

# MÉMOIRE MASTER 2

## Énergies, Matériaux Avancés

## Énergies Renouvelables



Université de Cergy-Pontoise

Présenté par : M.SOUMARE Sily

**PIEGEAGE DES GAZ RARES  
DANS LES GLACES INTERSTELLAIRES**  
Le Krypton

Soutenu le 30 Septembre 2019 devant le jury composé de

Madame Chistine RICHTER, Professeur, Cergy-Pontoise

Monsieur Karol HRICOVINI, Professeur, Cergy-Pontoise

Monsieur François DULIEU, Professeur, Cergy-Pontoise



# Remerciements

---

Vouloir dire tous les mots qui bousculent dans ma tête afin d'exprimer toute ma gratitude et satisfaction envers mon tuteur Monsieur Le Professeur François DULIEU, c'est vouloir rédiger un livret de remerciements. Il m'est très difficile d'énumérer en quelques lignes les innombrables qualités scientifiques et humaines de Monsieur DULIEU. j'ai appris beaucoup de choses avec plaisir.

La patience, l'écoute, la rigueur sont sans doute des qualités nobles que tout enseignant doit nécessairement acquérir. Elles étaient là à tout instant et m'ont permis d'acquérir de nouvelles compétences qui sans aucun me serviront à vie. Mes sincères remerciements vous sont adressés infiniment.

A Abdi Salam MOHAMED, si je ne m'abuse de l'expression mon "mini-tuteur", toute ma gratitude pour le soutien total durant tout ce temps. Certes la récompense du bien ne peut être que du bien. Je te remercie infiniment.

Je remercie également Abdellahi SOW, ta discrétion fait référence. Tes conseils ont été des socles pour moi. Merci bien Monsieur SOW

Je ne pourrai conclure sans adresser mes remerciements à M. Saoud BAOUCHE pour votre accompagnement dès les premiers jours et les moments de communion, à Madame Henda CHAABOUNI, Monsieur Emanuele CONGIU et à Monsieur Stephan DIANA pour votre soutien minime qu'il soit.

# Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Introduction . . . . .	1
1.2	Contexte astrophysique . . . . .	1
1.3	Quelques propriétés des surfaces en astrophysique . . . . .	2
1.3.1	Adsorption . . . . .	2
1.3.2	Diffusion . . . . .	3
1.3.3	Désorption . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Dispositif expérimental : FORMOLISM</b>	<b>6</b>
2.1	L'enceinte ultravide . . . . .	6
2.2	La procédure d'étuvage . . . . .	7
2.3	Le porte échantillon . . . . .	8
2.3.1	Le cryostat . . . . .	8
2.3.2	Mesure et contrôle de la température . . . . .	10
2.4	Spectromètre de Masse à Quadripole (QMS) . . . . .	10
2.5	Jets atomiques et moléculaires . . . . .	12
2.6	jet à triple pompage différentiel . . . . .	12
<b>3</b>	<b>METHODES D'ANALYSE ET EXPERIENCES</b>	<b>14</b>
3.1	Désorption Programmée en Température (TPD) . . . . .	14
3.2	Calibration de la surface de graphite . . . . .	15
3.2.1	Dépôt de l'oxygène moléculaire avant et après dégazage de la surface	15
3.3	La glace d'eau . . . . .	17
3.3.1	Croissance et morphologie de la glace d'eau . . . . .	17
3.3.2	Formation de film de glace sur le porte échantillon . . . . .	18
3.3.3	Interaction avec la phase gazeuse . . . . .	19
3.4	Piégeage des gaz rares : Le Krypton . . . . .	19
3.4.1	Adsorption du krypton sur le graphite . . . . .	20
3.4.2	Adsorption du krypton sur la glace d'eau . . . . .	21
3.4.3	Piégeage du krypton dans la glace d'eau . . . . .	22
3.4.4	Vérification de l'effet isotopique . . . . .	25
3.4.5	Les isothermes . . . . .	26

Bibliographie	30
A Première annexe	I
B Deuxième annexe	I

# Table des figures

---

1.1	Energie potentielle d'un atome ou d'une molécule physisorbé sur une surface	3
1.2	Energie potentielle d'un atome ou d'une molécule chimisorbé sur une surface	4
1.3	Schéma explicatifs des mécanismes de diffusion sur une surface froide . . .	4
2.1	Schéma générale complet du dispositif FORMOLISM. . . . .	7
2.2	Le gaz résiduel mesuré par le QMS dan l'enceinte, avant l'étuvage (noir) et après étuvage (rouge). Certaines espèces disparaissent, ainsi que leurs fractions qui sont formées par craquage dans la tête du QMS. Les pics principaux sont ceux d'hydrogène (M = 1,2), H <sub>2</sub> O et OH (M = 18,17), de l'azote (M = 14, 28), de l'oxygène (M = 32,16) et de dioxyde du carbone (M = 44,28). . . . .	8
2.3	Vue générale du cryostat avec les détails sur la tête froide, en particulier la localisation des thermocapteurs utilisés pour la mesure des températures et la régulation thermique . . . . .	9
2.4	Principe de fonctionnement du filtre de masse dans le spectromètre de masse à quadrupôle. . . . .	11
2.5	Spectromètre de masse à quadrupôle en position pour sonder la désorption depuis la surface de l'échantillon. Le schéma de droite est une aide pour repérer les éléments de la photographie. . . . .	12
3.1	O <sub>2</sub> sur HOPG surface avant dégazage, déposé à 15 K, rampe 12K/min . .	15
3.2	O <sub>2</sub> sur HOPG surface après dégazage, déposé à 15 K, rampe 12K/min . .	15
3.3	. Thermal desorption of O <sub>2</sub> from highly oriented pyrolytic graphite. The heating rate was 0.25 K.s <sup>-1</sup> . . . . .	16
3.4	TPD d'une glace amorphe poreuse. Les paliers montrent les différentes transitions de phase. . . . .	17
3.5	Photo du diffuseur d'eau face à la surface du porte-échantillon pendant le dépôt de la glace d'eau. . . . .	19
3.6	Kr sur HOPG, déposé à 30 K, rampe 12K/min . . . . .	20
3.7	Kr sur HOPG, déposé à 30 K, rampe 12K/min . . . . .	20
3.8	Kr sur DO <sub>2</sub> /HOPG, déposé à 20 K, rampe 12K/min . . . . .	21
3.9	Kr sur DO <sub>2</sub> /HOPG, déposé à 20 K, rampe 12K/min . . . . .	21
3.10	Kr sur DO <sub>2</sub> /HOPG, déposé à 20 K, rampe 12K/min . . . . .	22
3.11	Kr sur DO <sub>2</sub> /HOPG, déposé à 20 K, rampe 12K/min . . . . .	22

TABLE DES FIGURES

3.12	piégeage du krypton dans la glace, déposé à 45 K, rampe 12K/min, 2ML .	23
3.13	piégeage du krypton dans la glace, déposé à 45 K, rampe 12K/min, 5ML .	23
3.14	piégeage du krypton dans la glace, déposé à 45 K, rampe 12K/min, 6,5ML	23
3.15	piégeage du krypton dans la glace, déposé à 45 K, rampe 12K/min, 13ML	23
3.16	Fraction de krypton piégée dans la glace selon la dose, 45 K, 12K/min . .	24
3.17	Fraction de krypton piégée dans la glace selon la dose, 20 K, 12K/min . . .	24
3.18	Rapport des aires intégrées selon la dose, 45 K, 12 K/min . . . . .	25
3.19	Rapport des aires intégrées selon la dose, 20 K, 12 K/min . . . . .	26
3.20	Rapport des aires intégrées de la masse 84 et 82, rampe 12K/min, 10ML .	27
3.21	Rapport des aires intégrées de la masse 84 et 86, rampe 12K/min, 10ML .	27
3.22	Rapport des aires intégrées de la masse 84 et 86, rampe 12K/min, 10ML .	27
B.1	Spectre isotherme D <sub>2</sub> O, QMS à 0° par rapport à la surface, 15min de dépôt	I
B.2	Spectre TPD après isotherme D <sub>2</sub> O, QMS en face de la surface, 12K/min .	I
B.3	Spectre isotherme D <sub>2</sub> O, QMS à 30° par rapport à la surface, 15min de dépôt	II
B.4	Spectre TPD après isotherme D <sub>2</sub> O, QMS en face de la surface, 12K/min .	II
B.5	Spectre isotherme D <sub>2</sub> O, QMS à 50° par rapport à la surface, 15min de dépôt	III
B.6	Spectre TPD après isotherme D <sub>2</sub> O, QMS en face de la surface, 12K/min .	III
B.7	Spectre TPD-DED D <sub>2</sub> O, 2K/min . . . . .	IV

# Introduction générale

---

## 1.1 Introduction

Notre Univers est un immense laboratoire d'études où se passent les phénomènes les plus complexes en terme de physique-chimie. L'intégralité de la matière existante est quasiment produite dans celui-ci. Les corps cosmiques telles que les galaxies sont constituées des milliards d'étoiles entre lesquelles se trouve le milieu interstellaire (MIS). Ce milieu est estimé à 0,2% de la masse totale de l'Univers mais il est la demeure d'une immense espèce chimique composé essentiellement d'hydrogène, d'hélium et d'autres éléments chimiques légers ou lourds. 99% de sa composition est du gaz et 1% des grains de poussière. Les observations cosmiques ont révélé l'existence de très nombreux molécules. Leurs études est une voie très efficace permettant de mettre en évidence les processus physiques de l'univers. Des études ont montré que la glace d'eau est l'une des molécules solides les plus présentes dans l'Univers. La glace d'eau est formée au cours des premières étapes de la formation des étoiles durant la condensation du gaz sur les grains très froids.

Les interactions grain-gaz, les réactions sur et dans les glaces ainsi que les transformations résultant d'apports énergétiques peuvent être étudiées au laboratoire dans une chambre sous ultra vide simulant les conditions de l'espace. C'est un apport indispensable pour la compréhension des observations astrophysiques même si dans la plupart des circonstances, les expériences ne nous donnent qu'un aperçu très schématique et simplifié de la chimie dans les différents objets de l'univers.

Ce stage est principalement une étude au laboratoire sur l'interaction des gaz rares avec la glace d'eau plus précisément leur piégeage dans la glace d'eau.

Dans ce qui suivent, nous tenterons de relater le context astrophysique de ce stage, de rappeler quelques propriétés principales des surfaces froides, de décrire le dispositif expérimental FORMOLISM et enfin l'étude du piégeage du krypton dans la glace d'eau.

## 1.2 Contexte astrophysique

La glace d'eau est omniprésente et constitue l'espèce solide la plus abondante observée dans l'Univers. Des étoiles se forment à partir de nuages composés de gaz et de poussière.

Très tôt dans la vie de ces nuages, la température diminue et les espèces en phase gazeuse gèlent sur les particules de poussière et sont transformées en glaces. Au fur et à mesure que le système solaire se forme, on trouve plus tard des gaz rares, qui étaient piégés dans ces glaces, dans les atmosphères des planètes et de leurs lunes, du fait que ces gaz sont très peu réactifs. Leur présence peut indiquer les conditions physiques dans lesquelles les environnements ont été formés.

Les observations de Galilée ont montré que des planètes telles que Jupiter se sont enrichies en gaz nobles. La capture des gaz rares dans les glaces interstellaires peut être utilisée pour suivre l'évolution des glaces de leur formation dans les nuages moléculaires ou les disques, à la formation de planètes et de comètes.

Comment la glace et les gaz interagissent-ils avec les aérosols dans les atmosphères planétaires, y compris celles de la Terre actuelle et passée ? Comment pouvons-nous relier les glaces formées lors des premières phases de notre système solaire à la composition des atmosphères planètes / lunes ou aux glaces présentes dans notre système solaire ?

## 1.3 Quelques propriétés des surfaces en astrophysique

### 1.3.1 Adsorption

Lorsque des molécules d'une phase fluide sont mises en contact avec une surface solide, certaines molécules se fixent ou se collent sur la surface solide ; c'est le phénomène d'adsorption. Cependant on distingue deux types :

#### **L'adsorption physique ou physisorption**

L'interaction entre l'adsorbé et l'adsorbant met en jeu des forces de Van Der Waals. C'est un phénomène peu énergétique, est observé principalement aux basses températures, et aboutit à un équilibre réversible rapidement établi.

#### **L'adsorption chimique ou chimisorption**

l'interaction est régie par un échange électronique entre les molécules adsorbées et les molécules de la surface adsorbante. La chimisorption dégage une énergie plus élevée (20 à 100 kcal/mole). Dans beaucoup de cas, la chimisorption est lente aux basses températures, et sa vitesse croît, quand les températures augmentent. Elle correspond à la saturation des « valences libres » de la surface du solide. Le processus essentiel implique la formation d'un composé chimique entre l'adsorbé et l'adsorbant. (Savary and Robin, 1964)

Bon nombre de critères existent pour distinguer ces deux types d'adsorption. Parmi lesquels on peut citer :

L'adsorption physique met en jeu une chaleur du même ordre de grandeur que celle pour liquéfier les molécules adsorbées. Elle est généralement exothermique avec une chaleur

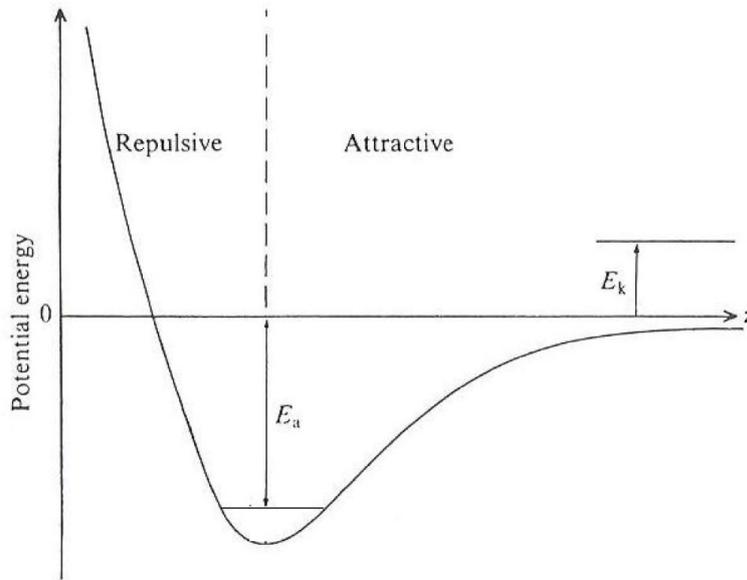


FIGURE 1.1 – Energie potentielle d’un atome ou d’une molécule physisorbé sur une surface inférieure à  $40 \text{ KJ.mol}^{-1}$ . Tandis que la chimisorption nécessite une chaleur qui avoisine celle de la réaction chimique correspondante.

La physisorption est un phénomène général qui se produit avec tout système gaz-solide ou gaz-liquide quand les conditions de température et de pression sont convenables (où l’effet de l’agitation thermique est atténué). Par contre, la chimisorption ne se produit que si les molécules de gaz et les atomes de surface peuvent former des liaisons fortes.

Une couche physiquement adsorbée peut facilement être enlevée de la surface de l’adsorbant en réduisant la pression par un simple pompage, et est réversible. En revanche dans le cas de la chimisorption il faut utiliser un chauffage à haute température et parfois même un bombardement d’ions positifs. Dès fois, ce processus peut même être irréversible, comme c’est le cas par exemple du système oxygène charbon de bois, dans lequel la désorption produit du CO et du  $\text{CO}_2$  et non de l’oxygène.

Sous certaines conditions de température et de pression, on peut trouver des couches polymoléculaires de molécules physiquement adsorbées, tandis que la chimisorption se limite toujours à une seule couche. (Savary and Robin, 1964)

### 1.3.2 Diffusion

Un atome ou une molécule en phase gazeuse adsorbé sur une surface froide peut se déplacer. Cependant, l’adsorption ne se fait pas de façon aléatoire. Sur la surface de l’adsorbant, il existe des sites ayant des énergies d’adsorption très importantes. Les atomes en

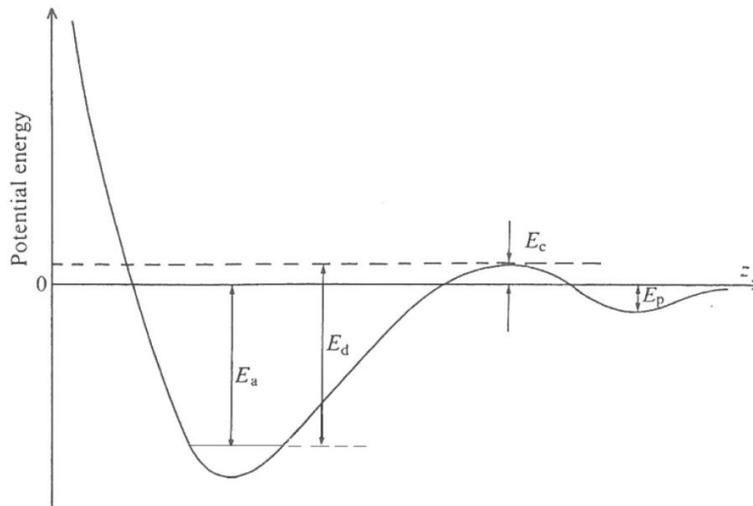


FIGURE 1.2 – Energie potentielle d'un atome ou d'une molécule chimisorbée sur une surface

contact avec la surface solide se dirigent préférentiellement vers ces sites. Ainsi on parle de diffusion. Elle peut être définie comme la migration des atomes ou molécules en contact avec une surface solide vers les sites d'énergie d'adsorption importantes. Elle peut avoir lieu par agitation thermique des atomes ou par effet tunnel. On peut toutefois distinguer trois mécanismes de diffusion :

**Le processus de Langmuir-hinshelwood (LH)** : Les atomes adsorbés se rencontrent, se lient chimiquement et diffusent en même temps sur une surface. Ce processus dépend généralement de l'énergie d'adsorption et la température de la surface.

**Le processus Eley-Rideal (ER)** : Les atomes en phase gazeuse qui arrivent sur la surface ne s'adsorbent pas directement à celle-ci mais à des atomes déjà adsorbés. Il dépend de la densité d'atomes adsorbés, du flux d'atomes et de la température de la phase gazeuse.

**Le processus Harris-Kasemo** : aussi appelé hot-atom mechanism, il implique les atomes dont une partie de leur énergie cinétique incidente leur permet une mobilité sur la surface et ainsi de rencontrer d'autres atomes adsorbés. Son efficacité dépend de la densité d'atomes sur la surface et la distance parcourue par les atomes durant le collage.

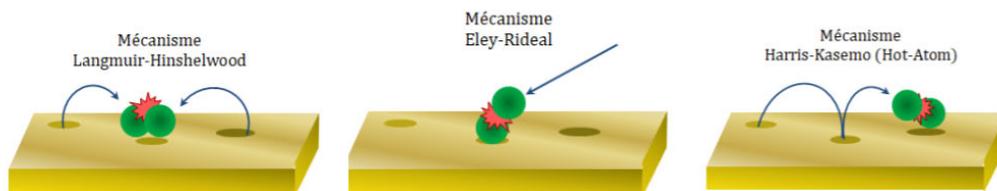


FIGURE 1.3 – Schéma explicatifs des mécanismes de diffusion sur une surface froide

### **1.3.3 Désorption**

La désorption est le processus inverse de l'adsorption. Une fois que les atomes ou les molécules sont adsorbés par une surface froide, ils n'y restent pas infiniment. Dès lors que l'énergie d'adsorption diminue causée par l'agitation thermique, les espèces adsorbées peuvent décoller et retrouvent leur état initial. Il dépend principalement de l'énergie d'adsorption, la température et la morphologie de la surface.

# Dispositif expérimental : FORMOLISM

---

Le dispositif expérimental FORMOLISM (FORmation des MOLécules dans le Milieu InterStellaire) est un ensemble d'appareils expérimentaux conçus pour étudier les réactions physico-chimique sur des surfaces d'intérêt astrophysique dans des conditions similaires à celles du milieu interstellaire (MIS) ; très basses pressions et températures et très faibles flux. Il est composé d'une enceinte ultravide UHV ayant une pression limite de  $4 \times 10^{-11}$  mbar. A son centre le porte échantillon. Un spectromètre de masse permettant de détecter les espèces dans l'enceinte et désorbant de la surface. Deux jets moléculaires ou atomiques dirigés vers le porte échantillon permettant d'effectuer les dépôts des espèces.

## 2.1 L'enceinte ultravide

La chambre principale ou enceinte ultravide c'est l'endroit où se passent les réactions chimiques d'une façon similaire à celles du milieu interstellaire. Les conditions expérimentales doivent être optimales de telle sorte que l'on puisse atteindre au mieux celles du MIS. Pour cela des pompes à sublimation de titane et turbo moléculaire agissent en tant qu'aspirateur de molécules afin de créer le vide souhaité.

La pression habituelle de travail est de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar, correspondant à une densité moyenne de  $10^6 \text{cm}^{-3}$ . Cette densité reste élevée par rapport à celle du milieu interstellaires, où elle est de l'ordre  $10^4 \text{cm}^{-3}$  dans les coeurs denses (Williams and Herbst, 2002). La pression résiduelle dans la chambre est due principalement à l'hydrogène moléculaire et à la vapeur d'eau.

Il est techniquement impossible d'atteindre un vide meilleur au laboratoire. Le pompage nous permet d'avoir le vide et de le maintenir car les espèces (principalement  $\text{D}_2$  et  $\text{D}_2\text{O}$ ) adsorbées dans les parois de l'enceinte principale désorbent en permanence. Afin de minimiser cet effet et réussir à garder un vide meilleur, la chambre est périodiquement chauffée jusqu'à  $100^\circ\text{C}$  pendant quelques jours, c'est ce qu'on appelle l'étuvage. Elle consiste à chauffer l'enceinte afin d'augmenter le taux de dégazage des parois pour éliminer une grande partie des espèces adsorbées. Cette opération d'étuvage est obligatoirement faite après chaque ouverture de l'enceinte. La pression résiduelle dans la chambre principale

est suffisamment basse pour éviter toute pollution à la surface de l'échantillon pendant des durées d'expériences d'une à deux heures.

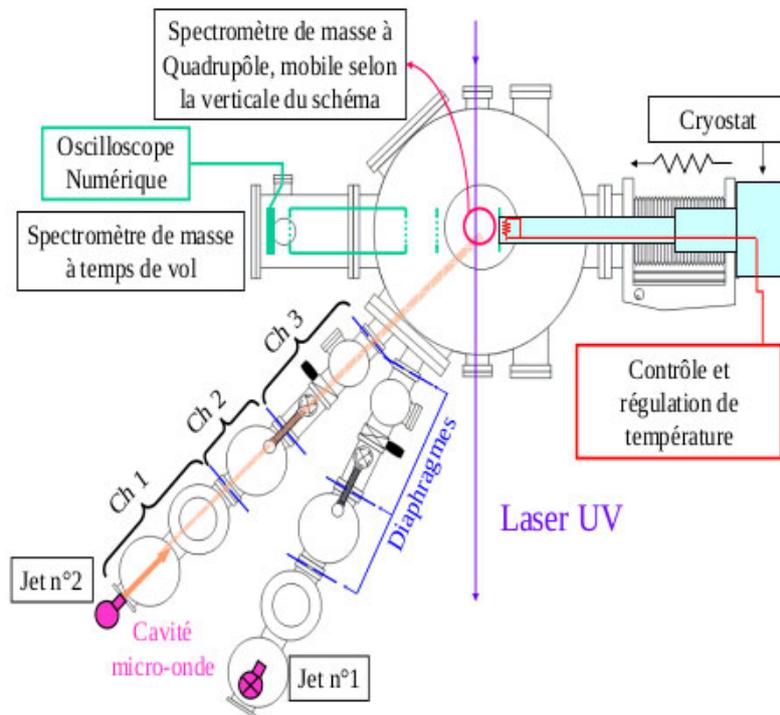


FIGURE 2.1 – Schéma générale complet du dispositif FORMOLISM.

## 2.2 La procédure d'étuvage

Une désorption continue des espèces (en particulier,  $D_2$  et  $D_2O$ ) en provenance des parois de la chambre affecte la qualité du vide dans la chambre. Bien entendu, cette désorption est compensée par un pompage continu, la combinaison de désorption et de pompage donne une valeur limite de pression. Le taux de dégazage des parois peut être considérablement réduit grâce à l'étuvage. Cette opération est réalisée chaque fois que la pression résiduelle dans la chambre à la température ambiante est supérieure à  $10^{-9}$  mbar, par exemple après chaque ouverture de la configuration expérimentale. Cette opération est d'autant plus efficace que la température de l'étuvage est plus élevée. La procédure d'étuvage consiste à chauffer l'enceinte pendant quelques jours jusqu'à environ  $100^\circ C$ , limite imposée par la température maximale supporté par le cryostat. De cette façon, le taux de désorption est temporairement augmenté et une grande quantité des espèces adsorbées se décolle des parois de la chambre. Ainsi, lors du refroidissement et du retour à la température ambiante, le taux de dégazage est réduit, et aussi par conséquent la pression de base résiduelle. Avant la phase de chauffage, on place des résistances électriques régulièrement réparties puis on couvre la surface à étuver par un isolant fait

de feuilles d'aluminium qui maintient l'homogénéité de la température dans l'ensemble des parties de la chambre principale. En augmentant progressivement la température pendant trois jours jusqu'à environ  $100^{\circ}\text{C}$ , la pression peut atteindre  $10^{-7}$  mbar puis à la fin de l'étuvage, la température redescend jusqu'à  $20^{\circ}\text{C}$  et la pression finale à  $10^{-11}$  mbar. Cette procédure d'étuvage est contrôlée par un programme écrit sous Labview qui permet le contrôle et la régulation de la vitesse du chauffage. De cette manière, les parties les plus fragiles comme les fenêtres de verre ou de quartz sont protégées en leur imposant un chauffage moins élevé et plus progressif que les autres parties.

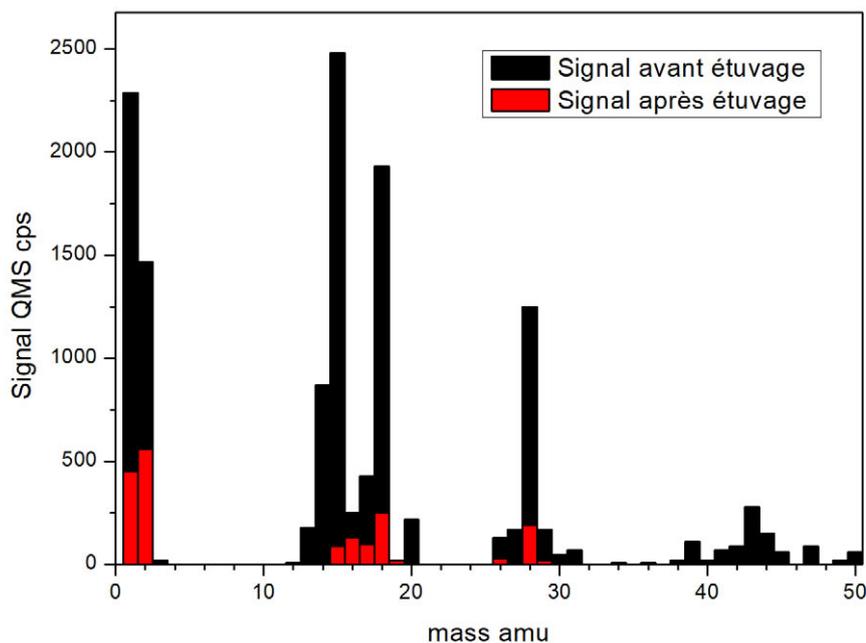


FIGURE 2.2 – Le gaz résiduel mesuré par le QMS dans l'enceinte, avant l'étuvage (noir) et après étuvage (rouge). Certaines espèces disparaissent, ainsi que leurs fractions qui sont formées par craquage dans la tête du QMS. Les pics principaux sont ceux d'hydrogène ( $M = 1,2$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{OH}$  ( $M = 18,17$ ), de l'azote ( $M = 14, 28$ ), de l'oxygène ( $M = 32,16$ ) et de dioxyde du carbone ( $M = 44,28$ ).

## 2.3 Le porte échantillon

### 2.3.1 Le cryostat

Le porte-échantillon (aussi appelé tête froide) est constitué d'un cylindre de cuivre à haute conductivité de diamètre 1 cm. Il est fixé dans la chambre principale, sur l'ensemble cryostat-interface 800 K (fig. 2.3). Le cryostat permet d'atteindre théoriquement une température primaire d'hélium de 4,2 K. Le transfert thermique est causé par le cycle

formé de compression et de détente d'un piston selon le cycle de Gifford-McMahon, ce qui permet d'atteindre une puissance de refroidissement théorique de 0,4 W 'à 10 K. Le cryostat comprend deux étages de refroidissement (fig. 2.3). L'interface 800 K située entre l'étage 2 et le porte échantillon permet de chauffer le porte-échantillon jusqu'à 800 K tout en limitant la conduction thermique vers les étages de refroidissement à 350 K. Pour cela, un commutateur thermo-mécanique est automatiquement ouvert lorsque la température du porte-échantillon est supérieure à 350 K. En effet, une augmentation de température au delà de cette limite risquerait d'endommager les éléments mécaniques du cryostat. Le porte-échantillon est un cylindre de cuivre poli OFHC (Oxygen Free High Conductivity) vissé sur l'interface 800 K. Une rondelle en feuille d'argent assure une bonne conductivité thermique entre ces deux éléments. L'ensemble est monté sur un dispositif de translation, qui nous permet de faire des va-et-vient du porte-échantillon par rapport au centre de la chambre pour avoir un meilleur positionnement du QMS ou du diffuseur d'eau ou du faisceau laser. Un bouclier thermique en cuivre nickelé est vissé à la base du premier étage du cryostat. Il protège et isole le porte-échantillon, l'interface 800K et le deuxième étage du cryostat des radiations thermiques IR de l'enceinte principale. Bien que la température du deuxième étage puisse atteindre théoriquement 4,2 K, la température la plus basse obtenue au niveau de l'échantillon n'a jamais été inférieure à 8 K, à cause des pertes thermiques.

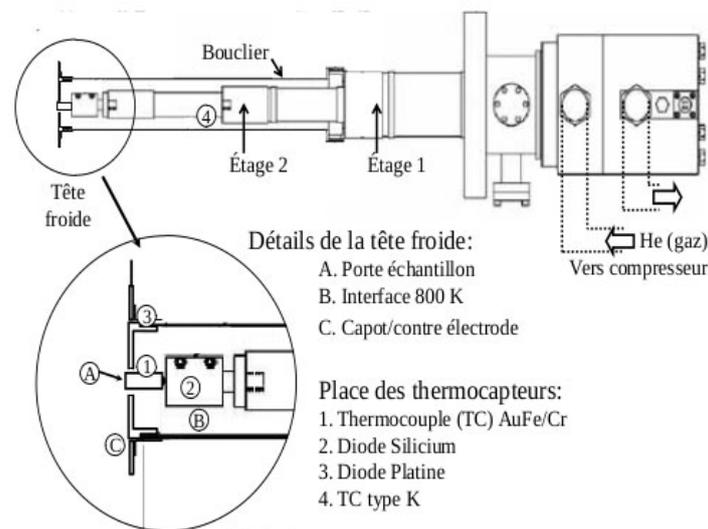


FIGURE 2.3 – Vue générale du cryostat avec les détails sur la tête froide, en particulier la localisation des thermocapteurs utilisés pour la mesure des températures et la régulation thermique

### 2.3.2 Mesure et contrôle de la température

Trois capteurs différents mesurent la température du cryostat : un thermocouple de type KP (Au0.07%-Fe/Chromel), un thermocouple de type K (Nickel-Chrome/Nickel-Aluminium) et une diode silicium (DT470). Les mesures sont faites à différents endroits du système (fig.2). L'interface 800 K dispose d'une résistance chauffante qui permet la régulation de la température du porte-échantillon. Les trois capteurs et la résistance sont connectés à un contrôleur (Lakeshore 340) pour la lecture et la régulation des températures. Des câbles de compensation assurent une mesure correcte de la tension aux bornes des thermocouples, tandis que le contrôleur établit la correspondance entre tensions et températures. L'étalonnage des capteurs est effectué par mesure des températures de sublimation de Ar et N<sub>2</sub> (Schlichting et Menzel, 1993). Ce contrôleur permet de réguler la température du porte-échantillon grâce à un asservissement de type Proportionnel-Intégrale-Dérivé (PID) qui contrôle la puissance délivrée par la résistance chauffante. La gestion de la régulation est effectuée par le biais d'un programme Labview qui a été développé pour piloter entièrement le contrôleur à distance. Ce logiciel permet de :

- fixer les paramètres PID en fonction de la température de travail,
- programmer des rampes de températures,
- enregistrer et visualiser toutes les températures au cours du temps,
- suivre pas à pas une courbe de puissance de chauffage déterminée par l'utilisateur pour appliquer des variations non linéaires programmées

## 2.4 Spectromètre de Masse à Quadripole (QMS)

Le spectromètre de masse à quadripole est un dispositif électronique composé :

**d'une tête d'ionisation** dotée d'un filament qui émet des électrons qui assurent l'ionisation des gaz ;

**d'une zone de vol ou de transmission** : Les espèces ionisées sont accélérées vers cette zone. Elle est constituée de quatre électrodes disposées deux à deux parallèlement de charge opposée et alimentées par la somme d'une tension continue et alternative. Pour une fréquence donnée, seules les particules d'une masse donnée sont guidées vers le détecteur et les autres sont expulsées et neutralisées par les électrodes. Il s'agit d'un principe de filtrage ;

**d'un détecteur d'ion** : Il s'agit d'un channeltron (photomultiplicateur), sous une tension, une cascade d'électron est créée à l'impact d'un ion. Ainsi, un courant de sorti est créé et est converti en signal numérique exprimé en nombre de coups par seconde (cps).

Le QMS est installé directement dans une enceinte UHV et est piloté par un logiciel Hiden permettant de régler les paramètres d'acquisitions, de visualiser et d'enregistrer les données. Il est utilisé pour :

- analyser les gaz résiduels dans l'enceinte, ce qui permet d'évaluer la qualité du vide dans l'enceinte et détecter des éventuelles fuites d'air ;
- caractériser les jets atomiques ;
- mesurer le taux de désorption d'espèces sur une surface froide.

Toutefois, pour des raisons de sécurité et de bon usage du QMS, il faut s'assurer que la pression de l'enceinte UHV est inférieure à  $10^{-8}$  mbar avant toute utilisation.

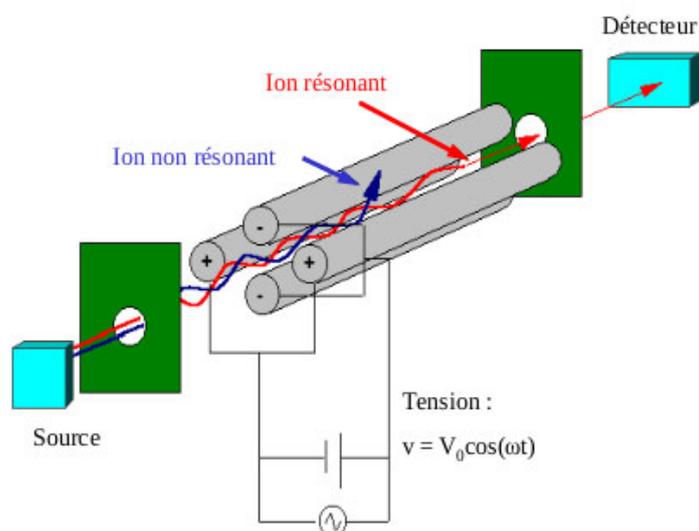


FIGURE 2.4 – Principe de fonctionnement du filtre de masse dans le spectromètre de masse à quadripôle.

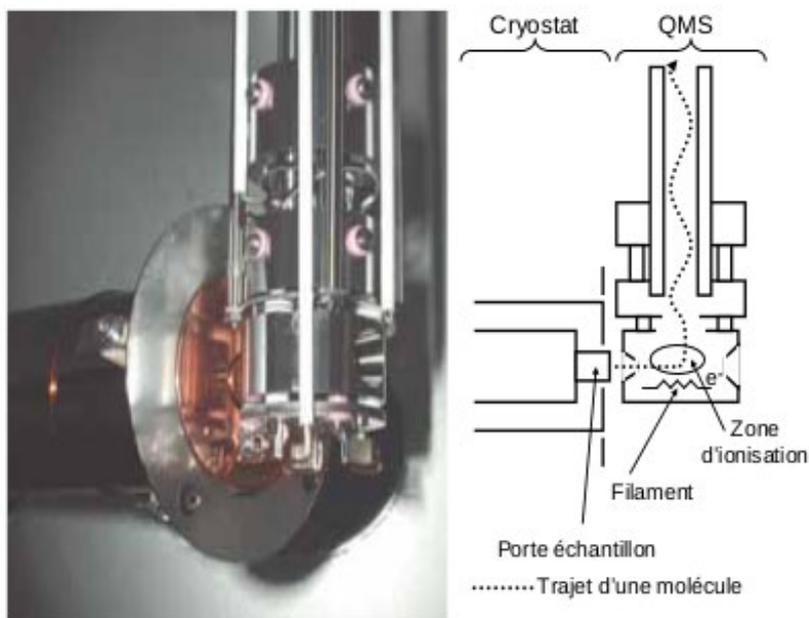


FIGURE 2.5 – Spectromètre de masse à quadrupôle en position pour sonder la désorption depuis la surface de l'échantillon. Le schéma de droite est une aide pour repérer les éléments de la photographie.

## 2.5 Jets atomiques et moléculaires

Deux jets atomiques ont été développés pour FORMOLISM, en adaptant le dispositif décrit par Walraven Silvera (1982). Ils permettent d'exposer la surface à deux différentes espèces simultanément (par exemple D/D<sub>2</sub> et O/O<sub>2</sub> ou D/D<sub>2</sub> et H/H<sub>2</sub>). Chaque jet est composé de trois étages de pompage différentiel, séparés par des diaphragmes. Dans le premier étage de chaque jet il y a un système de dissociation. Les faisceaux qui proviennent des jets peuvent être purement moléculaires (sans dissociation) ou sous forme d'un mélange d'atomes et de molécules.

## 2.6 jet à triple pompage différentiel

Les faisceaux de gaz provenant des jets, avant d'atteindre l'enceinte principale, doivent passer par trois chambres formées d'enceintes (ou d'étages) pompées séparément ; comme le montre la Fig.2.1. Ces chambres sont séparées par des diaphragmes de 2 à 3 mm de diamètre. Chaque diaphragme ouvre sur une nouvelle chambre de pompage et le dernier ouvre sur l'enceinte ultravide. Au fil de ces trois chambres, la pression du gaz diminue progressivement à partir de 1 mbar (dans le tube initial) jusqu'à  $10^{-10}$  mbar dans la chambre principale. En pratique, le gaz est introduit dans un tube de dissociation avec une pression de l'ordre de quelques mbar. A la sortie du tube dans la première chambre, la pression est de l'ordre de  $10^{-4}$  mbar. Grâce à un premier diaphragme d1, une petite quantité de

gaz passe dans la deuxième chambre, où il y a une pression résiduelle d'environ  $10^{-6}$  mbar. Après, un second diaphragme d2 aligné avec la chambre précédente et la suivante se trouve une troisième chambre, où il y a une pression résiduelle de  $10^{-8}$  mbar. Entre la deuxième et la troisième chambre se trouve une vanne, permettant d'accéder directement à la chambre principale. Cette vanne est équipée d'une fenêtre en verre qui permet aussi l'alignement optique du jet tout en conservant l'ultra vide dans la chambre principale. Les diaphragmes d1 et d2 peuvent être déplacés selon les deux directions perpendiculaires au jet, afin de bien définir le point d'impact du jet sur l'échantillon. Une petite plaque métallique pivotante qu'on appelle " le flag " est placée dans la chambre principale à la sortie de la troisième chambre. Lorsque le flag est "ouvert", le jet de particules arrive directement sur la surface de l'échantillon. Par contre, quand le flag est "fermé", le jet se brise dessus et ses particules n'arrivent pas directement à l'échantillon, mais ils remplissent la chambre principale par pression résiduelle (ou de fond ou bien background pressure en anglais). Dans cette configuration, les particules peuvent se condenser sur le porte échantillon froid par la méthode de dépôt dite de background.

# METHODES D'ANALYSE ET EXPERIENCES

---

## 3.1 Désorption Programmée en Température (TPD)

Les expériences TPD (Temperature Programmed Desorption) consistent, après le dépôt d'une ou de plusieurs espèces atomiques ou moléculaires et après que ces dernières soient adsorbées sur une surface, à réchauffer cette surface en imposant une montée de la température linéaire dans le temps.

Une fois que la surface atteint la température de désorption qui est spécifique à chaque espèce adsorbée, l'énergie thermique cédée aux espèces provoque leur désorption en phase gazeuse.

Au moins dix différents modèles sont proposés pour l'évaluation du TPD. Le plus complet est décrit par l'expression d'Arrhenius souvent appelée l'équation de Pilanyi-Wigner qui définit le taux de désorption  $r$  :

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

- $A$  : le facteur d'efficacité de la désorption en  $s^{-1}$ ,
- $E_{ads}$  : l'énergie d'adsorption ou barrière d'activation,
- $N$  : le nombre total d'adsorbats sur la surface,
- $n$  : l'ordre de la cinétique de désorption,
- $T$  : la température de la surface en K
- $k$  : la constante de Boltzmann en  $J.K^{-1}$

Lors d'un TPD, la désorption est provoquée par la montée linéaire de la température. Les échelles de temps et de température sont alors reliées par :

$$T = T_0 + \beta t \text{ soit } \beta = \frac{dT}{dt}, \text{ la vitesse de chauffage en } K.min^{-1}$$

L'analyse ou la mesure du taux de désorption des espèces se fait au moyen du QMS via le logiciel Hiden en profil MID MODE.

## 3.2 Calibration de la surface de graphite

La surface sur laquelle nous effectuons le dépôt des espèces chimiques est une surface de graphite. Avant d'effectuer une quelconque expérience, il serait mieux de s'assurer de la propreté de la surface. Pour cela nous avons fait des dépôts par jet moléculaire du dioxygène sur la surface du graphite.

### 3.2.1 Dépôt de l'oxygène moléculaire avant et après dégazage de la surface

Les premières expériences consistaient à faire des dépôts du dioxygène avant et après le dégazage de la surface de graphite. Le dioxygène est introduit dans l'enceinte principale par jet moléculaire effusif collimaté pompé de façon différentielle par trois étages de pompage. La surface est maintenue à 15 K à chaque dépôt. Une série de dépôts est effectuée avec différente quantité de dose du dioxygène. Et à l'issue desquels on met le QMS en position TPD, on procède aux expériences de TPD avec une rampe de 12K/min et puis chauffer la surface de 15 K à 60 K.

Ci-dessous les résultats :

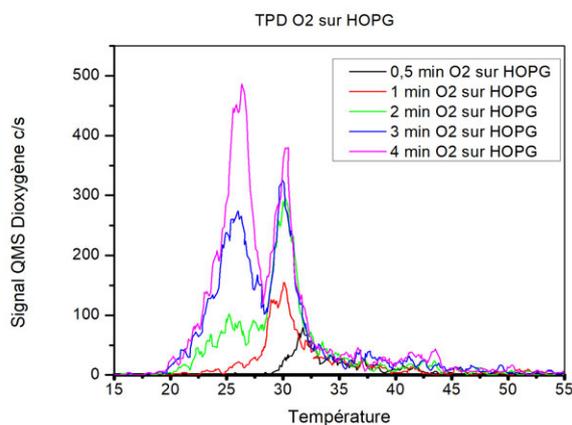


FIGURE 3.1 – O<sub>2</sub> sur HOPG surface avant dégazage, déposé à 15 K, rampe 12K/min

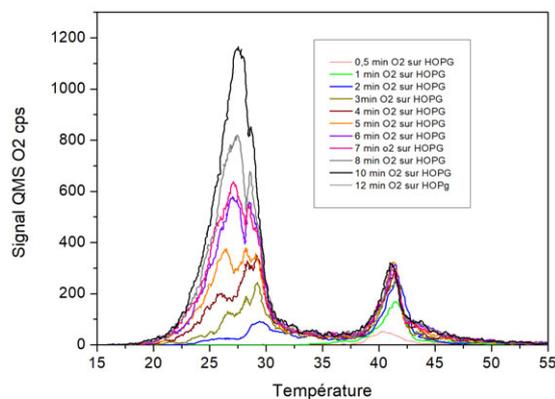


FIGURE 3.2 – O<sub>2</sub> sur HOPG surface après dégazage, déposé à 15 K, rampe 12K/min

On peut observer sur les courbes de la figure 3.1 des pics de désorption à basses températures entre 25 K et 33 K. Alors que celles de la figure 3.2 deux pics apparaissent à 27 K et à 42 K. Rien qu'en observant ces deux graphiques, on remarque visiblement l'effet du dégazage mais ces courbes donnent d'autres informations liées à l'interaction entre le dioxygène et la surface de graphite.

En effet, les courbes de la figure 3.1 indiquent une faible interaction du dioxygène avec la surface du graphite. Ceci ne peut s'expliquer que par la présence des molécules de

dioxygène sur la surface avant les dépôts. Les molécules provenant du jet interagissent avec celles présentes sur la surface ce qui ne nécessite que des énergies d'adsorption faibles. C'est pourquoi nous observons des pics de désorption à basses températures. On peut en conclure que la surface est impropre ce qui conduit à faire un dégazage.

Le dégazage consiste à chauffer la surface par des cycles répétitifs de chauffage. C'est un processus qui, plus la durée de chauffage est longue, permet d'avoir une surface plus propre. Des études précédentes suggèrent des températures de chauffage supérieures à 700 K. Pour notre cas la surface est chauffée jusqu'à 750 K et nous avons pu observer via le QMS une part importante de gaz ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ , ...) désorbant de la surface.

Après cette étape de dégazage nous avons refait les mêmes expériences de dépôt du dioxygène.

La figure 3.2 montrant deux pics :

- Le premier aux alentours de 42 K est dû à une forte interaction des molécules de  $O_2$  avec le graphite en occupant les sites d'adsorption les plus énergétiques et sont très liés à la surface de graphite. Elles se désorbent tardivement de la surface.
- Le deuxième pic qui apparaît à des températures plus basses aux alentours de 33 K est dû au fait que les molécules de dioxygène peuplent les sites moins liés du graphite ou interagissent avec des molécules de dioxygène déjà présentes.

En comparant les résultats de nos expériences avec ceux de (Ulbricht et al., 2002) on voit une très forte similitude.

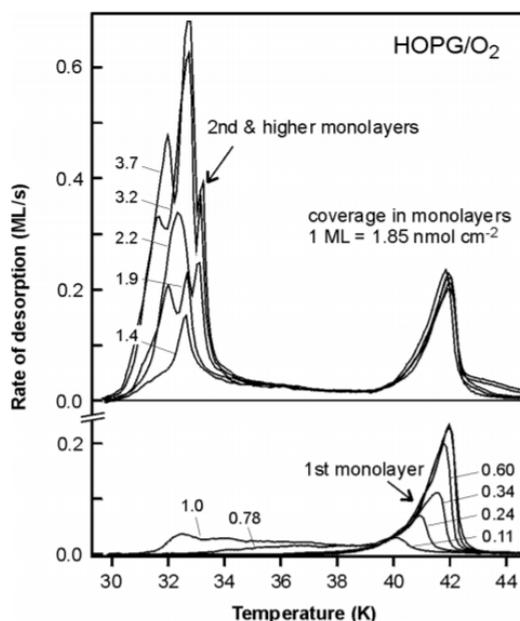


FIGURE 3.3 – . Thermal desorption of  $O_2$  from highly oriented pyrolytic graphite. The heating rate was  $0.25 \text{ K.s}^{-1}$ .

### 3.3 La glace d'eau

La glace d'eau existe sous différentes formes selon la température et la pression sous lesquelles elle est formée. La forme la plus commune est la glace cristalline hexagonale. Elle se trouve dans la biosphère. C'est au delà de 160 K, cette structure cristalline hexagonale peut exister.

La forme cubique cristalline est une variante métastable de la glace d'eau cristalline hexagonale. Les atomes d'oxygène sont disposés dans une structure de type diamant. Elle est formée entre 130 K et 160 K.

La forme amorphe, elle n'a pas de structure cristalline et elle existe sous deux formes : Compacte (non poreuse) ou poreuse. La glace amorphe est formée sous ultra vide par dépôt de vapeur à une température inférieure à 120 K.

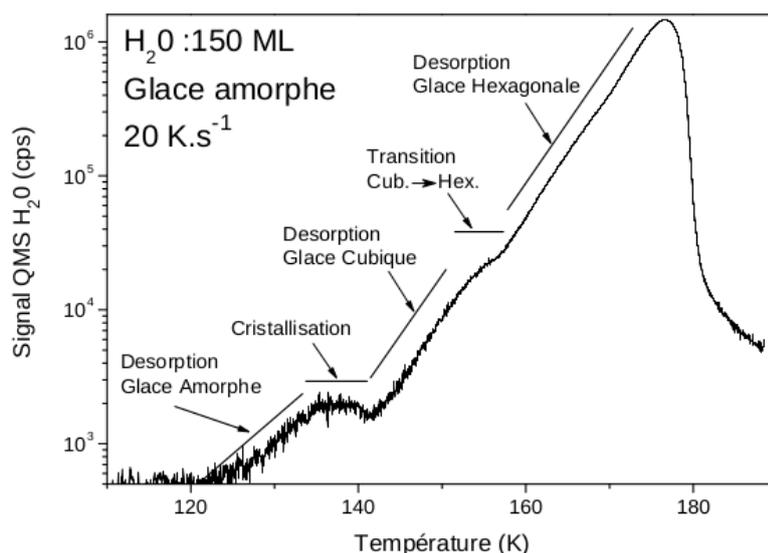


FIGURE 3.4 – TPD d'une glace amorphe poreuse. Les paliers montrent les différentes transitions de phase.

#### 3.3.1 Croissance et morphologie de la glace d'eau

La porosité de la glace d'eau est définie en terme de surface d'interaction avec le gaz. C'est la surface d'échange ajoutée par monocouche de glace supplémentaire.

La glace amorphe peut croître avec différentes porosités selon le flux de dépôt, la température du substrat et la technique de dépôt (Mayer and Pletzer, 1986; Pletzer and Mayer, 1989; Martin, 2002). Les travaux de Kimmel et al. (2001) proposent une description de la glace comme un assemblage moléculaire qui présente des cavités reliées entre elles et qui débouchent vers l'extérieur. La construction de ces cavités peut s'expliquer par le mécanisme suivant : lorsqu'une molécule d'eau s'ajoute à l'édifice soumis à une faible agitation thermique, son mouvement est rapidement entravé et elle ne peut alors

pas quitter la zone d'impact pour combler les lacunes de l'édifice.

Cette description repose sur des expériences de TPD sur des glaces formées à l'aide d'un jet moléculaire dont la direction d'incidence est bien définie. Une incidence normale favorise une répartition uniforme des molécules sur la surface et fabrique une glace non poreuse. Une incidence oblique favorise l'agglomération des molécules sur les reliefs de l'édifice. Ils se créent alors des paliers et des murs qui conduisent à la formation de cavités et donc à la croissance d'une glace poreuse.

### 3.3.2 Formation de film de glace sur le porte échantillon

Les films de glace étudiés sont obtenus par condensation de vapeur d'eau sur le porte échantillon depuis la phase gazeuse. On sait que la glace d'eau peut exister sous différentes formes ( amorphe, cubique, hexagonale,...), en fonction de la température et de la pression sous laquelle elle est formée (Petrenko and Whitworth, 2002). Les observations spectroscopiques des nuages denses ont montré que les manteaux de glace d'eau sur les grains de poussières sont principalement amorphes, même si les structures cristallines existent aussi (Leger et al. 1979). De précédentes études de laboratoire (Stevenson et al., 1999), ont montré que la morphologie de la glace d'eau dépend de deux facteurs principaux :

La température de la surface lors du dépôt ;

L'angle d'incidence des molécules d'eau provenant de la phase gazeuse.

Au LERMA, en raison de la configuration géométrique du dispositif FORMOLISM, la morphologie de la glace d'eau dépend à trois types d'angle d'incidence correspondant à trois modes de dépôt :

**Le mode par pression résiduelle** : La vapeur est déposée sous tous les angles (diffuseur en position haute). Elle occupe l'ensemble du volume de l'enceinte avant de rencontrer la surface. La pression monte dans toute l'enceinte et la distribution des angles d'incidence des molécules sur la surface est donc isotrope.

**le mode direct** : Le diffuseur est en face de la surface. Il est utilisé pour déposer rapidement de grandes quantités d'eau sur la surface du porte échantillon.

**Le mode par jet** :  $62^\circ$  pour le jet 1 et  $43^\circ$  pour le jet 2 par rapport à la normale. Les dépôts sont effectués en raccordant, pour les espèces gazeuses, une bouteille de gaz à l'entrée du jet. Et pour les espèces à l'état liquide, une fiole contenant l'espèce est placée à l'entrée du jet. Grâce à la pression de vapeur saturante de l'espèce plus grande que celle à l'entrée du jet, le liquide se vaporise.

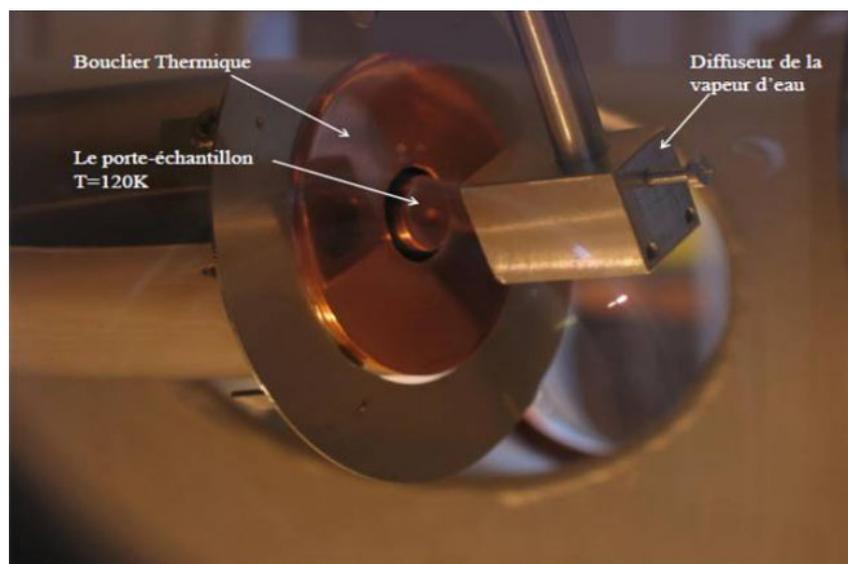


FIGURE 3.5 – Photo du diffuseur d'eau face à la surface du porte-échantillon pendant le dépôt de la glace d'eau.

### 3.3.3 Interaction avec la phase gazeuse

Plusieurs expériences de TPD ont montré que la glace d'eau peut adsorber et piéger une grande variété de gaz (Collings et al., 2004; Ayotte et al., 2001). Les espèces les plus volatiles telles que les gaz rares (Ar, Xe, Kr,...), le dihydrogène  $H_2$ , le CO, le  $N_2$ ,... désorbent en dessous de 60 K. Pourtant, d'autres signatures de désorption ont été observées à des températures indépendantes du gaz en question, l'une à 140 K et l'autre à 160 K. Ces signatures sont attribuées à la libération des poches de gaz emprisonnées dans les pores qui se sont fermés durant le recuit. A 140 K, la cristallisation provoque l'expulsion du gaz par un phénomène appelé volcan moléculaire (molecular volcano). A 160 K, le gaz restant est libéré pendant la désorption de la glace elle-même (la co-désorption). Cette capacité à piéger les gaz est grandement dépendante de la porosité et de l'intensité de la liaison d'adsorption des composants du gaz.

## 3.4 Piégeage des gaz rares : Le Krypton

Les gaz rares occupent la dernière colonne du tableau de Mendeleïev et possèdent donc une couche externe saturée en électrons. A ce titre, il ne forment pas de liaisons chimiques entre eux ou avec les autres éléments mais sont régis par des interactions physiques de type van der Waals, induites par des effets de polarisation électrique (Ozima and Podosek, 2002). Le système solaire, durant son évolution, est passé par un stade durant lequel une partie de ses constituants s'est condensée sous forme solide tandis que les autres -les plus abondants- restaient sous forme gazeuse. Du fait de leur inertie chimique, les gaz rares sont donc appauvris dans les objets du système solaire, de manière parfois très marquée.

Ils constituent donc d'excellents traceurs pour identifier les processus liés à la formation de certains corps célestes (comètes, planète...). Dans ce qui suit nous allons nous intéresser au krypton. C'est une espèce lourde qui possède 33 isotopes connus, de nombre de masse variant de 69 à 101. Le Krypton naturel est constitué de cinq isotopes stables,  $^{82}\text{Kr}$ ,  $^{83}\text{Kr}$ ,  $^{84}\text{Kr}$  et  $^{86}\text{Kr}$  et du radioisotope quasi-stable  $^{78}\text{Kr}$  (très mioritaire).

Isotopes	Pourcentage molaire
$^{78}\text{Kr}$	0,355 %
$^{80}\text{Kr}$	2,286 %
$^{82}\text{Kr}$	11,593 %
$^{83}\text{Kr}$	11,500 %
$^{84}\text{Kr}$	56,987 %
$^{86}\text{Kr}$	17,279 %

### 3.4.1 Adsorption du krypton sur le graphite

Afin de mettre en évidence une monocouche du krypton sur la surface de graphite, nous avons procédé à une série de TDP avec une vitesse de chauffage de 12K/min. Le dépôt est fait sur la surface par jet moléculaire. Les masses 84 et 83 du gaz ont été suivies. Le krypton est déposé à 30 K à chaque dépôt puis on procède à une expérience de TPD. Ci-dessous les résultats issus des expériences :

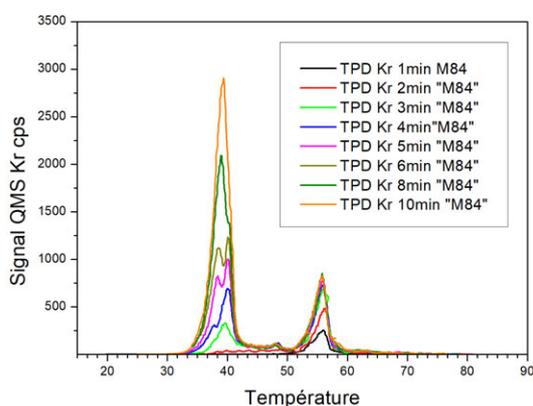


FIGURE 3.6 – Kr sur HOPG, déposé à 30 K, rampe 12K/min

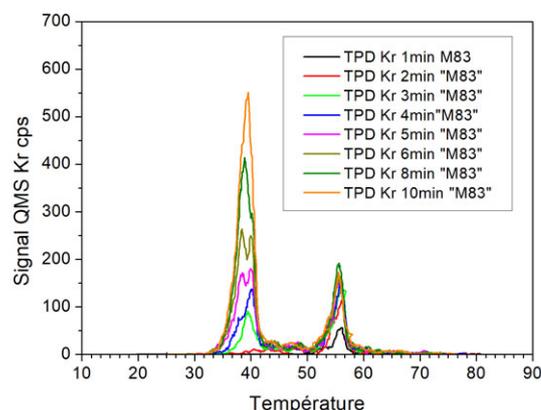


FIGURE 3.7 – Kr sur HOPG, déposé à 30 K, rampe 12K/min

Ces deux courbes sont similaires à celles des expériences de TPD du dioxygène sur le graphite mais avec des températures de désorption différentes. Deux pics sont identifiables. Le premier apparaît au tour de 55 K correspondant aux sites d'adsorption les plus énergétiques et le second à basses températures aux environ de 39 K.

A faibles doses (1min et 2min), les parties des courbes entre 50 et 60 K ne se superposent pas. Sur cette même gamme de température, les courbes commencent à se superposer à partir de 3 minutes de dépôt. Mais visiblement, les bords d'attaque des courbes rouge (2min) et vert (3min) semblent chevaucher légèrement. On peut donc admettre que la monocouche est atteint entre deux et trois minutes de dépôt.

### 3.4.2 Adsorption du krypton sur la glace d'eau

On étudie l'adsorption du krypton sur la glace d'eau dans cette section. La glace est introduite par jet et déposée sur la surface de graphite à 120 K pendant 40 minutes correspondant à 18 ML. Les dépôts à des températures plus basses favorisent l'augmentation de la porosité. Et puis, on la refroidit jusqu'à 20 K, la température de dépôt du krypton. Une série d'expériences de TPD est effectuée avec une vitesse de chauffage de 12K/min. Afin de réaliser une série de mesure sur le même échantillon de glace sans la désorber ni redéposer, on fixe 80 K comme température supérieure des expériences de TPD. Les courbes de désorption ont été enregistrées en suivant les quatre isotopes de notre échantillon : M82, M83, M84 et M86.

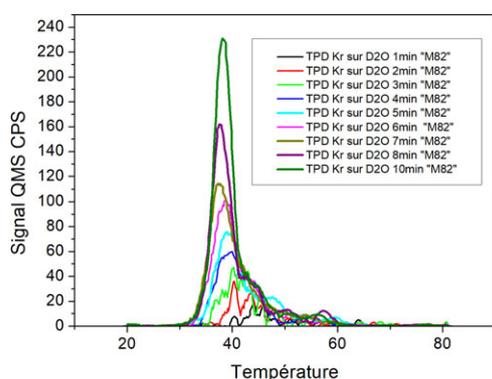


FIGURE 3.8 – Kr sur  $\text{DO}_2/\text{HOPG}$ , déposé à 20 K, rampe 12K/min

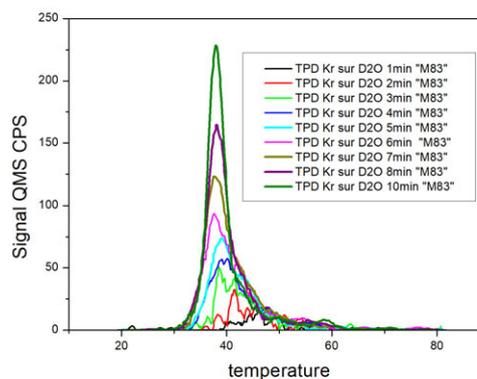


FIGURE 3.9 – Kr sur  $\text{DO}_2/\text{HOPG}$ , déposé à 20 K, rampe 12K/min

On peut identifier sur l'ensemble de ces courbes deux régimes :

1. Pour les expositions plus élevées, les courbes de TPD sont identiques dans la plage des basses température (20 K-40 K). Parallèlement le maximum des courbes passe à une température plus basse avec une exposition décroissante. A haute couverture, toutes les courbes de désorption partagent un même bord d'attaque. Ce comportement est la signature d'une désorption suivant une cinétique d'ordre zéro.
2. Pour les faibles expositions le comportement est différent. Le maximum des courbes est autour de 41 K et 45 K. Et les parties basses températures de ces courbes

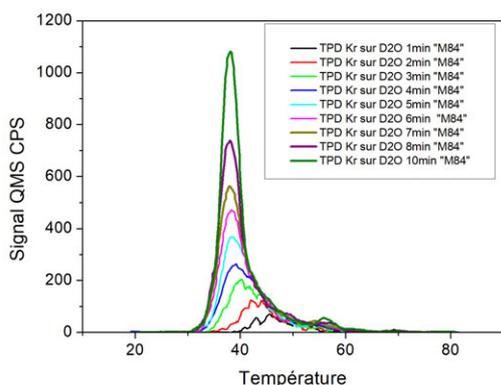


FIGURE 3.10 – Kr sur  $\text{DO}_2/\text{HOPG}$ , déposé à 20 K, rampe 12K/min

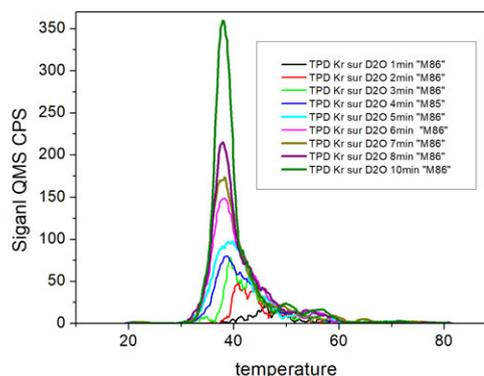


FIGURE 3.11 – Kr sur  $\text{DO}_2/\text{HOPG}$ , déposé à 20 K, rampe 12K/min

ne se chevauchent pas. Un tel comportement est typique de la cinétique d'ordre supérieure.

Ces deux régimes correspondent à deux cinétiques différentes de désorption. Le premier étant associé à une désorption de multicouches et le deuxième à une désorption de sous monocouche.

On peut faire les mêmes analyses pour pouvoir déterminer la monocouche. L'augmentation de la couverture initiale fait émerger un pic à basses températures. La température du maximum diminue avec l'augmentation de la dose (courbes noir-bleu). Si on continue d'augmenter la dose, les parties de basses températures des courbes commencent à se superposer. On peut donc correspondre la monocouche à la courbe verte (3 min de dépôt).

### 3.4.3 Piégeage du krypton dans la glace d'eau

Afin d'évaluer si les atomes de gaz rares peuvent être piégés dans la glace d'eau, une série d'expériences de TPD ont été réalisées. Nous avons connecté les deux échantillons de krypton et d'eau au jet 2 du dispositif FORMOLISM afin d'obtenir un mélange de gaz avant d'effectuer le dépôt sur la surface de graphite. Une vanne aiguille est placée à la sortie de chaque échantillon permettant de contrôler la pression du mélange de gaz pour éviter les risques d'endommager les pompes turbos du jet. Deux types de dépôts ont été effectués selon la température de la surface : 20 K et 45 K

Dans un premier temps, nous avons suivi les isotopes M84 et M83 pour le krypton et l'isotope M20 de l'eau.

Ci-dessous quelques courbes obtenues à 45 K :

Comme nous pouvons le voir sur ces quatre figures, la glace d'eau peut piéger le krypton. Trois différentes parties peuvent être identifiées à partir de ces courbes de TPD.

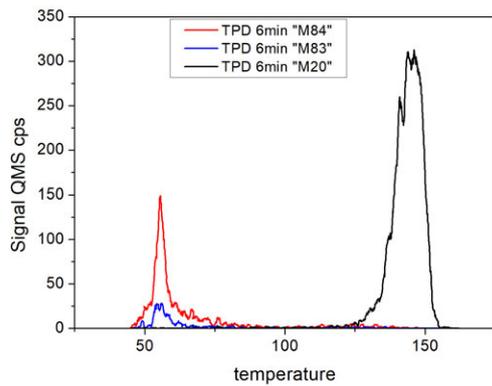


FIGURE 3.12 – piégeage du krypton dans la glace, déposé à 45 K, rampe 12K/min, 2ML

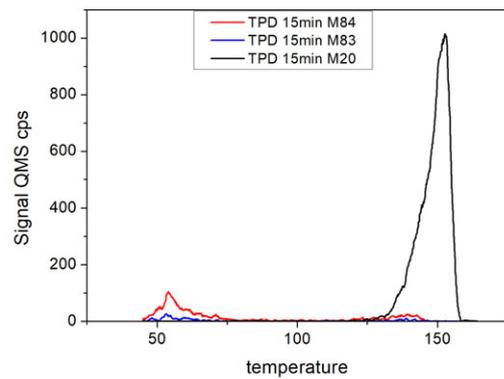


FIGURE 3.13 – piégeage du krypton dans la glace, déposé à 45 K, rampe 12K/min, 5ML

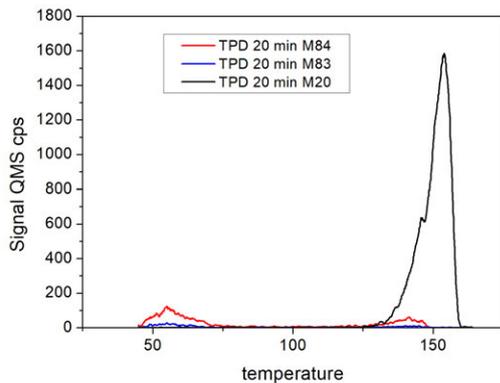


FIGURE 3.14 – piégeage du krypton dans la glace, déposé à 45 K, rampe 12K/min, 6,5ML

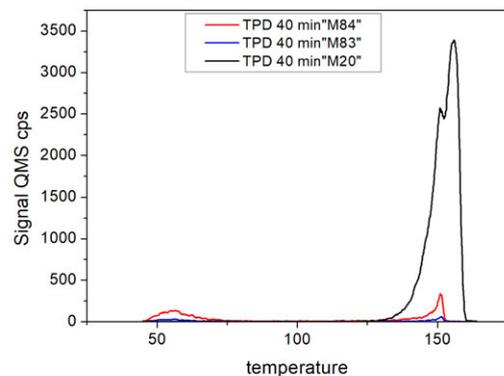


FIGURE 3.15 – piégeage du krypton dans la glace, déposé à 45 K, rampe 12K/min, 13ML

1. Une désorption du krypton entre 45 K et 75 K ayant un pic autour de 60 K. Il est dû à la désorption des atomes de krypton non piégés par la glace d'eau.
2. Une désorption du krypton quasi faible entre 75 K et 120 K. Elle peut être associée aux atomes diffusant sur la glace d'eau et d'ailleurs seront piégés lors de la cristallisation de la glace.
3. Une désorption à la fois du krypton et de la glace entre 120 K et 180 K.

On sait que le krypton désorbe entre 30 K et 60 K sur la glace d'eau. Si lors de la désorption de la glace d'eau entre 130 et 180 K, un pic désorption de krypton est observé, cela ne peut être dû aux atomes de krypton piégés et éjectés de la glace.

On remarque que plus la durée du dépôt est importante, plus le krypton est piégé. Afin de bien élucider tout cela et comprendre le processus ou connaître les paramètres qui interviennent, nous avons fait le rapport des intégrations des flux de désorption des atomes piégés par les intégrales des flux de désorption totale du krypton. Ceci permet de

mettre en évidence les quantités piégées selon la dose et la vitesse de chauffage.

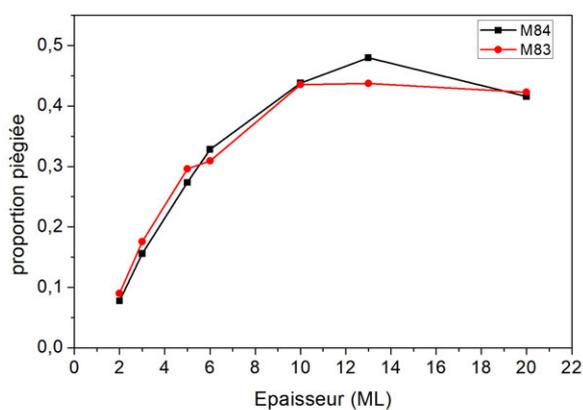


FIGURE 3.16 – Fraction de krypton piégée dans la glace selon la dose, 45 K, 12K/min

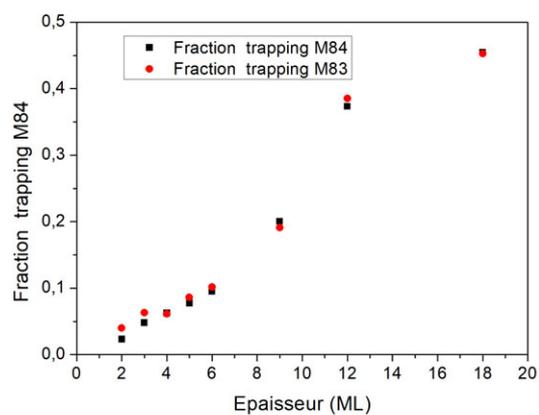


FIGURE 3.17 – Fraction de krypton piégée dans la glace selon la dose, 20 K, 12K/min

Comme nous l'avons observé précédemment, le piégeage est d'autant plus important que la dose (durée de dépôt) sur la surface et l'est aussi. Cependant, ces deux courbes (figure 3.16 et figure 3.17) nous renseignent d'autres informations. On s'aperçoit qu'à une certaine dose on a une saturation selon la température de la surface ; la proportion piégée n'évolue plus. Mais de plus les deux isotopes n'ont pas les mêmes caractéristiques de piégeage. La masse 83 semble être plus piégée que la masse 84.

S'agit-il une sélection ou plus précisément y a-t-il un effet isotopique ? Pour vérifier cela nous avons effectué d'autres mesures expérimentales.

### 3.4.4 Vérification de l'effet isotopique

Afin de savoir si réellement lors du piégeage du krypton, il y a une sélection selon les isotopes, nous avons préalablement mesuré le rapport des deux isotopes dans le jet. La masse 84 est environ cinq fois plus importante que la masse 83. Après chaque expérience de TPD, nous mesurons le rapport des aires intégrées sur la plage de température de :

- 45 K à 75 K, correspondant à la désorption liée aux atomes de krypton non piégés ;
- 120 K à 180 K, correspondant à la désorption due aux atomes piégés par la glace d'eau.

Et le rapport des aires intégrées sur toute la courbe de désorption de chaque isotope.

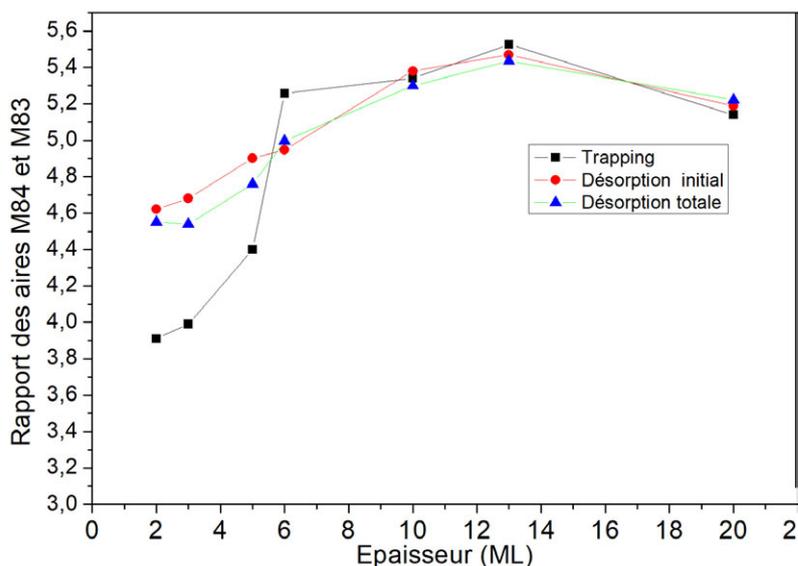


FIGURE 3.18 – Rapport des aires intégrées selon la dose, 45 K, 12 K/min

Cette figure (fig 3.18) illustre le rapport des aires des deux isotopes. La tendance entre la désorption totale et initiale apparaît identique et s'aligne au rapport des deux isotopes mesurés dans le jet, ce qui paraît logique. Quant au piégeage à faible épaisseur,

on remarque que l'effet isotopique semble laisser sa trace et encore une fois la masse 83 est quantitativement plus piégée.

Nous avons effectué les mêmes mesures à 20 K. Ci-dessous les résultats obtenus

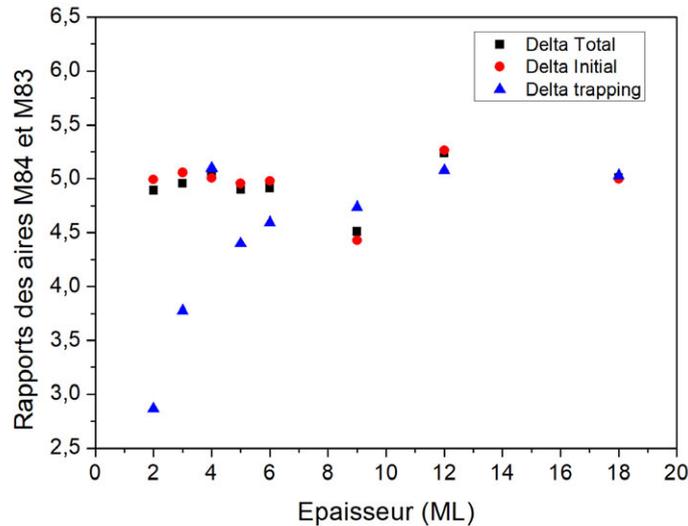


FIGURE 3.19 – Rapport des aires intégrées selon la dose, 20 K, 12 K/min

La tendance est pratiquement identique à celle des courbes obtenues à 45 K. A faible dose nous observons cet effet isotopique. Cependant, est-ce que cet effet existe réellement ? Nous ne l'observons pas à des doses très importantes. A chaque fois qu'il apparaît nous avons pratiquement pas de signal.

Ce que nous pouvons admettre à partir de ces courbes, pour mettre en évidence le piégeage et l'effet isotopique, plusieurs paramètres entrent en jeu, parmi lesquelles on peut citer la température de la surface, l'épaisseur, la vitesse de chauffage et les conditions de formation de la glace d'eau.

### 3.4.5 Les isothermes

Les expériences de cette section ont été procédées de la même manière que précédemment. La composition du jet n'est pas modifiée. Les quatre isotopes du krypton (M82, M83, M84 et M86) ont été suivis et le rapport des trois isotopes par rapport à la masse 84 ont été calculés avant d'effectuer les dépôts. Les mêmes démarches de la section 3.4.5 sont refaites nous permettant de voir globalement l'effet isotopique. Cependant, à chaque dépôt nous varions la température de la surface. Ceci nous permettra de savoir les températures pour lesquelles l'effet isotopique est optimal.

Les valeurs des rapports en coups par seconde des masses 82, 83 et 86 par rapport à la masse 84 dans le jet :

$$\frac{M84}{M86} = 3,24 \quad ; \quad \frac{M84}{M83} = 4,96 \quad ; \quad \frac{M84}{M82} = 5,02$$

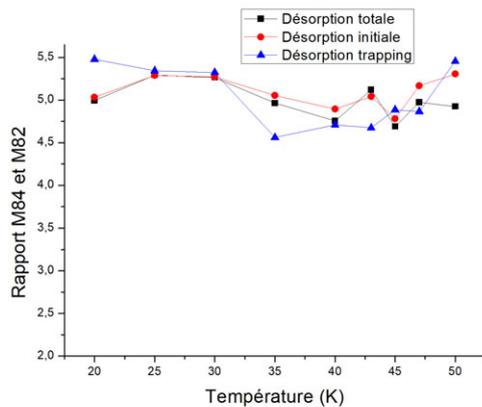


FIGURE 3.20 – Rapport des aires intégrées de la masse 84 et 82, rampe 12K/min, 10ML

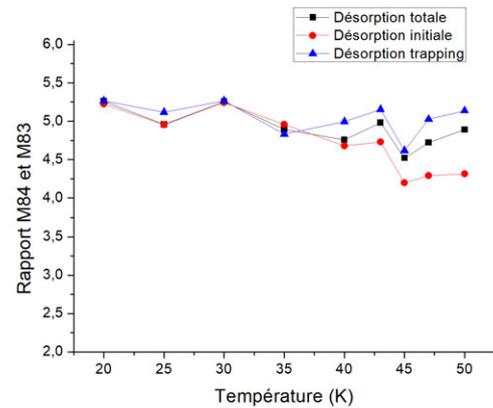


FIGURE 3.21 – Rapport des aires intégrées de la masse 84 et 86, rampe 12K/min, 10ML

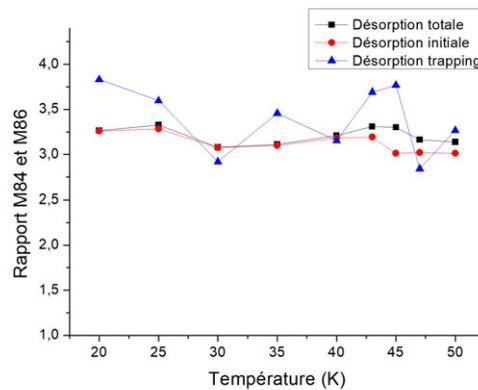


FIGURE 3.22 – Rapport des aires intégrées de la masse 84 et 86, rampe 12K/min, 10ML

Pour l'ensemble des trois figures, l'évolution des rapports des aires intégrées du flux de désorption totale et initiale de la masse 84 et des autres masses s'apparente beaucoup. Et la valeur de ces rapport selon la température est pratiquement égale à la valeur du rapport dans le jet. Quant aux désorptions dûes au piégeage de la glace d'eau les valeurs des rapports ne suivent pas les tendances cependant en moyennant elles sont approximativement égales à la valeur du rapport dans le jet. On voit très bien cette observation sur la figure 3.21 de la masse 83. Les trois courbes suivent pratiquement la même évolution. Ceci étant remarqué, il est très difficile d'affirmer l'existence de l'effet isotopique dans ces conditions.

## Conclusion

Le but de ce stage était d'étudier le piégeage du krypton dans la glace d'eau interstellaires. Plusieurs expériences ont été réalisées. De la formation des films de glace sur la surface de graphite selon la température de dépôt et l'angle d'incidence, l'adsorption du krypton sur le graphite et sur la glace d'eau, jusqu'au piégeage du krypton. Nous avons pu vérifier avec certitude que la glace d'eau peut véritablement piéger des atomes de gaz rares tels que ceux du krypton. Nous avons tenté aussi de mettre en évidence l'effet isotopique, c'est à dire si la glace d'eau lors du piégeage emprisonne plus certains isotopes du krypton par rapport à d'autres. Cependant les résultats des expériences n'ont pas été convainquants. Plusieurs paramètres telles que la température de dépôt, la vitesse de chauffage, l'épaisseur et la formation des couches de glace sont d'emblée des éléments essentiels pour atteindre l'objectif de ces travaux. D'autres méthodes de formation des films de glace peuvent être élaborées telles que le mode par pression résiduelle et le mode direct car la capture des gaz rares pourrait être différente. On peut aussi former les couches de glace par réaction de l'oxygène et de l'hydrogène.

(Fillion et al., 2009) (Amiaud, 2006) (?) (Mokrane, 2011) (Baouche, 2004) (Babaa, 2004) (Doronin, 2015)

# Bibliographie

---

- Amiaud, L. (2006). *Interaction d'atomes et de molécules d'hydrogène avec des glaces d'eau à très basse température : formation de H<sub>2</sub> dans le milieu interstellaire*. PhD thesis.
- Ayotte, P., Smith, R. S., Stevenson, K. P., Dohnálek, Z., Kimmel, G. A., and Kay, B. D. (2001). Effect of porosity on the adsorption, desorption, trapping, and release of volatile gases by amorphous solid water. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 106(E12) :33387–33392.
- Babaa, M.-R. (2004). *Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono-et multiparois*. PhD thesis, Université Henri Poincaré-Nancy 1.
- Baouche, S. (2004). *Formation d'hydrogène moléculaire sur des surfaces d'intérêt astrophysique : premiers résultats sur des glaces d'eau à très basse température et sur le graphite à haute température*. PhD thesis, Paris 6.
- Collings, M. P., Anderson, M. A., Chen, R., Dever, J. W., Viti, S., Williams, D. A., and McCoustra, M. R. (2004). A laboratory survey of the thermal desorption of astrophysically relevant molecules. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 354(4) :1133–1140.
- Doronin, M. (2015). *Adsorption on interstellar analog surfaces : from atoms to organic molecules*. PhD thesis.
- Fillion, J.-H., Amiaud, L., Congiu, E., Dulieu, F., Momeni, A., and Lemaire, J.-L. (2009). D<sub>2</sub> desorption kinetics on amorphous solid water : from compact to porous ice films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(21) :4396–4402.
- Kimmel, G. A., Stevenson, K. P., Dohnalek, Z., Smith, R. S., and Kay, B. D. (2001). Control of amorphous solid water morphology using molecular beams. i. experimental results. *The Journal of Chemical Physics*, 114(12) :5284–5294.
- Martin, S. (2002). More hours, more tired, more to do : results from the cma's 2002 physician resource questionnaire.
- Mayer, E. and Pletzer, R. (1986). Astrophysical implications of amorphous ice—a micro-porous solid. *Nature*, 319(6051) :298.

- Mokrane, H. (2011). *Adsorption, formation et interaction de molécules sur des surfaces dans des conditions simulant celles des grains et des milieux interstellaires*. PhD thesis, Cergy-Pontoise.
- Ozima, M. and Podosek, F. A. (2002). *Noble gas geochemistry*. Cambridge University Press.
- Petrenko, V. and Whitworth, R. (2002). *Physics of ice*. oxford univ.
- Pletzer, R. and Mayer, E. (1989). Type i isotherms for n<sub>2</sub> adsorption on vapor deposited amorphous solid water. *The Journal of Chemical Physics*, 90(9) :5207–5208.
- Savary, A. and Robin, S. (1964). Étude de l'adsorption physique par spectroscopie infrarouge. *Journal de Physique*, 25(6) :719–724.
- Stevenson, K. P., Kimmel, G. A., Dohnalek, Z., Smith, R. S., and Kay, B. D. (1999). Controlling the morphology of amorphous solid water. *Science*, 283(5407) :1505–1507.
- Ulbricht, H., Moos, G., and Hertel, T. (2002). Physisorption of molecular oxygen on single-wall carbon nanotube bundles and graphite. *Physical review B*, 66(7) :075404.
- Williams, D. A. and Herbst, E. (2002). It's a dusty universe : surface science in space. *Surface Science*, 500(1-3) :823–837.

# Première annexe

---

## Spectromètre de Masse à Quadripole ; sa mise en route

1. La pression de l'enceinte doit être inférieure à  $10^{-8}$  mbar ;
2. Vérifier la connexion des cables au QMS ;
3. Allumer l'électrode du QMS ;
4. Attendre et entendre le bip sonore
5. Lancer le logiciel Hiden

Si le TCP/IP (en bas à droite de la fenêtre) est en gris clair ; la connexion n'est pas établie. On ferme et on relance le logiciel jusqu'à le TCP/IP apparaît en noir.

Pour palier à ce problème on peut allumer le QMS et attendre au moins deux à trois minutes avant de lancer le logiciel Hiden.

Quatre profiles sont accessibles sur le logiciel mais deux nous intéressent particulièrement :

**Bar Mode** : Il permet de visualiser les espèces présentes dans l'enceinte ultra vide. La présence de la masse sans avoir fait au préalable des jets d'oxygène indique qu'il y a une fuite d'air.

**Mid Mode** : Utilisé en cas de dégazage ou TPD (Désorption programmé en température), permet de visualiser et connaître certaines informations sur les espèces qui désorbent de la surface.

Les fichiers scannés doivent être enregistrés avec un nom bien compréhensif (ex : bar mode avant degas.exp) dans le dossier du jour (Manip(D) → Manip → 2019. → mois.) Et puis on les exporte en formant txt afin de les traiter avec le logiciel Origin.

## **Allumage du compresseur**

1. Ouvrir la vanne d'entrée d'eau
2. Allumer le compresseur ( contact arrière et puis contact avant). On entend un bip sonore tant que le compresseur est en marche.
3. Ouvrir le logiciel Lake Shore 336 (Pour contrôler la température lors des expériences de TPD)
4. Refroidir la surface en mettant à 0 le setpoint et la rampe rate
5. Contrôler la montée en augmentant le setpoint par pallier et le Rate Rampe aussi.
6. Pour fermer : Mettre à zéro le setpoint et le Rate Rampe ou mettre sous off la puissance de chauffage.
7. Cliquer sur le bouton STOP et puis fermer. 8. Arrêt du compresseur : Mettre sous off le contact de devant ensuite le contact de derrière. Enfin fermer la vanne d'entrée d'eau.

# Deuxième annexe

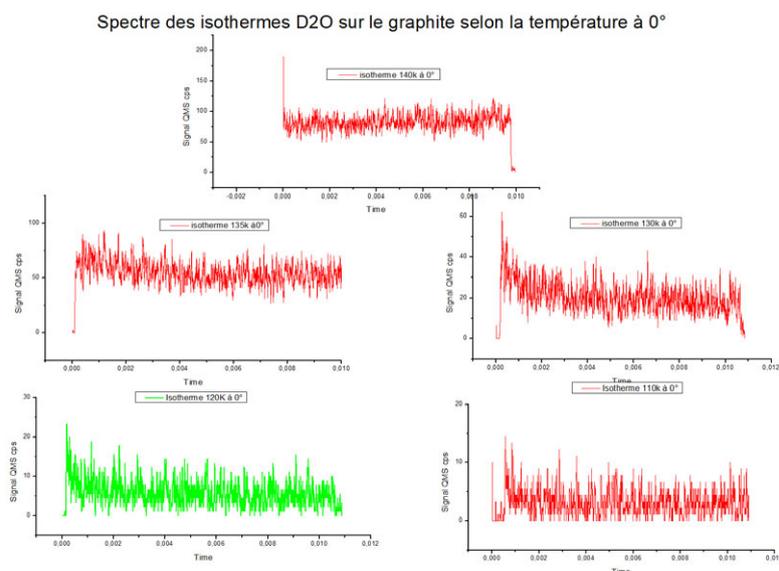


FIGURE B.1 – Spectre isotherme D<sub>2</sub>O, QMS à 0° par rapport à la surface, 15min de dépôt

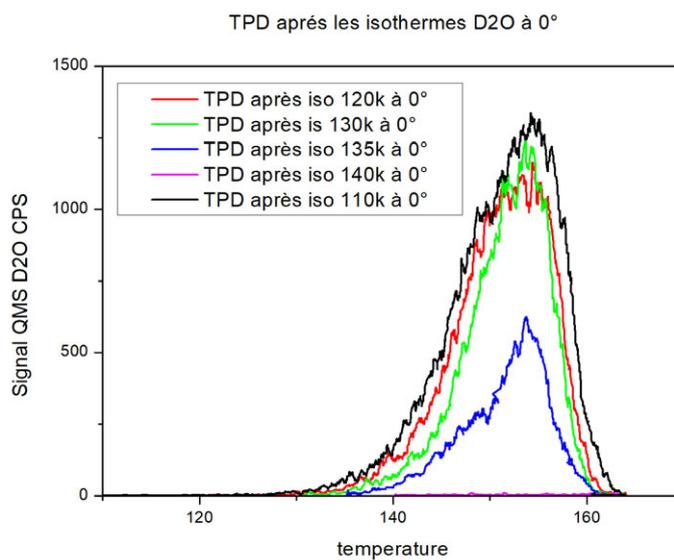


FIGURE B.2 – Spectre TPD après isotherme D<sub>2</sub>O, QMS en face de la surface, 12K/min

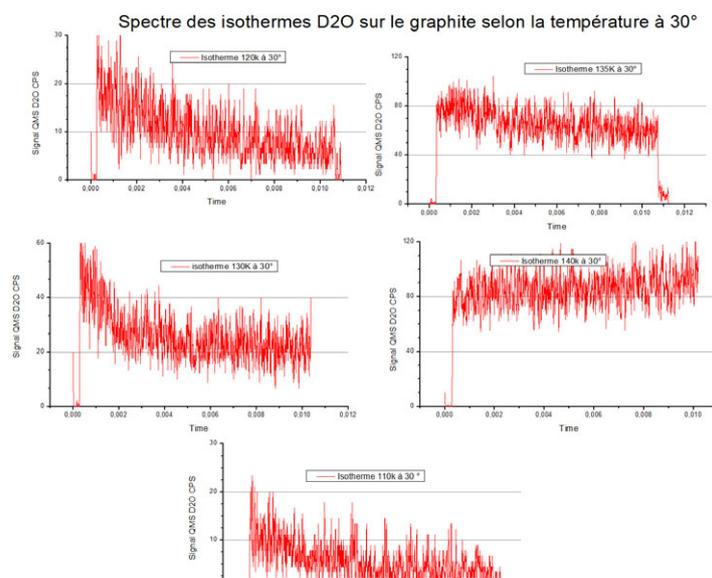


FIGURE B.3 – Spectre isotherme D<sub>2</sub>O, QMS à 30° par rapport à la surface, 15min de dépôt

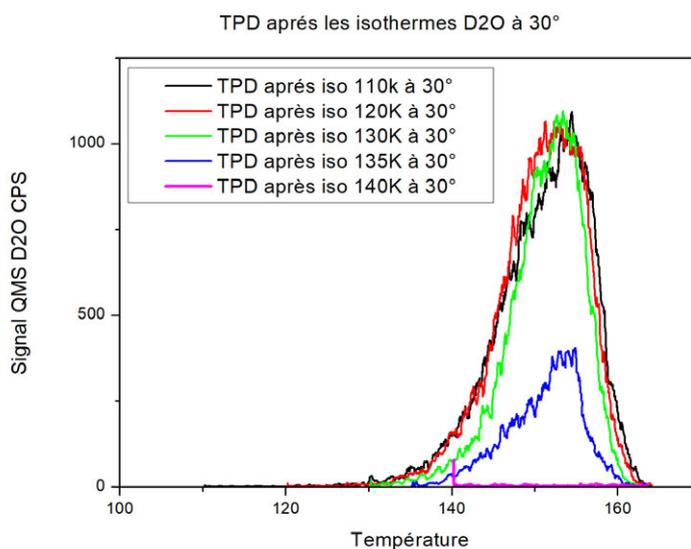


FIGURE B.4 – Spectre TPD après isotherme D<sub>2</sub>O, QMS en face de la surface, 12K/min

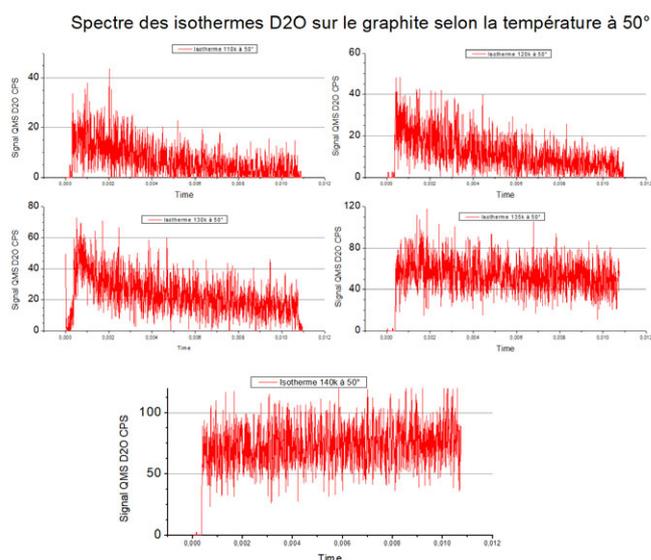


FIGURE B.5 – Spectre isotherme D<sub>2</sub>O, QMS à 50° par rapport à la surface, 15min de dépôt

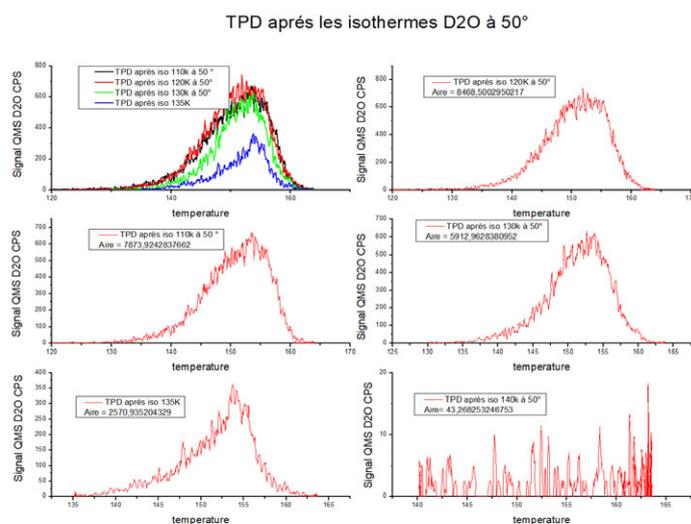


FIGURE B.6 – Spectre TPD après isotherme D<sub>2</sub>O, QMS en face de la surface, 12K/min

Spectre de TPD-DED D2O 2K/min

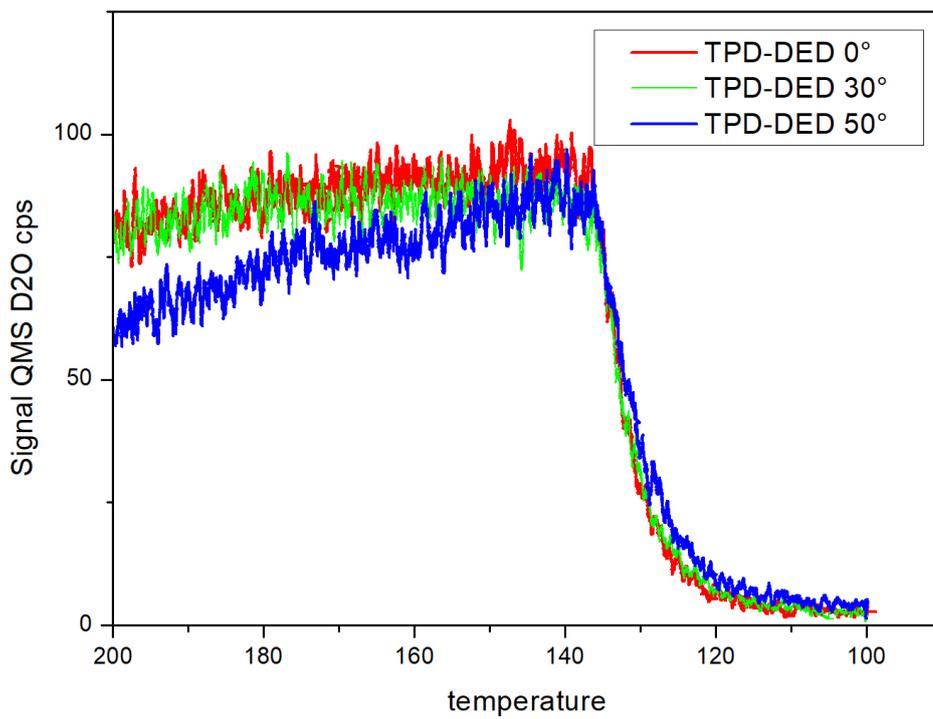


FIGURE B.7 – Spectre TPD-DED D<sub>2</sub>O, 2K/min