

LERMA-Cergy

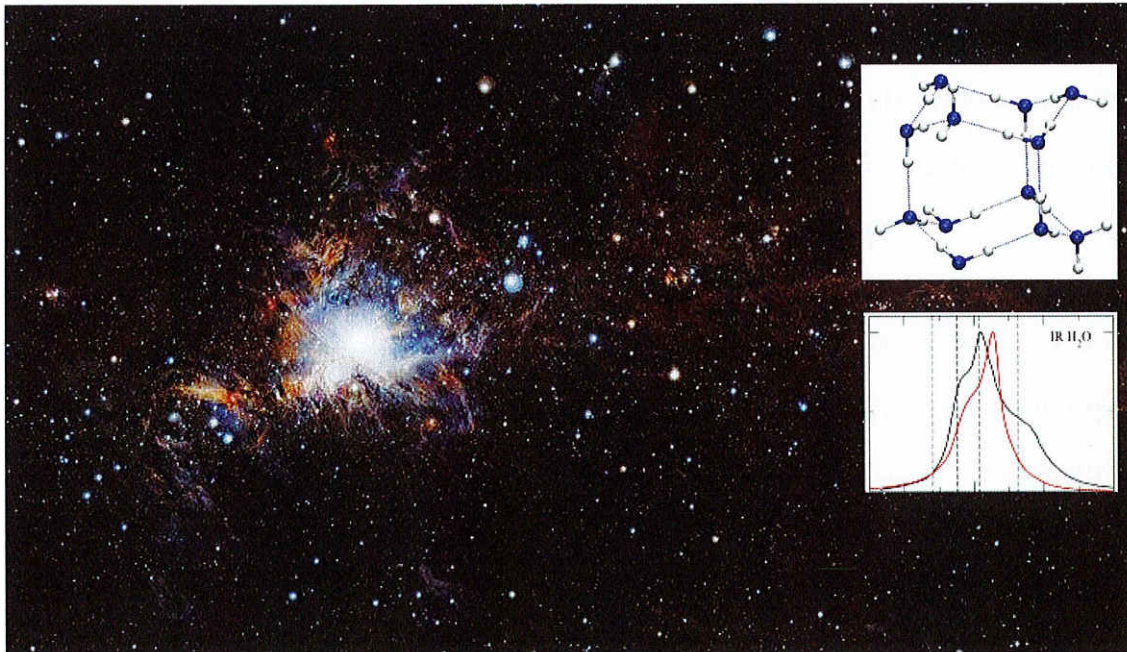
Université de Cergy-Pontoise, Site de Neuville II, UFR Sciences  
et Techniques – Département de physique

5 mail Gay Lussac, 95 031, CERGY-PONTOISE Cedex

# Analyses de spectres IR de deux types de glace d'eau polycristalline

*Rapport de stage*

*Du 8 Mai au 10 juin 2023*



*Cette image du télescope de sondage dans l'infrarouge VISTA à l'Observatoire de Paranal de l'ESO au nord du Chili fait partie de la plus grande mosaïque en haute résolution du nuage moléculaire Orion jamais réalisée dans le proche infrarouge.*

Yoan NAKO

L3 Physique-Chimie

2022-2023

Dr Emanuele CONGIU

Enseignant chercheur à cyu

Chercheur au LERMA

# **Sommaire**

Remerciements.....	2
Introduction.....	3
Présentation du LERMA-Cergy.....	4

## **Dispositif expérimental : VENUS**

5.1 Généralités.....	5
5.2 Composantes de VENUS.....	5
5.3 Chambre principal et chambres intermédiaires.....	5
5.4 Porte-échantillon.....	5
5.5 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	5

## **Méthodes d'analyse des composés formés**

6.1 Spectroscopie infrarouge.....	6
-----------------------------------	---

## **Expériences et analyse des données**

7.1 Introduction au cœur du sujet de stage.....	7
7.2 présentation et explication du logiciel de simulation.....	7
7.3 Analyse des spectres infrarouges de la glace d'eau en milieu interstellaire, basse pression et basse température.....	7
7.4 Conclusion.....	7
7.5 Annexes.....	7

## Remerciements

Je tiens vaudrais commencer par remercier l'ensemble du personnel du LERMA qui est une équipe cosmopolite formidable et constitue d'un personnel de qualité. L'équipe du LERMA m'accueillit de façon chaleureuse et bien veillant tout au long de mon stage au sein du laboratoire, il y règne une ambiance des plus conviviale, voire quasi-familiale.

La totalité du personnel du LERMA a fait preuve d'une grande disponibilité et accessibilité durant mon stage au sein du laboratoire. L'équipe a su faire preuve d'une grande qualité d'explication et d'adaptation en se rendant très disponible pour moi et les autres stagiaires présents. Chaque membre du laboratoire a pu nous expliquer en quoi consistait son travail au travers de tâches précises auquel nous avons participé nous avons ainsi pu comprendre plus clairement les différentes attentes du métier de chercheur en laboratoire.

Je tiens à remercier de façon très personnelle M. François DULIEU Professeur, responsable scientifique du LERMA CY Cergy Paris Université, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire, mais aussi pour avoir pris le temps de répondre aux questions. Je tiens également à le remercier pour les différentes explications et clarifications qu'il m'a apportées sur les différents concepts de la physique en lien direct avec le sujet de mon stage.

Je tiens également à remercier mon tuteur de stage M. Emanuele CONGIU Maître de conférences, qui a eu l'extrême gentillesse de m'accepter pour ce stage qui ne m'était pas destiné dans un premier temps. Je vaudrais également lui remercier pour les explications qu'il a apporté tout au long du stage. Il a été d'une grande flexibilité avec moi slalomant très souvent entre le Français et l'Anglais pour me permettre de bien comprendre les concepts explicités tout en contribuant à l'amélioration de mon Anglais.

Je voulais remercier Julie VITORINO Doctorante au LERMA pour son accessibilité et sa grande gentillesse, elle m'a bien expliqué le fonctionnement de VENUS, j'aimerais également saluer la grande capacité d'organisation et de gestion dans de multiples domaines.

Je voudrais également remercier l'ingénieur de recherche M. Saoud BAUCHE personnage central du laboratoire en charges maintenance des machines, il nous a notamment expliqué de nombreuses choses sur les autres machines présentes au laboratoire tel que FORMALISM ET SUK-A.

Je remercie Basile HUSQUINET pour ces formidables explications et démonstrations.

Je remercie également Mme Henda CHAABOUNI, pour l'aide apportée dans la gestion et la manipulation des logiciels de simulations.



## Introduction

Le milieu stellaire, également appelé espace interstellaire, est un vaste et mystérieux univers entre les étoiles de notre galaxie, la Voie lactée. Bien qu'il puisse sembler vide et silencieux, il abrite en réalité une myriade de secrets et de phénomènes fascinants qui jouent un rôle crucial dans la formation et l'évolution des étoiles, ainsi que dans la composition de l'univers lui-même.

L'univers étant constitué majoritairement d'hélium et d'hydrogène les éléments les plus simples que l'on puisse trouver dans le milieu stellaire. Cette abondance de d'hydrogène sous certaines conditions de pression et de température, fusion et donne lieu à des Etoiles. Cependant, une fois qu'elles ont épuisé leur réserve d'hydrogène, ces étoiles entament la fusion de l'hélium, puis d'autres éléments par la suite. Les étoiles les plus massives peuvent même fusionner des éléments jusqu'au Fer. Lorsqu'elles arrivent en fin de vie, ces étoiles expulsent ces éléments chimiques dans l'espace. C'est pourquoi on observe la présence de traces d'éléments lourds tels que le Carbone ou le Fer dans l'Univers.

Ce phénomène est connu sous le nom de "supernovae", qui éjectent du gaz sur des distances allant de dizaines à des centaines d'années-lumière. Ces vastes nuages de gaz sont appelés "nébuleuses" et sont principalement constitués de 99 % de gaz et de 1 % de particules de poussière. Au sein de ces nébuleuses, on peut distinguer des zones d'une luminosité intense et des zones plus sombres. Les zones illuminées correspondent à des régions où le gaz est ionisé, avec des températures pouvant atteindre 10<sup>6</sup> Kelvins, tandis que les zones sombres sont des régions beaucoup plus froides, avec une température moyenne d'environ 10 Kelvins.

C'est ce qui se passe au sein de ces nébuleuses qu'essaye d'étudier dans les laboratoires en astrophysique comme le LERMA.

## Présentation du LERMA

Le LERMA, Laboratoire d'Études du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et atmosphère, est un laboratoire affilié à CYU Cergy Paris Université. Il fait partie de l'Unité Mixte de Recherches 8112, en collaboration avec le CNRS, l'Observatoire de Paris et Sorbonne Universités. Le LERMA-Cergy se concentre sur le pôle "Molécules dans l'Univers" et mène des expériences avec deux dispositifs expérimentaux : FORMOLISM (depuis 2001) et VENUS (depuis 2011)

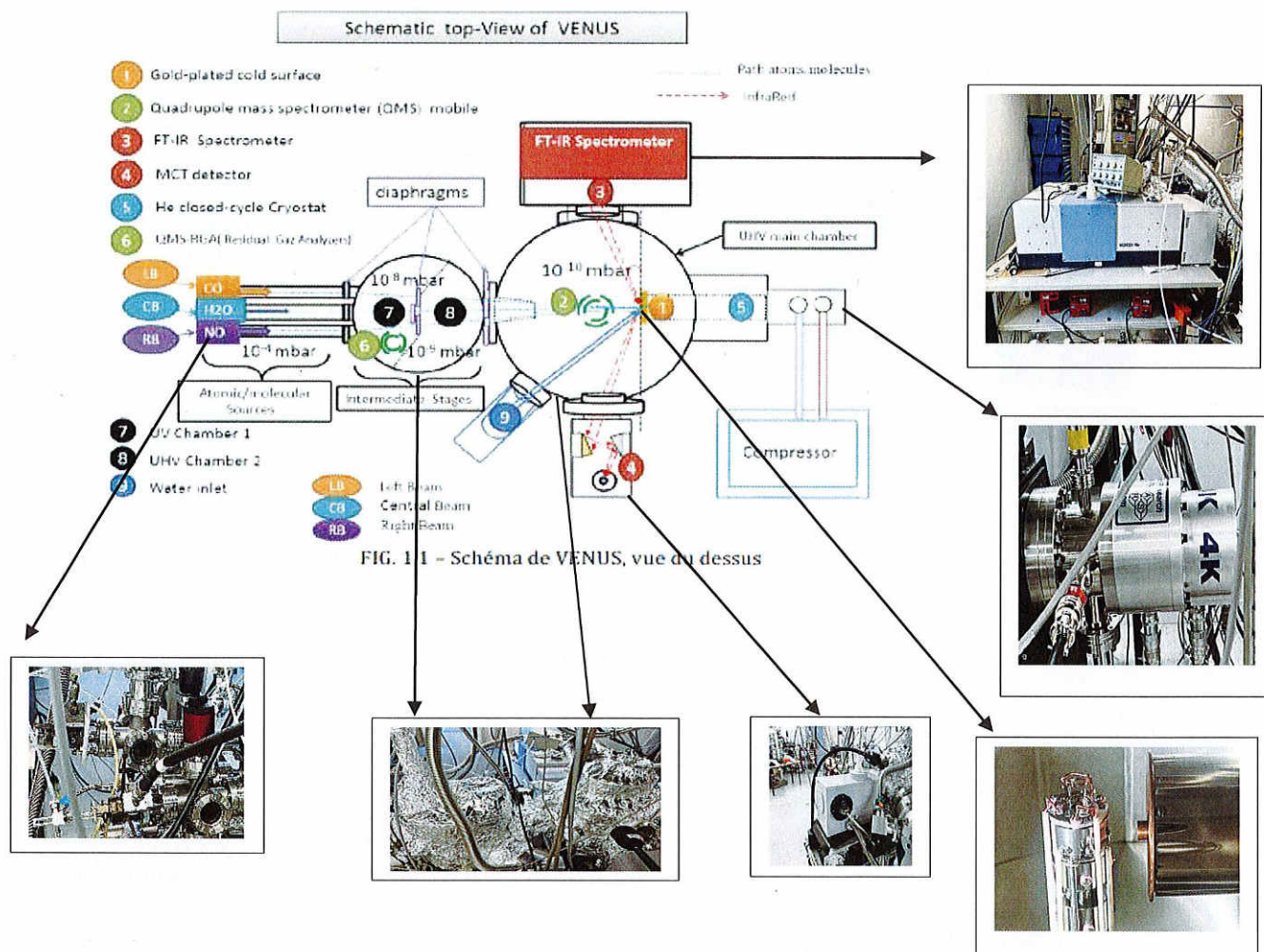
## Dispositif expérimental : Venus

### 5.1 Généralités

Pendant mon stage, nous avons utilisé le dispositif expérimental le plus récent parmi les deux disponibles au LERMA-Cergy. Ces machines ont pour objectif commun d'étudier le comportement des molécules dans l'Univers en simulant les conditions du milieu interstellaire. Étant donné que ces conditions sont extrêmes et impossibles à reproduire naturellement sur Terre (très basse température et très basse pression), chaque dispositif est équipé de nombreux instruments avancés permettant de reproduire et d'analyser ces conditions ainsi que les réactions physico-chimiques qui s'y produisent.

## Schéma de VENUS

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



## 5.2 Composantes de VENUS

### 5.3 Chambre principal et chambres intermédiaires

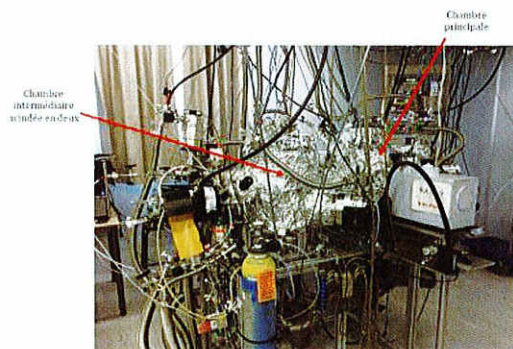


Figure 1 : Des deux chambres de VENUS

La chambre principale, également connue sous le nom **d'enceinte ultravide (UHV)**, est l'endroit où se déroulent les réactions chimiques lors des expériences. Elle est maintenue à une pression très basse en utilisant des pompes, telles qu'une pompe à sublimation en titane et une pompe turbo moléculaire. L'objectif est d'obtenir un vide optimal avec une pression inférieure à  $10^{-10}$  mbar, où la quasi-totalité des atomes restants dans le milieu sont des atomes d'hydrogène.



## 5.4 Porte-échantillon

Un spectromètre de masse à quadrupôle (QMS, de l'anglais Quadrupole Mass Spectrometer) est un type de spectromètre de masse largement utilisé pour analyser la composition et la structure des échantillons. Il est basé sur le principe de la séparation des ions en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ).

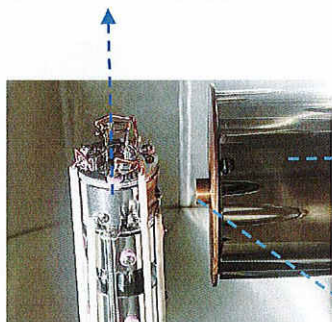


Figure 2 : Image interne de la chambre principale de VENUS

Cryoshield qui est partie interne du cryostat servant au refroidissement de du porte échantillon. Nous y retrouvons une gamme de température de [6,5 K ; 350 K] soit [-267 °C ; 77 °].

Surface froide en or de 9 mm sur laquelle a lieu les réactions chimiques

Les réactions chimiques dans la chambre principale se produisent sur un porte-échantillon en or de 9 mm de diamètre, représentant un grain de poussière interstellaire. L'utilisation de l'or comme matériau a été choisie en raison de sa non-réactivité et de sa stabilité au fil du temps. Les atomes d'or n'interfèrent pas avec les réactions chimiques et ne faussent pas les mesures, ce qui en fait un choix approprié malgré la composition majoritairement silicatée des grains de poussière.

## 5.5 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

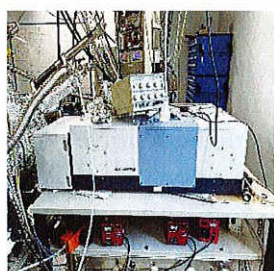


Figure 3 : Photo du FT-IR spectromètre

Dans le cadre de mon stage, je n'ai guère eu l'occasion de travailler avec ces deux machines, qui ont été les acteurs principaux de la prise de données sur lesquels j'ai eu l'occasion de faire des simulations afin de comprendre un peu plus en détail les processus de formation de l'eau dans le milieu interstellaire. Ces données m'ont notamment permis de comprendre un grand nombre de choses sur la physique qui se cache derrière cette petite molécule de H<sub>2</sub>O si précieuse à notre planète.

Ces deux machines constituant une part importante du dispositif, mais elles sont utilisées pour de l'analyse, en l'occurrence ici l'analyse des molécules formés sur la surface du porte échantillon. Ces deux appareils sont situés de part et d'autre de la chambre principal, à gauche du dispositif, nous avons le spectromètre FT-IR et à droite le détecteur.



Figure 4 : Image du détecteur spectromètre infrarouge

Le spectromètre FT-IR permet d'envoyer les faisceaux lumineux en direction de l'échantillon avec un angle d'incidence très précise par rapport à la surface du porte échantillon, ce qui favorise les conditions d'analyse pour le détecteur situé de l'autre côté du porte échantillon. Grâce à ce dispositif, mes prédécesseurs ont pu recueillir une importante quantité de données qui m'ont permis d'effectuer les études que je vous présenterai un peu plus bas dans mon rapport.

## Méthodes d'analyse des composés formés

### 6.1 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est étroitement liée aux modes de vibration des molécules. Les molécules sont constituées d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques, et ces atomes peuvent vibrer de différentes manières autour de leurs positions d'équilibre.

Lorsque les molécules sont exposées à un rayonnement infrarouge, les différentes liaisons chimiques peuvent absorber de l'énergie à des fréquences spécifiques correspondant aux modes de vibration de ces liaisons. Chaque type de liaison, tel que les liaisons simples, doubles ou triples, ainsi que les liaisons entre différents atomes, correspondant à des fréquences de vibration caractéristiques.

La spectroscopie infrarouge mesure les changements d'absorption d'énergie à différentes fréquences infrarouges, ce qui permet d'identifier les différents types de modes de vibration présents dans une molécule. Les spectres infrarouges obtenus présentent des bandes d'absorption à des positions spécifiques, nous permettent d'identifier la signature spectrale des molécules.

En analysant ces bandes d'absorption et leur position dans le spectre infrarouge, on peut déduire des informations sur la structure moléculaire. Par exemple, la spectroscopie infrarouge peut être utilisée pour déterminer la présence de groupes fonctionnels

### 7.1 Introduction au cœur du sujet de stage

La glace d'eau à un rôle très important dans notre univers, on la retrouve sur plusieurs corps du milieu stellaire tel que des planètes, des lunes, des comètes et même des grains de poussière stellaire contenus dans des nuages moléculaires. Cette glace d'eau jouant très souvent le rôle de catalyse pour les réactions se produisant à sa surface.



Durant mon stage, je me suis essentiellement concentré sur les différents spectres infrarouges de l'eau dans ces phases amorphe et cristalline. J'ai eu pour thématique d'analyser et de comprendre les différents modes de vibration qui se cachent derrière ces spectres à l'aide de logiciel. Ce logiciel m'a permis de visualiser les éventuels modes de vibration en lien avec les structures des molécules d'eau formées sur la surface du porte échantillon.

## 7.2 présentation et explication du logiciel de simulation

Le logiciel d'analyse des spectres infrarouges nous a permis d'affiner le profil de bande des différents spectres à l'aide des gaussiennes qui mettent en avant les différents modes de vibration au sein du réseau moléculaire de la substance étudiée ici de l'eau sous ces différents aspects dus aux variations de température à laquelle ils sont exposés durant les expérimentations.

### Illustration de l'interface du logiciel de simulation.

The screenshot shows the LERMA software interface for infrared spectrum analysis. It includes a menu bar at the top, a title bar, and a main workspace. Several callout boxes identify key features:

- Barre de recherche des données analysées**: A search bar at the top right.
- Bouton de sélection des zones ou aires des spectres IR à analyser**: A button labeled 'Analyser' in the center.
- Exemple du spectre obtenu après simulation**: A plot on the right showing the original IR spectrum (black) and several fitted Gaussian curves (colored) with their respective parameters.
- Bouton d'ajustement des gaussiennes**: A button labeled 'Ajuster' in the 'Ajustements' section.
- Bouton de sauvegarde des résultats calculés**: A button labeled 'Sauvegarder les résultats dans un fichier' in the 'Ajustements' section.
- Bouton de début de simulation permettant le lancer des simulations**: A button labeled 'Analyser tout automatiquement' in the 'Ajustements' section.
- Champ des résultats sur les gaussiennes participants à l'affinage de la bande principal**: A text area on the left displaying a list of Gaussian parameters such as amplitude, center, and sigma.
- Paramètres initiaux relatives aux gaussiennes servant à la synthèse**: A section on the left for defining initial Gaussian parameters.

Figure 5 : Image de l'interface du logiciel de simulation présentant les éléments importants de la simulation



### 7.3 Analyse des spectres infrarouges de la glace d'eau en milieu interstellaire, basse pression et basse température.

Durant ma période de stage, je me suis essentiellement concentré sur la simulation et l'analyse des spectres infrarouges de glace d'eau dans des conditions représentatives du milieu interstellaire, en l'occurrence basse température et basse pression. J'ai étudié en priorité les bandes spectrales se situant entre  $3\,000\text{ cm}^{-1}$  jusqu'à  $4\,000\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5\mu\text{m}$  et  $3,3\mu\text{m}$ ), cette zone du spectre représente en général des modes de vibration bien connus dans le milieu scientifique. Il est question ici des modes de vibration dite de STRETCHING en anglais et élongation en français, ces élongations peuvent être symétriques ou asymétriques. Voici une représentation de ces différents modes de vibration.

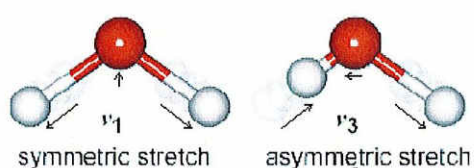


Figure 6 : Représentation des modes de vibration étudiés

À l'aide du logiciel présenté précédemment, nous avons pu explorer et comprendre ces différents modes de vibration à travers un certain nombre des spectres de  $H_2O$  sous ses différentes morphologies. Grâce à ce logiciel qui nous révèle au travers des gaussiennes les modes de vibration qui sont étroitement liés aux propriétés physico-chimiques<sup>2</sup> de ces glaces d'eau. Il est tout de même important de spécifier que l'eau possède bien des modes de vibration dont font partie les modes d'élongation que nous étudierons aujourd'hui au travers de multiples spectres IR.

<sup>1</sup>  $\text{cm}^{-1}$  Est une unité du nombre d'onde, une grandeur utilisée en spectroscopie et correspondant à  $\frac{1}{\lambda}$  (avec  $\lambda$  exprimé en cm) et proportionnelle à la fréquence

<sup>2</sup> Les modes de vibration d'une molécule sont liés aux propriétés physico-chimiques de la molécule. Ces vibrations déterminent les fréquences d'absorption et d'émission d'énergie de la molécule. Les propriétés physico-chimiques, comme la polarité, la stabilité et la réactivité chimique, sont influencées par les modes de vibration. Les groupes fonctionnels ont des modes de vibration caractéristiques, permettant l'identification par spectroscopie infrarouge. Les modes de vibration influencent également les propriétés de liaison et les interactions intermoléculaires, affectant ainsi les propriétés physiques.

## 7.4 Étude et présentation des spectres simulés

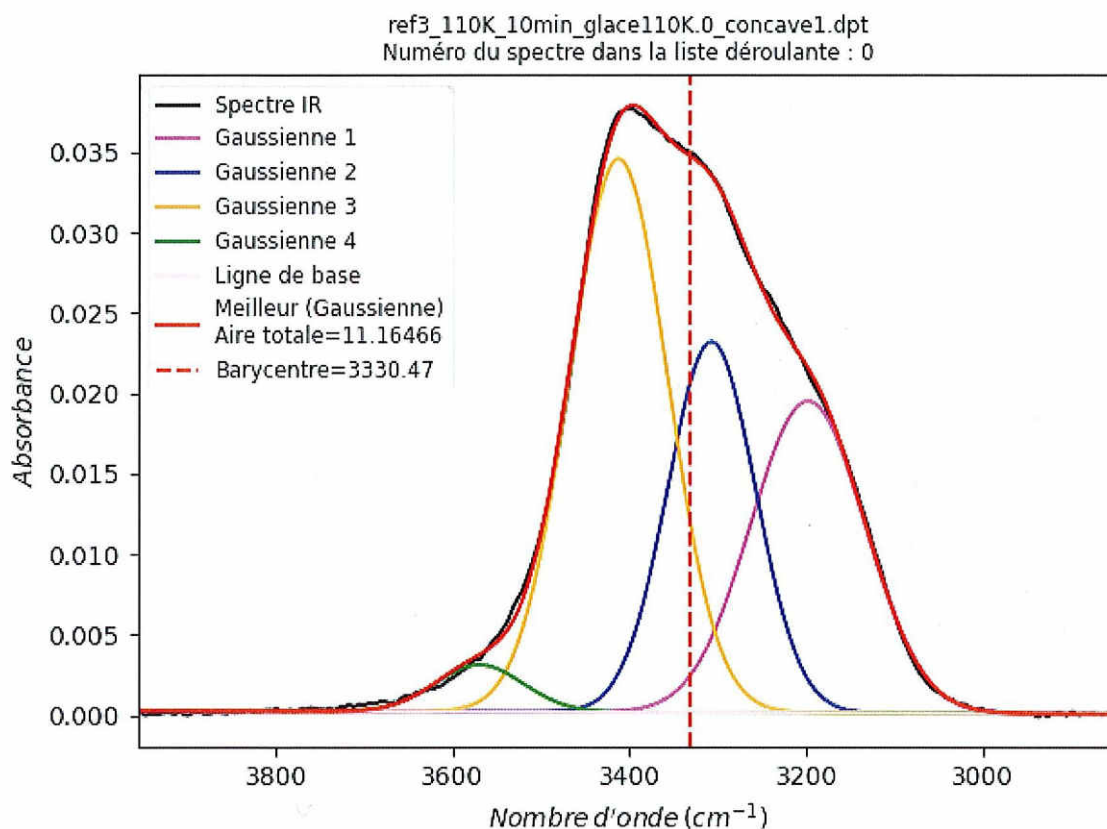


Figure 7 : Spectre infrarouge de la bande de stretching O-H de la glace amorphe formée à 110 K

La figure 7 montre le spectre infrarouge de la glace amorphe compacte, obtenue par dépôt sous forme de vapeur à 110 K pendant 10 minutes sur le porte-échantillon préalablement chauffé à la même température. Au départ, nous examinons attentivement le spectre de la glace amorphe compacte, qui se distingue des autres spectres par sa forme apparente. Sur le spectre, cette forme se présente sous la forme d'un pic large, dont le sommet le plus élevé est situé à environ 3 450  $\text{cm}^{-1}$  sur l'axe des abscisses (nombre d'ondes). Les gaussiennes que nous observons à l'intérieur du pic sont responsables de la courbe rouge qui suit le profil de bande du pic étudié, représenté ici en noir. Ces gaussiennes sont utilisées non seulement pour représenter les modes de vibration de la liaison O-H mais elles nous renseignent également au travers de leurs grandeurs (aire, amplitude, sigma et le nombre d'ondes) sur certains sens physiques.



## Aspect mathématique des gaussiennes

$$A(x) = A_{max} e^{-\frac{(b^2-x^2)}{2\sigma^2}}$$

$A_{max}$  : la hauteur maximale du pic  
 $b^2$  : décalage par rapport à 0  
 $\sigma$  = largeur à mi-hauteur (sigma)

On peut également observer que  $\sqrt{b}$  représente le centre de la gaussienne. La largeur à mi-hauteur ( $\sigma$ ) est une mesure qui augmente à mesure que le nombre d'interactions avec les molécules voisines augmente, et cette définition constitue également sa signification physique. Une autre grandeur implicite dans l'amplitude est l'aire de la gaussienne, qui est proportionnelle au nombre de molécules impliquées dans le mode de vibration centré sur  $\sqrt{b}$  qui est nul autre que  $\lambda_{max}$ .

Les données liées aux gaussiennes après simulation.

```

ref3_110K_10min_glac110K.0_concave1.dpt
Ajustement 4 Gaussienne(s) :
Aire courbe 1 = 3.12904
Aire courbe 2 = 2.86779
Aire courbe 3 = 4.80763
Aire courbe 4 = 0.3602
Aire totale = 11.16466
Barycentre de la raie sélectionnée = 3330.47
Résultat de l'ajustement :
[[Model]]
f1_amplitude: 0.01936360 +/- 3.5819e-04 (1.85%) (init = 0.01858184)
f1_center: 3198.05899 +/- 2.19059254 (0.07%) (init = 3175.63)
f1_sigma: 91.1697313 +/- 1.47814152 (1.62%) (init = 5)
f2_amplitude: 0.02302694 +/- 9.3614e-04 (4.07%) (init = 0.03422842)
f2_center: 3307.12748 +/- 1.04199767 (0.03%) == 'f1_center + temp1'
f2_sigma: 70.2645173 +/- 1.83714110 (2.61%) (init = 5)
f3_amplitude: 0.03442433 +/- 4.3439e-04 (1.26%) (init = 0.03771892)
f3_center: 3412.63812 +/- 0.93592088 (0.03%) == 'f2_center + temp2'
f3_sigma: 78.7935724 +/- 0.79622392 (1.01%) (init = 50)
f4_amplitude: 0.00290314 +/- 5.9502e-05 (2.05%) (init = 0.0162968)
f4_center: 3570 (fixed)
f4_sigma: 70 (fixed)
  
```

Figure 8 : Données des gaussiennes après simulation (glace amorphe compacte)

légère différence de nombre d'ondes.

Nous avons donc  $\nu_3$  à  $3412 \text{ cm}^{-1}$ , et  $\nu_1$  à  $3198 \text{ cm}^{-1}$  comme ces valeurs restent relativement proches des valeurs habituellement observées elles correspondent aux modes de vibration asymétrique et symétrique. L'interprétation de la bande de stretching de l'eau en termes de deux modes indépendants étant trop simple. Les bandes spectrales sont associées au moment dipolaire de l'eau, et les moments dipolaires induits sont générés par leur interaction avec toutes les molécules d'eau voisines.

En général, plus l'interaction avec les molécules voisines est importante, plus le moment dipolaire est élevé et plus le mode correspondant se déplace vers les basses fréquences. Inversement, un O-H libre donnerait une signature IR avec la fréquence la plus élevée ( $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les gaussiennes obtenues nous permettent de décrire les modes de vibration des liaisons O-H situées généralement dans la plage de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  à  $3700 \text{ cm}^{-1}$ . Dans cette plage, les pics les plus importants des spectres se trouvant autour de  $3400 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_3$  pour les étirements asymétriques et de  $3200 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_1$  pour les étirements symétriques. Dans la bande du spectre présenté ci-dessus, nous nous observons ces deux valeurs avec une

Pour illustrer le principe expliqué en début de paragraphe on comparera ces valeurs  $\nu_1$  et  $\nu_3$  de la glace amorphe du pic étudié, aux valeurs  $\nu_1$  et  $\nu_3$  de l'eau sous forme de vapeur.  $\nu_1^3 = 3657.1 \text{ cm}^{-1}$  Et  $\nu_3 = 3755.7 \text{ cm}^{-1}$  de l'eau en phase vapeur, remarquons dans la vapeur d'eau, ces modes sont beaucoup plus conséquentes au vu des valeurs des nombres d'ondes dans cette phase.

On peut donc considérer que le moment dipolaire dans la phase amorphe est plus important que le moment dipolaire dans la phase vapeur d'eau, car les valeurs de  $\nu_1$  et  $\nu_3$  sont moins importantes dans la phase amorphe ce qui implique des fréquences vibrationnelles moins élevées que celles observées dans la vapeur d'eau. Nous pouvons conclure en expliquant le fait que les interactions entre molécules voisines dans la glace amorphe sont plus conséquentes que les interactions entre molécules voisines dans l'eau en phase vapeur.

Pour le moment, nous avons examiné et étudié la bande spectrale de la glace amorphe qui présentait des variations plus ou moins significatives «  $\sigma$  » en raison des interactions plus ou moins abondantes entre les molécules et leurs molécules voisines. Cependant, qu'en est-il des molécules qui interagissent très peu, voire pas du tout, avec leurs voisines ?

Pour répondre à cette question nous étudierons le spectre IR de la molécule de monoxyde de carbone  $^{13}\text{CO}$ .

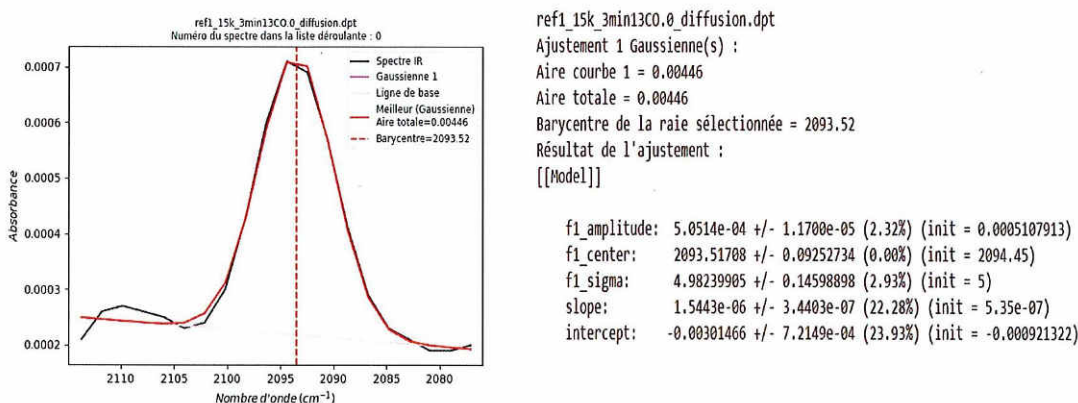


Figure 9 : Image illustrant la bande principale entre 2110  $\text{cm}^{-1}$  et 2080  $\text{cm}^{-1}$  du  $^{13}\text{CO}$  à  $\lambda_{\text{max}} = 2093$  qui correspond à une vibration.

La valeur du sigma pour cette molécule est de 4.93 ce qui est considérablement inférieur aux valeurs observées dans les données spectrales précédentes. Dans l'ensemble des données collectées, les valeurs de sigma se situent généralement dans l'intervalle de 37 à 100. Avoir une valeur de sigma aussi basse que 4,93 indique une interaction très faible, voire inexistante, entre la molécule de  $^{13}\text{CO}$  et ses molécules voisines.

<sup>3</sup> Les valeurs  $\nu_1$  et  $\nu_3$  de l'eau sous phase vapeur sont issues du site « Water structure end science » je préciserai le lien dans la bibliographie pour les plus curieux



## Étude et analyse de la glace polycristalline PCI 1

Dans cette étude, nous avons comparé la bande OH stretching de deux types de glace d'eau polycristalline (PCI 1) que nous analyserons toute suite après et (PCI 2) qui sera analysé un peu plus loin dans ce rapport.

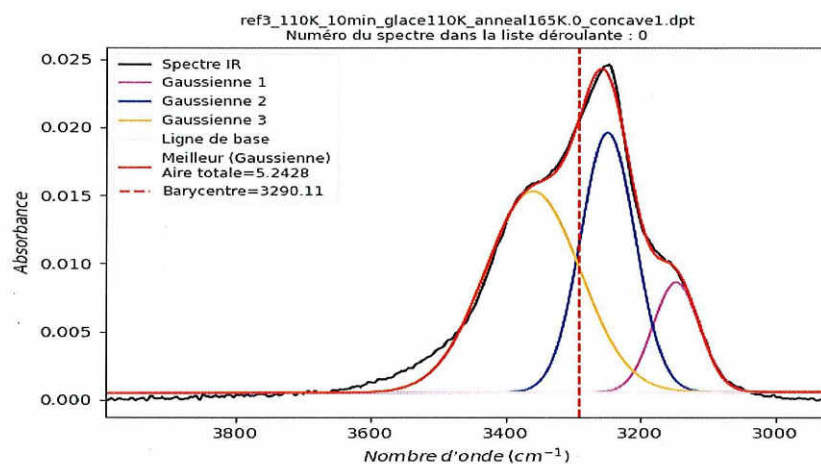


Figure 10 : Image de la bande d'élongation de la glace d'eau cristalline PCI 1 obtenue par recuit de l'eau amorphe à 165 K et le spectre synthétique résultant de l'utilisation de trois gaussiennes

PCI 1 : glace polycristalline obtenue par dépôt de vapeur d'eau sur le porte-échantillon maintenu à 110 K (formation de glace amorphe), puis recuit<sup>4</sup> à 165 K pour cristalliser l'échantillon. Il s'agit d'une procédure typique utilisée pour produire de la glace cristalline à des fins astrophysiques.

Cette bande spectrale de PCI 1 présente une particularité distinctive, à savoir une pointe nettement marquée autour de 3200 cm<sup>-1</sup>, qui est une caractéristique propre de la glace cristalline dans l'analyse spectrale.

<sup>4</sup> Un recuit d'une substance correspondant à un cycle de chauffage celui-ci consiste en une étape de montée graduelle en température suivie d'un refroidissement contrôlé.

## Données relatives aux gaussiennes dans l'analyse de la bande stretching OH de la glace polycristalline PCI 1 présenté ci-dessous :

```
ref3_110K_10min_glace110K_anneal165K_0_concave1.dpt
Ajustement 3 Gaussienne(s) :
Aire courbe 1 = 0.69176
Aire courbe 2 = 1.93601
Aire courbe 3 = 2.61503
Aire totale = 5.2428
Barycentre de la raie sélectionnée = 3290.11
Résultat de l'ajustement :
[[Model]]

f1_amplitude: 0.00806011 +/- 1.5510e-04 (1.92%) (init = 0.009947455)
f1_center: 3146.25755 +/- 1.34964079 (0.04%) (init = 3153.69)
f1_sigma: 48.4215347 +/- 1.50789171 (3.11%) (init = 5)
f2_amplitude: 0.01903416 +/- 4.5543e-04 (2.39%) (init = 0.02445051)
f2_center: 3247.77021 +/- 0.62285369 (0.02%) == 'f1_center + temp1'
f2_sigma: 57.3851142 +/- 1.35942683 (2.37%) (init = 5)
f3_amplitude: 0.01475371 +/- 1.6380e-04 (1.11%) (init = 0.01580198)
f3_center: 3359.51660 +/- 2.04866075 (0.06%) == 'f2_center + temp2'
f3_sigma: 100.0000000 +/- 2.11520304 (2.12%) (init = 5)
```

Figure 11 : Image des données de simulation des gaussiennes du spectre IR de la glace cristalline PCI 1

Nous allons débiter cette analyse du spectre de la glace cristalline en examinant les différents modes de vibration qui s'y produisent. Dans ce spectre, nous observons trois pics gaussiens de couleur bordeaux (f1), bleu (f2) et orange (f3). Selon les données de simulation, le  $\lambda_{max}$  (nombre d'ondes maximal) du premier pic gaussien se situe à  $3146\text{ cm}^{-1}$ , celui du deuxième à  $3247\text{ cm}^{-1}$  et celui du dernier à  $3359\text{ cm}^{-1}$ . Ces résultats sont remarquablement convaincants, car ils sont très proches des valeurs présentes dans la littérature<sup>5</sup>.

Ces différentes gaussiennes nous révèlent une fois de plus les modes de vibration de type élongation, vu dans les bandes spectrales de la glace cristalline, à la seule différence qu'il existe deux types d'élongation pour chaque mode dans la glace cristalline. Nous avons ainsi déduit qu'il y a dans la glace cristalline :

- Mode d'élongation asymétrique vibrant en phase à  $\nu_3=3247\text{ cm}^{-1}$
- Mode d'élongation asymétrique vibrant en déphasage  $\nu_3=??$  ne sachant pas comment déterminer sa présence j'ai préféré ne pas mettre de valeur afin d'éviter des faussetés car ma bande spectrale, obtenue par simulation présentait certaines différences apparentes avec les spectres de la littérature.
- Mode d'élongation symétrique vibrant en phase à  $\nu_1=3146\text{ cm}^{-1}$
- Mode d'élongation symétrique vibrant en déphasage à  $\nu_1=3359\text{ cm}^{-1}$

<sup>5</sup> La littérature ici fait référence à l'article « The Journal of chemical Physique » dans cette article les auteurs comparent des fréquences en  $\text{Cm}^{-1}$  des bandes stretching des spectres Raman et infrarouge de la glace cristalline. Je mettrai en annexe les résultats de ces spectres et leurs valeurs respectives



Je tiens à souligner que j'ai été grandement influencé par la littérature pour déterminer la valeur de  $3359\text{ cm}^{-1}$ , qui d'ailleurs se rapproche beaucoup des valeurs trouvées dans les articles<sup>6</sup>.

Pour cette partie de l'analyse, nous allons comparer les données de la glace amorphe et de la glace cristalline PCI 1. Pour ce faire, nous nous appuyerons non seulement sur les données recueillies, mais également sur un graphique qui vous sera présenté ultérieurement dans les explications. Une corrélation significative est clairement observée

Les modes de vibration de la glace amorphe et de la glace cristalline PCI 1 présentent des similitudes. Cependant, une question fondamentale se pose : *pourquoi observe-t-on un pic aussi marqué dans le spectre de la glace cristalline ?* Pour répondre à cette question, nous allons examiner les paramètres physiquement significatifs des courbes gaussiennes.

Nous allons nous intéresser ici aux valeurs des  $\lambda_{max}$

<pre>ref3_110K_10min_glace110K_0_concave1.dpt Ajustement 4 Gaussienne(s) : Aire courbe 1 = 3.12904 Aire courbe 2 = 2.86779 Aire courbe 3 = 4.80763 Aire courbe 4 = 0.3602 Aire totale = 11.16466 Barycentre de la raie sélectionnée = 3330.47 Résultat de l'ajustement : [[Model]]  f1_amplitude: 0.01936360 +/- 3.5819e-04 (1.85%) (init = 0.01858184) f1_center: 3198.05899 +/- 2.19059254 (0.07%) (init = 3175.63) f1_sigma: 91.1697313 +/- 1.47814152 (1.62%) (init = 5) f2_amplitude: 0.02302694 +/- 9.3614e-04 (4.07%) (init = 0.03422842) f2_center: 3307.12748 +/- 1.04199767 (0.03%) == 'f1_center + temp1' f2_sigma: 70.2645173 +/- 1.83714110 (2.61%) (init = 5) f3_amplitude: 0.03442433 +/- 4.3439e-04 (1.26%) (init = 0.03771892) f3_center: 3412.63812 +/- 0.93592088 (0.03%) == 'f2_center + temp2' f3_sigma: 78.7935724 +/- 0.79622392 (1.01%) (init = 50) f4_amplitude: 0.00290314 +/- 5.9502e-05 (2.05%) (init = 0.0162968) f4_center: 3570 (fixed) f4_sigma: 70 (fixed)</pre>	<pre>ref3_110K_10min_glace110K_anneal165K_0_concave1.dpt Ajustement 3 Gaussienne(s) : Aire courbe 1 = 0.69176 Aire courbe 2 = 1.93601 Aire courbe 3 = 2.61503 Aire totale = 5.2428 Barycentre de la raie sélectionnée = 3290.11 Résultat de l'ajustement : [[Model]]  f1_amplitude: 0.00806011 +/- 1.5510e-04 (1.92%) (init = 0.009947455) f1_center: 3146.25755 +/- 1.34964079 (0.04%) (init = 3153.69) f1_sigma: 48.4215347 +/- 1.50789171 (3.11%) (init = 5) f2_amplitude: 0.01903416 +/- 4.5543e-04 (2.39%) (init = 0.02445051) f2_center: 3247.77021 +/- 0.62285369 (0.02%) == 'f1_center + temp1' f2_sigma: 57.3851142 +/- 1.35942683 (2.37%) (init = 5) f3_amplitude: 0.01475371 +/- 1.6380e-04 (1.11%) (init = 0.01580198) f3_center: 3359.51660 +/- 2.04866075 (0.06%) == 'f2_center + temp2' f3_sigma: 100.0000000 +/- 2.11520304 (2.12%) (init = 5)</pre>
---	--

Figure 12 : Image présentant à gauche les données liées au pics stretching du spectre de la glace amorphe et à droite celles liées à la glace cristalline PCI 1.

En s'intéressant aux  $\lambda_{max}$  nous constatons des bandes (pics) se déplaçant vers des fréquences plus basses comment l'attestent les valeurs de f1, f2 et f3 des données relatives aux gaussiennes du spectre de la glace cristalline (image de droite) PCI 1.

Ce qui corrobore le fait que les structures plus rigides vibrent plus lentement d'où ces  $\lambda_{max}$  qui décalent vers des nombres d'ondes plus petites

Ces observations démontrent l'existence d'un phénomène de restructuration au sein du réseau moléculaire de la glace amorphe, conduisant à l'émergence d'une structure bien plus ordonnée, à savoir la structure de la glace cristalline PCI1, qui est obtenue par suite d'un recuit à une

<sup>6</sup> Ici je fais une nouvelle fois référence une nouvelle fois à l'article « The Journal of chemical Physique » dans cette article les auteurs comparent des fréquences en  $\text{Cm}^{-1}$  des bandes stretching des spectres Raman et infrarouge de la glace cristalline. Je mettrai en annexe les résultats de ces spectres et leurs valeurs respectives

température de 165 K. Il convient de souligner que cette valeur n'est pas fixe et peut varier en fonction des expériences réalisées.

Pendant la transition de la glace amorphe vers la glace cristalline, nous observons un processus connu sous le nom de **relaxation structurale**. Il est important de souligner que la relaxation structurale et la cristallisation sont deux processus distincts. En d'autres termes, la structure des réseaux de liaisons hydrogène ne se stabilise pas entièrement avant le début de la cristallisation. Ce processus de relaxation conduit à une augmentation de l'ordre structurel à différentes échelles de longueur, à la fois locales et plus étendues. Cela se manifeste par un raccourcissement de la distance moyenne entre les atomes d'oxygène (O-O) et une réduction de la distribution de cette distance.

Nous allons vous présenter une superposition de spectres illustrant la transition de la structure de la glace amorphe vers la structure de la glace cristalline. Cette transition spectrale est le résultat d'une expérience de recuit qui mène la glace de 110 K à 142.5 K. L'image que vous allez voir met en évidence la dépendance temporelle du processus de relaxation, qui se manifeste par des changements dans la position du pic et la largeur à mi-hauteur après un recuit à une température donnée

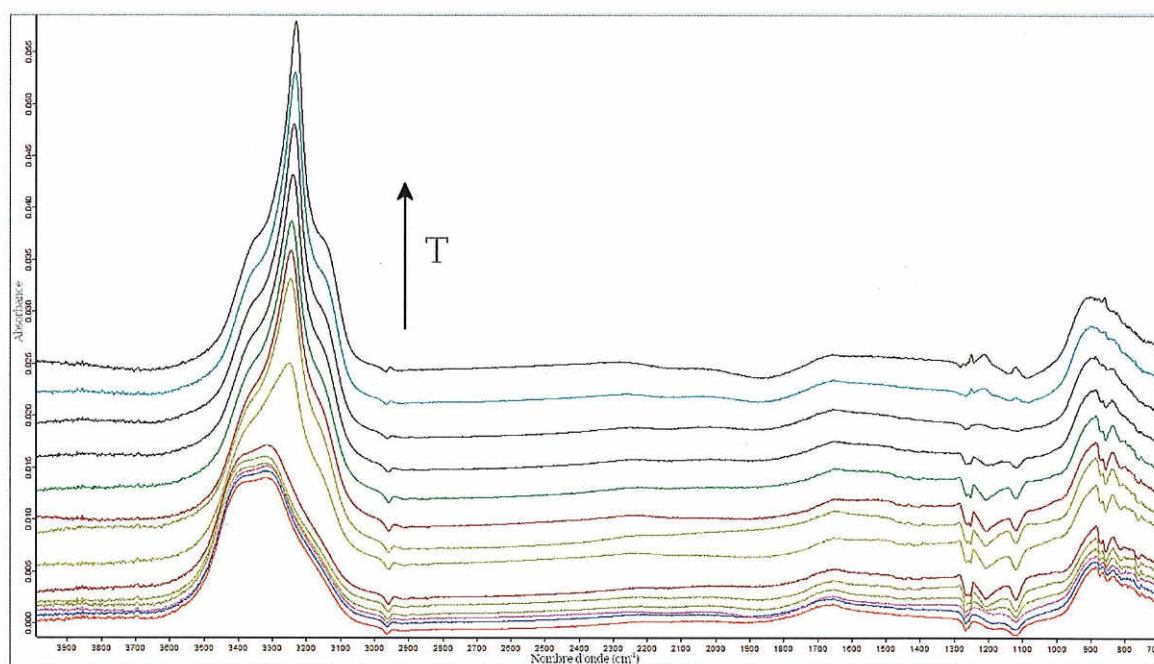


Figure 13 : Représentation de la transition spectrale entre le spectre d'une glace amorphe à celui d'une glace cristalline PCI 1.

*Il est intéressant de noter qu'à mesure que la température augmente, la pointe du spectre de la glace cristalline devient de plus en plus fine. Cela suggère que le processus de restructuration s'accélère et que la structure devient entièrement cristalline à mesure que la température s'élève. Cependant, il convient de prendre en compte la durée du recuit, car si celle-ci est trop longue, l'eau formée peut s'évaporer complètement de notre surface*



## Étude des bandes stretching de la glace PCI 2 avec et sans recuit

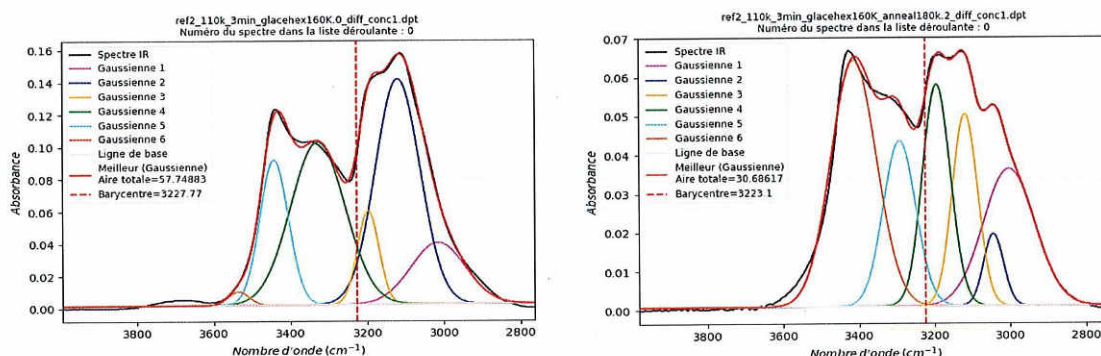


Figure 14 : Représentation des bandes (pics) de la glace d'eau cristalline (PCI 2 avec et sans recuit) résultant de l'utilisation de 6 gaussiennes pour les deux bandes de ces spectres.

Sur la figure 14 à gauche de l'image nous avons la bande du spectre de la glace cristalline PCI 2 déposée à 160 K. Sur la droite, nous avons la bande du spectre de la glace cristalline PCI 2, cette fois recuit à 180 K. Ce qui est remarquable, c'est le nombre de pics et de courbes gaussiennes nécessaires pour affiner ces profils spectraux, même si nous observons quelques irrégularités négligeables, mais tout de même présentes. Ces multiples courbes gaussiennes présentes dans ces bandes reflètent le couplage des modes de vibration, nous pouvons clairement observer un enchevêtrement des gaussiennes dans les deux bandes spectrales.

Il est toutefois intéressant de noter une légère différence entre ces deux bandes spectrales de glace cristalline PCI 2 et le spectre précédemment analysé. Dans la bande spectrale précédente (PCI 1), nous avons remarqué un pic assez prononcé autour de  $3200\text{ cm}^{-1}$ , tandis que dans ces bandes spectrales, nous identifions plusieurs composantes étroites entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  et  $3400\text{ cm}^{-1}$ .

Peut-être est-ce dû à une réorganisation qui explique ce décalage ? Et quelle est la raison du léger pic à  $3700\text{ cm}^{-1}$  dans la bande spectrale de gauche ? Ce sont des questions auxquelles nous tenterons de répondre en utilisant des analyses et des données collectées lors de l'étape de simulation.

```

ref2_110k_3min_glacex160K_0_diff_conc1.dpt
Ajustement 6 Gaussienne(s) :
Aire courbe 1 = 6.7237
Aire courbe 2 = 29.28579
Aire courbe 3 = 4.05112
Aire courbe 4 = 17.81253
Aire courbe 5 = 8.31158
Aire courbe 6 = 0.56412
Aire totale = 57.74883
f1_amplitude: 0.03797687 +/- 0.01272012 (33.49%) (init = 0.0773593)
f1_center: 3015.50195 +/- 30.1039641 (1.00%) (init = 3031.58)
f1_sigma: 99.9064115 +/- 15.3154153 (15.33%) (init = 5)
f2_amplitude: 0.13935571 +/- 0.01695947 (12.17%) (init = 0.1567054)
f2_center: 3119.95718 +/- 3.39359928 (0.11%) == 'f1_center + temp1'
f2_sigma: 82.1281679 +/- 6.01105630 (7.32%) (init = 5)
f3_amplitude: 0.05792054 +/- 0.00613919 (10.60%) (init = 0.1445466)
f3_center: 3197.55262 +/- 3.60928970 (0.11%) == 'f2_center + temp2'
f3_sigma: 39.4609062 +/- 1.70344732 (4.32%) (init = 5)
f4_amplitude: 0.10058726 +/- 5.7226e-04 (0.57%) (init = 0.1028701)
f4_center: 3327.84176 +/- 1.79930805 (0.05%) == 'f3_center + temp3'
f4_sigma: 99.9096903 +/- 4.14380232 (4.15%) (init = 5)
f5_amplitude: 0.00951879 +/- 0.00352550 (3.94%) (init = 0.1245186)
f5_center: 3442.06194 +/- 1.27936950 (0.04%) == 'f4_center + temp4'
f5_sigma: 52.3834677 +/- 1.20424718 (2.47%) (init = 5)
f6_amplitude: 0.00844321 +/- 6.0191e-04 (7.13%) (init = 0.03117728)
f6_center: 3534.24250 +/- 3.61569991 (0.10%) == 'f5_center + temp5'
f6_sigma: 37.6933870 +/- 4.24461421 (11.26%) (init = 5)

Ajustement 6 Gaussienne(s) :
Aire courbe 1 = 5.99527
Aire courbe 2 = 1.21526
Aire courbe 3 = 4.1088
Aire courbe 4 = 5.24003
Aire courbe 5 = 4.57741
Aire courbe 6 = 9.5494
Aire totale = 30.68617
Barycentre de la raie sélectionnée = 3223.1
f1_amplitude: 0.03520275 +/- 0.00228839 (6.50%) (init = 0.02634182)
f1_center: 3002.90961 +/- 8.66809832 (0.29%) (init = 2953.4)
f1_sigma: 96.0892125 +/- 5.88549851 (6.13%) (init = 5)
f2_amplitude: 0.01844460 +/- 0.00467457 (25.34%) (init = 0.05213181)
f2_center: 3043.96260 +/- 3.06361981 (0.10%) == 'f1_center + temp1'
f2_sigma: 37.1728362 +/- 4.32503348 (11.63%) (init = 5)
f3_amplitude: 0.04930597 +/- 0.00519029 (10.53%) (init = 0.06600994)
f3_center: 3118.60965 +/- 6.00683574 (0.19%) == 'f2_center + temp2'
f3_sigma: 47.0154929 +/- 4.69648699 (9.99%) (init = 5)
f4_amplitude: 0.05694642 +/- 0.00435401 (7.65%) (init = 0.0647897)
f4_center: 3193.35235 +/- 1.61464537 (0.05%) == 'f3_center + temp3'
f4_sigma: 51.9149605 +/- 5.03801901 (9.70%) (init = 5)
f5_amplitude: 0.04247211 +/- 0.00161682 (3.81%) (init = 0.05380039)
f5_center: 3291.70031 +/- 4.98921810 (0.15%) == 'f4_center + temp4'
f5_sigma: 60.8052709 +/- 3.64907577 (6.00%) (init = 5)
f6_amplitude: 0.06333605 +/- 5.1045e-04 (0.81%) (init = 0.06566874)
f6_center: 3412.51319 +/- 3.01612598 (0.09%) == 'f5_center + temp5'
f6_sigma: 85.0648504 +/- 1.20308979 (1.41%) (init = 5)
    
```

Figure 15 : Image des données de simulation des gaussiennes relatives aux bandes deux spectres (PCI2) de glace cristalline

La figure 15 présente à gauche les données des gaussiennes relatives à la bande pour la glace polycristalline PCI 2 déposée à 160 K, tandis qu'à droite des données de simulation des gaussiennes de la glace cristalline PCI 2 et recuit à 180 K.

Je dois admettre que, compte tenu de la complexité des spectres, il m'a été difficile de retrouver et de comprendre les modes de vibration associés à ces spectres. Cependant, on peut distinguer deux composantes principales de la bande, qui sont séparées autour du barycentre. On peut remarquer une composante entre de 2800 et 3200  $\text{cm}^{-1}$  que l'on peut associer à une structure cristalline plus définie, et une autre composante à haute fréquence entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  que l'on peut associer à des modes de vibration de molécules plus libres.

Par rapport au pic à 3700  $\text{cm}^{-1}$  obtenu, pour la glace polycristalline qui vient d'être déposée à 160 K (spectre de gauche figure 14) il s'agit probablement de OH libres formés pendant le dépôt qui disparaissent lors du recuit à haute température.

Le recuit jusqu'à 180 K, mis à part l'apparition de structures fines, ne semble pas modifier substantiellement le profil des bandes, de plus la mi-bande à basse fréquence devient moins prononcée et de hauteur comparable à la mi-bande de haute fréquence.

Par rapport à la glace PCI 1 (et à tous les autres exemples trouvés dans la littérature), nous observons un déplacement de la bande vers des fréquences plus basses, jusqu'à 2800  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui suggère un durcissement de la structure générale.

Pour la glace de type PCI 2, outre le fait de devoir utiliser 6 gaussiennes pour simuler les spectres, la difficulté de l'analyse se situe dans le fait que nous n'avons pas trouvé de spectres similaires dans la littérature et que cela ne nous a pas permis d'associer avec certitude des modes de vibration aux pics observés.

Cependant, ce qui est certain, c'est que la formation de glace cristalline à haute température (PCI 2) induit la formation de structures ou sous-structures différentes de celles produites dans la glace cristalline généralement utilisée pour les expériences d'intérêt astrophysique (PCI 1).

## CONCLUSION

Ce stage a été une véritable source d'inspiration, me permettant de faire de nombreuses découvertes sur les processus de formation des molécules dans le milieu stellaire. Les chercheurs en astrophysique sont extrêmement intéressés par ces processus, car ils se déroulent dans un environnement hostile et présentent des conditions difficiles pour la formation de molécules biologiques, qui pourraient éventuellement donner naissance à une forme de vie intelligente.

Étant donné ces conditions extrêmes, il serait logique de penser qu'aucune molécule biologique ne puisse émerger à partir de ces processus chimiques. Cependant, il est intéressant de constater que ce sont précisément ces processus chimiques qui sont à l'origine de toutes les formes de vie que nous connaissons sur notre planète aujourd'hui. Cela souligne l'importance fondamentale de ces processus dans l'émergence et le développement de la vie.



L'apport crucial de H<sub>2</sub>O dans ces processus chimiques ne peut être sous-estimé. En tant que véritable chef d'orchestre, elle joue un rôle essentiel en reliant les différentes étapes de ces procédés physico-chimiques complexes. Comprendre son mode de fonctionnement et son impact réel sur les mécanismes chimiques qui se déroulent dans les environnements stellaires est d'une importance primordiale.

Dans ces milieux stellaires, où les températures sont extrêmement basses, variant de 10 K à 10<sup>6</sup> K, H<sub>2</sub>O survit sous une forme amorphe et poreuse. C'est à ces températures qu'elle conserve son état amorphe poreux. Les autres formes d'eau étudiées dans mon rapport, telles que l'ASW (amorphous solid water), apparaît uniquement à une température de 110 K, tandis que la forme cristalline apparaît dans une plage de température allant de 110 K à 160 K à de pressions de 10<sup>-10</sup> mbar.

## Annexes

### Bibliographie

Pour la rédaction de ce rapport bien de recherches ont été nécessaires pour un peu mieux comprendre les différents concepts. Pour cela j'ai dû consulter les articles suivants.

#### 1 Supporting Information : 2 Long-Range Structures of Amorphous Solid Water 3

Hailong Li<sup>1</sup>, Aigerim Karina<sup>1</sup>, Marjorie Ladd-Parada<sup>1</sup>, Alexander Späh<sup>1</sup>, Fivos Perakis<sup>1</sup>, Chris Benmore<sup>2</sup>, and Katrin Amann-Winkel<sup>1\*</sup> <sup>1</sup> Department of Physics, AlbaNova University Center, Stockholm University,

#### Long-Range Structures of Amorphous Solid Water

Hailong Li, Aigerim Karina, Marjorie Ladd-Parada, Alexander Späh, Fivos Perakis, Chris Benmore, and Katrin Amann-Winkel\*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c06899>

#### Interpretation of IR and Raman Line Shapes for H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O Ice Ih

L. Shi, S. M. Gruenbaum, and J. L. Skinner\*

Theoretical Chemistry Institute and Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin 53706, United States

#### Infrared Spectra of Large H<sub>2</sub>O Clusters: New Understanding of the Elusive Bending Mode of Ice

J. Paul Devlin\* Department of Chemistry, Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma 74078  
Joanna Sadlej Department of Chemistry, University of Warsaw, Warsaw, Poland  
Victoria Buch\* Department of Physical Chemistry and The Fritz Haber Institute for Molecular Dynamics, The Hebrew University, Jerusalem, Israel

[Fermi resonance in OH-stretch vibrational spectroscopy of liquid water and the water hexamer | The Journal of Chemical Physics | AIP Publishing](#)

#### Structural Relaxation of Low-Density Amorphous Ice upon Thermal Annealing

Jacob J. Shephard,<sup>†,‡</sup> John S. O. Evans,<sup>‡</sup> and Christoph G. Salzmann\*,<sup>†</sup> † Department of Chemistry, University College London, 20 Gordon Street, London WC1H 0AJ, United Kingdom ‡ Department of Chemistry, Durham University, South Road, Durham DH1 3LE, United Kingdom

« Water structure end science » le lien : [https://water.lsbu.ac.uk/water/water\\_vibrational\\_spectrum.html#r2894](https://water.lsbu.ac.uk/water/water_vibrational_spectrum.html#r2894)

Un autre lien pertinent : [https://water.lsbu.ac.uk/water/water\\_methods.html#vib](https://water.lsbu.ac.uk/water/water_methods.html#vib)

La littérature ici fait référence à l'article « The Journal of chemical Physique » **Vibrational modes of hydrogens in the proton ordered phase XI of ice: Raman spectra above 400 cm**

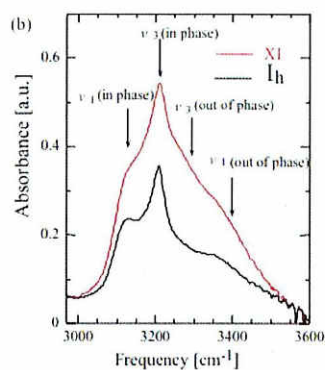


FIG. 15. IR spectra of polycrystal samples at about 50 K. Black and red spectra are before and after the thermal treatment. (a) Wide frequency range. (b) Stretching mode range. A thinner sample was used in (b) to prevent the saturation of the absorption in (a).

TABLE XIV. Comparison of the frequency [ $\text{cm}^{-1}$ ] for stretching bands obtained from Raman and IR spectra.

Band	Whalley <sup>a</sup>		This work			
	Ih		Ih		XI	
	Raman <sup>b</sup>	IR <sup>c</sup>	Raman	IR	Raman	IR
1	3083	3150	3082	3130	3087	3136
2	3209	3220	3204	3205	3210	3207
3	3323	3380	3315	3268	3327	3265
4	3420		3399	3331	3414	3398

<sup>a</sup>Reference 5.

<sup>b</sup>Reference 3.

<sup>c</sup>Reference 56.