des débuts de montée en température. Pour se défaire de ces incertitudes, nous avons pour objectif pour la suite d'utiliser les forces de bande infrarouge du CO et du cétène, afin de quantifier le nombre de molécules présentes sur la surface, donnant des grandeurs bien plus précises.

<u>M16, M17 et M45 :</u>

• Les masses 16 et 17 désorbent de concert vers 118 K, sans visiblement désorber en même temps que d'autres masses ; nous supposons donc que les fragments 16 et 17 sont une entité à part entière et ne font pas partie de fragments peu dominants d'une espèce plus lourde. Peu de choix s'imposent donc quant à leur identification : il peut s'agir de NH₃ ou de OH, dont les principales signatures infrarouges devraient se trouver à $3211 - 3375 \text{ cm}^{-1}$ et (Giuliano et al. 2014) et 1625 cm⁻¹ pour NH₃, et 3375 cm^{-1} (Chaabouni et al. 2020). En raison de la torsion de la ligne de base (invisible car supprimée sur la figure 2.4) engendrée par le détecteur MCT défectueux, aucune signature infrarouge ne semble cependant se détacher particulièrement vers ces nombres d'onde, malgré l'importance des fragments 16 et 17 dans le TPD final. La M17 en particulier montre une désorption similaire à celle du NH₃ dans des expériences de co-dépôt avec de l'eau, réalisées fin

2020 par <u>S. K. Suresh</u>. Dans ces conditions, l'ammoniac désorbe plus tard (~ 125 K) que lorsqu'il est pur sur le substrat (~ 105 K).

• La masse 45 se décolle quant à elle de la surface lorsque la température approche les 200 K, et ne semble au premier abord désorber avec aucune autre masse. Si l'on considère qu'il n'y a pas de NH_3 dans le mélange sur la surface, la masse 45 pourrait faire partie d'une molécule plus lourde, mais peu possèdent une M45 sans aucune autre des masses mesurées dans nos expériences. En revanche, si l'on considère la présence d'azote sur la surface, celui-ci pourrait réagir avec l'acétaldéhyde pour donner de la formamide (NH_2CHO), le plus simple des amides et une molécule organique complexe considérée comme une brique de la vie prébiotique. La température de désorption de la formamide sur l'or est d'environ 215 K dans des conditions similaires au nôtres (Dulieu et al. 2019), corroborant la thèse de sa présence.

• L'ensemble des données ci-dessus plaide en faveur de la présence d'azote dans nos expériences, bien que l'on envoie uniquement des espèces contenant C, O et H. Cela témoignerait d'une ou plusieurs fuites d'air, sur un jet ou dans une fiole de produit. Malgré nos essais pour déterminer l'origine de ces fuites, nous ne sommes pas parvenus à déterminer l'origine exacte de/des fuite(s). Cependant, après avoir remarqué que les M16 et M17 sont présentes en pré-désorption dans une expérience H₂O + H, nous pouvons en déduire que la fuite est présente sur l'une de ces lignes.

Deux possibilités s'offrent à nous :

- Il peut s'agir d'une fuite d'air, et le dizaote serait dissocié dans le plasma d'hydrogène. La désorption de la masse 17 est bien corroborée par les expériences de co-dépôt de NH₃ et H₂O, et la présence d'eau comme produit de réaction pourrait aussi faire état d'une fuite. De plus, l'azote pourrait s'associer à l'acétaldéhyde pour former de la formamide. Cependant, non seulement le taux de dissociation de l'azote a été mesuré (cf. section I)a)), et ne semble pas suffisant pour former autant de NH₃, mais une expérience CH₃CHO + NH₃ ne semble pas donner de produits significatifs.
- Il peut s'agir de OH, mais la quantité trouvée au TPD semble extrêmement importante, pour un radical qui ne devrait pas résister à l'hydrogénation.

d) L'influence de l'eau sur les quantités trouvées

L'eau modifie souvent les allures de désorption des produits de la surface, lorsqu'elle ne réagit pas chimiquement avec eux. Elle est généralement utilisée dans le but de reproduire avec plus de fidélité les conditions astronomiques du milieu interstellaire, puisqu'elle y est très abondante. Elle est déposée en tant que substrat (dépôts séparés) ou matrice (co-dépôts) et interagit essentiellement physiquement par le biais de création de liaisons hydrogène. Cela modifie les énergies de liaison des molécules avec la surface dans le cas de l'utilisation d'un substrat, mais aussi des molécules entre elles puisque l'agencement moléculaire dans les pores une matrice d'eau est nécessairement modifié en comparaison d'un régime multicouches d'une espèce pure.

Dans le cadre de nos expériences de réactivité, elle est déjà un produit de réaction de l'expérience $CH_3CHO + H$ (cf. M18 sur la figure 2.2), mais elle est ainsi répartie au sein des couches de réactifs et produits. Son utilisation en tant que matrice a notamment pour but d'éloigner les molécules d'acétaldéhyde les unes des autres afin qu'un plus grand nombre puisse réagir avec les atomes d'hydrogène, rendant l'hydrogénation plus efficace. De plus, sa température de désorption est plutôt élevée (~ 150 K), et elle a tendance à dissiper l'énergie, permettant en théorie aux molécules produites et réactives de se recombiner, pour ne conserver que des espèces résistantes à l'hydrogénation sur la surface, dans le cas extrême de très grande dilution.

La figure 2.3 est similaire à la figure 2.2, mais représente les courbes de TPD pour l'expérience $CH_3CHO + H + H_2O$, réalisée sur un substrat d'environ 1,1 ML d'eau. Ayant environ 1 ML d'eau en 9 minutes, le flux d' H_2O est égal au flux d'acétaldéhyde, à raison de $2 \cdot 10^{12}$ molécules/cm²/s. La fluence d'hydrogène est égale à celle utilisée dans l'expérience sans eau (1,0 sccm). Contrairement

à cette dernière, les désorptions des produits sont légèrement modifiées et seront discutées dans la section III)b).



<u>FIG. 2.3 – Fragments principaux des courbes de TPD obtenues pour l'expérience de co-dépôt</u> <u>CH₃CHO + H + H₂O sur une monocouche d'eau, pendant 1 heure.</u>



Les espèces associées aux signatures les plus visibles sont mises en avant.

Molecule	Mode	Position		Band strength
		(cm ⁻ 1)		(cm/molecule)
		without water	with water	
CH ₃ CHO	$v_d(CH_3)^{(a)}$	3009*	3005	
	$v_s(C=O)^{(b)}$	1728*		1.3×10^{-17} (b)
	$v_s(C=O)$	1721	1716	
	CH ₃ d-deform ^(c)	1430*	1429	
	ν_D ,CH ₃ s-deform ^(c,d)	1350*	1351	
	$\rho(CH_3), \nu(CC), \delta(CCO)^{(c)}$	1126	1120	
CH ₃ OH	$v_s(\text{C-O})^{(e)}$	1049(?)	1048(?)	
C ₂ H ₅ OH	CH ₃ s-deform ^(c)	1380	1383	
	$CH_2 \text{ tors}^{(c)}$	1287	1288	
	$\rho(CH_3)^{(c)}$	1084	1090(?)	$7.35 \times 10^{-18} (f)$
	$\nu(CO)^{(c)}$	1045(?)	1046(?)	1.41×10^{-17} (f)
H ₂ CO	$v_s(C=O)$	1721	1720(?)	
	$\nu_s(CH_2)^{(g)}$	1568(?)	1541	
		1502	1500	
	$v_s(CH_2)^{(h)}$	1392	1384	
	$\delta(CH)^{(h)}$	1254		
CH ₄	$\delta(\mathrm{CH}_4)^{(k)}$	1302	1302	7.3×10^{-18} (k)
(CO ₂)	$v_s(C-O)$	2341	2342	
H_2O		3224	3232	
	$\nu_B(\mathrm{HOH})^{(d,g)}$	1654	1653	
CO/CH ₂ CO	v(CO) ^(<i>l</i>)	2132	2135	1.1×10^{-17} ^(l)
OH	$\nu_s(\text{O-H})^{(h)}$	3375	(?)	

 $v = \text{stretching}, \delta = \text{bending}, \rho = \text{rocking}.$ ^(a)Shimanouchi, 1992, ^(b)Schutte et al. 1999, ^(c)Terwisscha van Scheltinga et al. 2017, ^(d)Bisschop et al. 2007, ^(e)Martin-Doménech et al. 2014, ^(f)Hudson et al. 2017, ^(g)Bouilloud et al. 2015, ^(h)Chaabouni et al. 2020, ^(h)Boogert et al. 1997, ^(f)Gerakines et al. 1995.

TAB. 2 – Tableau répertoriant les signatures infrarouges observables dans nos expériences, avec et sans eau. Les valeurs mentionnées avec * sont trouvées aussi pour de l'acétaldéhyde pur.

Concernant l'infrarouge, nous avons regroupé sur la figure 2.4 les spectres enregistrés en fin de dépôt pour toutes les expériences de référence que nous abordons plus en détails ici. Les valeurs des positions des bandes ainsi que leur assignation à un ou plusieurs modes vibratoires sont répertoriées dans le tableau 2. Les forces de bandes disponibles y ont également été ajoutées afin notamment de préparer le travail sur la quantification de CO et CH₂CO dans nos résultats. La principale constatation à encore trait à la signature principale du CH₃CHO : la bande est shiftée lors de l'hydrogénation seule, passant de 1728 cm^{-1} à 1723 cm^{-1} , mais elle l'est encore davantage lorsque de l'eau est ajoutée, la position de son maximum diminuant jusqu'à 1716 cm⁻¹. Pour les autres signatures infrarouges, on retrouve les mêmes bandes, ce qui prouve bien la nonréactivité chimique de l'eau dans les expériences. Là encore, une étude quantitative sera réalisée dans le cadre e l'écriture d'un article, afin de pouvoir tenter de corroborer les résultats des courbes de TPD.

A titre de comparaison, et concernant les barrières d'activation, nous avions également réalisé des expériences {CH₃CHO + NH₃}, car nous nous attendions à une éventuelle chimie impliquant la formation de COMs comme la formamide sur la base en particulier d'anciens travaux sur la réaction NO + H₂CO + H (Dulieu et al. 2018). Dans des conditions expérimentales éventuellement non optimisées et pour l'instant sans investigations poussées supplémentaires, aucun produit majeur n'a semblé apparaître à première vue, que ce soit à l'infrarouge ou au TPD. Une reprise de l'étude sera nécessaire pour évincer toute possibilité de réaction manquée, pour évaluer la réactivité en présence de CO et également l'influence de l'eau. En revanche, dans des conditions troposphériques, c'est-à-dire aux alentours de 298 K, alors que la réaction CH₃CHO + NH₃ possède une très importante barrière d'activation empêchant la réaction d'avoir lieu en quantité suffisante pour détecter les produits, la présence d'H₂O agit comme catalyseur et abaisse significativement la barrière, permettant la formation de 1,1-aminoethanol (Sarkar et al. 2019). La présence d'acide

formique (HCOOH) agit également comme catalyseur, allant jusqu'à supprimer la barrière d'activation de la réaction.

III- Interprétations

a) Possibilités d'attaque de l'hydrogène

La compréhension de la répartition des produits obtenus passe par la recherche de toutes les réactions chimiques pouvant avoir lieu lors du dépôt – à basse température, lors du bombardement d'hydrogène et de la recombinaison éventuelle de certains fragments –, mais aussi lors de la montée en température qui provoque parfois la formation de produits non visibles à l'infrarouge. Pour ce faire, il est nécessaire de définir toutes les possibilités d'accès de l'hydrogène sur une molécule d'acétaldéhyde.

- Un atome d'hydrogène peut percuter la liaison C-C, et ainsi induire de la fragmentation, sous la forme $CH_3CHO + H \leftrightarrow CH_3 + H_2CO$ ou $CH_3CHO + H \leftrightarrow CH_4 + HCO$. Ces deux réactions, associées à un nouvel atome d'H peuvent donc aboutir aux produits finaux $CH_4 + H_2CO$ (<u>Bisschop et al. 2007</u>). Le formaldéhyde peut également réagir avec l'hydrogène à son tour pour former du méthanol : $H_2CO + 2H \rightarrow CH_3OH$, et le CHO peut former du CO.
- Un atome peut également supprimer la double liaison C=O, induisant une saturation (aussi nommée hydrogénation). Le produit intermédiaire, radical, évolue ensuite naturellement vers l'éthanol exposé à des atomes d'H : $CH_3CHO + H \rightarrow CH_3CH_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$. Le produit résultant sera le même si l'atome se lie à l'oxygène, selon la réaction $CH_3CHO + H \rightarrow CH_3CHOH \rightarrow CH_3CH_2OH$ (Bisschop et al. 2007).
- Enfin, un hydrogène peut provoquer une abstraction s'il casse la liaison CH de CHO pour obtenir $CH_3CHO + H \rightarrow CH_3CO + H_2$ ou s'il casse une liaison CH de CH_3 comme suit $CH_3CHO + H \rightarrow CH_2CHO + H_2$.

Dans chaque cas de réaction, pour qu'elle puisse se dérouler, il est nécessaire que l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ soit négative, dans le cas la réaction est exothermique et n'a pas besoin d'énergie pour se dérouler. En revanche, si l'enthalpie standard de réaction est positive, la réaction est endothermique, et nécessite de l'énergie pour pouvoir se dérouler. Toutes les réactions cidessus sont ainsi à priori possibles, à l'exception de celles produisant du CO et de l'eau (cf. annexe C pour les calculs).

Les processus de fragmentation, abstraction et saturation décrits ci-dessus ne permettent cependant pas la formation de cétène, ni celle de CO ou de H_2O . De plus, habituellement, la rupture de la liaison C-C et l'abstraction de H sont provoquées par la chaleur, un environnement froid et riche en hydrogène ne favorisant pas à priori ces processus (Bisschop et al. 2007). La production de CO, de cétène et d'eau est dans ce cas possible en laboratoire par le biais d'expériences de photoionisation. Les équations deviennent ainsi : $CH_3CHO + H \leftrightarrow H_2 + CH_2CO$ (Vasiliou et al. 2011, Harrison et al. 2019), CH₃CHO + H \leftrightarrow CH₂CHOH \rightarrow CHCH + H₂O (Vasiliou et <u>al.</u> 2011), et CH₃CHO + H \leftrightarrow CH₃ + H + CO. Ces équations font état de ces processus observés à haute température, mais l'enthalpie standard de la réaction aboutissant au cétène est négative (-397,62 kJ/mol), suggérant une possibilité d'obtenir cette voie dans nos conditions. De plus, dans des conditions pourtant identiques aux nôtres, la réaction CO + H fait par exemple intervenir des boucles chimiques, permettant simultanément la formation et la destruction de HCO et H_2CO , aboutissant en partie à la production de CH₃OH et à la reformation de CO désorbant en plus grande quantité qu'attendu, prouvant par la même occasion que la fragmentation peut être plus présente qu'attendu (Minissale et al. 2016). La possibilité de réalisation de ces réactions endothermiques demande donc à être étudiée de près. Nous pourrions suggérer également la formation de cétène à partir d'acide acétique (CH₃COOH) s'il était présent en petite quantité dans nos expériences, car chauffé, il donne de l'eau et du CH₂CO. La présence d'acide n'étant pas claire ici, nous avons décidé de ne pas étudier davantage ce cas pour l'instant.

b) Routes chimiques

Connaissant à présent mieux les différents produits et les procédés chimiques qui permettent de les former (saturation pour l'éthanol, fragmentation pour le méthane, le méthanol, le formaldéhyde et le monoxyde de carbone), nous avons utilisé ces informations afin de pouvoir comparer les résultats des expériences et obtenir des données quantitatives relatives et relativement précises, contrairement à des rapports absolus qui seraient entachés d'erreurs. En effet, cela reviendrait à additionner les incertitudes, comptant le bruit au QMS, les incertitudes de mesure, le smoothing des courbes, etc. De plus, nos méthodes d'analyses étant différentes de celles de <u>Bisschop et al. (2007)</u>, la comparaison doit pouvoir être relative.

Afin de rendre compte des résultats des TPD des figure 2.2 et 2.3 concernant les différentes routes chimiques empruntées, nous avons donc calculé le pourcentage de chaque voie à partir des aires des masses principales de chaque produit, normalisées à l'aire de la masse principale de CH_3CHO (m/z = 29) dans chaque expérience. Cette dernière vaut donc toujours 100 %. La saturation n'est constituée que du pourcentage d'éthanol, tandis que la fragmentation correspond à la moyenne entre le pourcentage de méthane et celui de méthanol (bien que les rapports de production ne doivent pas être de $\frac{1}{2}$). Les autres routes sont une somme des pourcentages, lorsqu'il y en a plusieurs. Les valeurs de références pour <u>Bisschop et al. (2007)</u> ont été tirées de leur article. Une estimation de l'aire de la masse 31 pour le méthanol a été faite à partir de valeurs théoriques de cracking pattern, puisque cette masse est aussi la principale pour l'éthanol. En prenant en compte les masses 17, 45 et 42, nous obtenons la figure 3.1 tandis qu'en conservant uniquement la route liée au cétène, nous obtenons la figure 3.2.









Quel que soit le cas considéré, la principale différence réside dans le fait que les expériences de <u>Bisschop et al. (2007)</u> sont en faveur de la fragmentation, tandis que les nôtres sont en faveur de la saturation. Les conditions expérimentales divergentes – que nous évoquerons dans la section suivante – sont à priori les seules raisons d'être de cette disparité. Le second résultat important concerne le rôle de l'eau, en large faveur de la saturation, pour les raisons évoquées au II)d).

c) Conditions expérimentales

Pour réaliser les expériences ci-dessus, nous avons envoyé 6 ML d'acétaldéhyde pendant 1 heure avec un flux de $2 \cdot 10^{12}$ molécules/cm²/s sur la surface refroidie à 10 K, tandis que l'équipe néerlandaise a envoyé 11,6 ML d'acétaldéhyde pendant 3 heures sur une surface refroidie à 15,8 K, dans le cas de l'expérience affichée sur les figures. De plus, la fluence d'hydrogène est d'environ 10¹⁵ atomes. cm⁻² au LERMA tandis qu'elle est de 5,4 . 10¹⁸ atomes. cm⁻² pour <u>Bisschop et al.</u> (2007). Comme vu au I)a), la fluence induisant une meilleure hydrogénation, il est possible qu'elle puisse être en partie responsable de la différence dans l'emprunt des voies chimiques. Cependant, la température tendrait sûrement ici à être la responsable majeure, compte-tenu des résultats préliminaires que nous avons obtenus (cf. II)a)). Ils suggèrent en effet que plus la température augmente, plus la fragmentation domine, induisant des cycles de destruction/recombinaison de l'acétaldéhyde. Le canal de la saturation peut d'ailleurs quasiment complètement se fermer, laissant entendre qu'il a besoin de l'effet tunnel pour fonctionner.



<u>FIG. 3.3 – Fragments principaux des courbes de TPD obtenues pour l'expérience de grande</u> <u>dilution, faible flux de CH₃CHO et sur-hydrogénation (co-dépôt CH₃CHO + H + H₂O).</u>

A l'inverse, plus la dilution du CH_3CHO dans l'eau est grande et plus l'hydrogénation est excessive, plus la route chimique préférée lors de la réaction est celle de la saturation. Pour tester cette hypothèse, nous avons réalisé une expérience longue, de grande dilution, sur-hydrogénation, avec un flux de CH_3CHO équivalent à 1/5 de celui utilisé dans les expériences habituelles (grâce à des ouvertures et fermetures régulières de la vanne du jet). Nous avons ainsi concentré sur la surface 3 ML de CH_3CHO réparties dans 20 ML d'eau, le tout ayant été co-déposé pendant que l'hydrogénation était active – pendant 3 heures –. Les résultats, visibles sur la figure 3.3 témoignent de l'absence des espèces résistantes à l'hydrogénation (dont le cétène et le formaldéhyde), avec une large tendance à privilégier la saturation. La fragmentation est en revanche toujours présente, avec la désorption de méthanol, mais de manière moindre que dans les expériences habituelles.

Conclusions et perspectives

Au travers de l'ensemble du travail de réalisation d'expériences et d'analyse préliminaire des résultats obtenus, nous avons pu montrer que la réaction entre le CH_3CHO et des atomes d'hydrogène ouvre la porte sur au moins une voire plusieurs nouvelles voies de réactivité chimique. En effet, les voies connues jusqu'ici recensent essentiellement la fragmentation, avec la formation de CH_4 , H_2CO , CH_3OH , et la saturation, avec la formation de CH_3CH_2OH (<u>Bisschop et al.</u> 2007. Dans nos expériences, au moins une voie supplémentaire, apparaît clairement avec la formation de cétène (CH_2CO), décelable en particulier par une désorption marquée au TPD, en particulier lorsque le flux d'acétaldéhyde est important. Une étude sur le signal infrarouge à 2140 cm⁻¹ partagée entre le CO et le CH_2CO permettra, à priori, dans un futur proche, de confirmer ou infirmer la présence de cétène.

Par la suite, plusieurs pistes sont déjà envisagées :

- Inclusion du CO dans les dépôts, pour refaire/reconfirmer l'étude CO + H (<u>Minissale et al.</u> 2016, <u>Fuchs et al.</u> 2009, <u>Watanabe et al.</u> 2004), mais aussi étudier l'influence des produits intermédiaires de cette réaction sur les produits que l'on devrait obtenir avec CH₃CHO + H.
- Inclusion du NO dans les dépôts, pour refaire/reconfirmer l'étude NO+H (<u>Nguyen et al.</u> 2019) et tenter de reproduire des expériences menées en janvier 2019 ayant abouti à la formation de formamide et d'acétamide par le biais de la réaction CH₃CHO + NO + H. Ce dernier acide aminé avait alors été obtenu pour la première fois à notre connaissance en laboratoire, mais sa formation n'avait pas abouti à une publication.
- Réalisation à nouveau de certaines expériences après s'être assurés de l'absence quasitotale de fuite sur chaque jet.
- Utilisation d'atomes de deutérium (D) en place des atomes d'hydrogène, de manière à pouvoir étudier les échanges de protons et définir de façon bien plus certaine les routes aboutissant aux produits formés.
- Effectuer les calculs de taux de réaction, de profondeur d'accessibilité de l'H, des barrières de réaction en particulier avec l'étude en température, des énergies de diffusion, de désorption.

Bibliographie

- Amiaud, Lionel. Interaction d'atomes et de Mol{é}cules d'hydrog{è}ne Avec Des Glaces d'eau {à} Tr{è}s Basse Temp{é}rature. 2006.
- Bisschop, S. E., et al. "H-Atom Bombardment of CO2, HCOOH, and CH3CHO Containing Ices." Astronomy and Astrophysics, vol. 474, no. 3, 2007, pp. 1061–71, doi:10.1051/0004-6361:20078210.
- Boogert, A. C. A., et al. "Infrared Observations and Laboratory Simulations of Interstellar CH4 and SO2." *Astronomy and Astrophysics*, vol. 317, no. 3, 1997, pp. 929–41.
- Bouilloud, M., et al. "Bibliographic Review and New Measurements of the Infrared Band Strengths of Pure Molecules at 25 K: H2O, CO2, CO, CH4, NH3, CH3OH, HCOOH and H2CO." *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 451, no. 2, 2015, pp. 2145–60, doi:10.1093/mnras/stv1021.
- Chaabouni, Henda, et al. "Reactivity of Formic Acid (HCOOH) with H Atoms on Cold Surfaces of Interstellar Interest." *Astronomy and Astrophysics*, vol. 636, 2020, doi:10.1051/0004-6361/201936411.
- Congiu, E., et al. "A New Multi-Beam Apparatus for the Study of Surface Chemistry Routes to Formation of Complex Organic Molecules in Space." *Review of Scientific Instruments*, vol. 91, no. 12, 2020, doi:10.1063/5.0018926.
- Dulieu, F., et al. *Efficient Formation Route of the Pre-Biotic Molecule Formamide on Interstellar Dust Grains*. Vol. 6, no. January, 2019, pp. 1–5.
- Elsila, Jamie E., et al. "Cometary Glycine Detected in Samples Returned by Stardust." *Meteoritics and Planetary Science*, vol. 44, no. 9, 2009, pp. 1323–30, doi:10.1111/j.1945-5100.2009.tb01224.x.
- Fuchs, G. W., et al. "Astrophysics Hydrogenation Reactions in Interstellar CO Ice Analogues A Combined Experimental/Theoretical Approach." A&a, vol. 505, 2009, pp. 629–39, https://www.aanda.org/articles/aa/pdf/2009/38/aa10784-08.pdf.
- Gerakines, P. A., et al. *The Infrared Band Strengths of H2o, Co and Co2 in Laboratory Simulations of Astrophysical Ice Mixtures.* Sept. 1994, https://arxiv.org/abs/astro-ph/9409076.
- Giuliano, B. M., et al. "Interstellar Ice Analogs: Band Strengths of H2O, CO2, CH3OH, and NH3 in the Far-Infrared Region." *Astronomy and Astrophysics*, vol. 565, no. 23560, 2014, pp. 1–8, doi:10.1051/0004-6361/201423560.
- Harrison, Aaron W., et al. "Dynamics and Quantum Yields of H2 + CH2CO as a Primary Photolysis Channel in CH3CHO." *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 26, Royal Society of Chemistry, July 2019, pp. 14284–95, doi:10.1039/c8cp06412a.
- Hudson, Reggie L. "An IR Investigation of Solid Amorphous Ethanol Spectra, Properties, and Phase Changes." Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 187, Elsevier B.V., Dec. 2017, pp. 82–86, doi:10.1016/j.saa.2017.06.027.
- Kruczkiewicz, Franciele, et al. Ammonia Snow-Lines and Ammonium Salts Desorption. 2021, pp. 1–10.
- Martín-Doménech, R., et al. "Thermal Desorption of Circumstellar and Cometary Ice Analogs." *Astronomy and Astrophysics*, vol. 564, 2014, doi:10.1051/0004-6361/201322824.
- Minissale, M., et al. "Hydrogenation of CO-Bearing Species on Grains: Unexpected Chemical Desorption of CO." *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 458, no. 3, 2016, pp. 2953–61, doi:10.1093/mnras/stw373.
- Nguyen, Thanh. Experimental Study of Desorption and Reactivity of Nitrogen Bearing Species on Interstellar Dust Grains Hoang Phuong Nguyen Thanh To Cite This Version : HAL Id : Tel-02286147. 2019.
- Noble, J. A., et al. "The Thermal Reactivity of HCN and NH3 in Interstellar Ice Analogues." *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 428, no. 4, 2013, pp. 3262–73, doi:10.1093/mnras/sts272.
- Ruaud, Maxime, et al. "Gas and Grain Chemical Composition in Cold Cores as Predicted by the Nautilus Three-Phase Model." *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 459, no. 4, 2016, pp. 3756–67, doi:10.1093/mnras/stw887.
- Sarkar, Saptarshi, et al. "Ammonolysis as an Important Loss Process of Acetaldehyde in the Troposphere: Energetics and Kinetics of Water and Formic Acid Catalyzed Reactions." *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 29, Royal Society of Chemistry, 2019, pp. 16170–79, doi:10.1039/c9cp01720h.
- Schutte, W. A., et al. "Weak Ice Absorption Features at 7.24 and 7.41 Mm in the Spectrum of the Obscured Young Stellar Object W 33A." *Astronomy and Astrophysics*, vol. 343, no. 3, 1999, pp. 966–76.
- Taquet, V., et al. "Multilayer Modeling of Porous Grain Surface Chemistry: I. the GRAINOBLE Model." *Astronomy and Astrophysics*, vol. 538, 2012, doi:10.1051/0004-6361/201117802.
- Terwisscha Van Scheltinga, J., et al. "Infrared Spectra of Complex Organic Molecules in Astronomically Relevant Ice Matrices: I. Acetaldehyde, Ethanol, and Dimethyl Ether." *Astronomy and Astrophysics*, vol. 611, 2018, pp. 1–49, doi:10.1051/0004-6361/201731998.
- Vasiliou, Angayle K., et al. "Thermal Decomposition of CH 3CHO Studied by Matrix Infrared Spectroscopy and Photoionization Mass Spectroscopy." *Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 16, 2012, doi:10.1063/1.4759050.
- Wakelam, V., et al. "The 2014 Kida Network for Interstellar Chemistry." Astrophysical Journal, Supplement

Series, vol. 217, no. 2, 2015, doi:10.1088/0067-0049/217/2/20.

Wakelam, Valentine, et al. "H2 Formation on Interstellar Dust Grains: The Viewpoints of Theory, Experiments, Models and Observations." *Molecular Astrophysics*, 2017, doi:10.1016/j.molap.2017.11.001.

Watanabe, Naoki, et al. "Hydrogenation of CO on Pure Solid CO and CO-H 2 O Mixed Ice ." *The Astrophysical Journal*, vol. 616, no. 1, 2004, pp. 638–42, doi:10.1086/424815.

<u>Annexes</u>

Annexe A : VENUS



Photo de VENUS, vue sur les trois chambres, les jets, le détecteur MCT.



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



Direction des 4 jets (le jet de droite est derrière le jet central sur les deux photos).



Photo et représentation schématique du QMS, placé devant le porte-échantillon



Couleur émanant du plasma d'hydrogène (non visible dans cette portion du tube).

<u>Annexe B</u>: Cracking patterns



Cracking pattern CH3CHO (TPD 1,6 ML)

pourcentage hauteur

Cracking pattern pour l'acétaldéhyde, sur VENUS.



Cracking pattern NH3 (TPD 6 ML)

Cracking pattern pour l'ammoniac, sur VENUS.

Annexe C : Enthalpies de réaction standards.

Delta_rH°	Produit 3	Produit2	Produit 1	Réactifs 2	Réactifs 1
-359,02		H2	CH3C0	н	СНЗСНО
		-296,6	-9,86	218	-165,44
-333,54		H2	CH2CHO	Н	СНЗСНО
		-296,6	15,62	218	-165,44
-397,62		CH2C0	H2	н	СНЗСНО
		-48,46	-296,6	218	-165,44
205,44	C0	Н	CH3	Н	СНЗСНО
	-110	218	150	218	-165,44
-171,23			СН2СНОН	Н	СНЗСНО
			-118,67	218	-165,44
112,7		H2O	СНСН		СН2СНОН
		-242	226,7		-128

Tableau récapitulatif des enthalpies standards de réaction, pour les réactions susceptibles d'être endothermiques.