Phénomènes Physico-Chimiques sur des grains de poussières interstellaires

Par Dimitri Moreau¹

Compte Rendu du stage réalisé du 3 au 28 Janvier 2022 au LERMA² Conflans-Sainte-Honorine, le 14 Février 2022



FIGURE 1 – Au plus près du berceau des étoiles : La nébuleuse d'Orion ; Wikipédia.

Responsable de stage : Monsieur *F.Dulieu*³ Responsables de formation : Mesdames *P.Leturmy* et *P.Souloumiac*⁴

- 2. Laboratoire d'Etude du Rayonnement de la Matière en Astrophysique et atmosphères.
- 3. Professeur des Universités au département de Physique et Directeur du LERMA
- 4. Enseignants-Chercheurs au Laboratoire Géosciences et Environnement de Cergy

^{1.} L3-Sciences de la Terre et de l'Environnement à CY Cergy Paris Université, site de Neuville-sur-Oise, d.moreau610@laposte.net

Table des matières

1	Rer	Remerciements 3										
	1.1	À l'équipe	3									
	1.2 Mentions spéciales											
2	Introduction											
	2.1	Contexte interstellaire	4									
		2.1.1 Généralités à propos des expériences en laboratoire	4									
		2.1.2 Surfaces froides	4									
		2.1.3 Collage et décollage des molécules	4									
	2.2 Glossaire											
		2.2.1 Mots et expressions	6									
		2.2.2 Conventions et Espèces Chimiques	6									
3	La	La vie au laboratoire 7										
	3.1	Présentation	7									
		3.1.1 Équipe et Locaux du laboratoire de Neuville	7									
		3.1.2 Financements	7									
	3.2	Matériel et sécurité	7									
		3.2.1 Matériel	7									
		3.2.2 Sécurité	8									
	3.3	Routine durant le stage	8									
		3.3.1 Journée type	8									
		3.3.2 Missions confiées	8									
4	Les	expériences menées	9									
	4.1	VENUS	9									
		4.1.1 Présentation du dispositif	9									
		4.1.2 Cryostat de VENUS	10									
		4.1.3 Calibration de monocouches, exemple du NO	10									
		4.1.4 Calibration de monocouches, exemple du CH3CHO	12									
		4.1.5 Hydrogénation et Plasmas	13									
		4.1.6 Hydrogénation du NO	14									
		4.1.7 Réactivité de CH3CHO	15									
	4.2	Produits théoriques des réactions	16									
5	Syn	thèse des expériences	17									
	5.1	Lois de modélisations	17									
		5.1.1 QMS : Loi d'Arrhénius	17									
		5.1.2 IR : Lois Gaussiennes et Lorentziennes	17									
	5.2	Tableaux de réactions	17									

	5.3	Dépôts et couches	3
6	Con	iclusion 19	9
	6.1	Sources d'erreurs	9
	6.2	Bilans 19	9
		6.2.1 Théorie et Pratique	9
		6.2.2 Résultats expérimentaux)
		6.2.3 Humain et extras	Ĵ
Bi	ibliog	graphie 21	L
7	Ann	lexes 24	1
	7.1	Plan du LERMA $\ldots \ldots 2^{2}$	1
	7.2	La matière lors du Big Bang	5
	7.3	Compléments à propos de la Désorption	3
	7.4	Photos de VENUS	7
	7.5	Calibration de la Monocouche de NO, échelle log	3
	7.6	Réglages préliminaires pour un dépôt)
	7.7	Mesures IR	9
	7.8	Mesures QMS	9
	7.9	Avant de guitter la salle d'expériences)
	7.10	Mesures IR et QMS)
	7.11	Gaz parfaits	1
	7.12	FORMOLISM	2
		7.12.1 Présentation du dispositif	2
	7.13	Intégration de l'équation de la Loi d'Arrhénius	3
		7.13.1 Rappel de la Loi	Ś
		7.13.2 Intégration de l'équation	ŝ
		7 13.3 Proposition de solution de l'EDL 34	4
	714	Plasmas et cie	4
	7 15	Le berceau des étoiles	5
	7 16	Photo souvenir	ŝ
	1.10	There between the second	,

Chapitre 1

Remerciements

1.1 À l'équipe

Mes remerciements les plus profonds à toute l'équipe du LERMA pour l'accueil chaleureux et la richesse des conversations. Travailler 1 mois, n'est pas suffisant pour connaître le laboratoire mais fut un plaisir de chaque instant. Se réveiller le matin en étant heureux d'aller travailler est l'une des meilleures sensations au monde ...

1.2 Mentions spéciales

* A Monsieur **F.Dulieu**, Directeur du LERMA, d'excellents conseils et porteur d'un savoir très vaste sur la Physico-Chimie interstellaire.

* A Mademoiselle *J. Vitorino*, Doctorante, partenaire d'expériences et formatrice sur **VENUS**, patiente, ouverte et érudite.

* A Mademoiselle S.Kakkenpara Suresh et Monsieur F.Grieco, Doctorants, pour les riches échanges tout au long du stage.

* A Messieurs *L.Nussbaum* et *S.Baouche*, pour leurs interventions au cours du stage afin de garantir le bon fonctionnement de l'expérience **VENUS** en salle d'expérience.

Un grand merci pour cette magnifique expérience qu'a été de participer aux projets de recherches de l'équipe. J'adresse sincèrement tous mes voeux de réussite à tout ce qu'entreprendra le **LERMA** en 2022.

Puisse l'avenir nous permettre de nous revoir un jour ...

Chapitre 2

Introduction

2.1 Contexte interstellaire

2.1.1 Généralités à propos des expériences en laboratoire

Simuler des conditions spatiales ou interstellaires n'est pas facile, il est nécessaire de descendre très bas en pression et en température. Il faut prévoir aussi que les réactions chimiques peuvent se produire dans de la glace, prévoir donc un apport d'eau qui gèlera (en notant que la glace peut être aussi constituée de CO_2 ; CO; NH_3). Il faut également prendre en compte le fait que les gaz peuvent avoir leurs noyaux séparés des électrons. Pour simuler au mieux ces exigences on mettra en oeuvre la production de plasma.

2.1.2 Surfaces froides

Dans l'espace, la formation de molécules se fait souvent sur des surfaces froides appellées grains de poussières interstellaires qui jouent le rôle de catalyseurs. On trouve ces grains dans des nébuleuses, mais aussi dans des galaxies dans des amas de poussières. On trouve dans les nébuleuses des pouponnières d'étoiles où naissent et grandissent les jeunes corps célestes. *Voir l'Annexe "Le berceau des étoiles"*.

2.1.3 Collage et décollage des molécules

La physisorption est la capacité pour une espèce chimique à se "coller" sur une surface. En d'autres termes, il se produit des interactions de Van der Waals entre la surface froide et l'espèce chimique. La physisorption se fait à basse température, 10°K pour nos expériences, mais il faut savoir qu'elle peut se faire sur un intervalle de 6 à 100°K en fonction des espèces.



FIGURE 2.1 – Physisorption d'une espèce chimique, ici le NO; Production personnelle

La Figure 2.1 montre un exemple de physisorption. Ici on "colle" du *NO* sur une surface froide et on obtient (en fonction du temps de dépôt) une couche plus ou moins épaisse d'espèce chimique. On "colle" les molécules à 10°K car cette température est comprise dans l'intervalle de température des nuages moléculaires (10 à 100°K). La désorption, illustrée en Figure 2.2 est la capacité pour une espèce chimique à se "décoller" d'une surface. On casse les liaisons établies lors de la physisorption.



Détection par le QMS

FIGURE 2.2 – Désorption et détection de la couche déposée par le QMS; Production personnelle

Il est important de noter qu'ici, la désorption est utilisée pour quantifier au QMS les différentes molécules créées (ou non créées). Dans l'espace, la désorption peut s'avérer beaucoup plus espacée en terme de temps (cela dépend de la distance du grain de la source de chaleur). Les désorptions lors nos expériences ont toujours été réalisées avec une rampe de 12°K/min.

Pour plus de détails voir les Annexes "La matière lors du Big Bang" et "Compléments à propos de la désorption".

Notons aussi que plus la température va augmenter, plus les molécules vont se détacher, mais qu'au bout d'un certain moment, on finit par ne plus voir de molécules à détacher/désorber : C'est la fin du spectre.



FIGURE 2.3 – Allures théoriques des courbes de désorption ; Production personnelle

On voit grâce aux Figures 2.3 et 7.5 (En annexe), que les graphes en fonction des deux cas sont différents. Et pour cause, cela est dû au fait que les molécules à faibles liaisons (plus nombreuses sur les couches épaisses que fines) se détachent avant celles à forte liaison. On a donc plutôt une augmentation du nombre de molécules détectées au **QMS**. On réalise un "Thermal **P**rogrammed **D**esorption" ou **TDP**.

2.2 Glossaire

- 2.2.1 Mots et expressions
 - * $\mathbf{Q.M.S} = \mathbf{Q}$ uadrupole Mass Spectrometer : le spectromètre de masse.
 - * I.R = Infra-Rouge, bien souvent associé à son spectromètre.
 - * $\mathbf{E.D.L} = \mathbf{E}$ quation \mathbf{D} ifférentielle \mathbf{L} inéaire.
 - * $\mathbf{Cps} = \mathbf{Coups} \ \mathbf{par} \ \mathbf{s}$ econde, unité utilisée par le QMS.
 - * $\mathbf{ML} = \mathbf{M}$ ono \mathbf{L} ayer ou monocouche d'espèce chimique.
 - * Craking pattern = Répartition des fragments d'espèces chimiques lors de l'analyse par le **Q.M.S**.
 - * Manifold = conduite de "nettoyage" des circuits, aspiration des déchets par dépression.
 - * sccm = \mathbf{s} tandard cubic centimeters per minute.
 - * **BR** = **B**eam **R**ight (jet atomique/moléculaire de droite) flux réglé à 1.0 sccm (H).
 - * $\mathbf{BC} = \mathbf{Beam} \ \mathbf{Center} \ (\text{jet atomique/moléculaire central}) \ \text{flux réglé à } 0.25 \ \text{sccm} \ (NO).$

* $\mathbf{BT} = \mathbf{Beam Top}$ (jet atomique/moléculaire supérieur) flux réglé par vanne aiguille (CH_3CHO).

* Catalyseur = "Accélérateur de réaction", la catalyse ne permet rien d'impossible, elle facilite la réaction et la rend plus productive et/ou plus rapide (Le grain de poussière interstellaire sert de catalyseur car les molécules viennent se coller dessus créant ainsi des opportunités de réactions)

 \ast "Faire un background $\mathbf{QMS}"$: Prise des constantes de masses résiduelles (bruit) et éventuellement dégazage si le bruit est trop important.

* "Dégazage du \mathbf{QMS} " : Faire chauffer le \mathbf{QMS} par ses filaments pour décoller l'excès de masse aglutiné et in fine réduire le bruit de fond.

 \ast "Faire un background $\mathbf{IR}"$: Initialisation du spectromètre $\mathbf{IR},$ et production du spectre "background" de référence.

2.2.2 Conventions et Espèces Chimiques

Pour une espèce chimique A et une autre espèce chimique B :

* Mx_A et Mx_B désignent respectivement, en g/mol les masses molaires de A et de B.

* $\{A + B\}$ désigne un codépôt de A et de B * $\{A\} + \{B\}$ désigne un dépôt successif de A puis de B.

* NO désigne le Monoxyde de d'Azote (**QMS** : M30). H_2O désigne l'eau (**QMS** : M18). CH_3CHO désigne l'Acétaldéhyde (**QMS** : Craking pattern M29; M44; M15 et M43).

* H et H_2 désignent respectivement les atomes d'hydrogène, et le dihydrogène (**QMS** : M1 et M2).

Chapitre 3

La vie au laboratoire

3.1 Présentation

Le **LERMA** est situé à Neuville-sur-Oise, dans le bâtiment D de CY-Cergy Paris Université. Ce laboratoire est spécialisé dans la recherche en Astrophysique et Astrochimie. Pour compléter les recherches le **LERMA** dispose d'infrastructures à Paris spécialisées dans la modélisation et simulation de l'atmosphère.

3.1.1 Équipe et Locaux du laboratoire de Neuville

En annexe, Figure 7.1 , le plan montre la structure du laboratoire complet. La salle d'expériences se trouve dans la salle appellée "labo" sur le plan. L'équipe est constituée de Professeurs mais aussi de Maîtres de conférences, d'un Technicien de laboratoire, de Doctorants et de 2 Ingénieurs : Recherches et Informaticien.

3.1.2 Financements

Le financement des expériences du **LERMA** repose sur les subventions de la faculté de CY-Cergy Paris Université mais a également des projets avec l'Agence Nationale de Recherche, qui finance (avec d'autres organismes non privés) une partie des recherches. Aucun financement n'est conclu avec un organisme privé.

3.2 Matériel et sécurité

3.2.1 Matériel

Pour travailler sur les thématiques du laboratoire, celui-ci dispose de :

* **VENUS** et **FORMOLISM**, les dispositifs expérimentaux

* 2 enceintes ultra-vides, une pour chaque dispositif (**VENUS** et **FORMOLISM**) connectées à un cryostat (pour régler la température du porte éhantillon), de jets atomiques et moléculaires.

* 1 espace de manipulation de solutions chimiques avec une hotte.

* 1 atelier de mécanique où les pièces sont fabriquées et assemblées.

3.2.2 Sécurité

Dans un laboratoire où des produits chimiques ou des gaz dangereux sont manipulés quotidiennement, il est important de préciser quelques dispositifs et règles de sécurité. Ainsi :

* Le port de la blouse est **obligatoire**.

* Le port de protections auditives lors de l'utilisation de l'air comprimé est **obligatoire**.

* En cas d'alarme sonore (fuite de gaz) sortir **immédiatement** de la salle d'expériences et référer l'incident à un responsable.

* Rester concentré lors des manipulations, ne pas **courir, fumer ou manger**.

3.3 Routine durant le stage

3.3.1 Journée type

L'arrivée au laboratoire se fait aux alentours de 9h, 9h30 du matin. On commence par allumer les cryostats au sous-sol puis on procède aux vérifications des dispositifs expérimentaux. Aucun horaire de sortie n'est précisé mais les journées peuvent s'étirer jusqu'à 19h ou 20h. Lorsque l'on aime, on ne compte pas ! Le départ du laboratoire ne se fait pas sans fermer la salle d'expériences et en éteignant les cryostats.

3.3.2 Missions confiées

Voici une liste non exhaustive des tâches qui m'ont étés confiées durant mon stage :

* Préparer les jets atomiques et moléculaires, faire le vide dans les canaux pré et post jets.

* Analyses **QMS** et **IR**, préparation des spectromètres, remplissage d'azote liquide pour l'**IR**.

* Utilisations des logiciels du LERMA, de MASsoft (QMS), d'Opus (IR) et d'Origin pour le traitement de données.

Chapitre 4

Les expériences menées

Le but des 2 dispositifs présentés est de recréer les conditions idéales pour se rapprocher le plus possible du milieu interstellaire. Entres autres, on cherche à modéliser un grain de poussière sur lequel se collent des gaz et se forment des nouvelles molécules, si et seulement si, ceux-ci sont réactifs entre eux.

4.1 VENUS

VErs de NoUvelles Synthèses.

4.1.1 Présentation du dispositif

VENUS comporte une enceinte ultra-vide où l'on peut étudier par méthodes **IR** et **QMS**, les réactions Physico-Chimiques produites par des gaz envoyés dans l'enceinte. Elle a été construite dans les années 2011-2012 et depuis a subi des réorganisations afin de s'adapter aux expériences (Changement des gaz, des **QMS**, et caetera ...)

Afin de mieux visualiser le dispositif, voici un petit schéma de l'expérience **VENUS** en Figure 4.1. L'enceinte est maintenue à une pression de l'ordre de 10^{-10} mbar soit 10^{-8} Pa. Le porte échantillon est contrôlé thermiquement par un cryostat, Figure 4.2 qui est relié au compresseur d'helium.



FIGURE 4.1 – Schéma descriptif de l'expérience **VENUS**; Thèse de *T.Nguyen*

Notons que :

* **VENUS** est constituée de 2 chambres, celle de gauche divisée en 2, et l'enceinte principale à droite, la plus basse en termes de pression cf Figure 7.6.

* Le cryostat, en Figure 4.2, fonctionne avec de l'Helium comprimé par un piston, celui-ci a la propriété de générer du froid lors de sa compression.

* Durant nos expériences, nous avons utilisé 3 gaz la plupart du temps (4 occasionnellement), 3 jets atomiques et moléculaires + 1 arrosoir pour l'eau ont été exploités.

4.1.2 Cryostat de VENUS



FIGURE 4.2 – Schéma descriptif du cryostat de VENUS; Thèse de T.Nguyen

4.1.3 Calibration de monocouches, exemple du NO

La calibration de monocouches d'espèce se fait avant de débuter un projet. Elle permet de savoir le temps nécessaire pour déposer une monocouche d'espèce chimique.Pour ce faire, on réalise à des temps différents des dépôts de l'espèce voulue sur la surface à 10°K, puis on fait désorber pour analyser les quantités au **QMS**. On peut donc obtenir les graphes suivants, en Figure 4.3, exprimant la quantité (nombre de Cps) en fonction de la Température (en °K), en échelle "normale" et en échelle log_{10} .

Remarquons aussi que pour une monocouche, **ML**, on forme 10^{15} atomes/cm². Une **ML** se forme en 10 mins dans notre cas (en moyenne) ... Donc, $1 \min \frac{10}{10} = \frac{10^{15}}{10}$ atomes/cm². Soit pour 1 mins, on forme, 10^{14} atomes/cm².

On forme ici, 10^{14} atomes/cm²/min



FIGURE 4.3 – Calibration de la monocouche de NO; capture d'écran d'Origin

On constate 2 grands fronts de montées pour les courbes : le "fort" (courbes rouge, orange, cyan) et le "faible" (courbes bleue, vert). La monocouche est sans doute caractérisée par la couche verte. Pendant le dépôt, on a bien sûr enregistré des spectres Infra-Rouges voici celui du dépôt de 8 mins :



FIGURE 4.4 – Détection du NO sur un spectre Infra-Rouge; capture d'écran du logiciel Infra-Rouge

Ici les deux pics vers 1800, 1750 cm^{-1} sont typiques d'un dépôt de NO sur la Figure 4.4.

Intuitivement si on augmente la durée du dépôt, la quantité de NO augmente et donc la taille et la largeur pics aussi (dépend des espèces), comme nous le montre la Figure 4.5



FIGURE 4.5 – Détection du NO sur un spectre Infra-Rouge 2; capture d'écran du logiciel Infra-Rouge

4.1.4 Calibration de monocouches, exemple du CH3CHO



FIGURE 4.6 – Calibration de la monocouche de CH_3CHO ; capture d'écran d'Origin

Sur la Figure 4.6, FF signifie Fort Flux $(1 * 10^{-4} \text{ mbar})$, les mêmes expériences ont été réalisées à faible flux $(2.5 * 10^{-5} \text{ mbar})$. Ici on trouve une monocouche de CH_3CHO aux alentours de 4 mins 30.

4.1.5 Hydrogénation et Plasmas

Avant de pouvoir étudier la réactivité de CH_3CHO il est nécessaire de faire un point sur l'hydrogénation d'une couche par un plasma (d'Hydrogène donc). Pour résumer, un plasma est un état de la matière où l'on a séparé les noyaux des électrons, on a cassé également les liaisons des molécules de H_2 dans notre cas pour donner un flux de H. On a un visuel du plasma en Figure 4.7.



FIGURE 4.7 – Plasma d'Hydrogène, couleur typique "rose bonbon"; Photo de J. Vitorino

Malheureusement un plasma composé à 100 % de H est impossible à réaliser, il reste une part de H_2 que l'on ne peut dissocier ... On calcule donc un taux de dissociation du H_2 . Pour l'Hydrogène, celui-ci tourne autour des 60% ou 70% de H.

$$\tau_{diss} = \frac{(OFF - H_2 diff) - (ON - H_2 diff)}{OFF - H_2 diff} * 100$$
(4.1)

Avec

$$H_2 diff = \frac{\frac{1}{2}OFF + \frac{1}{2}ON}{2}$$
(4.2)

 $H_2 diff$ se calcule avec : $\frac{1}{2}OFF$ qui est la vanne demi-ouverte avec le plasma éteint. $H_2 diff$ se calcule avec : $\frac{1}{2}ON$ qui est la vanne demi-ouverte avec le plasma allumé. τ_{diss} se calcule avec : OFF qui est la vanne ouverte avec le plasma éteint. τ_{diss} se calcule avec : ON qui est la vanne ouverte avec le plasma éteint. Toutes les données sont en Cps, le taux de dissociation est en %.

Notons que l'Hydrogène (et l'Helium) sont les 2 éléments les plus présents dans l'Univers. Il est donc très commun de constater des réactions chimiques incluant ces éléments.

4.1.6 Hydrogénation du NO

En faisant un co-dépôt de NO et de H, nous avons obtenu les Figures 4.8 et 4.9.



FIGURE 4.8 – Co-dépôt de NO et de H durant 20 mins; capture d'écran d'Origin



FIGURE 4.9 – Co-dépôt de NO et de H durant 1h; capture d'écran d'Origin

Notons que le NO est peu, voire pas du tout, affecté par le craking pattern généré par le **QMS**. Donc on a, sur les graphes, représenté la Masse 30 qui est l'addition de l'oxygène M16 et de l'azote M14 d'où 14 + 16 = 30 donc M30. Ici les produits de l'hydrogénation sont précisés dans la partie **4.2**.

4.1.7 Réactivité de CH3CHO

Après les calibrations des monocouches, on peut donc passer au projet principal qui va se concentrer sur la réaction du CH_3CHO avec le NO en présence d'hydrogène. Pourquoi le CH_3CHO ? Parce qu'une fois fragmenté il forme 2 radicaux organiques (CH_3 et CHO) qui sont souvent liés à la production de molécules dans les nuages de gaz/nébuleuses par exemple. C'est aussi une piste suspectée d'être à l'origine des premières formes de vies primitives. Les produits obtenus sont représentés avec les Figures 4.10 et 4.11.



FIGURE 4.10 – Dépôt successif de CH_3CHO , de NO et de H; capture d'écran d'Origin



FIGURE 4.11 – Co-dépôt de CH_3CHO ; NO; H pendant 1h; capture d'écran d'Origin

Le CH_3CHO se détecte à l'infra-rouge par les 3 pics : 1700, 1450 et 1350 cm^{-1} en Figure 4.12.



FIGURE 4.12 – Dépôt de CH_3CHO pendant 8 mins

4.2 Produits théoriques des réactions

Pour le NO, comme nous le voyons les principaux produits sont l'Hydroxylamine (M33), de l'eau H_2O (M18) et de l'ammoniac NH_3 suivant les réactions :

$$NO + H \to HNO$$
 ; $HNO + H \to H_2NO$ (4.3)

$$H_2NO + H \to NH_2OH$$
; $HNO + NO \to N_2O + OH$ (4.4)

Pour le $\{CH_3CHO + NO + H\}$, on obtient surtout de l'Hydroxylamine (M33), de la Formamide (M45), toujours de l'eau (M18) et un peu d'Acétamide (M59) et pour l'Hydrogénation du CH_3CHO de l'éthanol, méthanol, formaldéhyde, méthane, et cétène. Notons que le NO ne réagit pas avec le CH_3CHO donc pas de réaction entre ces 2 espèces. On note les équations :

$$CH_3CHO + H = \underbrace{CH_3 + HCO}_{Fragmentation} \quad ; \quad HCO + H \to H_2CO \tag{4.5}$$

$$H_2CO + 2H \to CH_3OH$$
 ; $CH_3 + H \to CH_4$ (4.6)

$$CH_3CHO + H \to CH_3CH_2O \to \underbrace{CH_3CH_2OH}_{Saturation}$$
 (4.7)

$$CH_3CHO + H \to CH_3CHOH \to \underbrace{CH_3CH_2OH}_{Saturation}$$
 (4.8)

$$CH_3CHO + H = H_2 + \underbrace{CH_2CO}_{Abstraction} \tag{4.9}$$

Chapitre 5

Synthèse des expériences

5.1 Lois de modélisations

5.1.1 QMS : Loi d'Arrhénius

$$-\frac{dN}{dt} = A.exp\left(-\frac{E_{bind}}{R.T}\right).N^n$$
(5.1)

5.1.2 IR : Lois Gaussiennes et Lorentziennes

La loi Gaussienne avec μ l'espérance; σ l'écart type.

$$G(x) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$
(5.2)

La loi Lorentzienne avec Γ la largeur à mi-hauteur.

$$L(x) = \frac{\Gamma}{2.\pi} \cdot \frac{1}{\frac{\Gamma^2}{4} + (x - x_0)^2}$$
(5.3)

Ces lois sont appliquées dans un logiciel de traitement de données pour les spectres infra rouge, développé par l'ingénieur informaticien du **LERMA**.

5.2 Tableaux de réactions

En faisant un bilan des expériences menées on est en mesure de dresser les Tables 5.1; 5.2 et 5.3 :

Jets atomiques/moléculaires	NH_2OH	H_2O	NH_3	CH_3CH_3OH
$\{NO+H\}$	+++	++	+	0
$\{CH_3CHO+H\}$	0	+	0	++
$\{NO + H + CH_3CHO\}$	++	+	+	+
$\{NO\} + \{CH_3CHO\} + \{H\}$	+	0^{+}	0	+
$\{CH_3CHO\} + \{NO\} + \{H\}$	+	0-	0	0+

TABLE 5.1 – Tableau n°1/3 des réactions chimiques étudiées; Tracé par F.Dulieu

Légende : $+ + + BEAUCOUP + ; + + Beaucoup ; + Beaucoup ; 0^+ Pas beaucoup ; 0^- Très peu mais significatif 0 Très peu voir pas du tout ; ?x? Trop d'incertitudes pour conclure.$

Jets atomiques/moléculaires	CH_3OH	CH_4	NH_2CHO
$\{NO+H\}$	0	0	0
$\{CH_3CHO+H\}$	+	++	0
$\{NO + H + CH_3CHO\}$?0?	+	+++
${NO} + {CH_3CHO} + {H}$	0	+	+
${CH_3CHO} + {NO} + {H}$	0	0+	++

TABLE 5.2 – Tableau n°2/3 des réactions chimiques étudiées; Tracé par F.Dulieu

Jets atomiques/moléculaires	CH_3CONH_2	CO_2
${NO+H}$	0	0
$\{CH_3CHO+H\}$	0	?0?
$\{NO + H + CH_3CHO\}$	++	+
${NO} + {CH_3CHO} + {H}$	+	+
${CH_3CHO} + {NO} + {H}$	+	+

TABLE 5.3 – Tableau n°3/3 des réactions chimiques étudiées; Tracé par F.Dulieu

En faisant le lien avec la partie 4.2, on arrive avoir un panorama sur la réactivité du CH_3CHO . Tous les graphes n'ont pu êtres insérés mais le tableau donne un bilan des expériences menées.

5.3 Dépôts et couches

Quelques remarques sur les dépôts :

* Le dépôt simultané (ou co-dépôt) a l'avantage de faire réagir tous les réactifs en même temps. Mais l'origine de chaque produit est plus floue que dans le cas du dépôt successif. Cependant cette méthode reste la plus rapide.

* Le dépôt successif permet de mieux cerner quelle couche d'espèce A va réagir avec quelle couche d'espèce B. Elle permet aussi de séparer les réactions et d'obtenir une quantification plus précise des produits. Effectivement si une réaction A + B est en cours, elle ne sera pas perturbée par une réaction A+C par exemple. L'inconvénient est que cette méthode peut s'avérer longue puisqu'il faut attendre la fin de chaque dépôt d'espèce chimique.

 \ast On notera sur les graphes en Figures 4.8 et 4.9, que la quantité de produits est bien augmentée lors de l'allongement du temps de dépôt.

Chapitre 6

Conclusion

6.1 Sources d'erreurs

Des sources d'erreurs peuvent venir perturber nos mesures et ce de manière assez significative. On liste les erreurs :

* Humaines, mauvaise manipulation et caetera.

* Liées aux instruments de mesures (pression, \mathbf{QMS} , \mathbf{IR}) sans compter les fuites qui peuvent créer des molécules "inattendues".

* D'interprétation (mauvaise utilisation des graphes).

6.2 Bilans

6.2.1 Théorie et Pratique

* L'analyse théorique au préalable de l'expérimentation, permet de mieux comprendre les mécanismes Physico-Chimiques dans un contexte Astrophysique. En effet, il est parfois nécessaire de bien poser ce que l'on va faire avant de se lancer dans des expériences. Un briefing est donc nécessaire pour mieux comprendre ce que nous voulons synthétiser.

* L'analyse permet aussi de mieux comprendre les différences des mécanismes sur Terre par rapport aux grains de poussière interstellaires.

* Les expériences menées ont permis de mettre en application des situations rencontrées dans l'univers en laboratoire : La rencontre d'un grain de poussière avec des atomes d'Hydrogène n'est pas chose rare puisqu'il s'agit, avec l'Helium, de l'élément le plus présent dans l'univers.

* Les nombreuses manipulations quotidiennes sont très formatrices, d'une part pour la connaissance du dispositif **VENUS**, mais d'autre part pour les compétences scientifiques en général. Savoir faire une analyse avec un spectromètre **IR** ou avec **QMS** peut s'avérer très utile pour l'aspirant chercheur.

6.2.2 Résultats expérimentaux

* Les résultats expérimentaux obtenus sont exploitables. Ils permettent de dresser un bref panorama sur la réactivité des molécules dans l'Univers. En particulier sur notre étude qui portait sur le $CH_3CHO + NO$ et sur la calibration de monocouches. Les données du **QMS** et de l'**IR** permettent d'avoir deux points de vue différents : L'**IR** "surveille" le dépôt tandis-que le **QMS** va quantifier chaque masse scannée en Cps pour savoir quelle quantité de produit on a créé.

* Cependant, et ce malgré les marges d'erreurs, le changement de **QMS** et les petits imprévus du spectromètre Infra-Rouges peuvent fausser nos mesures. Le nouveau **QMS** ne détecte pas la même quantité d'espèce chimique que l'ancien pour un même temps de dépôt donné. Le spectromètre **IR**, lui, pouvait produire des résultats assez bruités.

6.2.3 Humain et extras

* Bien sûr tout ne se résume pas qu'aux connaissances pratiques/théoriques. Ce stage a pu être l'occasion de faire de nouvelles connaissances et de pouvoir partager un quotidien de laboratoire avec l'équipe. Savoir gérer également des stagiaires de 3^{eme} peut également s'avérer nécessaire lorsque l'occasion se présente!

* En plus de toute l'expérience apportée, le stage au **LERMA**, m'a surpris car il me conduit vers une timide réconciliation avec la Chimie ... Ce qui vu ma "compatibilité" pour cette matière n'était pas du tout attendu, la Chimie interstellaire peut être fascinante tout comme la Physique bien entendu!

Bibliographie

- [1] Paola Caselli. Stellar-system progenitors. In Eai seminar : our astrochemical origin, 2022.
- [2] Jamy Gourmaud; Frédéric Courant. Les mystères de l'univers. In C'est pas sorcier, 2004.
- [3] Francois Dulieu. Cours de géochimie. In *Cosmochimie*, 2022.
- [4]; S. Ioppolo G. Fedoseev; K.-J. Chuang; E. F. van Dishoeck and H. Linnartz. Simultaneous hydrogenation and uv-photolysis experiments of no in co-rich interstellar ice analogues; linking hnco, ocn-, nh2cho, and nh2oh. *Royal Astronomical Society*, 2016.
- [5] I.Bonnamour; J-S.Fihol; F.Lemoigno; N.Pérol; J-Y.Winum. Mémo visuel de Chimie générale. DUNOD, 2019.
- [6] F. Kruczkiewicz, J. Vitorino, E. Congiu, P. Theulé, and F. Dulieu. Ammonia snow lines and ammonium salts desorption. Astronomy and Astrophysics, 652 :A29, 8 2021.
- [7] Marco Minissale. Physics and chemistry at the surface of interstellar dust grains : the influence of O-atom diffusion and chemical desorption on a H-N-C-O reaction network. PhD thesis, Université de Cergy-Pontoise, 2014.
- [8] Hakima Mokrane. Adsorption, formation et interaction de molécules sur des surfaces dans des conditions simulant celles des grains et des milieux interstellaires. PhD thesis, Université de Cergy-Pontoise, 2020.
- [9] Audrey Moudens. Cours d'u.e.l. In Astrophysique, 2022.
- [10] Thanh Nguyen. Experimental study of desorption and reactivity of nitrogen bearing species on interstellar dust grains. PhD thesis, Université de Cergy-Pontoise, 2018.
- [11] U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. Webbook de chimie nist, 2022.
- [12] Frank Summers et Graeme Ferguson Toni Myers. Hubble imax. 2010.
- [13] J. Vitorino. Formation et réactivité de molécules sur des surfaces froides représentatives des conditions du milieu interstellaire. 1 2019.

Table des figures

1	Au plus près du berceau des étoiles : La nébuleuse d'Orion ; Wikipédia	1
$2.1 \\ 2.2 \\ 2.3$	Physisorption d'une espèce chimique, ici le <i>NO</i> ; Production personnelle Désorption et détection de la couche déposée par le QMS; Production personnelle Allures théoriques des courbes de désorption; Production personnelle	$4 \\ 5 \\ 5$
$\begin{array}{c} 4.1 \\ 4.2 \\ 4.3 \\ 4.4 \\ 4.5 \\ 4.6 \\ 4.7 \\ 4.8 \\ 4.9 \\ 4.10 \\ 4.11 \\ 4.12 \end{array}$	Schéma descriptif de l'expérience VENUS ; Thèse de <i>T.Nguyen</i> Schéma descriptif du cryostat de VENUS ; Thèse de <i>T.Nguyen</i> Calibration de la monocouche de <i>NO</i> ; capture d'écran d'Origin Détection du <i>NO</i> sur un spectre Infra-Rouge; capture d'écran du logiciel Infra-Rouge Détection du <i>NO</i> sur un spectre Infra-Rouge 2; capture d'écran du logiciel Infra-Rouge Calibration de la monocouche de CH_3CHO ; capture d'écran d'Origin Plasma d'Hydrogène, couleur typique "rose bonbon"; Photo de <i>J.Vitorino</i> Co-dépôt de NO et de H durant 20 mins; capture d'écran d'Origin Dépôt successif de CH_3CHO , de <i>NO</i> et de <i>H</i> ; capture d'écran d'Origin Dépôt de CH_3CHO ; <i>NO</i> ; <i>H</i> pendant 1h; capture d'écran d'Origin Dépôt de CH_3CHO ; <i>NO</i> ; <i>H</i> pendant 1h; capture d'écran d'Origin Dépôt de CH_3CHO pendant 8 mins	$9 \\ 10 \\ 11 \\ 12 \\ 12 \\ 13 \\ 14 \\ 14 \\ 15 \\ 15 \\ 16 \\ 16 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10$
$7.1 \\ 7.2 \\ 7.3 \\ 7.4 \\ 7.5$	Plan du LERMA dans le bâtiment D, à Neuville-Université; Photo personnelle Histoire de l'Univers; Production personnelle	24 25 25 26 27
7.6 7.7	Expérience VENUS ; Photo personnelle	27 27 28
7.8	Variation de la quantité de NO désorbé en fonction du temps d'exposition; échelle log_{10}	28
7.10 7.11 7.12 7.13 7.14	personnelle	30 32 32 34 34 35
7.15 7.16	Une vision possible de notre système solaire à l'état "bébe"	35 36

Liste des tableaux

5.1	Tableau n°1/	3 des	réactions	chimiques	étudiées;	Tracé par	F .Dulieu	 . 17

Chapitre 7

Annexes

7.1 Plan du LERMA



FIGURE 7.1 – Plan du **LERMA** dans le bâtiment D, à Neuville-Université; Photo personnelle

7.2 La matière lors du Big Bang

Voici, pour compléter la partie descriptive de la physisorption/désorption, quelques explications sur la production de matière lors du Big Bang.



FIGURE 7.2 – Histoire de l'Univers; Production personnelle

Sur la Figure 7.2, on voit qu'après 3 minutes après le Big-Bang les électrons ne sont pas encore captés par les noyaux formés. On a donc du plasma d'Hydrogène et d'Helium. Il faudra attendre 380 000 ans pour que les électrons soient capturés par les noyaux et que les photons soient libérés de la matière créant ainsi le premier rayonnement fossile : "L'univers Bébé" en Figure 7.4.



FIGURE 7.3 – Associations des Quarks par interactions fortes; Production personnelle



FIGURE 7.4 – Rayonnement fossile de l'Univers, à Big Bang + 380 000 ans; Wikipédia

Cette vision de notre Univers a été modélisée par le satellite Américain W-MAP captée sous forme de micro-ondes. Avant 380 000 ans, l'Univers était opaque, du fait des photons prisonniers de la matière, nous ne pouvons donc pas avoir une vision plus ancienne que ce rayonnement fossile ...

7.3 Compléments à propos de la Désorption

Le schéma global explique ce phénomène par l'importance des liaisons en fonction de l'épaisseur de la couche déposée sur la surface froide.

On voit grâce aux Figures 2.3 et 7.5, que les graphes en fonction des deux cas sont différents. Et pour cause, cela est dû au fait que les molécules à faibles liaisons (plus nombreuses sur les couches épaisses que fines) se détachent avant celles à forte liaison. On a donc plutôt une augmentation du nombre de molécules détectées au **QMS**.

Une analogie assez proche est l'exemple d'une tour de distillation en pétro-chimie, sauf que dans ce cas là on refroidit les éléments (préalablement chauffés). Les éléments chimiques les plus lourds se condensent en bas de la tour et les éléments les plus volatiles se condensent au sommet. On est assez proches de la "marche arrière" de notre expérience.



Détection par le QMS

FIGURE 7.5 – Les 2 cas de figures rencontrés lors de l'analyse au \mathbf{QMS} : Exemple du $NO\,;$ Production personnelle

7.4 Photos de VENUS



FIGURE 7.6 – Expérience **VENUS**; Photo personnelle



FIGURE 7.7 – De gauche à droite : le $\mathbf{QMS},$ la surface froide, le cryoshield relié au cryostat ; photo personnelle

7.5 Calibration de la Monocouche de NO, échelle log



FIGURE 7.8 – Variation de la quantité de NO désorbé en fonction du temps d'exposition; échelle log_{10}

Sur la Figure 7.8 les différents fronts de montée se voient beaucoup plus en échelle log_{10} . La monocouche se situe donc entre 8 et 10 mins. Expérimentalement la considération 1 monocouche

de NO en 10 mins fonctionne bien.

7.6 Réglages préliminaires pour un dépôt

1. Faire le vide et nettoyer les canaux "pré-jets atomiques" à l'aide du Manifold et des petites vannes latérales. Contrôler ce vide sur l'écran des pressions.

2. Régler la température sur le poste pour que l'enceinte descende à T = 10 °K. S'assurer qu'elle soit à un ordre de grandeur de 10^{-10} mbar, ou moins, pour la pression. Attendre que ces conditions soient stables avant de passer à l'étape 3.

3. Régler les détendeurs des bouteilles aux pressions désirées, ouvrir les régulateurs de pression/les vannes aiguilles de sorte à avoir la pression désirée. Régler les canaux à l'aide des petites vannes latérales pour que le chemin du gaz aille vers le jet atomique.

7.7 Mesures IR

La manipulation se fait à température T = cste. Une variation de celle-ci fausserait les mesures.

1. Faire le niveau d'Azote liquide dans le spectromètre IR à l'aide d'un bécher. Pour cette étape, verser l'Azote liquide avec un entonnoir jusqu'au débordement du spectroscope IR.

2. Lancer le scan du spectromètre IR, ouvrir la vanne du jet principal au bout d'1 min. Laisser au temps d'exposition voulu ...

3. Fermer la vanne du jet de *NO*, attendre la fin du scan.

7.8 Mesures QMS

1. Descendre (pas totalement, mais quasiment) le **QMS** à l'aide de la perceuse.

2. Ouvrir la vanne du jet atomique, enclencher le chronomètre dès l'ouverture de celle-ci. Garder la vanne ouverte pendant tout le temps d'exposition t_e .

3. Fermer la vanne du jet atomique lorsque le chronomètre indique le temps d'exposition choisi en amont.

4. Remonter le **QMS** (pas totalement, mais quasiment) à l'aide de la perceuse et lancer l'acquisition des données de celui-ci sur le poste. Lorsque que l'on arrive à 1 min d'acquisition, lancer un réchauffement de la température jusqu'à T °K souhaitée avec une rampe de 12 °K/mins.

5. Lorsque l'on arrive à T° K souhaitée arrêter l'acquisition, et faire redescendre la température à $T = 10^{\circ}$ K.

Une fois les valeurs de pression et températures stabilisées, une autre expérience peut être réalisée.

7.9 Avant de quitter la salle d'expériences

1. S'assurer de la fermeture de la vanne du jet atomique et de la bouteille de gaz.

2. Faire le vide et nettoyer, à l'aide du Manifold, les canaux pré-jets atomiques en les isolant de la bouteille et du jet. Isoler à la fin du nettoyage tous les canaux, en fermant les petites vannes latérales.

3. Signaler à l'équipe que l'utilisation du cryostat n'est plus nécessaire (Ou aller l'éteindre directement au sous-sol). Ne pas oublier d'éteindre les lumières de la salle d'expérience et de fermer la porte.

7.10 Mesures IR et QMS

Les mesures **IR** et **QMS** peuvent se répartir de la manière suivante, notons que les mesures **QMS** se font avec une variation de température (désorption) et les mesures **IR** à température constante. On peut, théoriquement, faire varier la température pendant celles-ci mais cela a tendance à déformer les spectres **IR**.



FIGURE 7.9 – Répartition des mesures en fonction du temps et de la température; Production personnelle

7.11 Gaz parfaits

Pour toutes nos expériences, les lois relatives aux systèmes à n corps considérés comme des gaz parfaits peuvent s'appliquer pour les calculs, molaires, de Pression, de Température, de Volume ...

La Loi, cultissime, des Gaz parfaits :

$$P.V = n.R.T \tag{7.1}$$

Le premier principe de la Thermodynamique, d'un état Ajusqu'à l'état B :

$$dU = n.C_v.dT \tag{7.2}$$

$$\Delta U_{A \to B} = \int_{A}^{B} dU = \int_{A}^{B} \delta W + \delta Q \tag{7.3}$$

L'enthalpie, d'un état Ajusqu'à l'état B :

$$dH = n.C_p.dT \tag{7.4}$$

$$\Delta H_{A \to B} = \int_{A}^{B} dH = \int_{A}^{B} dU + V.dP + P.dV$$
(7.5)

 $\text{Avec}: \delta W = -P.dV \, ; \, \delta Q = T.dS \, ; \, S = S_{sys} + S_{ext}$

En conditions adiabatiques réversibles, on arrive à la loi de Laplace :

$$P.V^{\gamma} = cste \tag{7.6}$$

Avec le coefficient de Laplace : $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

7.12 FORMOLISM

 ${\bf FOR}{\bf mation}$ of ${\bf MOL}{\bf ecules}$ in the ${\bf InterStellar}$ ${\bf M}{\bf edium}.$

7.12.1 Présentation du dispositif

FORMOLISM fonctionne sur le même principe que **VENUS** mais avec une architecture sensiblement différente. La principale étant 2 jets atomiques principaux au lieu de 3.



FIGURE 7.10 – Schéma descriptif de l'expérience **FORMOLISM**; Thèse de *H.Mokrane*



FIGURE 7.11 – Expérience **FORMOLISM**; Photo personnelle

7.13 Intégration de l'équation de la Loi d'Arrhénius

Voici une petite proposition d'intégration de l'équation d'Arrhénius réalisée par mes soins.

7.13.1 Rappel de la Loi

$$-\frac{dN}{dt} = A.exp\left(-\frac{E_{bind}}{R.T}\right).N^{n}$$

$$\frac{dN}{dt} = -A.exp\left(-\frac{E_{bind}}{R.T}\right).N^{n}$$
(7.7)

La variable T(t) varie, alors que E,A,R,n sont constants. Pour simplifier les calculs on pose : $K=\frac{E}{R}$

$$\frac{dN}{dt} = -A.e^{-K.\frac{1}{T}}.N^n$$
$$\frac{dN}{N^n} = -A.e^{-K.\frac{1}{T}}.dt$$
(7.8)

7.13.2 Intégration de l'équation

Il ne reste qu'à intégrer cette petite **EDL** d'ordre 1 :

$$\int \frac{dN}{N^n} = \int -A.e^{-K.\frac{1}{T}}.dt$$

La fonction $e^{-K \cdot \frac{1}{T}}$ est de type $e^{-K \cdot \frac{1}{u}}$; de primitive : $\frac{e^{-K \cdot \frac{1}{u}}}{K \cdot \frac{1}{u^2}}$ soit : $\frac{e^{-K \cdot \frac{1}{T}}}{K \cdot \frac{1}{T^2}}$. La fonction $\frac{1}{N^n} = N^{-n}$ est de type x^n de primitive : $\frac{x^{n+1}}{n+1}$ soit : $\frac{N^{-n+1}}{-n+1}$.

Par conséquent :

$$\frac{N^{-n+1}}{-n+1} + C_1 = -A.\frac{e^{-K.\frac{1}{T}}}{K.\frac{1}{T^2}} + C_2$$

Posons que : $C_2 - C_1 = C_3$

$$\frac{N^{-n+1}}{-n+1} = -A \cdot \frac{e^{-K \cdot \frac{1}{T}}}{K \cdot \frac{1}{T^2}} + C_3$$
$$N^{-n+1} = (-n+1) \left(-A \cdot \frac{e^{-K \cdot \frac{1}{T}}}{K \cdot \frac{1}{T^2}} + C_3 \right)$$

Avec $K = \frac{E}{R}$:

$$N^{-n+1} = (-n+1) \left(-A \cdot \frac{e^{-\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}}}{\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T^2}} + C_3 \right)$$
(7.9)

7.13.3 Proposition de solution de l'EDL

Et finalement :

$$N^{-n+1} = (-n+1) \left(-A \cdot \frac{e^{-\frac{E}{T.R}}}{\frac{E}{R.T^2}} + C_3 \right)$$
(7.10)

7.14 Plasmas et cie

Il est également possible de faire d'autres types de plasmas, comme ceux d'Helium :



FIGURE 7.12 – Plasma d'Helium, couleur typique orange clair; Photo de J.VitorinoMais aussi un plasma à partir d'azote, N:



 $\label{eq:FIGURE 7.13-Plasma d'Azote, couleur typique rose-blanc clair; Photo de J. Vitorino$$$ Tous ces plasmas sont réalisables sur les 2 dispositifs$ **VENUS**et**FORMOLISM**.

7.15 Le berceau des étoiles

Quelques images du film "IMAX Hubble", qui nous montre une vue d'artiste de la nébuleuse d'Orion réalisée à partir des images d'Hubble.



FIGURE 7.14 – Les grands "canyons" dans la nébuleuse d'Orion où se parsèment les petites étoiles Et maintenant un zoom sur un véritable petit système, avec son étoile au centre.



FIGURE 7.15 – Une vision possible de notre système solaire à l'état "bébé"

7.16 Photo souvenir

Pour le plaisir, l'incontournable photo souvenir en compagnie des doctorants :



FIGURE 7.16 – De gauche à droite : *Shreya*, *Julie*, *Dimitri* et *Francesco*; Photo prise par la 2^{nde} stagiaire de L3 : *Léa*

Phénomènes Physico-Chimiques sur des grains de poussières interstellaires

Résumé

Un stage fascinant, où la passion pour la Physique et la Chimie se mêlent à merveille avec l'étude spatiale ! Venez découvrir dans ce rapport, un stage d'une durée d'un mois au **LERMA** de Neuville. Combinant l'expérimentation sous ultravide-froid, et les recherches théoriques, le **LERMA** est capable de simuler l'interaction des gaz dans des conditions interstellaires et ainsi synthétiser les molécules issues de ces réactions. L'étude portera tout d'abord sur une étape importante : la calibration de monocouches, indispensable avant toute expérience. Puis la réactivité d'une molécule en jeu dans de nombreuses réactions chimiques interstellaires : CH_3CHO .

Abstract

A fascinating intership, where the passion for Physics and Chemistry are perfectly mixed with space study! In this paper, read and discover a synthesis of 1 month of intership in **LERMA** at Neuville. Experiments under Ultra High Vacuum and theoretical research are combined, the **LERMA** is able to simulate interactions between gases in interstellar conditions and create molecules from these reactions. First, we will describe the calibrations of the monolayers for differents species, which is essential to do before experiments. Then we will study the reactions between CH_3CHO and other molecules in the interstellar medium conditions.