



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

UNIVERSITE DE CERGY-PONTOISE

&

OBSERVATOIRE DE PARIS

# THÈSE

présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCES  
*spécialité* ASTROCHIMIE

par

HAKIMA MOKRANE

ADSORPTION, FORMATION ET INTERACTION DE MOLÉCULES SUR DES  
SURFACES DANS DES CONDITIONS SIMULANT CELLES DES GRAINS ET  
DES MILIEUX INTERSTELLAIRES

Composition du jury :

---

Rapporteur :	Dr. Patrice Theulé	PIIM, Marseille
Rapporteur :	Dr. Andrew Mayne	ISMO, Orsay
Examineur :	Pr. Jean Hugues Fillion	LPMAA, Paris VI
Examineur :	Dr. Yves Ellinger	LCT, Paris VI
Examineur :	Pr. Hamid Oughaddou	ISMO, Orsay ; Cergy
Examineur :	Dr. Vincent Cobut	LERMA, Paris /Cergy
Directeur de Thèse :	Pr. Jean-Louis Lemaire	LERMA, Paris/Cergy

---



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>xiii</b>
<b>Acronymes</b>	<b>xv</b>
<b>Introduction</b>	<b>xvii</b>
<b>1 Aspect astrophysique</b>	<b>1</b>
1.1 Le Big Bang et la première molécule : . . . . .	1
1.2 Naissance stellaire, la vie et la mort (le cycle stellaire) : . . . . .	4
1.3 Le milieu interstellaire (MIS) . . . . .	6
1.3.1 Les nuages diffus . . . . .	8
1.3.2 Les nuages denses . . . . .	8
1.3.3 Les cœurs moléculaires chauds : . . . . .	9
1.4 Les poussières interstellaires : . . . . .	11
1.4.1 Les poussières interstellaires : . . . . .	11
1.4.2 La chimie à la surface des grains de poussière : . . . . .	12
1.5 Les glaces dans les régions de formation stellaire : . . . . .	13
1.5.1 Observation de la glace : . . . . .	13
1.5.2 Les premières glaces : . . . . .	15
1.5.3 Une chimie complexe dans le milieu interstellaire : . . . . .	17
1.5.4 Observation des glaces évaporées en phase gazeuse : . . . . .	18
1.5.5 La nécessité des expériences au laboratoire : . . . . .	18
<b>2 FORMOLISM</b>	<b>21</b>
2.1 L'enceinte ultravide : . . . . .	21
2.2 La procédure d'étuvage : . . . . .	22
2.3 Le porte échantillon : . . . . .	24
2.3.1 Mesure et contrôle de la température : . . . . .	25
2.4 Le diffuseur de vapeur d'eau : . . . . .	25
2.5 Spectromètre de Masse à Quadrupôle (QMS) : . . . . .	26
2.6 Jets atomiques et moléculaires : . . . . .	28
2.6.1 Jet à triple pompage différentiel : . . . . .	28

2.6.2	Dissociation par plasma micro-ondes : . . . . .	29
2.6.3	Etalonnage en flux du jet : . . . . .	30
2.7	Dispositif expérimental pour la synthèse de l'Ozone : . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Procédures expérimentales et méthodes d'analyse</b>	<b>35</b>
3.1	La glace d'eau . . . . .	35
3.1.1	Croissance et morphologie de la glace d'eau : . . . . .	36
3.1.2	Interaction avec la phase gazeuse : . . . . .	38
3.2	Formation de film de glace sur le porte échantillon : . . . . .	39
3.2.1	Le mode de dépôt direct (dépôt par spray ou par arrosoir) : . . . . .	40
3.2.2	Le mode de déposition par pression résiduelle (ou background pressure) : . . . . .	41
3.3	Désorption Programmée en Température (TPD) : . . . . .	42
3.3.1	Approche théorique : . . . . .	42
3.3.2	La cinétique de désorption : . . . . .	43
3.3.3	Désorption de l'hydrogène moléculaire sur une glace d'eau amorphe : . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Etudes au laboratoire de la formation de l'eau dans les glaces interstellaires</b>	<b>49</b>
4.1	Introduction : . . . . .	50
4.2	Expériences : . . . . .	53
4.2.1	Synthèse de l'ozone : . . . . .	53
4.2.2	Désorption de l'ozone déposée à 10K : . . . . .	54
4.2.3	Désorption de l'ozone déposée à 50K : . . . . .	54
4.2.4	Calibration du jet d'ozone : . . . . .	55
4.3	Résultats et discussion : . . . . .	56
4.4	Discussion et conclusion astrophysique : . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Adsorption-Désorption de deux isomères : Diméthyl-Ether et Ethanol</b>	<b>65</b>
5.1	Observation du Diméthyle-éther et de l'Ethanol dans le milieu interstellaire : . . . . .	66
5.2	Etude de la désorption sur des silicates et sur différentes morphologies de glace d'eau : . . . . .	67
5.2.1	Désorption du DME sur les silicates : . . . . .	67
5.2.2	Désorption de l'Ethanol sur les silicates : . . . . .	70
5.2.3	Désorption du DME sur la glace cristalline : . . . . .	72
5.2.4	Désorption de l'Ethanol sur la glace cristalline : . . . . .	74
5.2.5	Discussion des résultats expérimentaux, DME - Ethanol déposés sur la glace cristalline : . . . . .	75
5.3	Désorption du DME sur la glace amorphe compacte : . . . . .	76
5.3.1	Désorption de l'éthanol depuis la glace compacte amorphe : . . . . .	78
5.4	Approche théorique et Conclusion : . . . . .	79
5.5	Conclusion générale : . . . . .	81

---

**Conclusion générale et Perspectives**

**83**



# Table des figures

1.1	Evolution du l'univers en fonction de $z$ . . . . .	2
1.2	Tableau périodique "astronomique". A droite on a l'abondance cosmique relative des éléments. (Stark et al. (2007)) . . . . .	3
1.3	Le cycle de vie stellaire de : a) les nuages diffus à f) la mort d'étoile. . . . .	6
1.4	L'évolution de la glace au cours des formations stellaire et planétaire. À partir de la formation de simple glace dans le nuage dense ou le cœur dense (a), la chaleur et les rayonnements UV de la protoétoile peut entrainer un mélange de glace plus complexe (b, ii), qui s'évapore à proximité de la protoétoile (b. iii). Une partie de cette glace est incorporée dans le disque protoplanétaire (c), au delà dans les comètes et les planètes (d). (Extrait de van Dishoeck (2002)) . . . . .	14
1.5	Spectre de la glace en direction de la protoétoile W33A (Gibb et al. (2000)). Ce spectre montre les signatures d'absorption attribuées aux bandes des silicates et des nombreuses molécules dans les manteaux de glace. . . . .	15
1.6	Evolution de la glace dans les nuages moléculaires depuis le nuage diffus jusqu'au nuage dense, avant le début de la formation stellaire. La couche de glace apparaît structurée en plusieurs sous couches. (Extrait de Oberg et al. (2009)) . . . . .	16
1.7	Schéma de réaction proposé pour former des glaces complexes à partir de CO. . . . .	17
2.1	Schéma général complet du dispositif FORMOLISM. . . . .	22
2.2	Le gaz résiduel mesuré par le QMS dan l'enceinte, avant l'étuvage (gris) et après étuvage (noir). Certaines espèces disparaissent, ainsi que leurs fractions qui sont formées par craquage dans la tête du QMS. Les pics principaux sont ceux d'hydrogène ( $M = 1,2$ ), $H_2O$ et $OH$ ( $M = 18,17$ ), de l'azote ( $M = 14, 28$ ), de l'oxygène ( $M = 32,16$ ) et de dioxyde du carbone ( $M = 44,28$ ). . . . .	23
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. . . . .	24

2.4	Description schématique d'un spectromètre de masse. . . . .	26
2.5	Spectromètre de masse à quadropôle en position basse pour sonder les molécules qui désorbent depuis la surface de l'échantillon. L'ouverture de la tête d'ionisation est placée face à la surface. . . . .	27
2.6	Signal de D <sub>2</sub> détecté dans la chambre principale par le QMS avant le dépôt (Courbe noire), et le signal de D <sub>2</sub> du jet moléculaire (position OFF) détecté par le QMS (la vanne du jet moléculaire est à peine ouverte) (courbe rouge), le signal de D <sub>2</sub> après l'ouverture de la vanne du jet moléculaire (courbes vertes) ( la décharge n'est pas allumée), le signal de D <sub>2</sub> détecté lorsque la vanne du jet atomique (position ON) est ouverte (courbes bleues). . . . .	30
2.7	Jets atomiques. Le Surfatron est représenté dans le quart supérieur gauche. La photographie montre la décharge micro-onde en fonctionnement avec H <sub>2</sub> . Le plasma est entraîné par l'écoulement du gaz en dehors du Surfatron. Les jets numéro 1 et 2 sont représentés respectivement à droite en bas et en haut. Le jet N°2 est plus court et est entièrement dans l'axe. Le jet N°1 ainsi que le jet N°2 peuvent être refroidis à l'aide d'un accommodateur placé à l'extrémité d'un cryostat. . . . .	31
2.8	Dispositif expérimental pour la synthèse de l'ozone. . . . .	32
3.1	TPD d'une glace amorphe poreuse en échelle logarithmique. La désorption est marquée par des paliers lors des transitions de phase. . . . .	36
3.2	Simulation ballistique à deux dimensions du dépôt de 50 ML d'un film de glace. (a) $\theta = 0^\circ$ , pas de recuit. (b) $\theta = 70^\circ$ , pas de recuit. Grand pores angulaires développés dans le film du au shadowing effect. (c) $\theta = 0^\circ$ , huit étapes de recuit. (d) $\theta = 70^\circ$ , huit étapes de recuit. Le recuit élimine la plupart des plus petits pores, mais les grands pores associés à l'effet shadowing demeurent. (Extrait de Kimmel et al. (2001) . . . . .	38
3.3	Photo du diffuseur d'eau face à la surface du porte-échantillon, pendant le dépôt de la glace d'eau. La température de la surface est maintenue à 120K pour former la glace compacte (ASW). . . . .	40
3.4	Simulation numérique des deux méthodes permettant la croissance des films de glace avec différentes morphologies : la glace non poreuse (à gauche) et la glace poreuse (à droite). . . . .	41
3.5	Profil typique de la désorption thermique d'un TPD d'ordre 0 pour différentes quantités de matière adsorbée. . . . .	44
3.6	Profil typique de la désorption thermique d'un TPD d'ordre 1 pour différentes quantités de matière adsorbée. . . . .	44
3.7	Profil typique de la désorption thermique d'un TPD d'ordre 2. . . . .	45



3.8	TPD d'hydrogène moléculaire typique sur un film de glace d'eau amorphe poreuse de 10 ML préparée à 10 K. Désorption de doses de D <sub>2</sub> croissantes de droite à gauche (0, 05 4, 5 ML), L'encart montre l'ajustement du facteur préexponentiel A. (Extrait de Amiaud et al. (2006)). . . . .	46
4.1	TPD de O <sub>3</sub> déposé sur une glace d'eau non poreuse à 10K. . . . .	54
4.2	TPD de O <sub>3</sub> déposée sur une glace d'eau non poreuse à 50K obtenue avec la méthode ex situ. . . . .	55
4.3	Calibration de dépôt par jet de O <sub>3</sub> . . . . .	56
4.4	Spectre de TPD de la masse 32 obtenu après le dépôt de ~0,5ML ( $5 \times 10^{15}$ .molécules.cm <sup>-2</sup> ) de O <sub>3</sub> sur la glace non poreuse (np-ASW) : (a) O <sub>3</sub> déposée à 10 K, (b) O <sub>3</sub> déposée à 50 K puis refroidie à 10 K, et (c) O <sub>3</sub> déposée à 50 K, refroidie à 10 K et irradiée avec 0,5ML ( $5 \times 10^{15}$ cm <sup>-2</sup> ) d'atomes D. . . . .	57
4.5	Spectre de TPD de la masse 19 (HDO) obtenu après : (a) le dépôt de $5 \times 10^{15}$ cm <sup>-2</sup> D-atomes sur le substrat de glace non poreuse (np-ASW) à 10 K préalablement exposé à $5 \times 10^{14}$ .molécules.cm <sup>-2</sup> molécules d'O <sub>3</sub> et (b) le dépôt de $2 \times 10^{16}$ cm <sup>-2</sup> D-atomes sur la surface de glace d'eau sans ozone à 10 K. . . . .	58
4.6	Les espèces chimiques présentes sur la surface du grain à 10K. (Extrait de Cazaux et al. 2010). . . . .	61
4.7	La contribution de trois voies différentes pour la formation de H <sub>2</sub> O. (Extrait de Ioppolo et al. (2008)) A gauche, les anciens travaux par Tielens & Hagen (1982) et à droite, les nouveaux travaux, en tenant compte d'une barrière pour la réaction O + O <sub>2</sub> et au centre sans barrière . . . . .	62
5.1	TPD de désorption de DME sur une surface de silicates. . . . .	67
5.2	Variation de E <sub>ads</sub> en fonction de différentes valeurs du facteur A. . . . .	69
5.3	Optimisation de A : Le meilleur A est $2 \times 10^{13}$ .s <sup>-1</sup> . . . . .	69
5.4	Energie de désorption de DME en fonction du taux de couverture. . . . .	70
5.5	TPD de désorption d'Ethanol sur une surface de silicates en échelle logarithmique et linéaire. . . . .	70
5.6	TPD de désorption d'Ethanol sur une surface de silicates en échelle logarithmique et linéaire. . . . .	71
5.7	TPD de différentes doses de DME déposées sur 160ML de glace cristalline. . . . .	73
5.8	Optimisation de A : Le meilleur A est $1.3 \times 10^{13}$ .s <sup>-1</sup> . . . . .	73
5.9	Energie de désorption de DME en fonction du taux de couverture. . . . .	74
5.10	TPD d'adsorption de l'éthanol depuis la glace cristalline. . . . .	74

---

5.11 a) Spectres TPD de couvertures submonocouche du diméthyl-éther ou de l'éthanol déposés sur 160 ML du substrat de H <sub>2</sub> O cristalline à 70 K. La rampe de chauffage est de 10 K/min. b) Spectre TPD des 160ML de H <sub>2</sub> O.	75
5.12 TPD de plusieurs doses (0.028ML, 0.23ML, 1ML) de DME déposées sur 160ML de glace compacte. . . . .	76
5.13 TPD de plusieurs doses de DME déposées sur 160ML de glace compacte. .	77
5.14 Energie de désorption de DME en fonction des taux de couverture. . . . .	78
5.15 TPD de l'éthanol déposé sur 160ML de glace compacte (ASW). . . . .	79
5.16 structures d'adsorption de l'éthanol (a) et du diméthyl-éther (b) sur la surface de la glace (unit cell 2G). . . . .	80

# Liste des tableaux

1.1	Les différentes phases du milieu interstellaire et leurs propriétés physiques (Wooden (2004)). . . . .	7
1.2	Les molécules dans les milieux interstellaire et circumstellaire. . . . .	10
1.3	Liste de molécules détectées en phase gaz, avec leurs abondances dans le cas d'un nuage moléculaire (L134N), de glaces protostellaires (NGC7538 :IRS9), de cœur chaud protostellaire (Orion KL), de hot corino IRAS 16293-2422 (I16293 O.P.), ou de région froide : partie externe la moins dense de IRAS 16293-2422 (I16293 O. P.), et coma cométaire (Hale-Boppe). Extrait de Schoier et al. (2002). . . . .	11
5.1	Energies d'adsorption (eV) : . . . . .	80



# Remerciements

*Je voudrais tout d'abord remercier mes parents, sans qui le parcours que j'ai suivi jusqu'à présent n'aurait pu se faire. Ils m'ont toujours soutenue et encouragée (à la fois moralement et financièrement!) à suivre la voie de mon choix. Merci Maman, Papa pour votre aide inestimable, je vous serai éternellement reconnaissante pour tout ce que vous avez fait. Une mention spéciale pour ma Maman : le soutien qu'elle m'a apporté durant toutes ces années, l'oreille attentive et patiente qu'elle m'a prêtée et les précieux conseils qu'elle m'a donnés aux moments décisifs (dont les toutes dernières phases de rédaction...) ont joué sans conteste un rôle déterminant dans l'achèvement de ma thèse et des étapes qui y ont mené.*

*Un immense merci également à mes sœurs, qui ont aussi toujours cru en moi, je vous en remercie.*

*Je remercie mon directeur de thèse Jean Louis Lemaire, d'avoir dirigé cette thèse avec beaucoup de rigueur et de compétences, de m'avoir aidé tout au début de cette thèse pour régler toutes les tâches administratives. L'instrument "FORMOLISM", qu'il a eu la volonté de créer à l'université de Cergy a été la pièce maîtresse qui a permis le bon accomplissement des travaux que je présente dans cette thèse. Je le remercie aussi pour le bon achèvement de la rédaction de mon travail.*

*Je tiens à remercier Patrice Theulé et Andrew Mayne d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Jean Hugues Fillion, Yves Ellinger, Hamid Oughadou, Vincent Cobut, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.*

*Je remercie également Francois Dulieu pour son aide et les discussions enrichissantes qu'on a eu ensemble.*

*Je remercie Henda Chaabouni pour les petits gâteaux tunisiens.*

*Je remercie Saoud Baouche pour les nombreuses discussions qu'on a eues pendant nos nombreuses pauses café.*

*Je remercie Emmanuele Congiu pour son aide et sa générosité, il a su être présent dans les moments difficiles, grazie mille.*

*Je remercie Jennifer Noble qui fut au début une collègue et une très bonne amie par la suite, merci d'avoir supporté mes sautes d'humeur ces derniers mois.*

*Je remercie Wanquan Zeng, qui m'a beaucoup appris du monde immense des systèmes femto qu'il connaît comme sa poche et je tiens à lui dire que j'ai beaucoup apprécié ses*

*qualités ; scientifiques et humaines. Merci Wan.*

*Merci à : Nadine, Annie, Dominique, Bernadette, Fernand, Daniel, Patrick, Jean-Christophe et le grand Dan, vous êtes ma deuxième famille, mille merci.*

*Enfin, je souhaite remercier les nombreuses personnes qui m'ont soutenu et encouragé pendant ces trois dernières années. J'oublie probablement un certain nombre de personnes qui ont marqué des étapes de ma vie et que j'aurais voulu remercier, j'espère qu'elles me pardonneront les défaillances temporaires de ma mémoire.*

*Merci à tous du fond du cœur !*

# Acronymes

Pour vous aidez a comprendre voila quelques acronymes que j'ai utilisés.

ASW : Amorphous Solid Water

DFT : Density Functional Theory

DIB : diffuse interstellar bands

ESA : European Space Agency

GEA : Glace d'Eau Amorphe

MIS : Milieu Inter-Stellaire

ISM : InterStellar Medium

MEP : minimum energy principal

ML : MonoLayer

PDR : Photon-Dominated Region

QMS : Quadrupole Mass Spectrometer

TOF : Time Of Flight

TPD : Temperature Programmed Desorption

UHV : Ultra High Vacuum

ISO : Infrared Space Observatory





# Introduction

La chimie et la physique de l'univers sont liées depuis l'apparition des premières molécules après l'âge des ténèbres cosmiques "cosmic dark age". L'observation des molécules est par conséquent une voie très efficace pour sonder les processus physiques dans l'univers. L'astrochimie est d'avantage qu'un moyen de la physique puisqu'elle conduit aussi à l'astrobiologie. En effet au cours de la formation des étoiles et des planètes, la chimie permet d'évoluer à partir d'atomes et d'ions jusqu'aux acides aminés et aux sucres ; l'astrochimie nous permet d'analyser les différentes phases possibles de l'origine de la vie. Parmi le nombre croissant d'exo-planètes découvertes depuis vingt ans certaines apporteront-elles la confirmation de l'existence de la vie biologique ? Très schématiquement, cette évolution chimique dépend initialement de la présence de grains de poussière dans le milieu interstellaire ainsi que de couches de glace qui les recouvrent. La glace est rapidement formée au cours des premières étapes de la formation des étoiles durant la condensation du gaz sur les grains très froids puis une chimie très active s'y développe. Dans les nuages interstellaires, lieux de naissance des étoiles, les glaces sont composées de molécules simples telles que :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{CH}_4$ . Les glaces autour des protoétoiles ne demeurent pas simples pour longtemps. Sous l'effet de la chaleur et des rayons UV des étoiles nouvelles nées les glaces s'évaporent dans la phase gazeuse.

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.

Cette thèse est principalement une étude au laboratoire de la formation de molécules reconnues d'intérêt astrophysique et de l'interaction des ces molécules avec les glaces d'eau. Les pages qui suivent présentent la compréhension actuelle des phénomènes ainsi que les pré-requis astrophysiques montrant l'importance des processus sur les glaces (chapitre 1). Le dispositif expérimental que j'ai utilisé a été conçu au laboratoire LERMA/LAMAp. Il porte le nom de FORMOLISM (FORMation of MOlecules in the InterStellar Medium). Il est principalement dédié à l'étude de la formation des petites molécules, ainsi qu'à l'étude des réactions à la surface de glaces d'eau, ou de surfaces analogues à celles observées dans

le milieu interstellaire comme les silicates. Cette étude est importante pour comprendre aussi bien les processus élémentaires de la chimie que les phénomènes physico-chimiques qui conduisent à la formation et à la destruction des molécules interstellaires complexes. Les réactions chimiques en phase gazeuse ont été les plus étudiées jusqu'à maintenant, mais on constate chaque jour d'avantage que la chimie sur les grains de poussière interstellaire est beaucoup moins bien comprise car plus complexe. Les interactions entre la phase gaz et les surfaces, qu'elles soient couvertes de glace ou bien sèches, sont impliquées dans une astrochimie riche et complexe ainsi que je le montrerai. Cette thèse est une contribution à l'étude de la formation de molécules, principalement, la formation de l'eau sur les grains de poussière et l'étude de l'interaction de différentes molécules d'intérêt astrophysique avec différentes surfaces. Ce travail de thèse présente en première partie le dispositif expérimental FORMOLISM (chapitre 2) et les méthodes d'analyse des expériences de désorption des molécules depuis différents types de glaces d'eau (chapitre 3). En deuxième partie j'ai étudié la formation de l'eau via l'hydrogénation de l'ozone sur des surfaces simulant celles du milieu interstellaire (chapitre 4). J'ai aussi étudié les mécanismes et les énergies mises en jeu dans la désorption de deux molécules organiques complexes isomères depuis différents types de glaces d'eau et des surfaces sèches (chapitre 5).

# Chapitre 1

## Aspect astrophysique

### 1.1 Le Big Bang et la première molécule :

Il y a environ 15 milliards d'années l'univers et le temps ont commencé par le Big Bang. Les observations du ciel nocturne montrent que les étoiles et les galaxies s'éloignent de nous, en nous disant ainsi que l'univers est en expansion. L'extrapolation vers l'arrière dans le temps conduit à un point de départ commun, une singularité dans l'espace-temps connu sous le nom de Big Bang. La température est le paramètre essentiel pour la phase d'évolution et de refroidissement ultérieure de l'univers. 200 secondes plus tard, la température était de "seulement" un milliard de degrés, favorable pour que les protons et les neutrons puissent se combiner pour former de l'hélium, du deutérium, du béryllium et des noyaux de lithium. Avec l'expansion et le refroidissement la nucléosynthèse s'arrête. Mais le champ de rayonnement était trop intense pour que les atomes se stabilisent ; une capture par un noyau d'un électron était immédiatement suivie par une photo-ionisation, c'est à dire l'extraction des électrons suite à l'absorption d'un photon de haute énergie. Cela a continué pendant 400.000 ans, tandis que l'univers s'étendait et était de plus en plus froid et sombre (Dalgarno (2006)). A cette époque, à un redshift  $z < 10000$ , les photons de haute énergie aient devenus assez rares pour que la recombinaison noyaux d'atome-électrons devienne significative, mais il faudra attendre  $z < 2000$  pour que l'univers devienne majoritairement neutre (Galli & Palla (1998) ; Seager et al. (2000)). Cette recombinaison des nucléons et des électrons dépend des énergies d'ionisation des espèces ; l'Hélium a été la première espèce neutre. Le manque de photons au cours de la période suivante dans l'histoire de l'Univers a donné le nom de l'époque : l'âge des ténèbres cosmiques ; l'avènement des espèces neutres signifie le début de la chimie. A un redshift  $z \sim 3000$ , He et  $H^+$  (ou  $He^+$ ) sont radiativement associés pour former les premières molécules de l'Univers :  $HeH^+$  et  $He^{+2}$  (Galli & Palla (1998) ; Lepp et al. (2002)). Il a

---

1. Le redshift est produit par l'effet Doppler lors de l'expansion de l'Univers. Plus le décalage vers le rouge de la lumière observée, est grand, plus loin dans le temps est son origine.  $t$  est l'âge de l'Univers :  $t = 14 \times 10^9 / (1 + z)^{3/2}$  ans, où  $z$  est le redshift

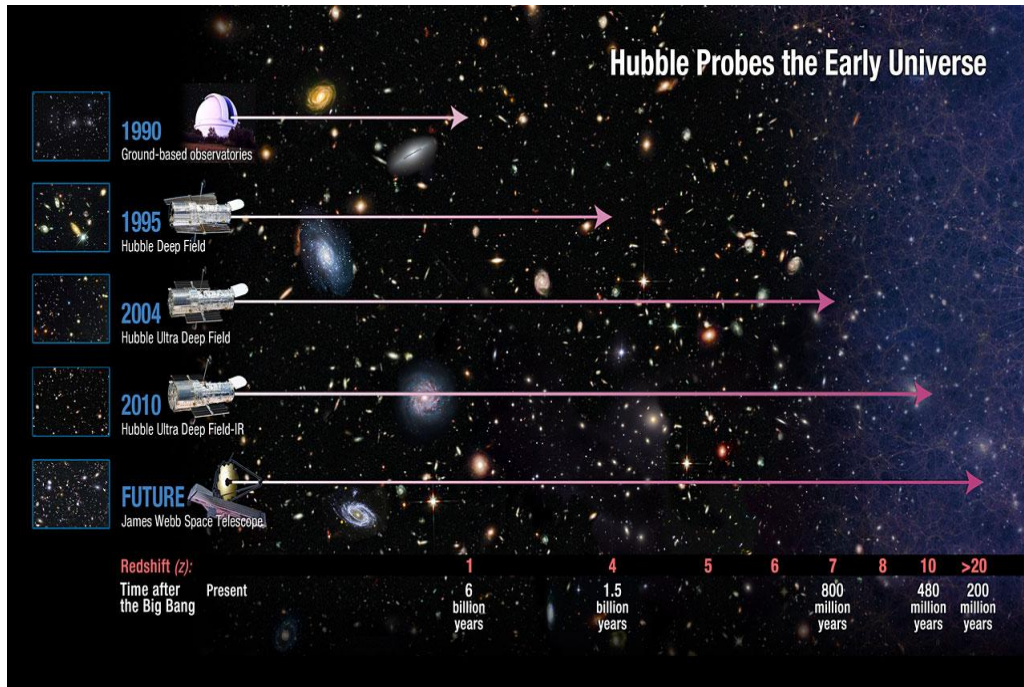


FIGURE 1.1 – Evolution du l'univers en fonction de  $z$ .

fallu arriver à  $z = 1000$  avant que la première molécule neutre,  $H_2$ , ne se forme.  $H_2$  est encore et toujours jusqu'à aujourd'hui la molécule dominante qui joue donc un rôle clé dans la formation des autres molécules au cours du temps. A  $z < 100$   $H_2$  se forme à partir de  $H^+ + H$  et par association radiative,  $H^+_2$ , par transfert de charge avec  $H$ . Autour de  $z = 100$  une nouvelle voie de formation plus efficace devient possible, le détachement associatif de  $H^-$  et  $H$ . Ces deux processus sont maintenant très minoritaires par rapport au mécanisme de la formation prédominant aujourd'hui, qui est la recombinaison de  $H$  sur la surface des grains pour former  $H_2$ . Deux atomes d'hydrogène ne peuvent pas simplement se recombiner en phase gazeuse. Sans l'existence d'un troisième corps, l'énergie libérée par la liaison des atomes ensemble ne peut être rayonnée. En effet ce processus est extrêmement lent car  $H_2$  n'a pas de moment dipolaire. La formation des grains nécessite la formation de  $C$ ,  $O$  et  $Si$ , constituants de la matière carbonée ou silicatée. Ces éléments ne sont toutefois disponibles qu'après la naissance et la mort des premières étoiles à  $z \sim 15$ . Après l'effondrement du gaz dans un premier temps puis la formation des premières étoiles géantes, leur mort met fin à l'âge des ténèbres cosmiques. En effet l'Univers est alors ionisé à nouveau par la lumière de ces étoiles. La nucléosynthèse à l'intérieur des étoiles de forte masse transforme l'hydrogène, par étape, en carbone, en oxygène et en d'autres espèces plus lourdes. Beaucoup d'étoiles dans cette période ont fini à leur mort par de violentes explosions - la plus éloignée découverte est à  $z = 8,3$  (Tanvir et al. (2009)). Elles ont donc éjecté les nouveaux éléments dans le milieu interstellaire, modifiant considérablement les conditions chimiques. Les observations de l'émission probable du continuum de la poussière vers des

quasars à  $z = 6,4$  indiquent que ces novae sont des producteurs efficaces de petits grains de poussière (Bertoldi et al. (2003)). Lorsque les grains sont protégés des radiations, ils ont des surfaces froides sur lesquelles des atomes puis des molécules de la phase gaz se condensent pour former lentement des couches de glace, principalement de  $H_2O$  et de  $CO$ . L'observation spectroscopique de ces glaces apporte la preuve de la formation de glace déjà à cette époque, au début de l'Univers (Dudley et al. (2008)). Cet enrichissement du milieu interstellaire avec des atomes lourds et des grains de poussière se poursuit pendant les prochains milliards d'années et continue encore aujourd'hui. La chimie organique observée sur Terre, sur d'autres corps de notre système solaire, autour d'étoiles jeunes et dans toutes les galaxies lointaines a son origine dans ces explosions. Elles ont débuté lorsque l'Univers n'avait qu'un peu plus d'un milliard d'années. La chimie a fait son entrée en tant que discipline avec la compilation de la table périodique de Mendeleïev en 1869. Plus tard les astronomes ont créé une nouvelle version de la table périodique, nommée la table périodique astronomique (figure 1. 2). Ici les éléments sont représentés par leur abondance universelle, plutôt que par leur masse ou nombre atomique

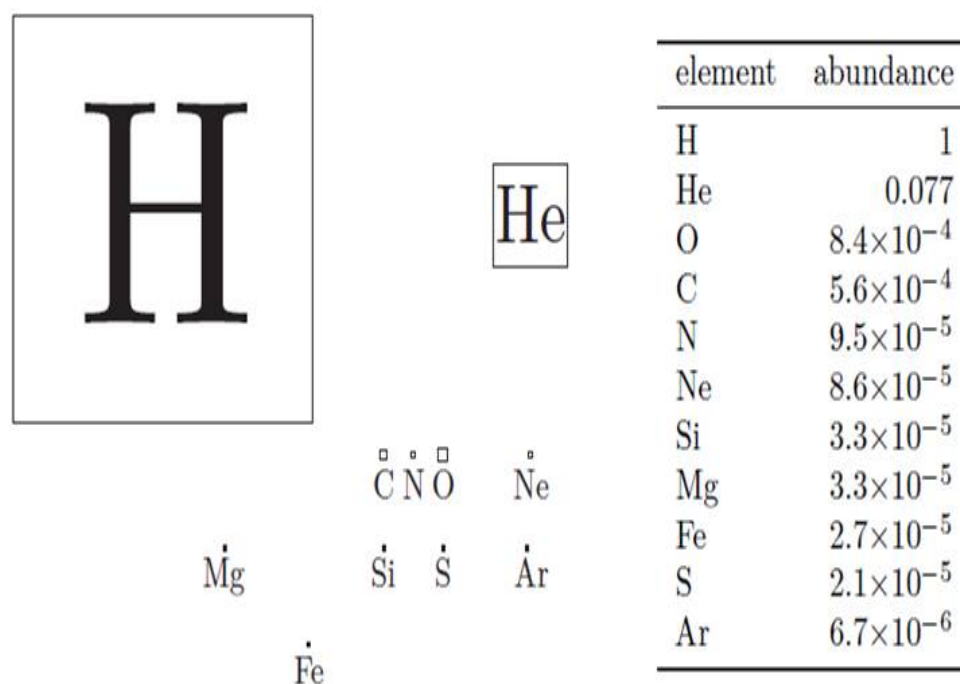


FIGURE 1.2 – Tableau périodique "astronomique". A droite on a l'abondance cosmique relative des éléments. (Stark et al. (2007))

On voit bien que l'Univers est majoritairement constitué d'hydrogène et d'hélium. Ce dernier élément a été produit au cours du Big Bang, et s'est également constitué par la suite. L'abondance cosmique relative des éléments essentiels pour la formation de la vie est donnée dans la partie droite de la table ci-dessus. Tous les éléments les plus lourds sont le résultat des processus de fusion puis de nucléation au sein des étoiles. L'abondance

cosmique est supposée être la même que celle du soleil.

## 1.2 Naissance stellaire, la vie et la mort (le cycle stellaire) :

Alors que la formation des toutes premières étoiles reste un mystère, le cycle de vie des étoiles telles que la notre est assez bien compris (Fig. 1.3). A l'exception des particules de poussière et des grosses molécules, la plupart des composés moléculaires sont facilement détruits lorsqu'ils sont exposés à des irradiations UV. Ce rayonnement est présent partout dans le milieu interstellaire. Par conséquent la chimie doit être recommencée à chaque cycle stellaire. Ce cycle commence avec la formation d'une région sur-dense dans un nuage qui se compose de gaz et de poussière, H, He, et des éléments plus lourds recyclés des générations stellaires précédentes. Ces nuages contiennent suffisamment de matière pour absorber une partie ou la totalité de la lumière UV interstellaire et protéger ainsi les molécules de la destruction. Les nuages les plus ténus dits, diffus, sont des environnements rigoureux où les molécules sont constamment détruites par la lumière UV. Le riche contenu moléculaire de ces nuages, découvert en premier dans les années 30, apparut par conséquent un peu comme une surprise (Snow & McCall (2006), pour une revue). CN, CH et CH<sup>+</sup> ont été les premières molécules découvertes. Maintenant, il est bien établi que des molécules de toutes tailles sont présentes dans ces nuages, y compris H<sub>2</sub>, CO, chaînes carbonées et H<sub>2</sub>CO. Leur présence, malgré le champ UV important implique des mécanismes de formation efficace. Pour la plupart des molécules, les réactions ion-neutre en phase gazeuse sont assez rapides pour expliquer les abondances observées. D'autres molécules, en particulier H<sub>2</sub>, exigent une voie de réaction impliquant les grains. Les nuages diffus peuvent être compactés suite à une série d'évènements, depuis les collisions des nuages diffus jusqu'à des apports d'énergie provenant des vents stellaires et des explosions de supernovae (Vazquez-Semadeni et al. (2003)). Le résultat est un nuage dense gravitationnellement lié, dont l'intérieur est complètement protégé contre les rayons UV externes. Les nuages denses sont ainsi froids (~10K) et les molécules dominent la chimie. Les fortes densités et les basses températures induisent de l'accrétion rapide des molécules en phase gaz à la surface des grains, formant les enveloppes de glaces (Van Dishoeck & Blake (1998), pour une revue). Ces grains sont aussi des sites chimiques actifs. Les nuages moléculaires contiennent des régions avec des cœurs plus denses, qui sont les lieux de naissance des étoiles de type solaire. La densité de ces cœurs peut atteindre jusqu'à 10<sup>5</sup> molécules cm<sup>-3</sup>, qui peut être comparée à la densité des nuages moléculaires qui est de 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> molécules cm<sup>-3</sup> et à la densité des nuages diffus qui est de l'ordre de 1-10<sup>2</sup> molécules cm<sup>-3</sup>. Et Pour comparaison, l'atmosphère sur Terre a une densité supérieure à 10<sup>19</sup> molécules cm<sup>-3</sup>. Si la densité du noyau compact est suffisamment élevée, elle provoquera un effondrement sous

l'effet de sa propre gravité. On a alors ce qu'on appelle un cœur pré-stellaires c'est-à-dire, qui finira par former une étoile. L'effondrement libère une grande quantité d'énergie qui menace de l'arrêter car la pression augmente suite à l'échauffement du gaz. La présence et la formation des molécules peuvent empêcher que cela ne se produise. En effet les molécules sont des réfrigérants efficaces : elles peuvent être excitées thermiquement dans des collisions dans une grande gamme de température et rayonner ensuite l'énergie reçue sous forme de photons à des longueurs d'onde spécifiques. Au cours de l'effondrement, le matériau de la protoétoile entre en rotation et libère son moment cinétique par le biais de jets de matière (outflows) ainsi que par la formation d'un disque dense, qui continue de croître autour de la protoétoile (Bachiller (1996) ; Jorgensen et al. (2005)). En raison de la forte densité du disque ( $> 10^6 \text{cm}^{-3}$ ), les grains se coagulent, formant des blocs de plus en plus grands et finalement des planètes (Dullemond & Dominik (2005) ; Johansen et al. (2007)). Ce processus se poursuit jusqu'à ce que l'étoile atteigne la séquence pré-principale après avoir dispersé dans les jets bipolaires le reste du nuage primitif. Il reste le disque qui va continuer à évoluer. Le grand nombre d'exo-planètes découvert montre que la production des planètes dans le disque est très efficace. Ce disque protoplanétaire n'est plus protégé par l'enveloppe protostellaire initiale et la chimie de surface est dominée par les rayonnements UV et la chaleur de la protoétoile. A très grandes distances les glaces peuvent survivre et une chimie active continuera à se produire (Chiang & Goldreich (1997)). La composition des comètes suggère qu'au moins une partie de la glace est pré-stellaire à l'origine (Bockelee-Morvan et al. (2000)). Pour les prochains milliards d'années, le plus intéressant de la chimie dans le système solaire aura lieu dans les comètes, les planètes et les lunes. Lorsque l'étoile se rapproche de la fin de sa vie, son atmosphère externe devient une usine de production de particules de poussière, de molécules complexes et d'agrégats de molécules, tout comme cela été fait dans les générations précédentes. Ces particules et macromolécules sont réinjectées dans le milieu interstellaire et le processus recommence. C'est le cycle de vie des étoiles de type solaire et des étoiles de faible masse en général. La formation des étoiles massives relève des mêmes processus, mais leur évolution exacte depuis les nuages moléculaires géants jusqu'aux étoiles est encore contestée. A la mort d'une étoile de forte masse, la matière expulsée est plus riche en éléments lourds (que les étoiles de type solaire ne sont pas capables de produire) qui iront se mélanger dans le milieu interstellaire diffus avec les restes de tous les types d'étoiles. Tous les types d'étoiles sont toutefois accompagnés au cours de leur cycle de vie d'une chimie riche qui évolue avec l'environnement physique, dépendant de la structure du nuage primitif, de sa masse, de sa densité, de sa température, de la présence plus au moins grande de poussière ainsi que des flux lumineux UV et des flux d'énergie. Les spectres moléculaires et atomiques sont les outils utilisés pour comprendre les processus physiques ; c'est le moyen le plus efficace pour étudier les processus astrophysiques, en particulier au cours des étapes initiales les plus froides de la formation des étoiles. Les abondances moléculaires

et atomiques affectent son environnement physique. Ce couplage entre la chimie et la physique implique la compréhension des processus chimiques dans l'espace.

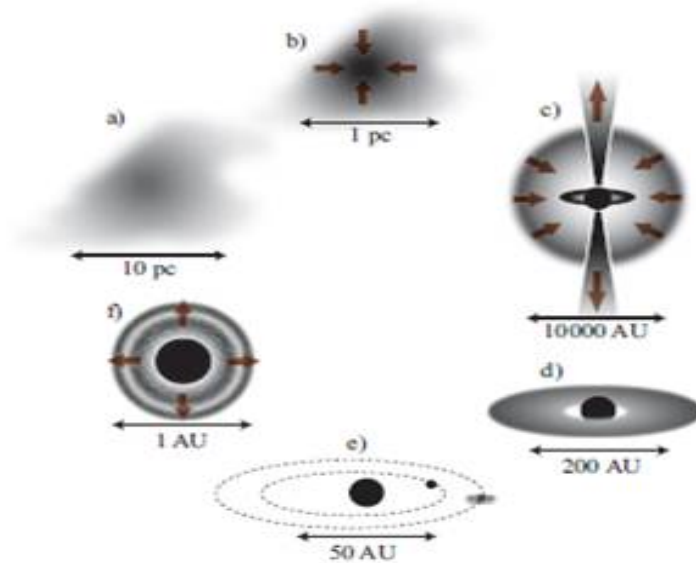


FIGURE 1.3 – Le cycle de vie stellaire de : a) les nuages diffus à f) la mort d'étoile.

Les nuages denses (b) contiennent des cœurs qui s'effondrent sous leur propre gravité pour former une protoétoile (c), qui est encore noyée dans le matériau du nuage primitif. Lorsque le nuage se contracte, l'étoile se forme accompagnée d'un jet bipolaire et d'un disque de poussière (d). Avec le temps, la matière du disque est incorporée dans les planètes ou dispersée entraînant la formation d'une étoile avec un système planétaire (e). Quand l'étoile meurt, les vents stellaires et les ondes de choc des novae dispersent des éléments nouvellement formés et les grains de poussière dans le milieu interstellaire diffus (f). Les échelles de longueur à chaque étape sont estimées approximativement car elles dépendent en fait de la taille du nuage primitif.

### 1.3 Le milieu interstellaire (MIS)

Le milieu interstellaire joue un rôle important dans l'évolution de notre galaxie comme celle de toutes les galaxies. La voie lactée est largement vide, les étoiles étant séparées par environ 2 pc dans le voisinage solaire. Le milieu interstellaire est essentiellement diffus. Il se concentre par endroit en nuages gazeux brillants composés essentiellement d'hydrogène au sein desquels sont mélangés des formations obscures. Les gaz chauds y côtoient des poussières froides. Une extraordinaire palette de températures et de densités survivent en équilibre de pression, et forment un immense laboratoire aux conditions extrêmes, où s'élabore une chimie complexe. La structure du MIS reflète l'histoire des étoiles, depuis leurs sites nébuleux de formation jusqu'aux complexes enveloppes éjectées en fin de leur



évolution. Le MIS est le milieu dans lequel baignent les étoiles. Il constitue environ 5% de la masse des étoiles et représente environ 0.5% de la masse totale de la galaxie, qui est dominée par la matière noire. La matière extrêmement ténue du milieu interstellaire se présente sous forme d'atomes ou de molécules libres d'une part, et de microscopiques particules solides d'autre part. On distingue ainsi les deux constituants suivants :

- Le gaz interstellaire (99%), composé en masse de 70% d'hydrogène, 28% d'hélium et environ 2% d'éléments lourds présents à l'état de traces.
- La poussière interstellaire solide ne représente que 1% en masse de la matière interstellaire. Les grains de poussière contiennent environ la moitié des éléments plus lourds que l'hélium du milieu interstellaire.

Ces deux constituants sont mélangés de façon plus au moins homogène à grande échelle et étroitement couplés par différents types d'échanges physico-chimiques et de transfert d'énergie par collision et rayonnement. La matière interstellaire est soumise à un certain nombre de facteurs qui vont lui communiquer de l'énergie :

- le rayonnement cosmique, composé de particules principalement relativistes,
- le champ magnétique galactique, de l'ordre de  $5\mu\text{G}$  en moyenne,
- le rayonnement électromagnétique.

Les densités énergétiques moyennes de rayonnement cosmique, de champ magnétique et de photons sont toute de l'ordre de  $1\text{eV}\cdot\text{cm}^{-3}$  dans le voisinage solaire.

Le MIS comprend de nombreux environnements différents, avec des propriétés physiques différentes. Ces milieux peuvent être classés schématiquement en cinq grandes catégories, ainsi qu'elles apparaissent dans la table 1.1 selon Spitzer et al. (1973). Ces catégories sont fondées sur les différences de température, de densité d'hydrogène, et d'état d'ionisation de l'hydrogène. Le résumé de ces propriétés pour chacun des composants du MIS est donné dans la table 1.1. selon Wooden (2004).

TABLE 1.1 – Les différentes phases du milieu interstellaire et leurs propriétés physiques (Wooden (2004)).

ISM component	common designation	T(K)	density( $\text{cm}^{-3}$ )	state of hydrogen
hot ionized medium	coronal gas	$10^6$	0.003	$\text{H}^+$
warm ionized medium	diffuse ionized gas	$10^4$	$> 10$	$\text{H}^+$
warm neutral medium	intercloud H I	$10^4$	0.1	H
atomic cold neutral medium	diffuse clouds	100	10-100	H + $\text{H}_2$
molecular cold neutral medium	molecular clouds	$< 50$	$10^3$ - $10^4$	$\text{H}_2$
	dense/dark clouds	10-20	$10^5$	
	dense cores	10-50	$10^5$ - $10^6$	
hot molecular cores	protostellar cores	100-300	$> 10^6$	$\text{H}_2$

Je vais décrire plus en détails dans la suite les régions les plus en rapport avec les travaux expérimentaux que j'ai menés.

### 1.3.1 Les nuages diffus

Les nuages diffus sont souvent entourés de régions plus denses et plus froides (Heiles (1967)). Les nuages diffus (milieu atomique neutre froid) sont composés principalement de l'hydrogène atomique neutre H (aussi noté HI) à des densités allant de 10 à 300  $\text{cm}^{-3}$ . La température varie entre 50 et 200K. En raison d'une faible extinction visuelle ( $A_V$  1 magnitude), les photons UV peuvent pénétrer facilement dans le nuage pour photodissocier et photoioniser les molécules. Les molécules présentes dans les nuages diffus sont généralement des espèces simples tel que  $\text{CH}^+$ , CH,  $\text{HCO}^+$ , HCN, HNC, CS,  $\text{H}_2\text{CO}$ , CO, OH et  $\text{C}_2$  (Lucas & Liszt (1997)), ou d'autres grosses molécules résistantes aux UV tels que les hydrocarbures polycycliques aromatiques (PAHs) ou d'autres amas (clusters) de carbone (Ehrenfreund & Schutte (2000)). Le rayonnement UV dans ces nuages est imposé par le champ UV interstellaire comme décrit par Draine (1978) qui vaut une valeur intégrée  $10^8$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  pour la gamme de longueur d'onde 100-200 nm.

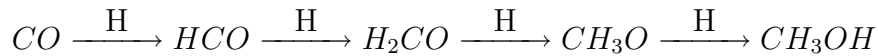
### 1.3.2 Les nuages denses

Les nuages denses (milieu moléculaire neutre froid, aussi appelés nuages sombres), soit les régions froides du milieu interstellaire, avec des densités d'hydrogène  $\text{H}_2$  d'environ  $10^5 \text{cm}^{-3}$ . La température peut y descendre aussi bas que 10K. L'extinction visuelle est généralement élevée et peut atteindre jusqu'à plusieurs centaines de magnitudes. A cause de cette extinction élevée, les photons UV du champ interstellaire ne peuvent pas pénétrer dans le nuage, d'où son nom de nuage sombre (dark cloud). Cependant, malgré l'extinction élevée, le champ UV à l'intérieur d'un nuage dense n'est pas totalement nul. Les rayons cosmiques peuvent pénétrer les nuages et ioniser l'hydrogène. Les électrons secondaires excitent l'hydrogène environnant, ce qui produit un faible niveau de photons UV lors de la désexcitation (Prasad & Tarafdar (1983)). On obtient ainsi un flux d'UV de  $10^3$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  dans la gamme de longueur d'onde de 100-200 nm (Gredel et al. (1989)). Ce faible flux UV permet l'existence d'un grand nombre de molécules dans les nuages denses. Pour une liste complète et mise à jour de l'ensemble des molécules détectées dans l'espace interstellaire (pas seulement dans les nuages denses), voir table (1.2) ci-dessous. Au moment de l'écriture de ces lignes, 160 molécules ont été détectées dans le milieu interstellaire ou circumstellaire parmi lesquelles 41 molécules sont d'origine extragalactique et sont citées sur le site :

<http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>

Si la chimie dans les nuages denses reste dominée par les réactions en phase gaz, la chimie y prend également une place importante. En raison de la basse température dans les nuages, les coefficients de collage sont proches de l'unité et la plupart des molécules se condensent donc sur les grains de poussière, principalement  $\text{H}_2\text{O}$  puis CO. Ces grains sont par conséquent couverts par des manteaux de glace. Le méthanol, par exemple, est effica-

cement formé en phase solide dans les nuages denses. Dans les régions où la température est inférieure à 25K, CO est complètement collé sur les grains de poussière et l'ajout successif d'atomes d'hydrogène conduit à la formation de CH<sub>3</sub>OH (Charnley et al. (1997)).



Lorsque la température s'élève au dessus de 140K (par exemple ; les cœurs moléculaires chauds), du méthanol est évaporé en phase gazeuse. Une fois dans la phase gazeuse, le méthanol protoné peut réagir pour former le dimethyl ether (DME ou CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>) via le transfert du cation méthyle (CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> (Karpas & Meotner (1989)), CH<sub>3</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup> + CH<sub>3</sub>OH → (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O, réaction qui est suivie par une recombinaison dissociative électronique, pour produire CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>. Le rayonnement cosmique comme le rayonnement UV peuvent déposer de l'énergie dans les manteaux de glace, mais le champ UV est 10 fois plus efficace que les rayons cosmiques (Shen et al. (2004)). Les photons UV peuvent créer des radicaux dans les manteaux de glace. Cela a deux conséquences : tout d'abord, la chimie des radicaux induite par les UV dans les manteaux peut créer des molécules qui ne peuvent pas se former en phase gazeuse ; deuxièmement, l'énergie libérée par les radicaux cause (provoque) le chauffage du grain et la désorption des molécules en phase gaz (Shen et al. (2004)). Les molécules dans les glaces interstellaires ont été détectées dans le spectre infrarouge des nuages denses au voisinage des protoétoiles massives (Gibb et al. (2004)). Les molécules les plus abondantes dans ces glaces sont ; H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH et NH<sub>3</sub> (Whittet et al. (1996)). D'autres espèces, y compris OCS, H<sub>2</sub>CO, HCOOH, CH<sub>4</sub> et OCN<sup>-</sup> ont été observées dans d'autres protoétoiles massives (dHendecourt et al. (1996)) ainsi que dans des protoétoiles de faible masse (Boogert et al. (2004)). Dans les simulations au laboratoire, de nombreuses autres espèces ont été produites par irradiation UV de glaces de compositions identiques aux glaces interstellaires. Ainsi des produits sont formés y compris, des radicaux, des nouvelles molécules et des matériaux organiques complexes (Gerakines et al. (2000)).

[!htbp]

### 1.3.3 Les cœurs moléculaires chauds :

Les étoiles se forment à l'intérieur des nuages denses, tel que décrit dans la section 1.2, par l'effondrement de ce nuage dense. Cet effondrement pourrait être déclenché par un événement énergétique comme l'explosion d'une supernova voisine qui génère des ondes de choc. Ces ondes de choc créent des régions avec une densité locale plus élevée, qui agissent comme des points de nucléation pour déclencher l'effondrement gravitationnel. Ces régions à forte densité sont aussi connues sous le nom de cœurs chauds moléculaires, ou hot corinos dans le cas des objets protostellaires de faible masse (Ceccarelli et al. (2004)). Les cœurs



chauds moléculaires ont des températures de l'ordre de 100-300K et des densités de plus de  $10^6 \text{ cm}^{-3}$  (voir Table 1.3). Leur durée de vie est plutôt courte à l'échelle astronomique, de l'ordre de  $10^5$  années. En raison de la température relativement élevée, les molécules qui étaient à l'origine condensées sur les grains de poussière, s'évaporent dans la phase gazeuse. Dans la phase gaz chaude, d'autres réactions peuvent avoir lieu et de nouvelles molécules complexes se former (voir Charnley et al. (1992)).

TABLE 1.3 – Liste de molécules détectées en phase gaz, avec leurs abondances dans le cas d'un nuage moléculaire (L134N), de glaces protostellaires (NGC7538 :IRS9), de cœur chaud protostellaire (Orion KL), de hot corino IRAS 16293-2422 (I16293 O.P.), ou de région froide : partie externe la moins dense de IRAS 16293-2422 (I16293 O. P.), et coma cométaire (Hale-Boppe). Extrait de Schoier et al. (2002).

molecule	L134N	NGC7538 :IRS9	Orion KL
CO	$1 \times 10^{-4}$	$(1-5) \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-4}$
HCN	$7 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-7}$
HC <sub>3</sub> N	$4 \times 10^{-10}$	-	$2 \times 10^{-9}$
CH <sub>3</sub> CN	$< 4 \times 10^{-10}$	-	$2 \times 10^{-8}$
H <sub>2</sub> CO	$2 \times 10^{-8}$	$(1-4) \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-8}$
CH <sub>3</sub> OH	$5 \times 10^{-9}$	$(2-10) \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-8}$
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	-	-	$1 \times 10^{-8}$
HCOOH	$3 \times 10^{-10}$	$(2-10) \times 10^{-7}$	$8 \times 10^{-10}$
HCOOCH <sub>3</sub>	-	-	$1 \times 10^{-8}$
molecule	I16293 H.C.	I16293 O.P.	Hale-Bopp
CO	-	$4.0 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$
HCN	-	$1.1 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-7}$
HC <sub>3</sub> N	$1.0 \times 10^{-9}$	$< 1.0 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-8}$
CH <sub>3</sub> CN	$7.5 \times 10^{-9}$	$< 8.0 \times 10^{-11}$	$1 \times 10^{-8}$
H <sub>2</sub> CO	$6.0 \times 10^{-8}$	$7.0 \times 10^{-10}$	$5 \times 10^{-7}$
CH <sub>3</sub> OH	$3.0 \times 10^{-7}$	$3.5 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-6}$
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	$2.4 \times 10^{-7}$	-	-
HCOOH	$6.2 \times 10^{-8}$	-	$5 \times 10^{-8}$
HCOOCH <sub>3</sub>	$< 6.0 \times 10^{-8}$	-	$4 \times 10^{-6}$

## 1.4 Les poussières interstellaires :

### 1.4.1 Les poussières interstellaires :

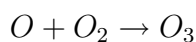
La poussière dans une galaxie spirale ne représente qu'une infime partie de la masse de la galaxie, soit environ 1% de la masse du milieu interstellaire, qui lui même (gaz + poussière) ne représente que 10% de la masse visible. Cependant elle joue un rôle déterminant dans le milieu interstellaire. Les grains ne sont pas aisés à détecter, car ils

n'absorbent pas à des fréquences bien précises comme les atomes ou les ions constituant le gaz. On ne peut pas les détecter de façon univoque en spectroscopie ; des bandes larges d'émission ou d'absorption sont cependant typiques de certaines classes de poussières. Historiquement, la présence de ces poussières dans le milieu interstellaire a été imaginée lorsqu'on a commencé à voir des "trous" dans la Voie Lactée. C'est du moins ce que suggéra William Herschel en 1780 en les interprétant comme la conséquence d'un effet d'écran dû à de la matière sur la ligne de visée. Par la suite, l'identification de nébuleuses par réflexion permit de visualiser directement dans certains endroits cette matière. Dans ces nébuleuses, les poussières interstellaires sont rendues visibles car elles réfléchissent la lumière des étoiles très chaudes et très brillantes situées dans le voisinage. En 1919, l'analyse du spectre de ces nébuleuses montra que celui-ci était identique à celui des étoiles excitatrices. Ceci signifiait que la taille des particules réfléchissant la lumière était au moins égale à sa longueur d'onde. En d'autres termes, c'était de la matière solide. Les poussières interstellaires semblent composées d'un mélange de silicates divers (silicates d'aluminium, de fer, de magnésium ...), de carbone (sous forme de graphite) et de glaces diverses (eau, ammoniac, méthane). On peut représenter un grain interstellaire comme un noyau de silicates recouvert de glaces qui se sont condensées à la surface. La taille de ces grains varie de quelques nanomètres à un micron environ (Mathis et al. (1977)), taille proche de la longueur d'onde du bleu ( $0,4 \mu\text{m}$ ). L'effet de cette poussière sur le rayonnement des étoiles va être de la diffuser dans les longueurs d'onde proche de la taille des grains, c'est pourquoi on observera un rougissement dû à la poussière. La formation de ces grains de poussière se fait dans les couches externes des étoiles géantes rouges.

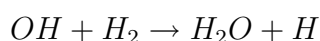
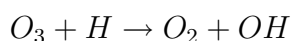
### 1.4.2 La chimie à la surface des grains de poussière :

Il est maintenant clairement établi que la chimie à la surface des grains joue un rôle très important dans la formation et la destruction de molécules interstellaires. On sait depuis longtemps que  $\text{H}_2$  ne peut se former que sur les grains, puisque sa formation en phase gazeuse est impossible (Hollenbach & Salpeter (1971) ; Cazaux & Tielens (2004) ; Cuppen & Herbst (2005) ; Cuppen et al. (2006)). Bien qu'on soupçonne que d'autres molécules se forment de la même manière, il existe de nombreuses preuves directes ou indirectes de l'existence d'une chimie sur les grains. La preuve la plus directe est la présence de  $\text{CO}_2$  dans les manteaux de glace qui recouvrent les grains dans les parties profondes des nuages moléculaires, alors que cette molécule est peu abondante en phase gazeuse. Une indication indirecte pourrait être l'abondance relative considérable des formes deutérées de nombreuses molécules ( $\text{HDO}$ ,  $\text{HDCO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OD}$ , etc.) et même doublement deutérées comme  $\text{D}_2\text{CO}$  et  $\text{ND}_2\text{O}$  (Turner (1990), Loinard et al. (2000), Loinard et al. (2001)). Les réactions à la surface des grains de poussière jouent un rôle crucial dans les différents environnements astrophysiques. La formation de  $\text{H}_2$  sur la surface du grain a été évoquée

pendant plusieurs années (au début en 1963 par Gould & Salpeter (1963)) et confirmée récemment par des travaux en laboratoire (Hornekaer et al. (2003); Roser et al. (2002), Amiaud et al. (2006)), il en est de même pour  $H_2O$  (Miyachi et al. (2008), Ioppolo et al. (2008), Mokrane et al. (2009), Dulieu et al. (2010)).  $H_2O$  est ainsi formée par une réaction d'association où le produit formé par les deux réactifs est stabilisé par un troisième corps (ici, le grain). Ce processus conduit alors à la formation de  $H_2O$  un autre élément clé du MIS via :



ou via un ensemble de réactions où  $O_2$  joue le rôle de catalyseur :



qui a pour effet global :  $O + H_2 \rightarrow H_2O$

Ce point sera abordé plus en détail au chapitre 4. D'autres molécules importantes seront formées de manière identique, comme  $NH_3$  (à partir de l'azote atomique) et  $CH_4$  (à partir du carbone atomique).

## 1.5 Les glaces dans les régions de formation stellaire :

La présence de glace en général et de la glace d'eau en particulier dans le milieu interstellaire a été proposée dans la littérature astrophysique pour la première fois par Eddington (1926), en s'appuyant sur l'argument selon lequel les nuages obscurs entre les étoiles avaient leur intérieur protégé, et les molécules d'eau pouvaient s'agréger pour former des petites particules à l'intérieur de ces nuages. C'était 23 ans après la découverte de la première raie d'absorption du Calcium ionisé interstellaire (Hartmann (1904)) et juste avant la première identification d'une espèce moléculaire interstellaire (CH) (Swings & Rosenfeld (1937)). Eddington avait raison : la glace est présente dans l'espace. Lors de l'évolution des régions diffuses aux nuages denses, la glace d'eau ( $H_2O$ ) est la première à se former. Elle est en fait l'espèce la plus commune des glaces dans tous les nuages moléculaires (Bergin et al. (2005); Sonnentrucker et al. (2008)) suivie de près par le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et le monoxyde de carbone (CO).

### 1.5.1 Observation de la glace :

La glace d'eau a été détectée pour la première fois dans les années 1970, peu de temps après, les différents types de glaces ont été reconnus comme étant des constituants communs des nuages moléculaires (Gillett & Forrest (1973); Merrill et al. (1976)). Au fil des années  $H_2O$ ,  $CO_2$ , CO,  $CH_3OH$ ,  $NH_3$  ont été observés, et pour certains, leurs abondances ont été établies dans une vaste gamme d'environnements astrophysiques, incluant notam-

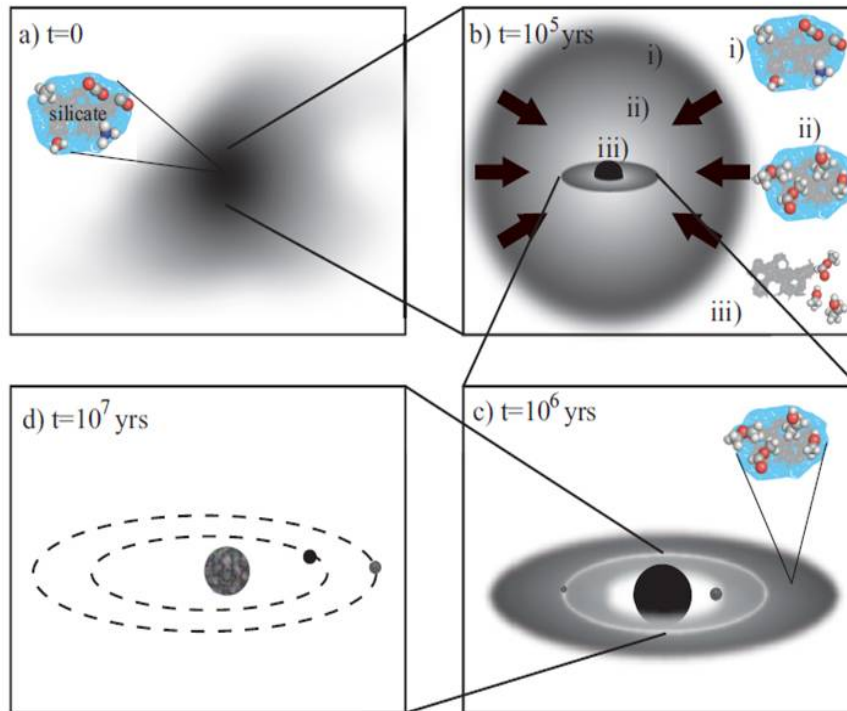


FIGURE 1.4 – L'évolution de la glace au cours des formations stellaire et planétaire. À partir de la formation de simple glace dans le nuage dense ou le cœur dense (a), la chaleur et les rayonnements UV de la protoétoile peut entraîner un mélange de glace plus complexe (b, ii), qui s'évapore à proximité de la protoétoile (b. iii). Une partie de cette glace est incorporée dans le disque protoplanétaire (c), au delà dans les comètes et les planètes (d). (Extrait de van Dishoeck (2002))

ment les régions intérieures et extérieures des nuages moléculaires denses, les enveloppes proto-stellaires et les disques protoplanétaires (Knez et al. (2005); Gibb et al. (2004); Boogert et al. (2008); Pontoppidan et al. (2005)). Ces glaces se trouvent à la surface des particules de poussière submicroniques. Leur composition, leur origine et leur évolution sont traités en détail par Whittet et al. (1992).

La Figure 1. 5. montre le spectre infrarouge vers la protoétoile W33 avec l'identification de plusieurs espèces de glace. Les spectres des nuages moléculaires comme ceux des disques circumstellaires partagent la plupart des caractéristiques spectrales observées en direction des protoétoiles, avec une détection claire de glace de  $\text{H}_2\text{O}$ , de  $\text{CO}_2$  et de glace de CO et une signature des silicates formant le cœur des grains à  $10 \mu\text{m}$  (Knez et al. (2005), Pontoppidan et al. (2005)). Le spectre de la protoétoile W33A est dominé par l'absorption de glace  $\text{H}_2\text{O}$  et des silicates aux alentours de 3,1 et 9,7 m respectivement (Capps et al. (1978)). D'autres glaces ont été détectées notamment CO,  $\text{CO}_2$ , OCS,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4$  et toutes les espèces CN, noté XCN (Willner et al. (1982); Allamandola et al. (1992); Palumbo et al. (1995); Boogert et al. (1996); Gerakines et al. (1999); Pendleton et al. (1999)).



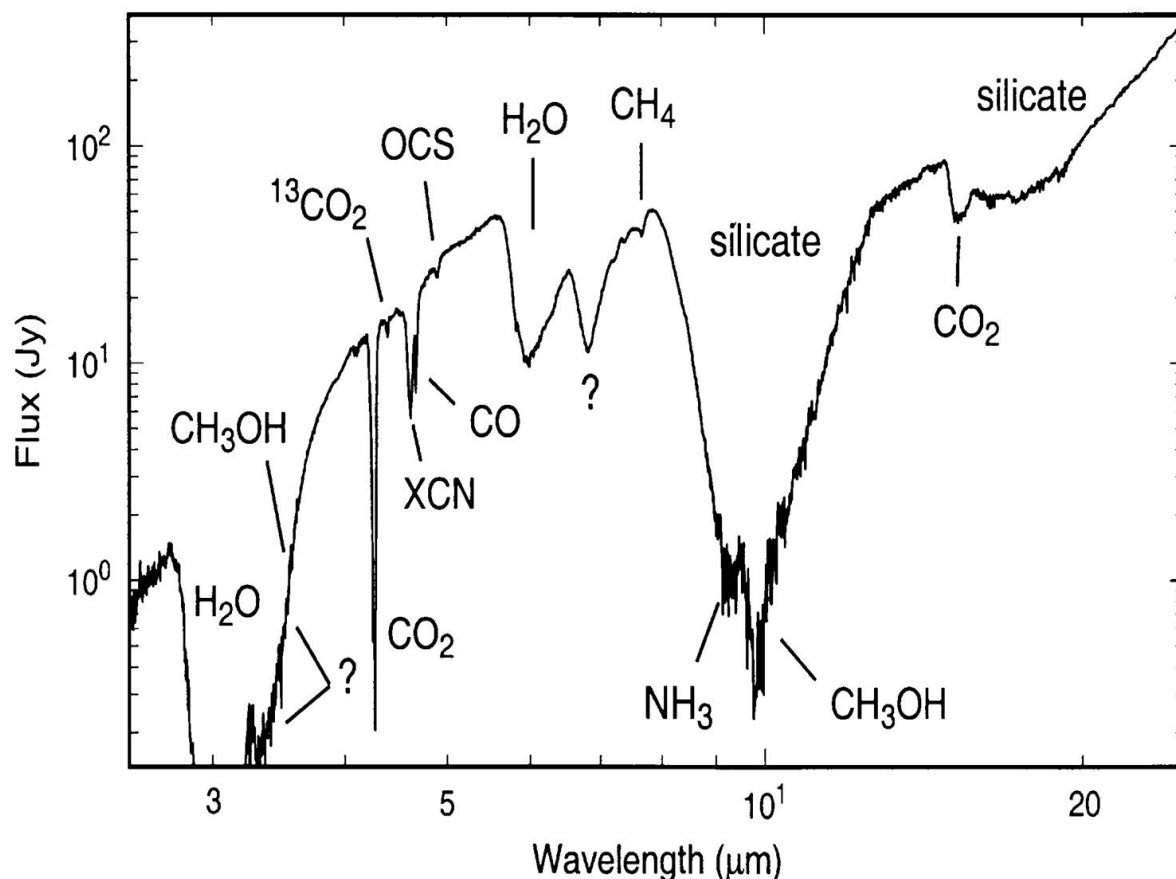


FIGURE 1.5 – Spectre de la glace en direction de la protoétoile W33A (Gibb et al. (2000)). Ce spectre montre les signatures d'absorption attribuées aux bandes des silicates et des nombreuses molécules dans les manteaux de glace.

### 1.5.2 Les premières glaces :

D'après les observations, les premières glaces sont apparues dans les nuages moléculaires denses. Les observations montrent que la formation de ces glaces n'est pas possible sur les bords des nuages où le champ d'irradiation est fort. Cela ne veut pas dire que les molécules ne se forment pas sur des surfaces dans les environnements des nuages moléculaires denses.

Les voies réactionnelles proposées pour expliquer la formation des glaces interstellaires ont changé au fil des années. C'est la combinaison de la théorie, des observations et des expériences menées au laboratoire qui nous permettent d'apporter aujourd'hui des informations plus détaillées. Eddington est le premier à avoir proposé l'existence de la glace dans le milieu interstellaire. Il a supposé que la glace pouvait se former comme dans notre atmosphère, où des molécules en phase gazeuse gèlent pour former des solides. Cela peut expliquer certaines glaces observées dans les nuages moléculaires, en particulier la glace de CO mais, pour la plupart des glaces, les mécanismes de production en phase gazeuse sont simplement inefficaces pour expliquer les abondances observées. Cela est particulièrement vrai dans le cas de H<sub>2</sub>O qui est une espèce très peu abondante dans la

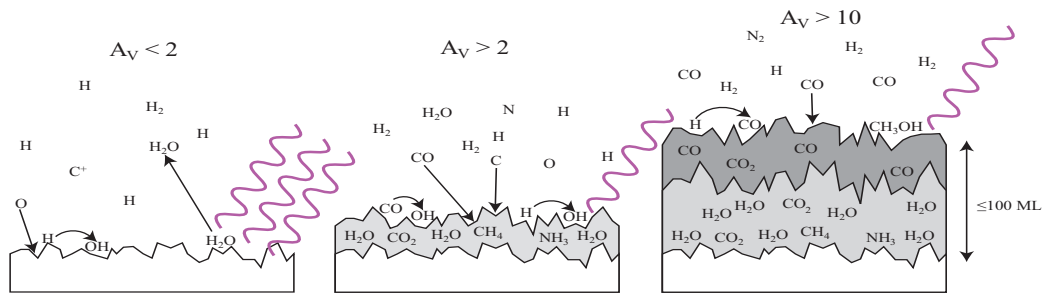


FIGURE 1.6 – Evolution de la glace dans les nuages moléculaires depuis le nuage diffus jusqu’au nuage dense, avant le début de la formation stellaire. La couche de glace apparaît structurée en plusieurs sous couches. (Extrait de Oberg et al. (2009))

phase gaz des nuages moléculaires froids car ”gelée” à la surface des grains, formant ainsi un manteau de glace. Une décennie après Eddington (1926), on propose une chimie où d’abord les atomes C, O et N se condensent sur les particules constituant la poussière, qui ensuite réagissent avec l’hydrogène pour former un composé de glace de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{NH}_3$ . La glace est constituée principalement par les atomes d’hydrogène puisque l’hydrogène est plus abondant que les atomes les plus lourds tel que C ou O et la probabilité pour qu’un atome spécifique réagisse avec l’hydrogène atomique dépasse de loin la probabilité qu’il réagisse avec un atome de carbone C ou d’oxygène O. Tielens & Hagen (1982)) proposent un mécanisme de formation des glaces en combinant la chimie en phase gaz et la chimie sur les grains où les atomes sont accrétés à la surface des grains, en fonction de leur abondance en phase gazeuse et de leurs probabilités de collage. A des températures typiques du nuage moléculaire d’environ 10K, l’atome d’hydrogène va parcourir la surface des grains plus rapidement que C, N et O. Par conséquent la glace formée la plus abondante est une glace hydrogénée, comme :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{NH}_3$ . Des études au laboratoire (Hiraoka et al. (1998) ; Watanabe & Kouchi (2002), Watanabe et al. (2003)), proposent des réactions à la surface des grains. Parmi ces études il y a l’hydrogénation de CO pour former  $\text{H}_2\text{CO}$  et  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Un des principaux résultats expérimentaux est que, dans un mélange moléculaire et atomique de CO et C ou  $\text{N}_2\text{O}$  et O, les atomes d’hydrogène réagissent préférentiellement avec des atomes plutôt que des molécules (Hiraoka et al. (1998)).

L’hydrogénation de la glace pure de CO, forme  $\text{H}_2\text{CO}$  puis  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  et  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  (Watanabe et al. (2003), Oberg et al. (2010)).

### 1.5.3 Une chimie complexe dans le milieu interstellaire :

La chimie de surface du CO, impliquant un réseau de réactions successives avec O, H et des traces de C et N, conduit par de différentes voies chimiques à la formation de nombreux composés hydrogénés et complexes. Ces espèces sont détectées autour de nombreuses proto-étoiles lumineuses, les noyaux dits chauds qui sont habituellement entourés par des régions chaudes ( $>100$  K) et denses ( $>10^6$  cm $^{-3}$ ). Il est maintenant bien admis que les espèces (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCOOH ...) se forment pendant la phase froide des nuages ( $<50$ K) et se subliment lors de la première phase de la formation des étoiles lorsque les grains couverts de glace sont chauffés dans la gamme de 50-150K. Parmi ces molécules lourdes, il y a deux importants isomères, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> (Diméthyl-éther ou DME) et CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (éthanol) que je traiterai en détail dans le chapitre 5.

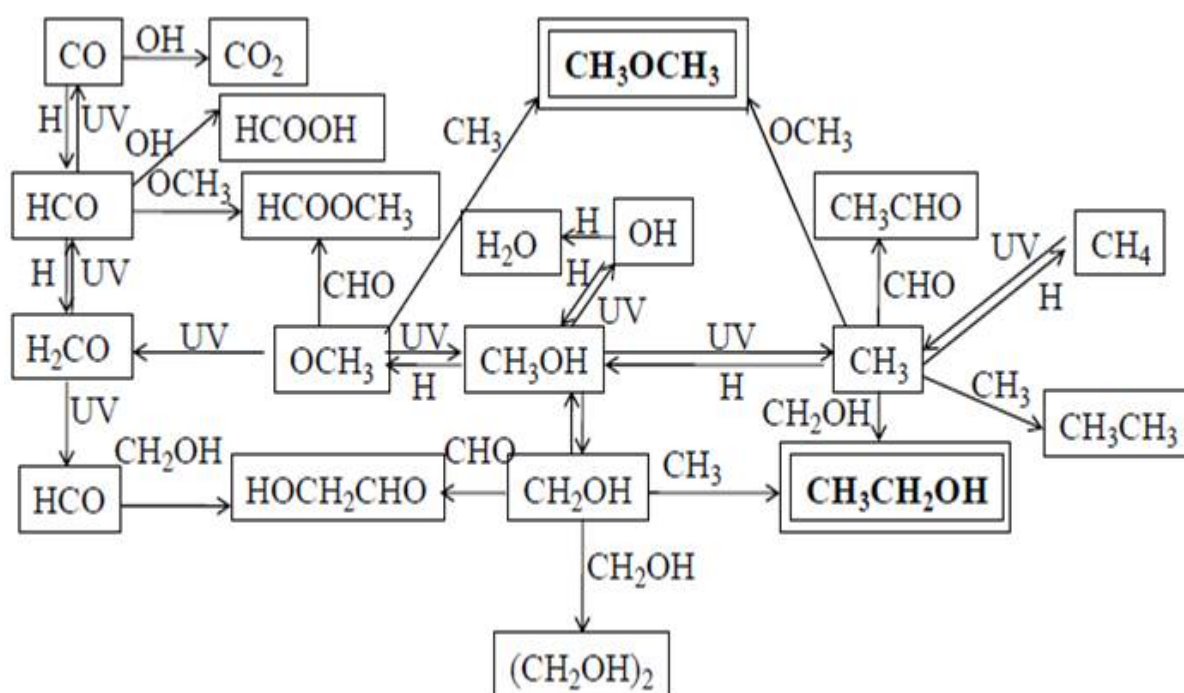


FIGURE 1.7 – Schéma de réaction proposé pour former des glaces complexes à partir de CO.

Le schéma de la figure 1. 6, présente un scénario des voies réactionnelles de formation des molécules complexes via l'hydrogénation successive de CO. Les rayons cosmiques et les photons UV brisent les molécules en petits fragments qui diffusent par la suite et se recombinent en espèces plus complexes. Récemment, Garrod et al. (2006), Garrod et al. (2008) étudient la formation des molécules organiques complexes sur la glace via des réactions impliquant des espèces tel que : H, OH, CO, HCO, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>2</sub>OH, NH, et NH<sub>2</sub> qui sont produites principalement par photodissociation induite des rayons cosmiques sur des glaces granulaires formées lors des premières phases les plus froides de l'évolution.

### 1.5.4 Observation des glaces évaporées en phase gazeuse :

L'évaporation de la glace est nécessaire pour expliquer les observations des molécules en phase gazeuse dans les cœurs des nuages, dans les nuages et dans les enveloppes protostellaires. L'évaporation thermique est possible une fois que la protoétoile a commencé à chauffer. Cela explique l'abondance en phase gaz de l'eau et de certaines molécules complexes comme le diméthyl éther et l'éthanol dans les régions intérieures des enveloppes protostellaires ainsi que la présence des molécules complexes. La grande abondance de ces deux espèces nécessite soit, une voie de formation en phase gazeuse à partir de la désorption thermique du méthanol de la surface du grain après une recombinaison dissociative d'électron (Peeters et al. 2005). Les températures de désorption pour un certain nombre d'espèces ont été étudiées expérimentalement et la détermination des énergies de désorption des espèces volatiles telles que  $N_2$  et  $CO$ , désorbant à 30K aux composés plus complexes tel que  $H_2O$  (Fraser et al. (2001)) et un grand nombre de molécules organiques (Sandford & Allamandola (1988), Collings et al. (2004), Oberg et al. (2005)). J'ai mené au chapitre 5 de cette thèse une étude expérimentale pour déterminer les énergies de désorption du diméthyl éther et de l'éthanol, ces résultats sont comparés à ceux obtenus par l'équipe (LPMAA) de l'université Pierre et Marie Curie sur l'acide acétique et le DMAA. Ces résultats expérimentaux sont confrontés aux prévisions théoriques obtenues par l'équipe de chimie théorique (LCT).

### 1.5.5 La nécessité des expériences au laboratoire :

Les études au laboratoire de l'état solide a deux objectifs : l'identification des spectres de glace et la simulation des processus astrophysiques. Les observations astrophysiques nous fournissent directement des spectres d'interaction entre la lumière et la matière des objets spécifiques à des moments précis, tandis que les études au laboratoire sont nécessaires pour identifier les espèces produites dans les spectres observés. La spectroscopie de laboratoire est également nécessaire pour extraire des informations sur les conditions physiques à partir des spectres, comme la densité et la température. Le deuxième challenge des observations astrophysiques (de l'astrophysique observationnelle), est le fait que les échelles de temps astrophysiques sont généralement des ordres de grandeur plus grandes que l'espérance de vie de l'homme, ainsi même l'effondrement relativement rapide des noyaux des nuages pour former des protoétoiles prends au minimum 1000 ans. Ainsi il est rarement possible d'observer soit le produit chimique ou l'évolution chimique d'un objet spécifique. Les observations visent plutôt à fournir des informations " instantanées " de l'évolution sur un grand nombre d'objets à différents stades d'évolution, puis de les mettre dans une séquence évolutive. Ce n'est pas trivial et les études des différents processus astrophysiques menées au laboratoire sont la clé pour résoudre le puzzle. Au laboratoire, l'évolution chimique est accélérée par l'augmentation du flux UV ou la vi-

tesse de chauffage ou tout autre paramètre. Il est donc possible d'étudier chaque étape de l'évolution de la glace sur les échelles du temps de minutes ou d'heures au lieu de milliers d'années, puis d'extrapoler les prédictions du laboratoire pour interpréter les observations astrophysiques.



# Chapitre 2

## FORMOLISM

L'expérience FORMOLISM (FORmation des MOLécules dans le Milieu InterStellaire) a été conçue pour étudier les réactions physico-chimiques sur des surfaces d'intérêt astrophysique, dans des conditions similaires à celles du MIS, très basses pressions, très faibles flux et très basses températures.

### L'ensemble d'appareils expérimentaux :

Un schéma complet du dispositif expérimental FORMOLISM installé à l'université de Cergy Pontoise est présenté dans la Figure 2.1. Cet appareil consiste en :

1. Une chambre ultra vide (UHV).
2. Un spectromètre de masse à Quadrupôle (QMS).
3. Un porte-échantillon cryogénique.
4. Deux jets atomiques (moléculaires) à triple pompage différentiel.
5. Un laser UV et un spectromètre de masse à temps de vol.

Chacune des quatre premières parties qui ont été utilisées pour ce travail de thèse est décrite en détail dans les sections suivantes.

### 2.1 L'enceinte ultravide :

La chambre principale se compose d'un cylindre en acier inoxydable de 120 cm de long et d'un diamètre de 30 cm (soit un volume de  $\sim 85$  litres) confectionnée par MECA2000. Le pompage est assuré par une pompe turbo moléculaire 1000 l/s, mais aussi par une pompe à sublimation de titane et une pompe ionique, ce qui permet un pompage plus efficace de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar, correspondant à une densité résiduelle de  $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Cette pression résiduelle dans la chambre est due principalement à l'hydrogène moléculaire et à la vapeur d'eau. Cette densité reste élevée par rapport celle du milieu interstellaire, qui est estimée à  $\sim 10^4 \text{ cm}^{-3}$  dans les cœurs denses (Williams & Herbst (2002)). 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  $D_2$  et  $D_2O$ ) absorbées dans les parois de l'enceinte principale désorbent en permanence. Afin de minimiser cet effet et pour réussir à garder un vide meilleur, la chambre est périodiquement chauffée jusqu'à  $100^\circ C$  pendant quelques jours, c'est ce qu'on appelle l'étuvage qui 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. Pour plus détail voir la section qui suit. 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 de une à deux heures.

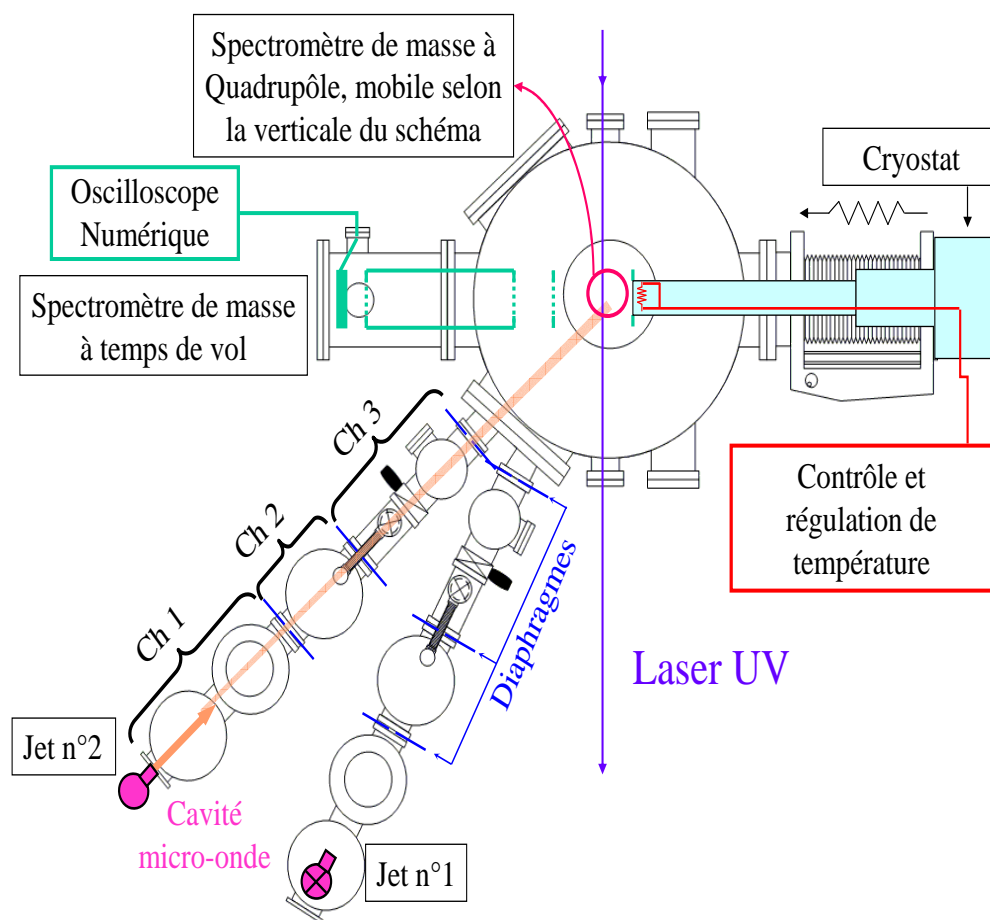


FIGURE 2.1 – Schéma général complet du dispositif FORMOLISM.

## 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  $100^{\circ}\text{C}$ , limite imposée par la température maximale supportée 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 de chauffage 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 augmente 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 à  $20^{\circ}\text{C}$  et la pression finale à  $10^{-10}$  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.

La figure 2.2. montre les espèces présentes dans l'enceinte avant et après l'étuvage, mesurées à l'aide du QMS.

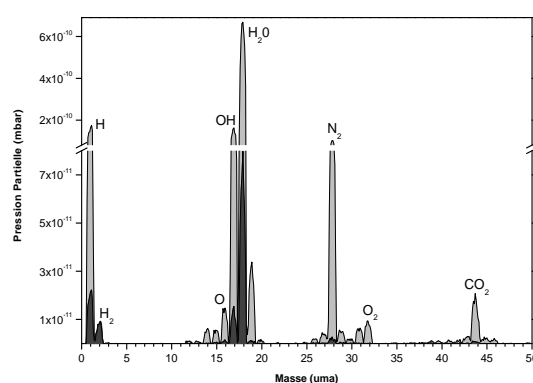


FIGURE 2.2 – Le gaz résiduel mesuré par le QMS dans l'enceinte, avant l'étuvage (gris) et après l'étuvage (noir). Certaines espèces disparaissent, ainsi que leurs fractions qui sont formées par craquage dans la tête du QMS. Les pics principaux sont ceux d'hydrogène ( $M = 1,2$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  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 :

Le porte-échantillon (auss 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 puissent 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.

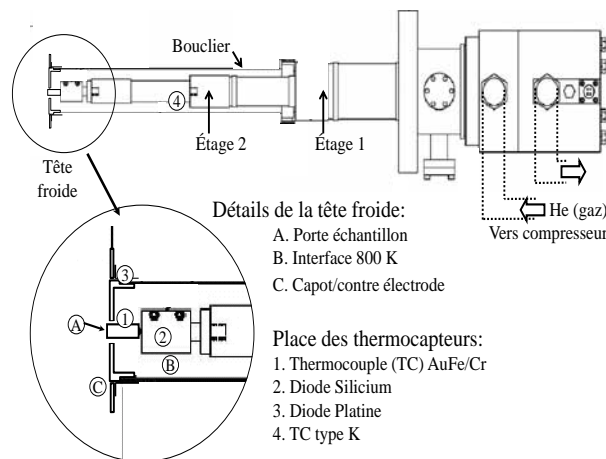


FIGURE 2.3 – Vue générale du cryostat avec les détails sur la tête froide, en particulier la localisation des thermocapteurs utilisés pour la mesure des températures et la régulation thermique.

### 2.3.1 Mesure et contrôle de la température :

Il y a quatre différents types de capteurs pour mesurer la température du cryostat : un thermocouple de type KP (Au0.07%-Fe/Chromel), un thermocouple de type K (Nickel-Chrome/Nickel-Aluminium), une diode silicium (DT470) et un thermomètre à résistance de platine. Les mesures sont faites à différents endroits du système (fig. 2.3) en fonction de leurs rôles respectifs. Le thermocouple 1 (fig. 2. 3) mesure la température réelle de l'échantillon avec une grande précision. La diode silicium 2 est utilisée par le régulateur. Le thermomètre à résistance de platine 3 mesure la température du bouclier tandis que le thermocouple de type K, 4, vérifie que la température du 2eme étage du cryostat ne dépasse pas la limite de 350K. Tous les thermomètres et la résistance électrique située à l'extrémité de l'interface 800 K sont connectés à un contrôleur (Lakeshore 340), qui permet la mesure de différentes températures et la régulation de la température de l'échantillon. Cette dernière est obtenue en faisant varier la puissance injectée dans la résistance chauffante. Les tensions aux bornes des thermocouples sont converties en température, en incluant les courbes de calibration dans le contrôleur. On régule la température à l'aide d'un asservissement électronique appelé Proportionnel-Intégral-Dérivé (PID) qui contrôle la puissance délivrée par la résistance chauffante. Un code écrit sous Labview nous permet de vérifier et de contrôler la température de l'échantillon par ordinateur. Labview est ainsi capable de contrôler avec précision la puissance de chauffage mise en place pour obtenir une augmentation linéaire de la température de l'échantillon lors des expériences TPD (Temperature Programmed Desorption). Un programme permet de suivre et de visualiser les températures lors de toutes les opérations (refroidissement, TPD, étuvage).

## 2.4 Le diffuseur de vapeur d'eau :

Le diffuseur d'eau dans la chambre principale peut être et mis en deux positions principales (en face ou au dessus du porte-échantillon) en fonction du type de glace d'eau qu'on veut déposer (voir le paragraphe 3.1 pour plus de détails). L'eau liquide est contenue dans un petit flacon de verre ( $\sim 100 \text{ cm}^3$ ) contenant de l'eau liquide. Il est relié à la chambre UHV par l'intermédiaire d'une vanne à très faible taux de fuite. 100 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée (18 M) ont subi trois cycles de solidification/rechauffement sous pompage afin de la dégazer pour avoir une eau purifiée. Elle est connectée à une pompe turbo 100 l.s<sup>-1</sup> et une jauge de pression. Cette dernière mesure la pression de vapeur saturante de l'eau en amont de vanne de fuite, avant son ouverture. On vérifie ainsi que l'on est bien à la pression de vapeur saturante à température ambiante de  $\sim 20 \text{ mbar}$ . Lorsque la vanne de fuite est ouverte, elle diffuse la vapeur d'eau dans la chambre via un diffuseur à micro-capillaires à l'extrémité d'un tube de 30 cm en acier inoxydable. Ce système permet une sortie de vapeur d'eau plus uniforme qu'une simple ouverture dont l'intérêt sera expliqué

en 3.2.1.

## 2.5 Spectromètre de Masse à Quadrupôle (QMS) :

Le spectromètre de masse à quadrupôle de marque Hiden, modèle 51/3F (ou 301/3F avec un autre boîtier électronique) permet de détecter les pressions partielles de gaz présentes dans sa tête d'ionisation de façon résolue en masse jusqu'à la masse 50 uma (ou 300 uma). Il peut être déplacé verticalement et ses ouvertures (entrée et sortie, voir la figure 2.5) orientées en fonction de l'utilisation recherchée. Le spectromètre de masse quadrupolaire (QMS) est monté sur la partie supérieure de la chambre principale. Le principe de fonctionnement du QMS est schématisé sur la fig. 2.4. Il se compose d'une tête d'ionisation qui permet d'ioniser le gaz grâce aux électrons émis par un filament, d'une zone de vol des ions délimitée par quatre électrodes et d'un détecteur d'ion. Les espèces sont ionisées au voisinage d'un filament par bombardement électronique (dont l'énergie est variable) puis accélérées vers la zone de vol où elles sont filtrées et sélectionnées en masse. Une tension continue et une tension alternative radiofréquence sont appliquées sur les quatre électrodes. Pour une fréquence donnée, seuls les ions avec le rapport  $Z/M$  sélectionné sont retenus et guidés par résonance avec la tension oscillante au détecteur d'ions. Les autres sont expulsés de la zone de vol et neutralisés sur les quatre électrodes. Le détecteur ionique est un channeltron, qui est un multiplicateur d'électrons qui est capable d'induire une cascade d'électrons secondaires pour chaque impact d'ions. Les pressions partielles sont détectées jusqu'à  $10^{-14}$  Torr. Ce type de détecteur peut travailler avec des pressions inférieures à  $10^{-6}$  Torr. Le courant de sortie du channeltron est ensuite converti en un signal numérique exprimé en nombre de coup par seconde (cps), c'est-à-dire qu'il fonctionne en mode de comptage et non en mode analogique.

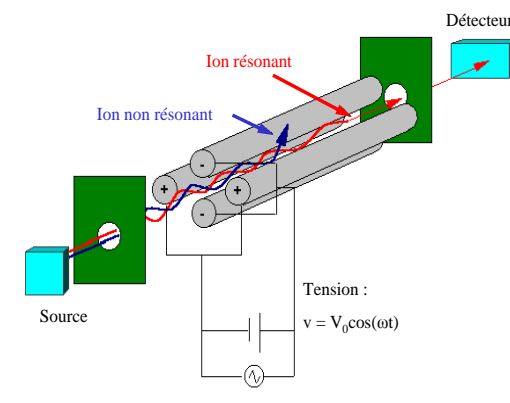


FIGURE 2.4 – Description schématique d'un spectromètre de masse.

Le QMS a trois utilisations :

1. Mesurer les pressions partielles des gaz résiduels.
2. Mesurer le taux de dissociation dans les jets atomique (moléculaires).
3. Mesurer la quantité de molécules d'une ou plusieurs masse(s) donnée(s) désorbée(s) d'une surface.

Le QMS peut être déplacé verticalement et tourner sur son axe. Dans sa position haute, il sert à analyser les gaz présents dans la chambre, tandis que dans la position basse, il peut faire face soit aux jets afin de les caractériser et mesurer le taux de dissociation soit à la surface pour mesurer la désorption lors des expériences TPD (voir figure 2.5).

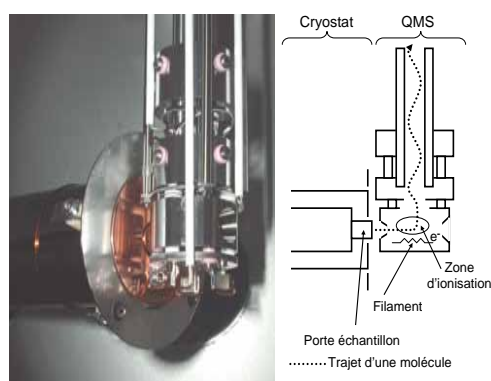


FIGURE 2.5 – Spectromètre de masse à quadrupôle en position basse pour sonder les molécules qui désorbent depuis la surface de l'échantillon. L'ouverture de la tête d'ionisation est placée face à la surface.

Le QMS est installé directement dans l'enceinte d'expérience, sans pompage différentiel compte tenu des pressions très basses auxquelles nous travaillons. Le filament présent dans la tête d'ionisation subit régulièrement une procédure de dégazage dans laquelle le filament est chauffé afin de limiter l'impact de cette source de pollution. La tête d'ionisation est un volume partiellement ouvert, accessible uniquement par un diaphragme d'entrée et un diaphragme de sortie. Le diamètre d'entrée est de 5 mm avec un angle d'ouverture de  $\pm 7^\circ$ . Le diamètre de sortie mesure 9,7 mm sous un angle d'ouverture de  $\pm 12,5^\circ$ . Depuis Février 2009, les caractéristiques d'entrée sont semblables à celles de sortie.

Lorsque le QMS est en face d'un jet, il recueille l'ensemble du faisceau provenant de ce dernier (3,3 mm de diamètre). Il permet alors de déterminer le flux et le taux de dissociation. Face à la surface, à une distance de 2-3 mm, il recueille directement les molécules qui en désorbent. La nouvelle configuration nous permet d'avoir une meilleure évacuation du gaz, en évitant une augmentation de la pression résiduelle dans la tête du QMS. Dans tous les cas, la contribution du gaz résiduel, toujours présent, de l'enceinte au signal mesuré (pour une masse donnée) doit être prise en considération. Dans la pratique, cette correction est appliquée seulement au signal  $D_2$  car la présence de ce gaz est due à la désorption permanente des parois de la chambre ultra-vide. L'ensemble du système électronique de

sélection des masses par le QMS est contrôlé par un logiciel fourni par Hiden. Il permet d'enregistrer plusieurs masses quasi simultanément ou d'enregistrer une masse seulement. Dans le premier cas, le système change de masse après chaque mesure, toutes les 200 ms environ. En outre, il est possible d'enregistrer simultanément des paramètres extérieurs comme par exemple la température de l'échantillon mesurée par le contrôleur Lakeshore lors des expériences TPD.

## 2.6 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 qui sera décrit au paragraphe 2.6.2. Les faisceaux qui proviennent des jets peuvent être purement moléculaires (sans dissociation) ou sous forme d'un mélange d'atomes et de molécules (dissociation activée). En effet la dissociation n'atteint jamais 100%. Dans les deux lignes, les atomes et les molécules peuvent être refroidi jusqu'à  $\sim 25$  K en passant par une buse en aluminium vissée à l'extrémité d'un cryostat.

### 2.6.1 Jet à triple pompage différentiel :

Les faisceaux de gaz provenant des jets, avant d'atteindre l'enceinte principale, doivent passer dans les 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  $\sim 1$  mbar (dans le tube initial) jusqu'à  $10^{-10}$  mbar dans la chambre principale. En pratique, le gaz (hydrogène moléculaire, par exemple) est introduit dans le tube de dissociation avec une pression de l'ordre de quelques mbar comme ordre de grandeur. 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  $\sim 10^{-6}$  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  $\sim 10^{-8}$  mbar. Entre la deuxième et la troisième chambre se trouve une vanne, parce que la dernière chambre est directement liée avec la chambre principale par le biais d'un troisième diaphragme d3. 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.

Les méthodes utilisées pour estimer et étalonner le flux atomique et moléculaire sont décrites dans paragraphe suivant.

## 2.6.2 Dissociation par plasma micro-ondes :

Le premier étage de chaque jet, nous permet d'avoir des atomes (H, D et O) qui sont obtenus par dissociation des gaz moléculaires correspondants. Pour cela, nous utilisons un Surfatron de marque SAIREM (figure 2.7). C'est une cavité micro-ondes (qui délivre 300W à 2,5 GHz) traversée par un tube de quartz dans lequel s'écoule le gaz ( $D_2$ ,  $H_2$  ou  $O_2$ ) moléculaire à une pression allant de 0, 3 à 3 mbar. Les micro-ondes transfèrent de l'énergie au gaz en excitant et ionisant les espèces qui se transforment ainsi en un plasma. Afin d'empêcher (ou, au moins, de réduire au minimum) la recombinaison spontanée des espèces atomiques sur les parois du tube à décharge (le quartz), le système est refroidi par un jet constant d'air comprimé autour du tube et par un circuit d'eau autour des pièces métalliques. Ainsi, il est possible d'obtenir avec notre appareil, des taux de dissociation d'environ 70-90% pour  $D_2$  et 60-80% pour  $H_2$ . Ces valeurs sont déterminées à l'aide du QMS en comparant le signal moléculaire ( $H_2$  ou  $D_2$ ) lorsque la décharge micro-ondes est en marche et quand elle est éteinte. Pour mesurer le taux de dissociation de  $D_2$ , nous utilisons le QMS placé dans l'axe du jet atomique. On se base sur le signal masse 4 ( $D_2$ ) par le QMS lorsque la décharge fonctionne (ON) et lorsque la décharge est éteinte (OFF) pour les mêmes conditions de pression dans le jet d'atomes. Le taux de dissociation s'exprime alors par la formule suivante :

$$\tau = 1 - (ON - BKG)/(OFF - BKG)$$

Où

ON : est le signal de  $D_2$  détecté par le QMS, quand la décharge est allumée (en position ON). OFF : est le signal de  $D_2$  détecté par le QMS quand la décharge est éteinte (en position OFF). BKG : est le signal de Background détecté par le QMS, présent dans la chambre principale en l'absence de tout faisceau. Dans l'exemple montré dans la figure 2.6 un taux de dissociation de 70% est obtenu pour  $D_2$ .

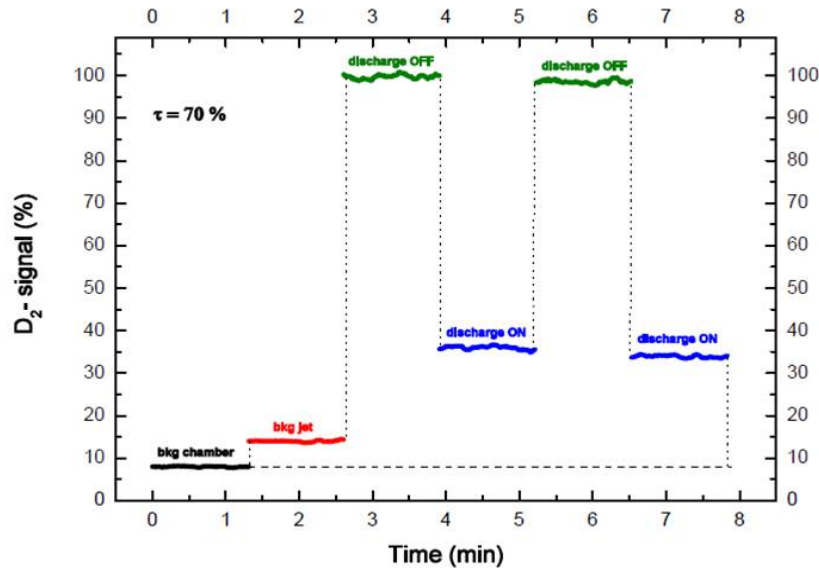


FIGURE 2.6 – Signal de D<sub>2</sub> détecté dans la chambre principale par le QMS avant le dépôt (Courbe noire), et le signal de D<sub>2</sub> du jet moléculaire (position OFF) détecté par le QMS (la vanne du jet moléculaire est à peine ouverte) (courbe rouge), le signal de D<sub>2</sub> après l'ouverture de la vanne du jet moléculaire (courbes vertes) ( la décharge n'est pas allumée), le signal de D<sub>2</sub> détecté lorsque la vanne du jet atomique (position ON) est ouverte (courbes bleues).

### 2.6.3 Etalonnage en flux du jet :

Dans les expériences qui seront décrites dans les chapitres suivants, il est crucial de savoir combien de molécules ou d'atomes sont dirigés à chaque seconde sur la surface de l'échantillon lors de son irradiation c'est-à-dire le flux de particules incidentes. Les flux peuvent être déterminés par deux méthodes. Elles consistent toutes deux à comparer une mesure réalisée au moyen du jet avec une mesure dans laquelle le gaz est introduit en pression résiduelle à température ambiante dans l'enceinte. La pression résiduelle peut être mesurée à l'aide de la jauge de pression et/ou du QMS ; elle est mise en correspondance avec le flux de molécules. La première méthode directe consiste à mesurer le signal du QMS quand le jet traverse. Le signal est comparé au signal mesuré quand une pression partielle est introduite dans l'enceinte pour en déduire le flux. La deuxième méthode est indirecte. Elle met en œuvre des mesures d'adsorption et de désorption sur la surface. Lorsque les molécules (ou atomes) provenant du jet atteignent la surface froide du porte échantillon, les molécules (ou atomes) peuvent s'y adsorber. Il est ensuite possible de détecter à l'aide du QMS la quantité de molécules adsorbées en réchauffant (expériences de TPD) le porte échantillon pour provoquer la désorption. La comparaison de la quantité de molécules désorbée après exposition au jet à celle mesurée quand la surface est exposée à une pression résiduelle permet de retrouver la pression équivalente au jet au niveau de la surface et donc de remonter au flux. Ces deux méthodes sont complémentaires. La



seconde présente l'avantage de mesurer le flux arrivant sur la surface. Les flux des jets moléculaires sont estimés à  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  pour le jet N°1 et  $10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  pour le jet N°2, tous deux avec une erreur dans nos expériences de  $\sim 30\%$ . L'erreur de 30% dans la mesure des flux mentionnée précédemment reflète le désaccord entre les deux méthodes ainsi que les artefacts expérimentaux.

Il est à noter que les flux utilisés au laboratoire sont 7 à 8 ordres de grandeurs supérieurs à ceux existant dans le contexte astrophysique. Par exemple l'ordre de grandeur du flux d'hydrogène atomique dans un nuage moléculaire est d'environ  $10^5 \text{ atomes cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (Li & Goldsmith (2003)). Cela permet de réduire la durée des expériences au laboratoire dans la même proportion.

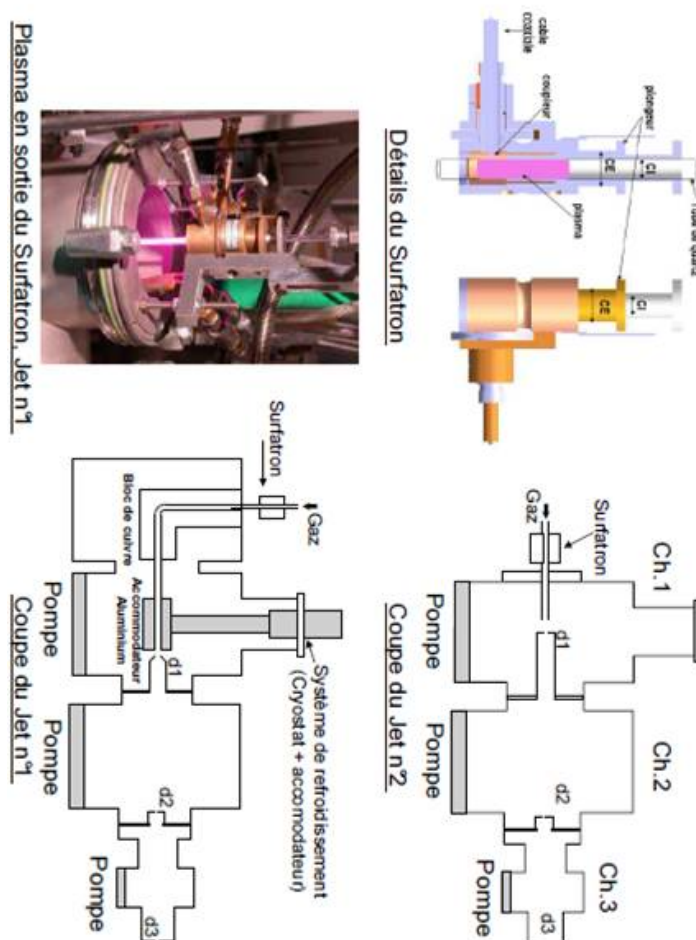


FIGURE 2.7 – Jets atomiques. Le Surfatron est représenté dans le quart supérieur gauche. La photographie montre la décharge micro-onde en fonctionnement avec  $\text{H}_2$ . Le plasma est entraîné par l'écoulement du gaz en dehors du Surfatron. Les jets numéro 1 et 2 sont représentés respectivement à droite en bas et en haut. Le jet N°2 est plus court et est entièrement dans l'axe. Le jet N°1 ainsi que le jet N°2 peuvent être refroidis à l'aide d'un accommodateur placé à l'extrémité d'un cryostat.

Depuis fin 2009, des modifications ont été faites, dans la configuration et dans la mise en œuvre du QMS. Il est toujours installé de façon à être orienté par rotation mais son axe est décentré. Ainsi il peut d'une part être orienté vers chacun des 2 jets, mais il peut surtout d'autre part être placé face à la surface de l'échantillon tandis que simultanément les jets sont déposés sur cette surface. En outre, les ouvertures d'entrée et de sortie de la tête du QMS sont maintenant identiques (diamètre 9.7 mm, angle d'ouverture 12,5°).

## 2.7 Dispositif expérimental pour la synthèse de l'Ozone :

Dans le chapitre 4, sera traité le sujet de la formation de la molécule d'eau via l'interaction de l'ozone avec l'hydrogène atomique (une des voies de réaction possibles dans les conditions du MIS). Nous avons donc synthétisé l'ozone, grâce au dispositif annexe décrit ci dessous et schématisé sur la figure 2.8.

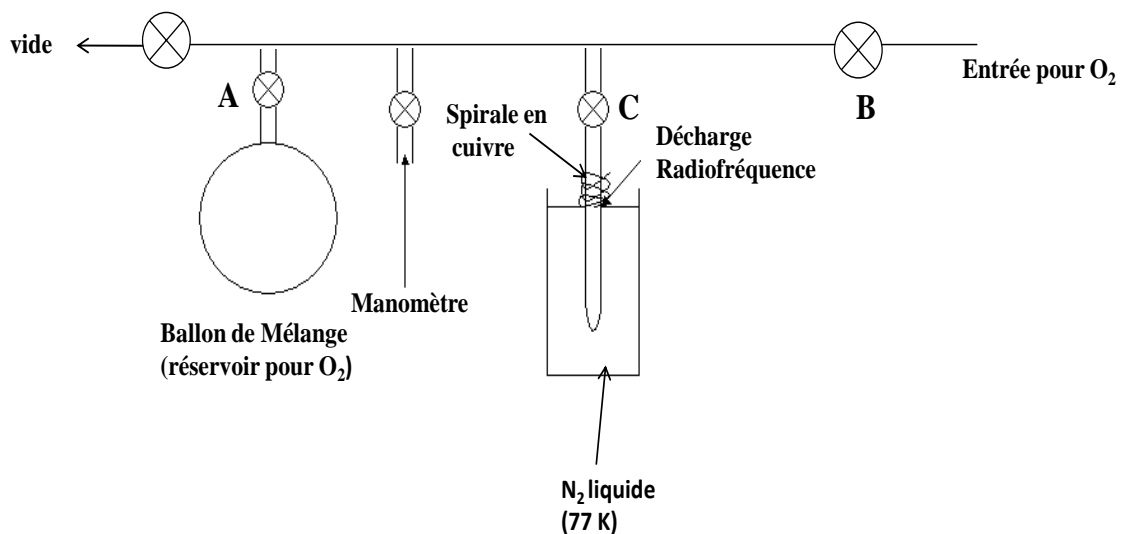


FIGURE 2.8 – Dispositif expérimental pour la synthèse de l'ozone.

Le dispositif qui a servi pour la synthèse de l'ozone se compose de :

1. Décharge électrique radiofréquence à large bande avec une fréquence de  $\sim 2\text{MHz}$ . (interrupteur électromagnétique et bobine de Ruhmkorff)
2. Un tube cylindrique en pyrex sur lequel est enroulé une spirale de cuivre. La décharge électrique provoque la dissociation de l'oxygène moléculaire, la recombinaison  $\text{O}_2 + \text{O}$  forme  $\text{O}_3$ .
3. Un ballon en verre sert de réservoir à  $\text{O}_2$ .
4. Un manomètre qui permet de contrôler les évolutions de pression.

L'ozone (ou trioxygène) est un composé chimique comportant 3 atomes d'oxygène ( $\text{O}_3$ ). Sa structure est une résonance entre trois états. Métastable aux conditions ambiantes, l'ozone a tendance à se décomposer naturellement en dioxygène. À température ambiante, c'est un gaz bleu pâle. Il se liquéfie à 161K sous forme d'un liquide bleu foncé et se solidifie à 80,5K en un solide pourpre. Il n'existe pas sous forme comprimée en bouteille car il n'est pas stable et est même explosif. C'est pourquoi nous avons choisi de le préparer en petites quantités juste avant les expériences. La procédure est la suivante : le réservoir de  $\text{O}_2$  est rempli à une pression d'environ 30 mbar, par la vanne B après avoir fait le vide dans le système. Avec la vanne B fermée et les vannes A et C ouvertes, une décharge radiofréquence est mise en route et l'ozone formée est solidifiée dans le tube en pyrex maintenu à la température de l'azote liquide (77K). Quand la pression d'oxygène a diminué, la vanne C est fermée et le réservoir d'oxygène moléculaire est à nouveau rempli par la vanne B, puis on recommence le cycle jusqu'à obtenir une quantité suffisante d'ozone dans le tube pyrex.



# Chapitre 3

## Procédures expérimentales et méthodes d'analyse

Dans ce chapitre, après avoir présenté les propriétés générales de la glace d'eau ainsi que l'interaction de cette glace avec la phase gazeuse, je décris les procédures expérimentales utilisées pour effectuer nos expériences. Je commence par, les méthodes utilisées pour former des films de glace d'eau de différents types (en termes de nature, de porosité et d'épaisseur) sur le porte-échantillon. En second lieu, je présente la méthode de désorption programmée en température (ou TPD pour l'expression anglaise Thermally Programmed Desorption) ainsi que tous les éléments se rapportant à la cinétique de la désorption.

### 3.1 La glace d'eau

La glace d'eau existe dans différentes phases, selon la température et la pression sous laquelle elle est formée. Ici, je présente brièvement trois différents types de structures de glace d'eau qui sont d'intérêt pour mon travail :

- La forme la plus commune de glace d'eau est la glace cristalline hexagonale, qui se trouve partout dans la biosphère. Cette glace présente une structure cristalline hexagonale à une température supérieure à 160 K.
- La forme cubique cristalline est une variante métastable de la glace d'eau précédente, où les atomes d'oxygène sont disposés dans une structure de type diamant. Cette glace est formée entre 130 et 160 K.
- La glace amorphe n'a pas de structure cristalline. Elle existe sous deux formes : compacte (non poreuse) ou poreuse. On trouve d'autres nomenclatures dans la littérature : glace amorphe de haute densité (HDA) et amorphe de basse densité (LDA). La glace amorphe est formée sous ultra vide par déposition de vapeur à une température inférieure à 120K. Nous formons ce type de glace amorphe au laboratoire en général par dépôt à 10K. Lorsque nous devons effectuer des cycles de TPD d'espèces très volatiles entre 10 et 30K (dans

le cas de l'hydrogène par exemple) nous effectuons un premier cycle de TPD entre 10 et 30K pour stabiliser la structure de l'eau amorphe. Les transitions entre les différentes formes sont visibles sur le spectre TPD d'eau par l'apparition des paliers qu'on voit sur la figure 3.1. Ce spectre montre une désorption d'ordre 0, représentée en coordonnées semi-logarithmiques.

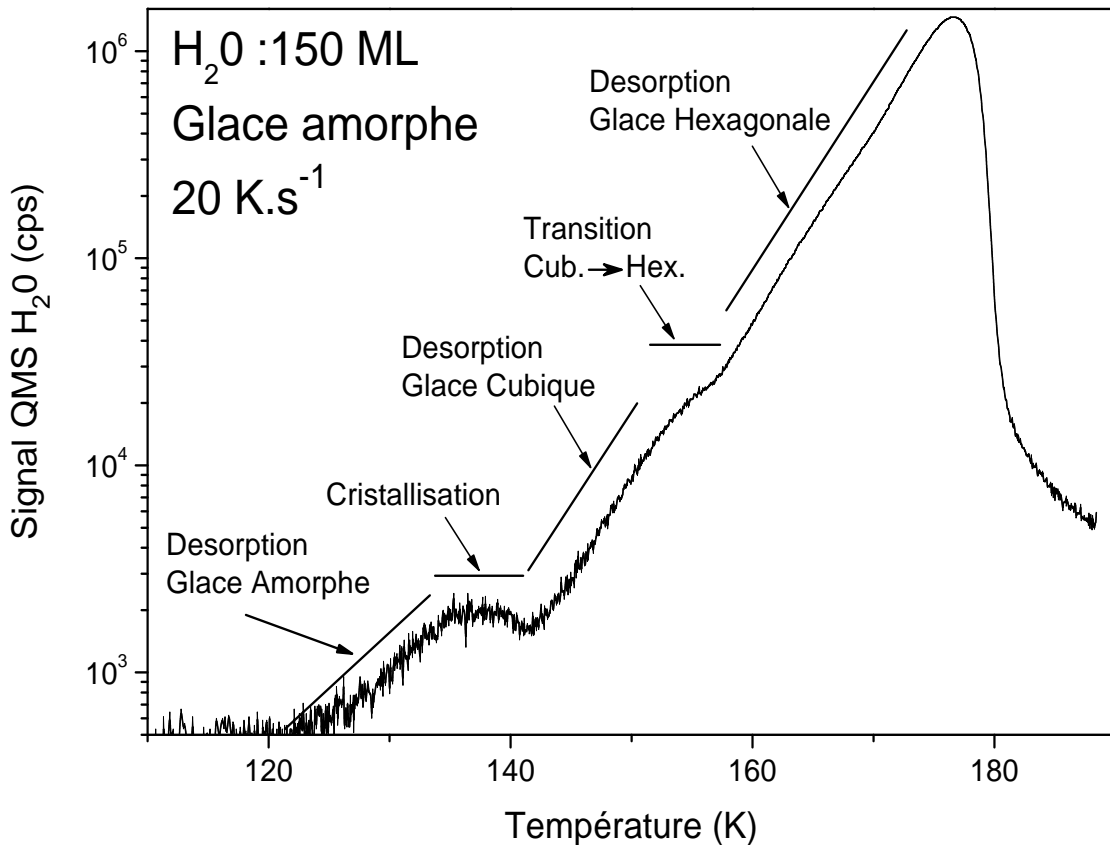


FIGURE 3.1 – TPD d'une glace amorphe poreuse en échelle logarithmique. La désorption est marquée par des paliers lors des transitions de phase.

### 3.1.1 Croissance et morphologie de la glace d'eau :

Au laboratoire LERMA-LAMAp avec le dispositif FORMOLISM, la glace amorphe est obtenue sous ultravide par un lent dépôt de vapeur d'eau (typiquement  $<0,5 \text{ MLs}^{-1}$ , donc en dépôt par background) sur une surface froide.

La glace amorphe peut présenter différents degrés en terme de porosité, selon le flux de dépôt, la température du substrat et la technique de déposition (Mayer & Pletzer (1986) ; Pletzer & Mayer (1989) ; Martin et al. (2002a), Martin et al. (2002b)). On définit la porosité de la glace en terme de surface d'interaction avec le gaz. Les travaux de Kimmel et al. (2001a, b) proposent une description de la glace comme un assemblage moléculaire qui présente des cavités reliées entre elles et qui sont ouvertes à l'extérieur.

La construction de ces cavités peut être expliquée par le mécanisme suivant : quand une molécule d'eau est ajoutée à la structure soumise à une faible activité thermique, son mouvement est rapidement bloqué et elle ne peut pas sortir de la zone d'impact afin de combler les lacunes de la structure.

Cette description repose sur des expériences de TPD sur des glaces d'eau formées par un faisceau (ou un jet) moléculaire dont l'angle d'incidence est bien défini. En comparant ces résultats avec des simulations ballistiques, Kimmel et al. (2001a, b) montrent l'effet de la variation de l'angle d'incidence. Une incidence normale favorise la distribution uniforme des molécules à la surface et produit une glace non-poreuse. Une incidence oblique favorise l'agrégation des molécules sur l'inégalité de la structure, par conséquent, il se crée des piliers et des murs qui mènent à la formation de cavités et donc entraînent la croissance d'une glace poreuse. A une température inférieure à 90K, Kimmel et al. (2001a, b) prouvent ainsi que la technique de dépôt par pression résiduelle, qui correspond à un ensemble d'angles d'incidence aléatoires, construit une glace qui présente une porosité très élevée (Fig. 3.2). Cette porosité est d'autant plus élevée que la température est basse puisque dans ce cas, dès leur arrivée les molécules sont collées et immobilisées. La porosité est en particulier très élevée autour de 10 K et peut alors présenter une surface d'adsorption assez grande, de quelques milliers de  $\text{m}^2$  pour 1 g d'eau déposé sur une surface de 1  $\text{m}^2$ . Dans notre cas nous utilisons le plus souvent la technique de dépôt par pression résiduelle. Le degré de porosité d'une glace initialement poreuse peut être modifié. En effet la surface apparente de la glace décroît lorsque la température de la surface augmente. Cet effet s'explique simplement par un effondrement des pores et la mobilité (ou diffusion) des molécules d'eau. A l'opposé, il est possible de préparer un film de glace en faisant un dépôt à haute température ( $>100$  K), pour éviter la formation de pores, puis de le refroidir à basse température (10 K) et obtenir ainsi une structure non poreuse.

Néanmoins, les deux procédés ne sont pas complètement équivalents et les structures obtenues, même si ce sont des structures non-poreuses ne sont pas nécessairement identiques, parce que, à la même température, la diffusion des molécules est plus efficace lors de la construction de la glace que lorsqu'elle a lieu dans le noyau d'une structure déjà formée.

Il faut noter que Kimmel et al. 2001a, ont prouvé que les pores peuvent encore subsister dans une structure de glace préparée à 20 K puis recuite à 120 K.

En conclusion, les propriétés de la glace dépendent de plusieurs facteurs, notamment de sa densité volumique, de l'état de surface de glace. On peut étudier ce dernier par la technique PSD-NEXAFS (photon stimulated desorption-near-edge xray absorption fine structure), qui montre une légère relaxation de la distance entre atomes d'oxygène près de la surface (Parent et al. 2002). On peut aussi étudier les propriétés des surfaces de glace avec des méthodes d'optique non linéaire : sum frequency et difference frequency generation (SFG ou DFG) qui donnent des résultats spécifiques.

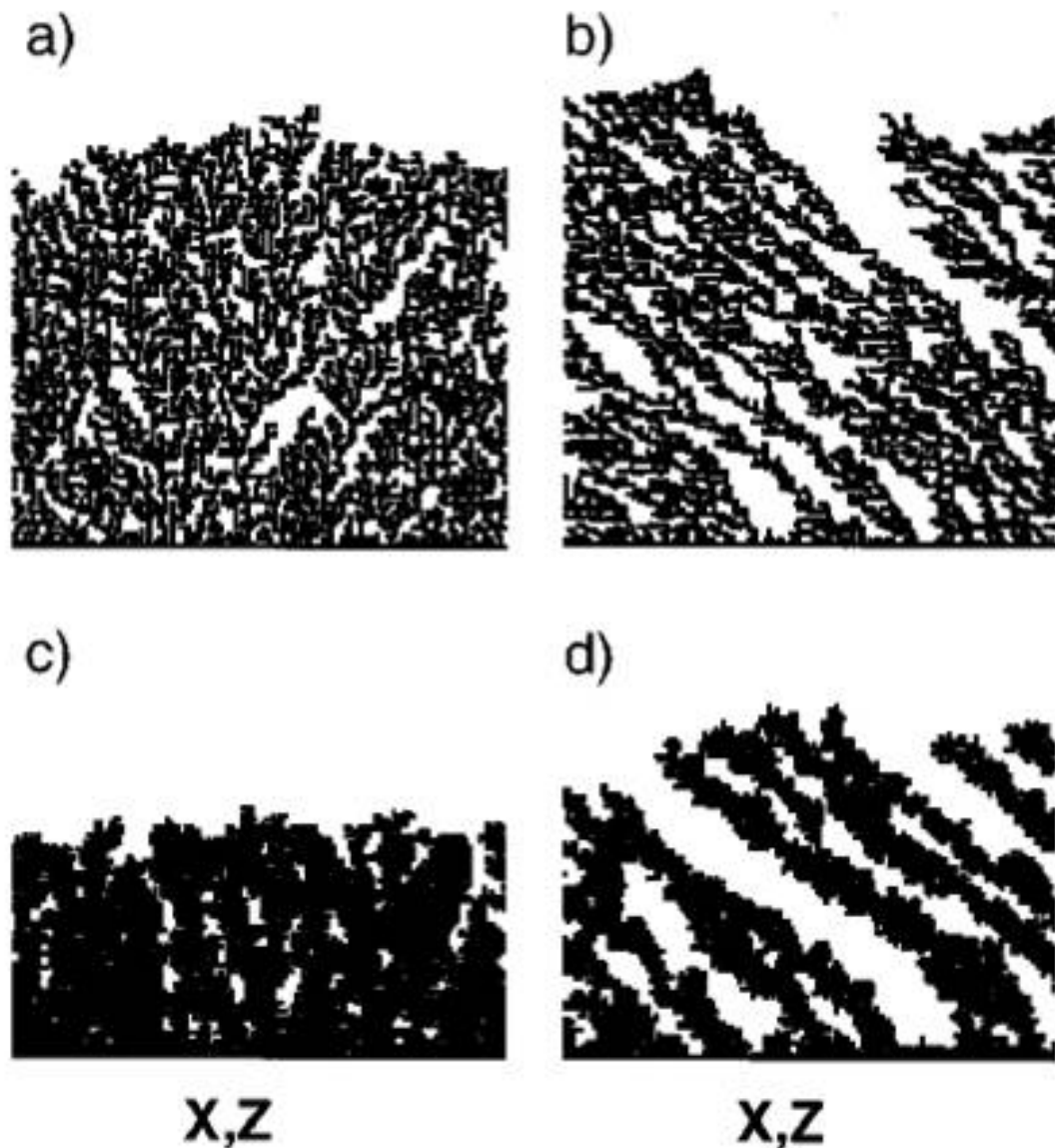


FIGURE 3.2 – Simulation ballistique à deux dimensions du dépôt de 50 ML d'un film de glace. (a)  $\theta = 0^\circ$ , pas de recuit. (b)  $\theta = 70^\circ$ , pas de recuit. Grand pores angulaires développés dans le film du au shadowing effect. (c)  $\theta = 0^\circ$ , huit étapes de recuit. (d)  $\theta = 70^\circ$ , huit étapes de recuit. Le recuit élimine la plupart des plus petits pores, mais les grands pores associés à l'effet shadowing demeurent. (Extrait de Kimmel et al. (2001))

### 3.1.2 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. 2003, 2004; Ayotte et al. 2001). Les espèces les plus volatiles (Ar, H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), désorbent principalement 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 la seconde à 160 K. Ces désorptions sont attribuées à la libération des gaz piégés dans les pores qui se sont refermés au cours



du recuit. A 140 K, la cristallisation provoque l'évacuation du gaz par un phénomène appelé volcan moléculaire (molecular volcano). A 160 K, le gaz restant est libéré lors de la désorption de la glace elle-même, ce qu'on appelle la codésorption. Cette capacité à piéger les gaz dépend fortement de la porosité et des liaisons d'adsorption du gaz concerné. Des études menées en laboratoire ont montré que l'hydrogène moléculaire est très faiblement adsorbé sur une surface et qu'il diffuse efficacement sur l'échantillon (Rowland et al., 1991) et surtout qu'il désorbe à des températures inférieures à 30K. Ainsi, il quitte la surface avant que les pores ne se referment. La fermeture des pores est associée à la transition irréversible qui prend effet entre 38 et 68 K. Le cas de l'hydrogène est particulier, contrairement à d'autres espèces plus complexes qui sont plus liées à la surface et qui désorbent à des températures plus élevées telles que  $\text{NH}_3$  entre 80K et 100K,  $\text{CH}_3\text{OH}$  vers 110K (Collings et al. 2004), ou le diméthyl ether ou même l'éthanol qui ont une désorption plus complexe. La désorption de ces deux espèces est étudiée en détail dans le chapitre 5.

## 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 via le dispositif d'introduction d'eau décrit dans le chapitre précédent. On a vu que la glace d'eau existe sous différentes phases (amorphe, hexagonale, cubique, etc.), en fonction de la température et de la pression sous laquelle elle est formée (Petrenko et Whitworth, 2002). Les observations spectroscopiques des nuages denses ont montré que les manteaux de glace d'eau sur les grains de poussière sont principalement amorphes, même si des structures cristallines existent aussi (Leger et al. 1979). Concernant la glace d'eau interstellaire amorphe, sa morphologie plus ou moins poreuse (voir Fig.3.2) reste encore mal connue. Des analogues de glace interstellaire, des films d'eau solide amorphe (ASW) sont déposés sous ultravide par dépôt de vapeur d'eau sur un porte-échantillon froid. Selon de précédentes études de laboratoire (Stevenson et al. 1999), la morphologie de la glace dépend de deux facteurs principaux : 1) la température de la surface lors du dépôt et 2) de l'angle d'incidence des molécules d'eau provenant de la phase gazeuse.

Dans nos expériences, en raison de la configuration géométrique du dispositif FORMO-LISM, la morphologie de la glace dépend de trois types d'angle d'incidence correspondant à trois modes de dépôt : le mode par pression résiduelle, où la vapeur est déposée sous tous les angles (diffuseur en position haute), le mode direct (avec un diffuseur face à la surface). Les deux premières méthodes sont décrites dans les deux sections suivantes et le mode par jet (angle d'incidence de  $62^\circ$  pour le jet 1 et  $43^\circ$  pour le jet 2).

### 3.2.1 Le mode de dépôt direct (dépôt par spray ou par arrosoir) :

Le mode direct est utilisé pour déposer rapidement de grandes quantités d'eau sur la surface (en quelques minutes) du porte-échantillon métallique. Le diffuseur est positionné face au porte-échantillon à une distance d'environ 2 cm, comme le montre la Fig.3.3.

Le diffuseur est un réseau de micro-capillaire (de quelques dizaines de microns) qui présente une surface de 1 cm de diamètre. Il constitue donc un ensemble de plusieurs sources de vapeur d'eau ayant une ouverture de  $\sim 45^\circ$ . Entre la matrice de micro-capillaire et le porte-échantillon, la pression locale lors de dépôt d'eau est estimée être de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar, tandis que la pression résiduelle dans la chambre est de l'ordre de  $10^{-9}$  mbar. Le libre parcours moyen des molécules  $H_2O$  est d'environ 1 m quand la pression locale est de  $10^{-6}$  mbar. Comme la distance entre le diffuseur et la surface froide est très courte par rapport au libre parcours moyen des molécules, nous pouvons dire que la plupart des molécules d'eau heurtent la surface du porte-échantillon sous un angle de  $\pm 45^\circ$ .

Le mode direct présente l'avantage de produire rapidement des glaces de plusieurs centaines de monocouche (ou ML pour monolayer), pour des temps de l'ordre de quelques minutes. Nous avons estimé que, tout en maintenant une pression dans l'enceinte à environ  $2 \times 10^{-9}$  mbar, on peut déposer en utilisant le mode direct 50 ML/ minute. Cette méthode est utilisée pour déposer à 120K un film de glace compacte, qui ne comporte pas de pores. Cette glace compacte sert de substrat sur lequel on dépose la glace poreuse. Il permet de bien isoler la glace poreuse du substrat métallique (soit cuivre, soit cuivre couvert d'or) pour éviter l'interaction éventuelle entre les dépôts faits sur la glace poreuse si elle était elle-même déposée directement sur le métal.

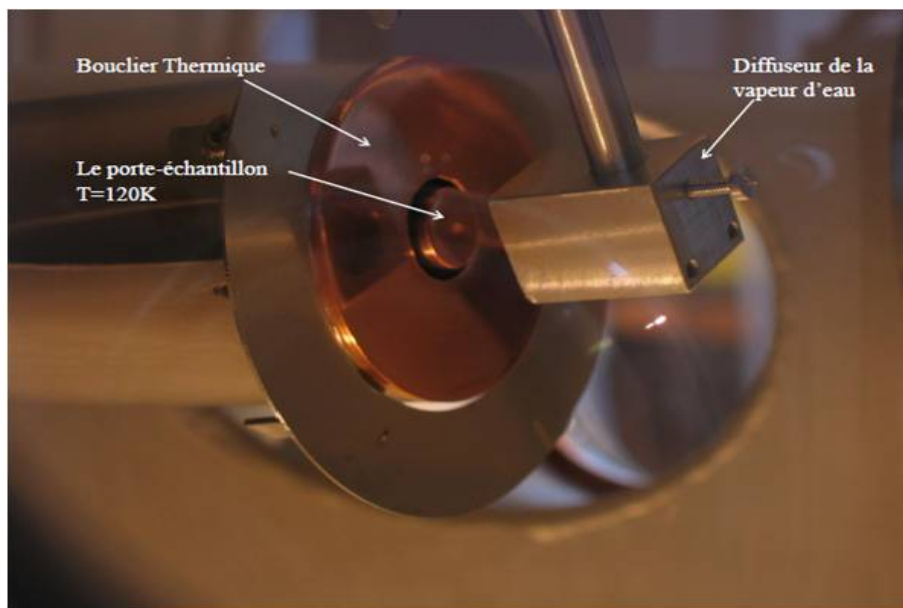


FIGURE 3.3 – Photo du diffuseur d'eau face à la surface du porte-échantillon, pendant le dépôt de la glace d'eau. La température de la surface est maintenue à 120K pour former la glace compacte (ASW).

### 3.2.2 Le mode de dépôt par pression résiduelle (ou background pressure) :

Lors du dépôt par pression résiduelle, le diffuseur d'eau est amené en position haute, au dessus de la surface du porte-échantillon. Dans ce mode, la vapeur d'eau 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 dans l'intervalle  $[-\pi/2, \pi/2]$  par rapport à la normale. On peut mesurer la quantité d'eau déposée avec le quadrupole de masse en temps réel à partir de l'intégration du signal de pression au cours du dépôt. On peut mesurer aussi la pression résiduelle de toutes les espèces présentes dans l'enceinte principale. Connaissant la pression  $P$ , la température  $T$  de l'enceinte et la masse  $m$  des molécules, on calcule le flux  $f$  de molécules qui heurtent la surface par la relation  $f = 1/4vn$ , où la vitesse moyenne  $v = \sqrt{8kT/Pm}$  et la densité de molécules  $n = P/kT$ . Le facteur  $1/4$  est un facteur géométrique. Un programme informatique nous permet de mesurer en temps réel le signal de la pression partielle d'une espèce tout au long du dépôt, d'appliquer une correction pour tenir compte de l'efficacité de détection pour l'espèce qu'on dépose et de calculer ainsi le flux des espèces déposées. On en déduit la quantité de molécules déposée sur le porte échantillon par unité de surface. Les densités de surface sont exprimées en monolayer (ML). Une monolayer correspond à la couverture de la surface par une couche atomique complète. On adopte en général l'équivalent  $1 \text{ ML} = 10^{15} \text{ molécules.cm}^{-2}$ . Comme, la probabilité de collage d' $\text{H}_2\text{O}$  dans l'intervalle de température de 10 - 120 K est proche de l'unité (Tielens, 2005), près de 100% des molécules frappant la surface froide sont collées. Pour déposer 1ML d'eau sur la surface il faut maintenir la pression à  $10^{-8}$  mbar pendant environ 5minutes. Cette méthode est utilisée pour déposer de faibles épaisseur de glace.

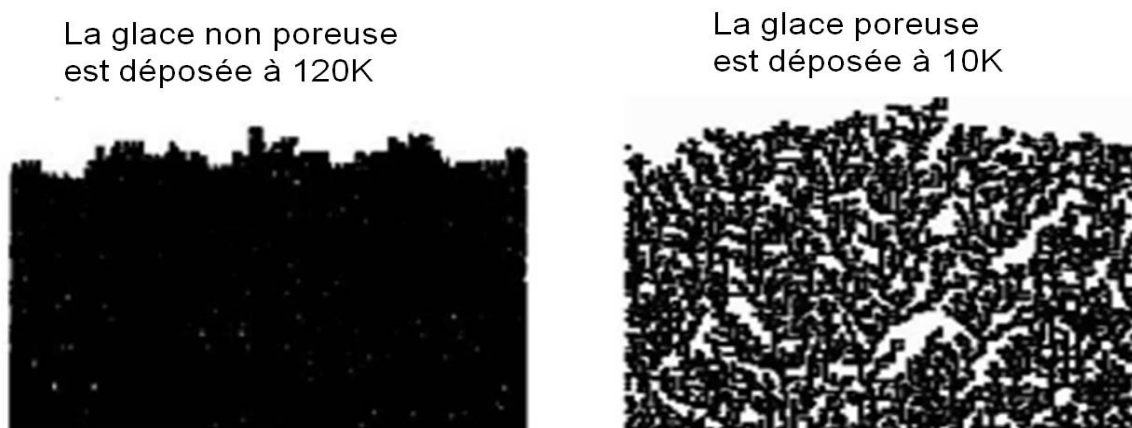


FIGURE 3.4 – Simulation numérique des deux méthodes permettant la croissance des films de glace avec différentes morphologies : la glace non poreuse (à gauche) et la glace poreuse (à droite).

Dans les expériences proposées dans cette thèse, les dépôts par pression résiduelle sont utilisés essentiellement pour déposer des films minces de glace poreuse. Ce dépôt s'effectue à 10K alors que la glace compacte a été déposée précédemment à 120K.

### 3.3 Désorption Programmée en Température (TPD) :

#### 3.3.1 Approche théorique :

La spectroscopie de désorption thermique (TDS ou thermal desorption spectroscopy), également connu sous le nom de désorption programmée en température (TPD) a été décrite pour la première fois par Redhead (1962) et a été appliquée à l'étude des réactions catalytiques de l'éthylène sur des surfaces d'alumine par Amenomiya & Cvetanovic (1963).

Les expériences de TPD consistent, après le dépôt d'une ou de plusieurs espèces atomiques ou moléculaires et après que ces dernières aient réagi ou pas, à procéder à l'augmentation de la température de la surface en imposant une rampe de chauffage linéaire. Lorsque la surface atteint une température spécifique, appelée température de désorption (celle-ci est différente et caractéristique pour chaque espèce adsorbée), l'énergie thermique transférée à l'espèce adsorbée provoque sa désorption dans la phase gazeuse. Pour mesurer le spectre de TPD on utilise soit un spectromètre de masse à quadrupôle (QMS) pour les espèces neutres soit un spectromètre de masse à temps de vol (TOF) si l'espèce est ionisée. Au cours de la phase de chauffage, le QMS est placé à proximité de la surface pour enregistrer les spectres de masse d'une ou de plusieurs espèces qui désorbent. La technique de TPD est une méthode importante pour déterminer la cinétique et les paramètres du processus de désorption des espèces moléculaires. Les spectres de TPD nous fournissent des informations sur les énergies d'adsorption des espèces sur une surface donnée, l'intensité et la position des pics de TPD nous donnent aussi des informations sur les quantités de molécules désorbées de la surface ainsi que sur le mode ou l'ordre de désorption. La quantité totale désorbée est donnée par la mesure de l'aire des spectres de TPD. Comme nous allons le montrer plus tard, la gamme d'énergie d'adsorption dépend fortement du substrat, de l'adsorbat ainsi que du nombre de couches déposées.

Si la température de désorption de certaines espèces est déjà connue (données dans la littérature), tout changement dans la forme du spectre de TPD ou un déplacement du maximum de température du spectre de désorption nous donne des informations sur la morphologie de la surface. Tout le chapitre 5 est consacré à étudier les différentes cinétiques de désorption et calculer les différentes énergies de désorption du diméthyl éther et de l'éthanol sur les différents types de glaces (cristalline, amorphe non poreuse ou poreuse).

Lors du chauffage dans une expérience TPD on observe, la diffusion juste avant le début du processus de désorption. Des réactions peuvent être, déclenchées entre les espèces

présentes sur la surface. De nouvelles molécules pourront alors être formées et détectées. Il est important de noter que les températures de désorption sont légèrement modifiées en fonction du taux d'augmentation de la température. Nous avons choisi en général une rampe de 10K/min. Si la rampe est plus rapide la température de désorption d'une espèce sera légèrement plus élevée alors qu'elle sera légèrement plus basse pour une rampe plus lente.

### 3.3.2 La cinétique de désorption :

La dynamique de la désorption à partir d'une surface suit une loi d'Arrhenius décrite par l'équation de Polanyi-Wigner qui définit le taux de désorption  $r$  :

$$r(N, E_{ads}, T) = -dN/dt = AN^n e^{-E_{ads}/kT} \quad (3.1)$$

avec pour unité un nombre de particules par unité de temps et où :

$E_{ads}$  : l'énergie d'adsorption (appelée aussi barrière d'activation).  $N$  : le nombre total d'adsorbats sur la surface.  $n$  : l'ordre de la cinétique de désorption.  $A$  : le facteur pré-exponentiel (ou facteur d'efficacité de la désorption).  $T$  : la température de la surface.  $k$  : la constante de Boltzmann. Le QMS mesure directement le taux de désorption, soit  $dN/dt$ . Il est important de noter que le facteur pré-exponentiel représente la fréquence moyenne de désorption. Il est lié à l'inverse du temps de résidence de la particule sur la surface. En conséquence l'expression  $r/N^n$  a la dimension d'une fréquence. Les énergies sont positives vers le fond des puits d'adsorption, l'énergie nulle correspond donc à celle d'une particule libre. Dans les calculs, cette inversion d'échelle est compensée par le signe - qui précède les énergies.

Au cours des expériences TPD, la désorption est causée par l'augmentation linéaire de la température ; le temps et la température sont alors liés par la relation :  $T=T_0+\beta t$  avec :  $\beta=dT/dt$  le taux d'augmentation de la température.

L'ordre  $n$  de la cinétique de désorption correspond aux coefficients stochiométriques, c'est-à-dire au nombre de réactants nécessaires pour activer la désorption dans les réactions de désorption. Les trois exemples suivants illustrent les différents profils qui caractérisent les cinétiques de désorption, d'ordres 0, 1 et 2.

#### Cinétique de désorption d'ordre zéro ( $n = 0$ ) :

La cinétique de désorption d'ordre 0 est indépendante de la quantité d'adsorbats disponibles c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas du taux de couverture. Ce régime correspond à la désorption en multicouches, où le nombre d'éléments de surface prêt à désorber est constant pendant une période de temps relativement longue, jusqu'à ce que l'adsorbat soit épuisé. Comme le montre la Fig.3.5, les spectres de TPD montrent que l'exponentielle prédomine la croissance et permet d'atteindre des vitesses de désorption de plusieurs  $ML.s^{-1}$  avant d'atteindre la dernière couche.

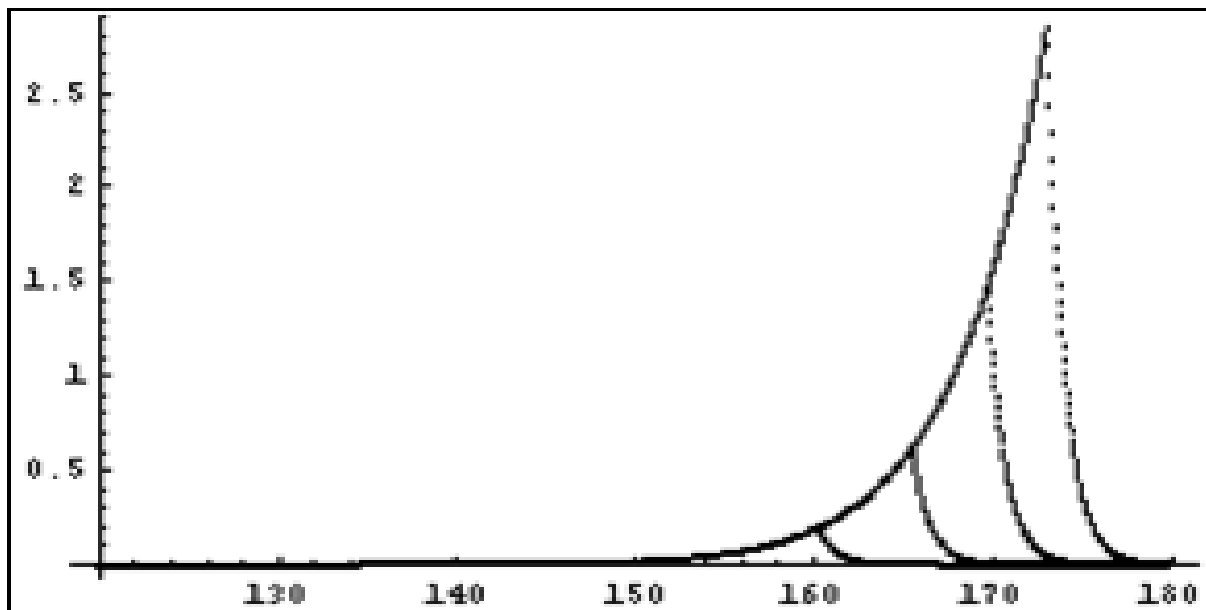


FIGURE 3.5 – Profil typique de la désorption thermique d'un TPD d'ordre 0 pour différentes quantités de matière adsorbée.

#### Cinétique de désorption d'ordre 1 ( $n = 1$ ) :

Le premier ordre correspond à la désorption d'un adsorbant dont le taux de couverture est inférieur ou égal à une monocouche. Le TPD du premier ordre tient compte du taux de couverture (le taux de désorption est proportionnel à la couverture). Comme on le voit sur la figure 3.6 les TPD du premier ordre pour différentes quantités adsorbées présentent des maxima alignés sur la même température.

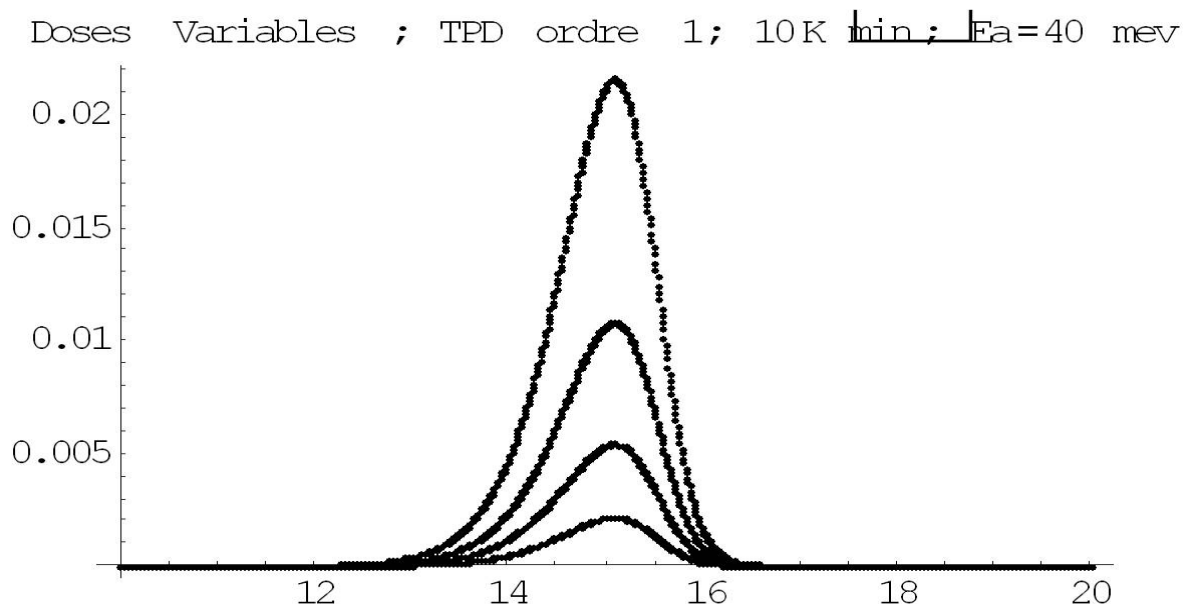


FIGURE 3.6 – Profil typique de la désorption thermique d'un TPD d'ordre 1 pour différentes quantités de matière adsorbée.

#### Cinétique de désorption d'ordre 2 ( $n = 2$ ) :

Le second ordre correspond à une désorption associative qui correspond par exemple à la réaction de formation de  $H_2$  sur la surface. Cette désorption requiert la rencontre de deux espèces adsorbées. Cette rencontre a une probabilité qui dépend du carré du taux de couverture. Ce type de cinétique est observé lorsque la réaction se produit entre deux adsorbats qui deviennent mobiles sur la surface pendant le chauffage et réagissent les uns avec les autres avant de désorber. La fig.3.7 montre que le maximum d'un TPD du second ordre se déplace vers les basses températures, lorsque la quantité d'adsorbats augmente.

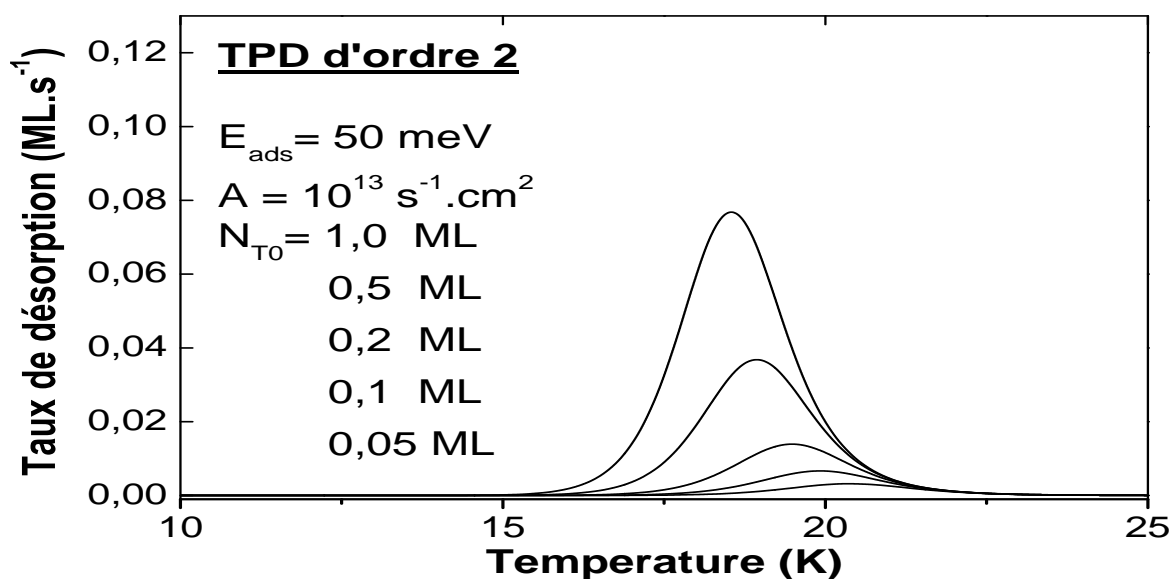


FIGURE 3.7 – Profil typique de la désorption thermique d'un TPD d'ordre 2.

Cette propriété, résultant de la combinaison des deux effets impliqués dans les TPD, à savoir l'augmentation de la réactivité avec la température et la diminution du nombre de réactifs présents à la surface pendant la désorption, peut être illustrée par des calculs. Dans ce cas, à la température  $T_m$  du maximum de désorption  $d^2N/dt^2$ , la première dérivée de l'équation 3.1 sera zéro. L'énergie d'adsorption  $E_{ads}$  peut ainsi en être déduite :

$$E_{ads} = kT_m^2 \frac{A}{\beta} n N^{n-1} e^{-E_{ads}/kT_m} \quad (3.2)$$

où représente la rampe de désorption.

Si le facteur d'efficacité  $A$  est connu, il est possible de calculer l'énergie d'adsorption à condition qu'elle soit unique, à partir de l'équation (3. 2). L'énergie apparaît cependant dans chaque terme de l'égalité. Il est donc nécessaire de préciser une valeur pour cette énergie et de chercher la convergence vers une valeur vérifiant cette égalité (Attard & Barnes (1998)).

### 3.3.3 Désorption de l'hydrogène moléculaire sur une glace d'eau amorphe :

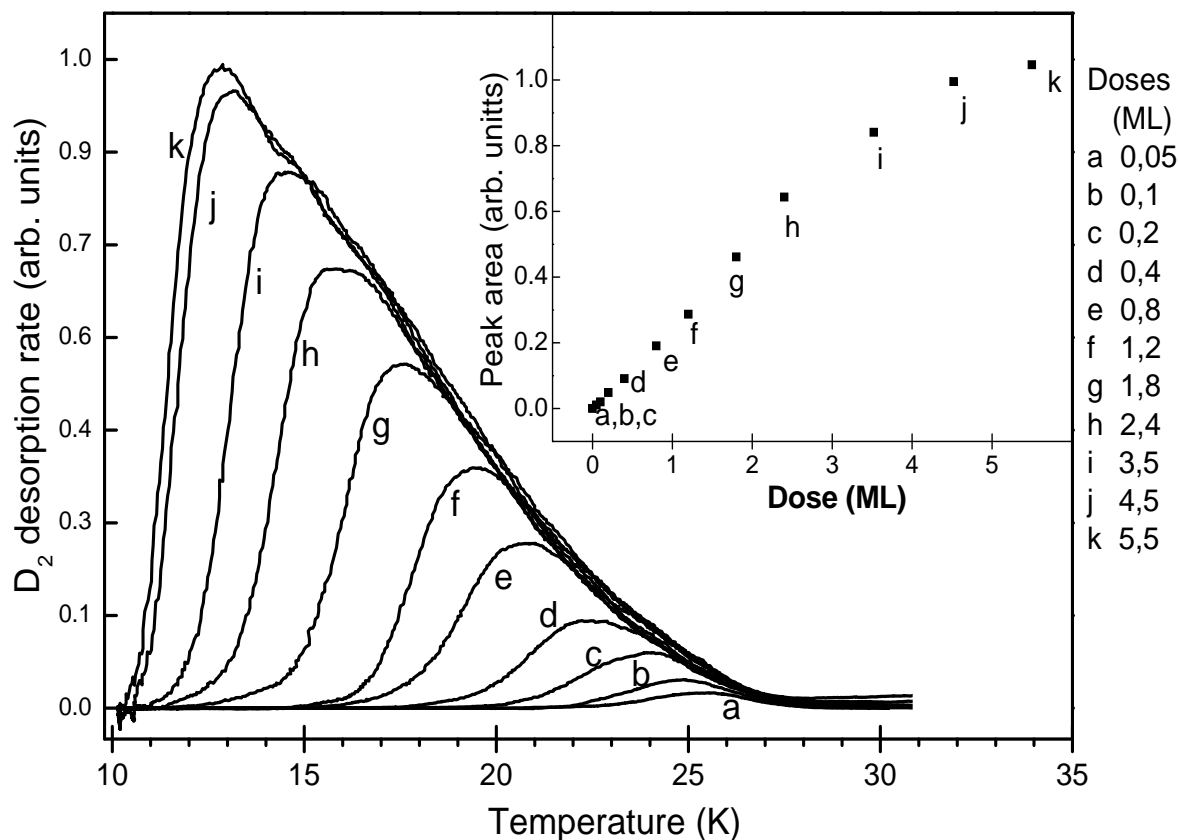


FIGURE 3.8 – TPD d'hydrogène moléculaire typique sur un film de glace d'eau amorphe poreuse de 10 ML préparée à 10 K. Désorption de doses de D<sub>2</sub> croissantes de droite à gauche (0, 05 4, 5 ML), L'encart montre l'ajustement du facteur préexponentiel A. (Extrait de Amiaud et al. (2006)).

Cet aspect a été étudié en détail par Amiaud et al. 2006. La désorption de l'hydrogène moléculaire depuis la glace poreuse est caractérisée par un pic étroit dont le maximum croit verticalement avec la dose tandis qu'il se déplace vers les basses températures comme illustré sur la figure 3.8. Pour interpréter dans ce cas les spectres TPD de l'hydrogène moléculaire comme signature d'une désorption d'ordre 1, il faut considérer non pas une énergie de liaison unique mais un ensemble d'énergies de liaison. Il n'est pas étonnant en effet que les molécules d'hydrogène, selon leur position dans la matrice de glace poreuse, aient des énergies de liaison variées. Il convient aussi de noter que chaque profil de TPD est proportionnel à la quantité d'espèces initialement adsorbées et donc proportionnel à la couverture de surface. En outre, la position du pic de désorption dépend de l'énergie d'adsorption. En effet, plus la couverture est importante moins les molécules de H<sub>2</sub> seront liées à la surface et plus tôt commencera la désorption. Au contraire pour les faibles



couvertures, les molécules occuperont les sites les plus liants et désorberont donc à haute température.

En conclusion c'est la forme de la fonction  $E_{ads}(N)$  qui déterminera le profil de la désorption.

L'énergie de désorption  $E_{ads}$  et le facteur d'efficacité  $A$  vont dépendre, pour rendre compte des observations, de la quantité d'adsorbat  $N$  et l'équation 3.1 s'écrit alors sous la forme :

$$r(N, T) = -dN/dt = A(N)N e^{-E_{ads}(N)/kT} \quad (3.3)$$

Amiaud et al. 2006 ont développé une méthode d'inversion originale qui repose sur un modèle dans lequel la désorption a lieu depuis une distribution d'énergie de sites d'adsorption. L'originalité provient d'une part du fait que la répartition des molécules dans les différents sites d'adsorption dépend de la dose adsorbée et d'autre part que cette répartition répond à une statistique de type Fermi-Dirac (pour rendre compte de la présence d'une seule molécule par site d'adsorption) dépendante de la température.



## Chapitre 4

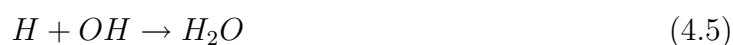
# Etudes au laboratoire de la formation de l'eau dans les glaces interstellaires

Bien que l'eau soit le constituant principal des manteaux de glace interstellaire sur les grains, son origine chimique n'est pas bien comprise. Trois voies différentes de formation ont été proposées : l'hydrogénation de O, de O<sub>2</sub>, ou de O<sub>3</sub>. Comme les preuves expérimentales sont largement insuffisantes, ces hypothèses restent formelles. Nous présentons dans ce chapitre une étude astrochimique en phase solide, au laboratoire, dans laquelle une de ces voies est testée. La réaction O<sub>3</sub> et D atomique est étudiée expérimentalement pour la première fois dans des conditions caractéristiques de l'astrophysique : sous ultra vide et à températures très basses (10K). L'utilisation de la Désorption Programmée en Température (TPD) nous montre que l'efficacité de formation de l'eau (H<sub>2</sub>O ou HDO) par hydrogénation de l'ozone est du même ordre de grandeur que celle observée pour les réactions impliquant des atomes d'oxygène ou des molécules O<sub>2</sub> car elle ne présente pas de barrière d'activation apparente. Cette voie de formation convertit O<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>O par l'intermédiaire de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et s'avère très efficace. Ces expériences valident l'hypothèse formulée par certains modèles théoriques que l'ozone est un des précurseurs de la formation de l'eau via la chimie de l'état solide sur les grains de poussière interstellaire. Ce chapitre reprend les résultats, en les complétant, présentés dans Mokrane et al. (2009).

## 4.1 Introduction :

La glace d'eau solide a été observée à la surface de différents objets astronomiques. Dans le système solaire, elle se trouve sur les planètes et les petits corps comme les comètes, les objets transneptuniens et les Centaures. Dans les nuages interstellaires denses et froids, des observations infrarouges montrent que les grains de poussière interstellaire sont couverts de glaces riches en eau (Gillett & Forrest (1973), Gibb et al. (2004), Pontoppidan et al. (2004)). La formation de ces manteaux de glace est particulièrement importante dans le processus de formation des étoiles et des planètes, où une grande partie des éléments lourds peut être appauvrie sur les grains. Dans la phase du nuage dense froid les couches d'eau se forment sur la surface des grains nus. Puis avant l'effondrement gravitationnel (pré-collaps), presque toutes les espèces en phase gazeuse s'agrègent au dessus des couches d'eau. Il en résulte une couche dominée par CO qui probablement contient aussi des traces de O<sub>2</sub>, mais très peu d'eau. L'abondance de la glace de H<sub>2</sub>O observée ne peut pas être expliquée uniquement par accréation directe de la phase gazeuse. Le mécanisme exact par lequel la glace d'eau est formée n'est pas actuellement compris. L'observatoire spatial Herschel, fournit de nouveaux renseignements importants sur l'eau gazeuse dans l'espace interstellaire. Ils vont permettre de mesurer quantitativement l'abondance de l'eau en fonction de la température, de la présence de rayonnement UV et d'autres paramètres. De plus, le photodetector Array Camera and Spectrometre (PACS) sur Herschel couvre la bande de 62  $\mu\text{m}$  caractéristique de H<sub>2</sub>O solide. De cette façon, Herschel permet d'observer la plus grande partie des bandes de l'eau qui ne sont pas observables depuis le sol, et de relier ces résultats à ceux obtenus par Spitzer et aussi par les télescopes au sol pour les observations moyen-IR des glaces dans des enveloppes protostellaires et disques protoplanétaires. Comprendre par des expériences de laboratoire les processus par lesquels l'eau se forme et pourquoi elle ne se forme pas dans d'autres circonstances sera essentiel pour l'interprétation de ces données qui sont actuellement en cours d'acquisition et de réduction par de nombreuses équipes. Tielens & Hagen (1982) ont proposé un schéma de réaction dans lequel la glace d'eau est formée sur la surface des grains par trois voies différentes : l'hydrogénation de O, de O<sub>2</sub>, et de O<sub>3</sub>. Des modèles prédisent que l'eau peut en effet être formée par de telles réactions dans les nuages denses (Dhendecourt et al. (1985), Hasegawa & Herbst (1993), Cuppen & Herbst (2007), Cazaux et al. (2010)). L'utilisation d'une approche théorique Monte Carlo par Cuppen & Herbst (2007) a montré que les contributions des différentes voies de formation qui conduisent à la formation de glace d'eau ainsi que son abondance dépendent fortement de l'environnement local. Toutefois, le schéma réactionnel initial avec les taux correspondants tel que proposé par Tielens & Hagen (1982) est basé sur d'anciennes études, incorporant des données de réaction en phase gazeuse qui sont désuètes. Des progrès n'ont pu être fait qu'avec l'avènement de simulations expérimentales à basses températures, impliquant

des réactions à l'état solide. Des études préliminaires au laboratoire de synthèse de l'eau pour tester la première voie de réaction (hydrogénation de O) ont été rapportées par Hiraoka et al. (1998) et Amiaud et al. (2007). Les deux groupes ont étudié les produits de la réaction  $D + O$  sur un substrat de glace ( $N_2O$  et  $H_2O$ , respectivement) à l'aide de la méthode de désorption programmée en température (TPD). Dans les expériences qui utilisent exclusivement cette technique, il est difficile d'exclure toute formation de  $H_2O$ , induite par le chauffage. En outre, l'interprétation quantitative peut être rendue difficile parce que les espèces instables qui peuvent désorber, comme  $H_2O_2$ , sont dissociées dans la tête du spectromètre de masse à ionisation, conduisant ainsi à une augmentation artificielle du rapport  $H_2O/H_2O_2$ . Ce chapitre présente une étude de la formation de l'eau en utilisant la voie  $H + O_3$  qui est ensuite converti en  $H_2O$  via l'intermédiaire  $H_2O_2$  selon la séquence d'hydrogénation suivante, en 5 étapes :



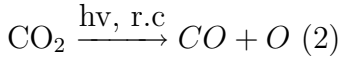
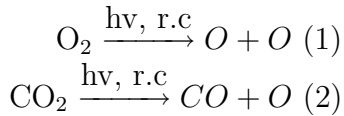
Selon Cuppen & Herbst (2007) cette voie depuis  $O_3$  avec également la voie depuis  $O_2$ , sont responsables de la formation de l'eau dans les nuages froids, denses. Néanmoins, les molécules  $O_2$  et  $O_3$  n'ont pas été détectées dans les glaces interstellaires sur les grains de poussière, bien que leur présence soit présumée. En effet, pour des raisons de symétrie de la molécule, l'observation directe de  $O_2$  par infrarouge est impossible. Son irradiation UV conduit à la formation d'ozone  $O_3$  dont la bande principale de vibration apparaît à  $1040 \text{ cm}^{-1}$ . La non-détection de l'ozone peut en partie s'expliquer par le fait que cette forte bande de transition vibrationnelle  $\nu_3$  (O-O) à  $1040 \text{ cm}^{-1}$  (soit  $9,6 \mu\text{m}$ ) est difficilement exploitable en raison de son recouvrement par la bande d'absorption des silicates à  $10 \mu\text{m}$  qui a été observée par l'Observatoire spatial Infrarouge (ISO) dans les régions 2,4 -  $25 \mu\text{m}$  (par exemple, le spectre vers la protoétoile W33A, résolution  $\sim 500\text{-}1000$ ; Gibb et al. (2000)). Cependant, des expériences de laboratoire montrent que l'hypothèse de la présence de  $O_2$  et d'ozone  $O_3$  au sein des glaces interstellaires est plausible (Ehrenfreund et al. (1993); Strazzulla et al. (1997)). Des modèles astrochimiques de nuages sombres prédisent que l'oxygène condensé est susceptible d'être un composant important des grains de poussière apolaires dans les nuages interstellaires à 10 K. Récemment, la voie  $O + H$  (Dulieu et al. (2010)) et la voie  $O_2 + H$  (Miyachi et al. (2008); Ioppolo et al. (2008)) ont été étudiées expérimentalement. Ces expériences montrent que ces réactions conduisent à la formation de l'eau, même si le rôle et l'efficacité des réactions intermédiaires sont

encore en débat.

O, O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>, peuvent être présentes dans les manteaux de glace s'ils sont irradiés par des rayons cosmiques et des rayonnements UV (Tielens & Hagen (1982); Mathis et al. (1983); Greenberg (1984); Strazzulla & Johnson (1991)).

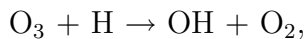
Plusieurs travaux de laboratoire confirment l'efficacité de la production de l'ozone par irradiation par des électrons énergétiques des glaces d'oxygène pur (Bennett & Kaiser (2005); Sivaraman et al. (2007)), ainsi que par irradiation UV, ou bombardement par des protons et des ions de mélanges de glace analogues aux glaces interstellaires (Ehrenfreund et al. (1992); Strazzulla et al. (1997); Cooper et al. (2008)).

L'ozone est formé lorsque le rayonnement ultraviolet (UV) (240 nm) ou les rayons cosmiques dissocient les molécules d'oxygène (O<sub>2</sub>) et CO<sub>2</sub> pour former l'oxygène atomique O dans l'état électronique fondamental (3P) et dans le premier état électronique excité (1D) (Sivaraman et al. (2007)) :



Dans le manteau des grains interstellaires, les atomes O (3P) réagissent avec les molécules O<sub>2</sub> pour former O<sub>3</sub> via la réaction suivante :  $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$ . ( $E_H = -1,48$  eV). (3)

La probabilité d'hydrogénation des espèces qui se trouvent dans la glace est inférieure à celles des espèces en surface, même à des températures élevées, car les produits nouvellement formés à la surface et le dépôt constant de O<sub>2</sub> peuvent bloquer la pénétration. Les molécules d'ozone restent donc incrustées dans la glace, alors qu'à faible température elles peuvent réagir. L'ozone peut réagir avec les atomes d'hydrogène pour former OH et O<sub>2</sub>, (Cuppen et al. 2010) par la réaction :



qui peuvent ensuite tous deux continuellement réagir pour former l'eau.

Dans ce travail de thèse j'ai étudié l'exposition de glace O<sub>3</sub> à des atomes de deutérium par la technique de Désorption Programmée en Température (TPD). Cette technique permet de mettre en évidence à 10K la formation de l'eau correspondant aux réactions de deutération de O<sub>3</sub>. C'est l'objet du présent chapitre.

## 4.2 Expériences :

### 4.2.1 Synthèse de l'ozone :

L'ozone peut être synthétisée par deux méthodes. L'une est une méthode ex situ et l'autre est in situ.

#### La méthode ex situ :

L'ozone est préparée à partir de l'oxygène moléculaire pur ( $O_2$ ) gazeux introduit dans une bouteille en verre à une pression d'environ 30 mbar (voir Figure 2.7, chapitre 2) préalablement pompée sous vide secondaire.  $O_2$  gazeux est alors excité par une décharge électrique radiofréquence à large bande de ( $\sim 2$  MHz) à travers une bobine de cuivre enroulée autour d'un tube plongé dans l'azote liquide (77 K). L'ozone est formée par la recombinaison de  $O_2$  et des atomes d'oxygène lors de la décharge.  $O_3$  se condense sur les parois du tube. L'oxygène résiduel qui ne se condense pas (ou peu) à la température de l'azote liquide est alors éliminé par pompage secondaire. La bouteille en verre est ensuite transférée sur FORMOLISM. On introduit l'ozone dans la chambre principale par le biais d'un jet, visant alors la surface froide couverte de glace d'eau. L'ozone se dissocie en passant sur les parties métalliques, donnant un jet composé de  $\sim 70\%$  d'ozone et de  $30\%$  de  $O_2$ .  $O_2$  est ensuite totalement éliminé en maintenant la température de la surface de l'échantillon à 50K. On voit sur la figure 4.1 que la température de désorption de  $O_2$  se situe au alentours de 30K et celle de la désorption de  $O_3$  est à environ 60K. Ces valeurs sont en relation avec les propriétés thermodynamiques de  $N_2$ ,  $O_2$  et  $O_3$  indiquées dans le tableau ci-dessous. Elles sont confirmées par Chaabouni et al. (2000) et Borget et al. (2001).

	$N_2$	$O_2$	$O_3$
$T^\circ$ (K) ébullition	77	90	161.3
$T^\circ$ (K) fusion	63.3	55	80.7

Dans les expériences décrites ci-dessous, nous avons déposé une demi-monocouche environ (0,5ML) d'ozone sur la glace non poreuse (np-ASW).

#### La méthode in situ :

Une autre technique de production d'ozone a également été utilisée, en déposant de l'oxygène atomique O sur une couche de  $O_2$  adsorbé au préalable sur la surface. On produit ainsi l'ozone in situ. L'inconvénient de cette technique provient de la difficulté de contrôler la quantité d'ozone produite après chaque exposition.

### 4.2.2 Désorption de l'ozone déposée à 10K :

Une glace non poreuse (np-ASW) d'épaisseur 100ML a été déposée à 120K et préparée, selon le protocole décrit dans le chapitre 3. Elle est refroidie à 10K et maintenue à cette température durant l'exposition au jet N<sup>2</sup> avec lequel on dépose l'ozone sur la surface. Le QMS est ensuite approché de la surface et on effectue un TPD avec une rampe de température de 10K/min. La figure 4.1 montre une courbe de désorption de l'ozone déposé à 10K sur un film de glace non poreuse.

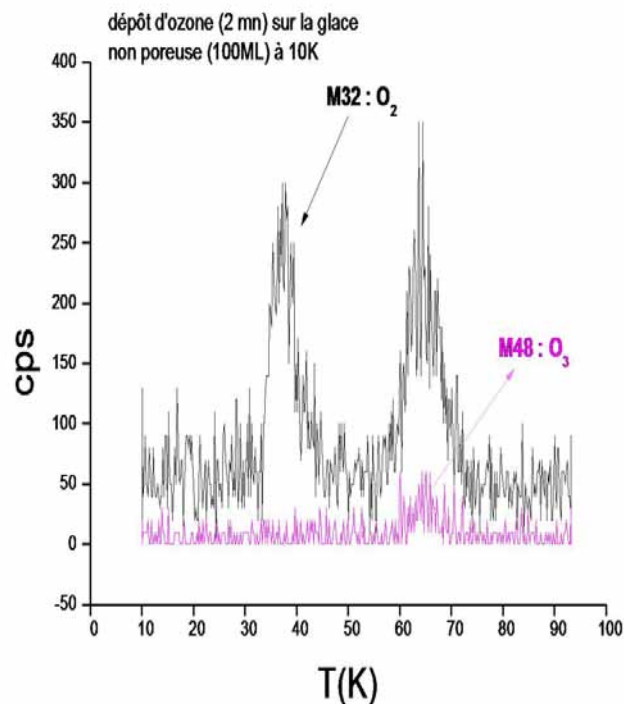


FIGURE 4.1 – TPD de O<sub>3</sub> déposé sur une glace d'eau non poreuse à 10K.

On observe deux pics de désorption, le premier 30K qui correspond à l'oxygène moléculaire et le deuxième pic vers 60K qui correspond à l'ozone (O<sub>3</sub>).

Le pic à 60K pour la masse 32 correspond en fait à O<sub>2</sub> formée par dissociation de O<sub>3</sub> dans la tête d'ionisation du QMS. Le spectre TPD pour la masse 32 montre ici que O<sub>2</sub> pur était présent dans la glace.

### 4.2.3 Désorption de l'ozone déposée à 50K :

Afin de déposer uniquement des molécules d'ozone sur la surface froide dans la chambre principale de l'enceinte ultra vide, on maintient le substrat de glace d'eau à 50 K. Ainsi, les molécules O<sub>2</sub> qui désorbent à 30 K sont définitivement éliminés. Ensuite, on refroidit l'échantillon à 10 K avant de procéder à un TPD.

En utilisant cette procédure, nous sommes sûrs qu'à 10K, seules les réactions faisant



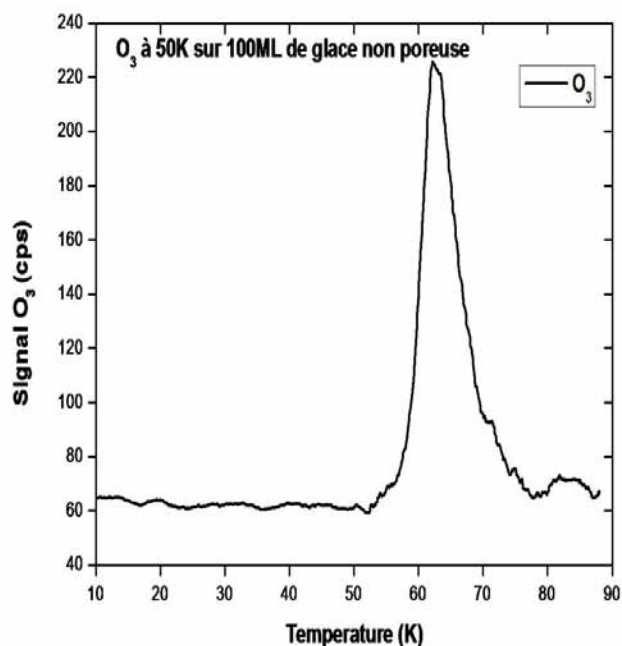


FIGURE 4.2 – TPD de O<sub>3</sub> déposée sur une glace d'eau non poreuse à 50K obtenue avec la méthode ex situ.

intervenir uniquement l'ozone et les atomes D auront lieu. C'est bien ce qu'on observe sur la figure 4.2 où le spectre de TPD à la masse 32 ne fait plus apparaître le premier pic de désorption de O<sub>2</sub> à 30K.

#### 4.2.4 Calibration du jet d'ozone :

La calibration de l'ozone déposée par jet est faite par la méthode décrite dans le paragraphe 2. 6. 3 au chapitre 2.

La couverture à la saturation est déterminée par la méthode TPD (voir figure 4.3). La glace amorphe non-poreuse est exposée successivement à des doses croissantes de O<sub>3</sub> ; entre chaque dépôt un TPD est effectué jusqu'à 80K (Kimmel et al. (2001)). A partir de la saturation de la première monocouche, on observe l'apparition de pics à plus basse température correspondant à la formation de multicouches. Par cette méthode, on calibre le temps de dépôt nécessaire pour obtenir une monocouche. On trouve ici une durée de ~280 secondes pour une monocouche. La fraction de monocouche est obtenue en ajustant le temps de dépôt.

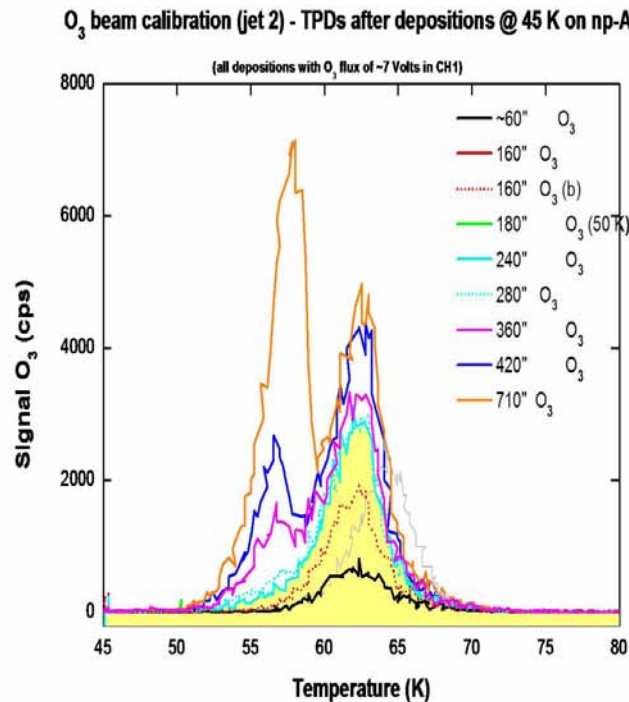


FIGURE 4.3 – Calibration de dépôt par jet de  $O_3$ .

### 4.3 Résultats et discussion :

Après avoir déposé sur la surface le film  $O_3$  sur 100ML de  $H_2O$  maintenu à 10 K, on envoie un faisceau atomique de deutérium D visant la surface de l'échantillon. Les atomes D sont produits par la dissociation des molécules  $D_2$  dans un tube de quartz en utilisant une décharge micro-onde Surfatron à 2,45 GHz. Le taux de dissociation mesuré est de 60% selon la méthode décrite en 2.6.2. Après une exposition d'environ  $\sim 5 \times 10^{+15} \text{ atomes} - D.cm^{-2}$  (0.5ML), on réalise une expérience TPD de 10K jusqu'à 180 K avec une rampe de chauffage de 10K/minute, de telle sorte que toute la glace d'eau est désorbée. Les espèces désorbées sont détectées à l'aide du spectromètre de masse à quadrupole (QMS).

La figure (4.4) synthétise l'ensemble des résultats obtenus en présentant les spectres de désorption à la masse 32 pris dans différentes conditions.

Le spectre (a) de la figure 4. 4 montre un spectre TPD de la masse 32 obtenu après l'exposition de 0.5ML d' $O_3$  sur un substrat de glace non poreuse (np-ASW) maintenu à 10 K et synthétisé ex situ. Nous observons deux pics : le pic de désorption à basse température ( 30 K) représente la désorption de molécules de dioxygène ( $O_2$ ). Ces molécules ont été déposées par la fraction d' $O_2$  résiduelle dans le jet d'ozone  $O_3$ , qui est probablement due à la destruction de l'ozone sur les parois métalliques de l'entrée de gaz dans FORMO-LISM. Le pic à haute température à environ 60K représente la désorption d'ozone. La masse 48 ( $O_3$ ) est également détectée simultanément en petite quantité. Elle est toujours proportionnelle au signal de la masse 32. Notons que, les fragments  $O_2$  détectés vers 60K,

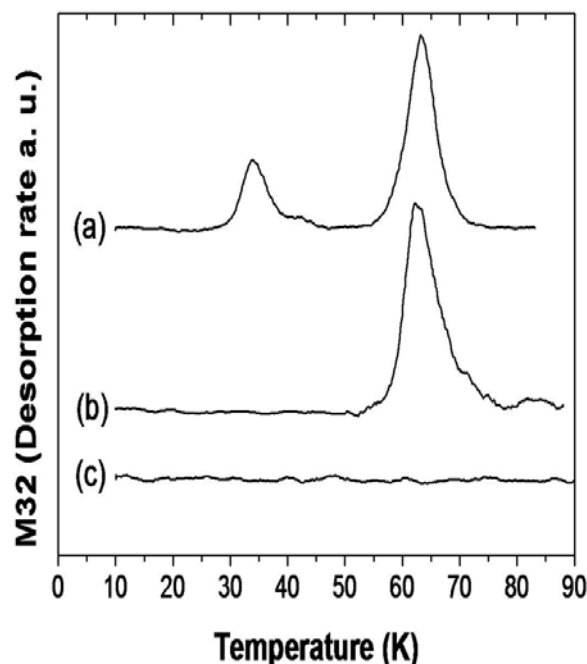


FIGURE 4.4 – Spectre de TPD de la masse 32 obtenu après le dépôt de  $\sim 0,5\text{ML}$  ( $5 \times 10^{15} \cdot \text{molécules} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) de  $\text{O}_3$  sur la glace non poreuse (np-ASW) : (a)  $\text{O}_3$  déposée à 10 K, (b)  $\text{O}_3$  déposée à 50 K puis refroidie à 10 K, et (c)  $\text{O}_3$  déposée à 50 K, refroidie à 10 K et irradiée avec  $0,5\text{ML}$  ( $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) d'atomes D.

proviennent du craquage de  $\text{O}_3$  dans la tête du QMS. Cette mesure à la masse 32 vers 60K représente donc une mesure indirecte de la désorption de  $\text{O}_3$  à partir de 50K. La quantité de  $\text{O}_2$  résiduel peut varier en fonction des précautions prises lors de la préparation de  $\text{O}_3$ . Comme on le voit sur le spectre (a) de la figure 5. 4, la désorption de  $\text{O}_3$  est environ trois fois plus importante que celle de  $\text{O}_2$ . Cela indique que la fraction d'ozone déposée d'après la méthode ex situ est d'environ  $\sim 70\%$ , le reste étant des molécules  $\text{O}_2$ .

La figure 4.1, par contre, qui correspond à une de nos premières préparations montre à la masse 32 un rapport presque égal entre  $\text{O}_2$  et  $\text{O}_3$ . Le spectre (b) de la figure 4. 4, d'un TPD de désorption après dépôt de  $\text{O}_3$ . On observe bien que le pic à 30K a disparu, montrant ainsi que le  $\text{O}_2$  n'a pas été déposé. Et le spectre (c) de la figure 4. 4 est obtenu après irradiation de ( $\text{O}_3$  déposé à 50K, puis et refroidi à 10 K) et ensuite irradié par  $0,5 \text{ ML}$  de deutérium atomique D. On n'observe plus de pic à la masse 32 vers 60K. La disparition complète du signal signifie que  $\text{O}_3$  a donc bien a été consommé par les atomes D.

Ce spectre sera commenté plus en détail, mais pour bien comprendre ce résultat, nous avons réalisé en complément une série d'expériences en déposant D atomique dans différentes conditions.

En premier lieu, les atomes D sont envoyés sur la glace d'eau seule (sans ozone) pour

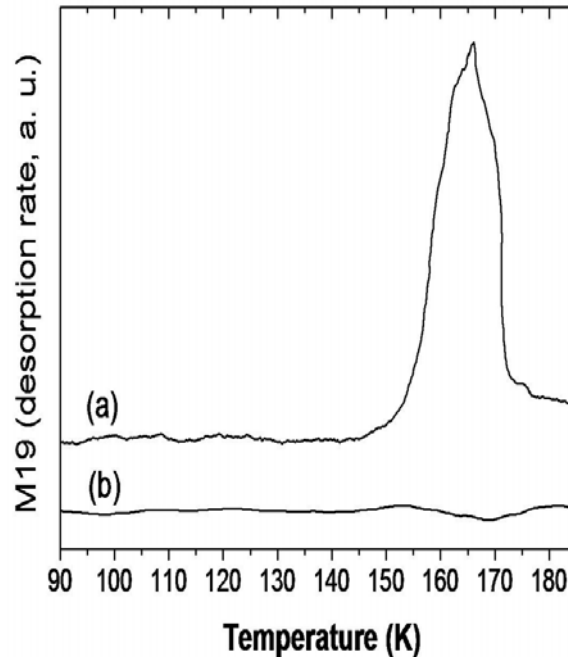


FIGURE 4.5 – Spectre de TPD de la masse 19 (HDO) obtenu après : (a) le dépôt de  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  D-atomes sur le substrat de glace non poreuse (np-ASW) à 10 K préalablement exposé à  $5 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-2}$  molécules d' $\text{O}_3$  et (b) le dépôt de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  D-atomes sur la surface de glace d'eau sans ozone à 10 K.

vérifier qu'aucune réaction n'a lieu entre D et le substrat  $\text{H}_2\text{O}$  pour produire l'eau deutérée. On voit clairement ce résultat dans le spectre (b) de la figure 4.5 à la masse 19 (HDO). Il n'y a ni pic de désorption de HDO (M19) ni de  $\text{D}_2\text{O}$  lorsque les atomes D seuls sont déposés sur le substrat de la glace amorphe non poreuse (ASW) à 10 K comme l'ont déjà mentionné Nagaoka et al. (2005) et Dulieu et al. (2010).

Par contre, après dépôt de D sur un film  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$  (spectre (a) de la figure 4.5), on observe un pic qui correspond à la désorption de la masse 19 (HDO). Ce résultat signifie donc que l'ozone et D ont bien réagi avec  $\text{H}_2\text{O}$  pour former HDO. Ce point sera commenté plus loin.

Dans une seconde expérience, nous avons irradié 100ML d'échantillon de glace amorphe non poreuse (np-ASW) avec des atomes de deutérium (D) à 10 K avant le dépôt d'ozone. Dans cette expérience on observe que l'ozone désorbe comme si aucun atome n'avait été déposé sur la surface. C'est parce que en fait les atomes D réagissent rapidement pour former  $\text{D}_2$  sur la glace d'eau non-poreuse (pour plus de détails voir, Congiu et al. (2009)). On peut constater dans ces conditions que l'ozone ne réagit pas avec  $\text{D}_2$ . Cela prouve que la réaction d'hydrogénation de l'ozone a lieu aux alentours de 10 K et non pas à des températures plus élevées car les atomes de deutérium (D) après avoir réagi rapidement à 10 K sont complètement désorbés au dessus de 13K (Amiaud et al. (2007)).

Finalement, dans une troisième expérience, on a déposé les atomes de deutérium(D) sur la surface de glace amorphe non poreuse (np-ASW) préalablement exposée à 0,5 ML d'O<sub>3</sub>. C'est le spectre (c) de la figure 4.4, où nous observons la disparition du pic de désorption d'O<sub>3</sub>. Cela nous conduit à penser que toutes les molécules d'ozone ont réagi avec les atomes D. Il est important de noter également que la réaction D + O<sub>3</sub> est très efficace. En effet cette réaction est en compétition avec la réaction D + D dans nos expériences sur la surface de la glace. Nous en concluons que la barrière d'énergie est très faible, justifiant l'efficacité de la réaction.

Cuppen & Herbst (2007) ont estimé le taux de réaction,  $R_{react}$  de H + O<sub>3</sub> (exprimé en Hz) pour simuler les réactions de surface dans leur modèle en utilisant la formule :  $R_{react} = \nu_r \cdot \exp(-2a/h\sqrt{2E_a\mu})$ . où  $\nu_r$  : la fréquence de tentative de réaction (attempt frequency),  $a$  : la largeur de la barrière,  $\mu$  : la masse réduite,  $E_a$  : la barrière d'activation. En prenant  $E_a/kT = 450$  K pour la réaction D + O<sub>3</sub> (Lee et al. (1978); Cuppen & Herbst (2007)), nous constatons que cette réaction est très rapide ( $\sim 1$  ps) si on la compare avec le temps de diffusion moyen des atomes D sur une glace d'eau amorphe ( $\tau_{diff} = \sim 10$  ms sur une glace poreuse (p-ASW) (Matar et al. (2008)). Il convient de noter que le taux de destruction de l'ozone après son exposition aux atomes D est plus important que celui de la réaction O + D. Par conséquent, nous pourrions en conclure que la réaction D + O<sub>3</sub> est sans barrière d'activation en phase solide. Le spectre (a) de la figure 4.5 qui montre un pic de désorption de la masse 19 à 160 K (correspondant à l'eau deutérée (HDO) confirme clairement que la réaction de D atomique avec des molécules O<sub>3</sub> sur la surface de la glace est une voie efficace pour la production de l'eau deutérée (HDO). En effet on a vu que l'action de D sur H<sub>2</sub>O pur ne donnait pas HDO (figure 4.5 b). Nous observons aussi qu'il n'y a pas de pic de désorption de D<sub>2</sub>O (masse 20), qui serait dû à des échanges isotopiques H / D au cours de la transition de phase de la glace d'eau (Smith et al. (1997)). Par conséquent, les molécules d'eau sont majoritairement formées sous la forme d'eau deutérée : HDO. Dans ce travail, la formation de molécules d'eau deutérée (HDO) sur la surface des grains à T = 10 K via la réaction des atomes D et des molécules O<sub>3</sub> peut avoir lieu selon les mécanismes suivants :



La glace HDO est formée ensuite par échange isotopique entre D<sub>2</sub>O et le substrat de glace (H<sub>2</sub>O) d'après la réaction suivante :



Pour confirmer les résultats précédents, on a réalisé aussi d'autres expériences de  $D+O_3$ , mais cette fois ci avec de très faibles doses d'atomes D (0,01 ML de D atomique) avec 0,15ML de  $O_3$ , on observe dans ce cas que la dose de D est insuffisante pour consommer par réaction d'hydrogénation toutes les molécules  $O_3$  pour former des molécules d'eau. Cette expérience montre que les molécules  $O_3$  ne sont pas totalement consommées et que les molécules  $O_2$  apparaissent à la surface comme indiqué à la réaction (4. 6) qui se produit à 10 K et que la formation de  $D_2O$  peut procéder ainsi via la de réaction (4. 7) qui est une réaction intermédiaire. En ce qui concerne les observations astronomiques, le mécanisme étudié pour la formation d'eau via l'hydrogénation d'ozone pourrait apporter une explication pour la non-détection d' $O_3$  dans les glaces interstellaires, l'ozone réagissant rapidement avec les atomes d'hydrogène pour former des molécules d'eau sur une surface de glace à 10K dans les nuages interstellaires. De même, l'absence d'une détection effective de  $O_2$  dans les glaces interstellaires peut s'expliquer par la forte réactivité entre  $O_2$  et les atomes H, Miyauchi et al. (2008), Ioppolo et al. (2008) (voie que nous n'avons pas étudiée).

Enfin nous avons aussi étudié la voie  $O_3 + D_2$ . On a déposé une très grande quantité de  $D_2$  ( $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) ou 100ML sur une glace non poreuse (np-ASW) à 10 K et dosée précédemment avec  $O_3$ . Dans cette expérience, nous n'avons pas détecté de glace HDO, même lorsque la surface a été maintenue à 50 K au cours du dépôt de  $D_2$ , pour surmonter une barrière d'activation possible. Par conséquent, nous pouvons conclure que la réaction  $D_2 + O_3$  ne forme pas de glace d'eau dans nos conditions expérimentales. En conclusion, contrairement à la réaction  $O_3 + D_2$ , la réaction  $O_3 + D$  ne montre pas de barrière d'activation dans nos conditions expérimentales. Ce résultat prouve clairement que l'ozone est un précurseur probable pour la formation de l'eau sur une glace d'eau à 10 K. Ce résultat est aussi en accord avec les résultats théoriques de Cuppen & Herbst (2007). Cette voie est privilégiée dans les environnements où le nombre d'atomes d'oxygène dépasse le nombre d'atomes H, dans les nuages denses avec une densité supérieure à  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  (Caselli et al. (2002)).

## 4.4 Discussion et conclusion astrophysique :

Les expériences d'hydrogénation (deutération) de l'ozone que nous avons réalisées mettent en évidence un mécanisme efficace pour convertir la glace  $O_3$  en  $H_2O_2$  et, finalement, en  $H_2O$ . Notre mécanisme indique que la formation d'au moins un produit,  $H_2O_2$ , résulte d'une réaction avec une barrière qui est beaucoup plus faible que la valeur de 450K précédemment considérée (Tielens & Hagen (1982)). L'hydrogénation de l'ozone est donc une voie efficace pour la formation de l'eau sur la surface des grains interstellaires. Comme déjà mentionné, dans les récents travaux théoriques de Cazaux et al. 2010 à 10 K les atomes et les molécules ne s'évaporent pas dans la phase gazeuse. Seuls les atomes H (ou D) sont des espèces mobiles sur la surface. Par conséquent, le processus dominant est l'hydrogénation et on trouve la plus grande partie de l'oxygène sous la forme de  $H_2O$  et de HDO. Sur la surface du grain, comme le montre la Fig. 4.6, en échelle logarithmique,  $H_2O$  et HDO sont les espèces dominantes. Chaque fois qu'une espèce OH est formée et reste collée sur le grain, un atome H (D) déjà présent sur la surface peut diffuser et s'associer avec le radical OH (OD) pour former  $H_2O$  (HDO). De la sorte, les hydrogénations successives sont très efficaces, et tout l'oxygène se transforme rapidement en OH et  $H_2O$ .

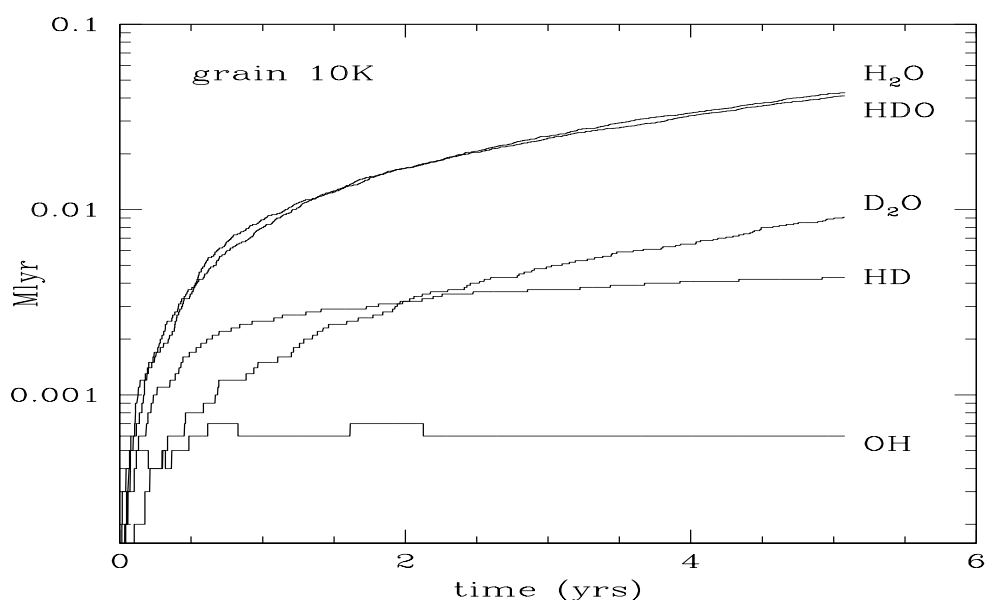


FIGURE 4.6 – Les espèces chimiques présentes sur la surface du grain à 10K. (Extrait de Cazaux et al. 2010).

Le schéma précédent s'applique aux nuages denses où les grains sont couverts de glace d'eau. Par contre, dans les nuages froids et translucides (translucents) les atomes O sont déposés sur le grain en même temps que les atomes H. Les espèces peuvent alors réagir immédiatement et tout l'oxygène et l'ozone sont convertis pour former l'eau. Dans les nuages transparents (translucents) l'hydrogène est sous forme moléculaire et la voie la plus efficace pour former  $H_2O$  est :  $H_2 + O \rightarrow OH + H$  (Cazaux et al. (2010)), l'eau est formée par association de OH avec H (pour plus de détails, voir Cazaux et al. (2010)).

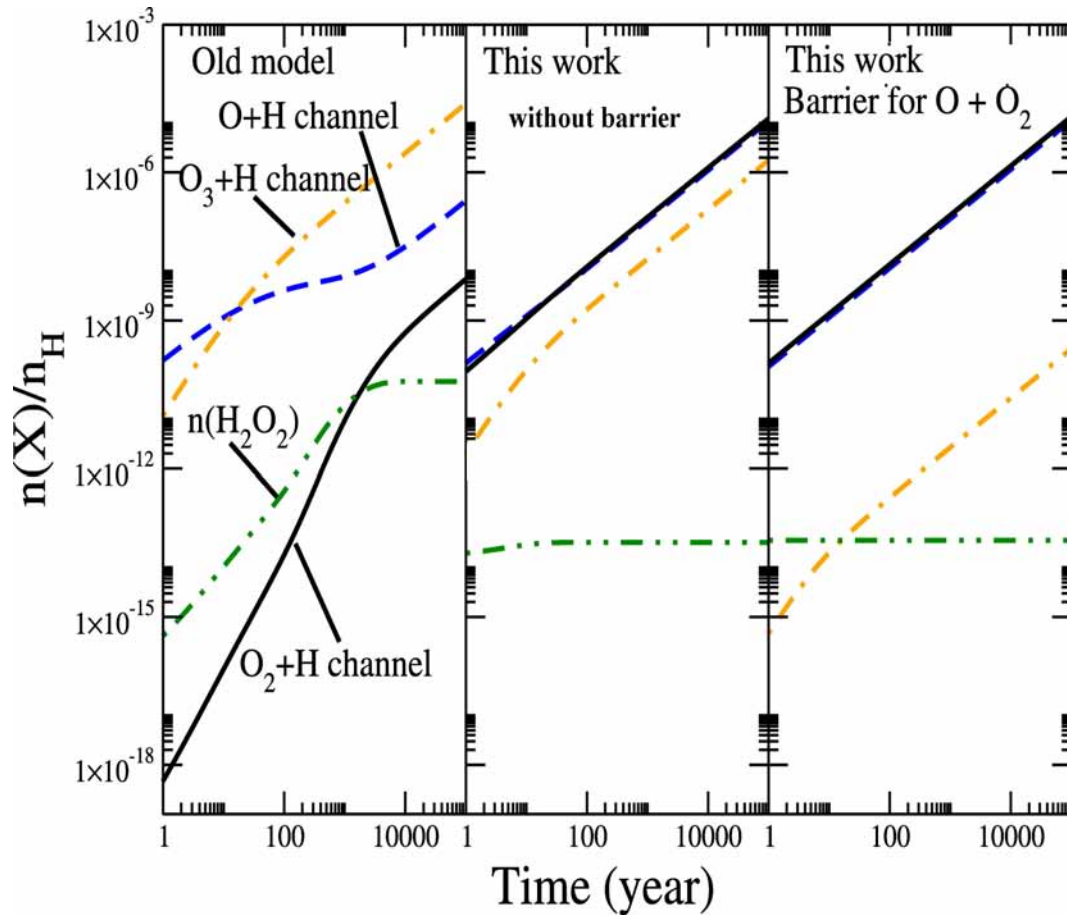


FIGURE 4.7 – La contribution de trois voies différentes pour la formation de  $H_2O$ . (Extrait de Ioppolo et al. (2008)) A gauche, les anciens travaux par Tielens & Hagen (1982) et à droite, les nouveaux travaux, en tenant compte d'une barrière pour la réaction  $O + O_2$  et au centre sans barrière

Un mécanisme a été proposé par Tielens & Hagen (1982) qui comprend deux autres voies de formation de  $H_2O$  : via OH et via l'ozone. Dans les conditions des nuages denses la voie de l'ozone a été proposée comme étant la plus efficace ainsi que le montre la figure 4.7. Cette figure montre la contribution des trois voies de formation de  $H_2O$ . Cette figure reprend les paramètres du modèle M1 de Ruffle et Herbst (2000), ainsi que les paramètres initiaux de Tielens & Hagen (1982). La figure montre clairement que les voies O,  $O_2$ , et  $O_3$  ont une contribution majeure à la formation de l'eau. De récentes expériences au laboratoire menées par Sivaraman et al. (2007) sur la dépendance en température de



la formation de l'ozone par irradiation des glaces d'oxygène par des électrons de haute énergie suggèrent que des atomes d'oxygène préfèrent la voie  $O + O$  à la voie  $O + O_2$ , et cela même si le rapport  $O/O_2$  dans la glace est très faible. Ce résultat implique la présence d'une barrière pour la formation de l'ozone. Le panneau de droite de la figure (4.7) donne les résultats du modèle quand une barrière de 500 K pour cette réaction est considérée. Il convient de remarquer que nos résultats infirment ceux de Sivaraman et al. (2007), puisqu'ils montrent qu'il est possible de former efficacement les molécules d'eau via la réaction de  $O_3$  avec les atomes d'hydrogène sur la surface de glace d'eau non-poreuse. Cette réaction ne présente pas de barrière d'activation à 10 K, et elle est aussi efficace que les voies ayant  $O$  ou  $O_2$  comme précurseurs. Ce résultat expérimental confirme les études théoriques qui considèrent l'ozone comme l'un des principaux acteurs de la formation de l'eau dans les nuages denses.



## Chapitre 5

# Adsorption-Désorption de deux isomères : Diméthyl-Ether et Ethanol

La chimie de surface du CO, impliquant un scénario de réactions successives avec O, H et des traces de C et N, conduit par des différentes voies chimiques à la formation de nombreux composés hydrogénés et complexe. Ces espèces sont détectées autour de nombreuses proto-étoiles lumineuse, les noyaux dits chauds qui sont habituellement entourées par des régions chaudes (100 K) et denses ( $>10^6 \text{ cm}^{-3}$ ). Il est maintenant bien admis que les espèces ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCOOH}$  ...) sont formées pendant la phase des nuages froids ( $<50\text{K}$ ) et se subliment lors de la première phase de la formation des étoiles lorsque les grains couverts de glace sont chauffés dans la gamme 50K-150K. Mais la désorption des molécules plus lourdes est encore un sujet en discussion. Parmi ces molécules lourdes se trouvent deux composés isomériques importants,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  (Diméthyl éther ou DME) et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (Ethanol ou EtOH) qui présentent selon les milieux des abondances très différentes. Est-ce en raison de leurs mécanismes de formation respectifs ou des caractéristiques de leur interaction avec les grains et en particulier de leurs énergies de désorption ?

Nous avons étudié la désorption de ces deux glaces moléculaire à basse température. Nous avons mesuré leurs énergies de désorption et avons comparé leur comportement sur différents analogues de grains de poussière interstellaire (silicates et des morphologies différentes de glace d'eau). Nos mesures confirment les calculs théoriques. Ils pourraient aussi expliquer certains résultats d'observation dans les cœurs chauds.

## 5.1 Observation du Diméthyle-éther et de l'Ethanol dans le milieu interstellaire :

On trouve dans le milieu interstellaire et au voisinage d'étoiles en formation un certain nombre de molécules complexes comme  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (EtOH),  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  (DME) et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$  (Ethyl-Methyl-Ether). Leurs abondances relatives par rapport à  $\text{H}_2$  ont été mesurées dans la région des cœurs chauds, (qu'on appelle aussi hot core) comme G34.26, NGC 6334 (I), Orion KL, et W51e2 (Fuchs et al. (2005)).

Deux d'entre eux l'EtOH et le DME sont particulièrement intéressants car ce sont des isomères mais leurs abondances sont très différentes. En effet, le Dimethyl ether (DME) est omniprésent dans les régions de formation des étoiles, principalement dans les hot cores (Turner (1991); Sutton et al. (1995); Nummelin et al. (2000)). Il a également été détecté récemment dans le petit cœur chaud ("hot corino") vers IRAS 16293-2422 (Cazaux et al. (2003); Kuan et al. (2004)). Il avait également été détecté auparavant dans des nuages moléculaires froids (Friberg et al. (1988)). Tandis que l'éthanol a été détecté dans le milieu interstellaire dans les phases gazeuses et condensées dans les régions de formation stellaire (Millar et al. (1995), Ohishi et al. (1995)) L'abondance de l'éthanol en phase gazeuse dans cette région a été estimée à  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  par rapport à l'hydrogène moléculaire (Millar et al. (1988), Turner (1991)). Cependant la très grande abondance de DME par rapport à l'EtOH a été mise en évidence dans le gaz interstellaire, au voisinage des nuages moléculaires froids. L'origine de ces molécules en phase gazeuse est due à l'évaporation des glaces interstellaires qui ont été gelées sur la surface des grains de poussière (Millar et al. (1995), Brown et al. (1988)) avant que l'étoile naissante ne les chauffe.

Ces molécules qui étaient piégées dans les manteaux des grains interstellaires à basse température, en particulier en présence de glace d'eau, vont être libérées dans la phase gaz. Il est fort probable que l'origine comme l'évolution de ces molécules organiques résultent, à certaines étapes, de processus de photodissociation et de synthèse photochimique.

Le travail présenté dans ce chapitre est une étude expérimentale de l'interaction de deux molécules isomériques (DME, EtOH) sur différentes surfaces simulant les grains interstellaires. On comparera les énergies d'adsorption/désorption pour ces deux isomères (DME, EtOH) à la surface des silicates et sur différentes morphologies de glace à basse température. Ce travail a été fait en collaboration avec une équipe de l'Université Paris 6 qui ont fait des calculs théoriques.

Sachant que la composition des glaces moléculaires sur les grains ne reflète pas nécessairement leur composition dans la phase gaz, la question suivante se pose : l'adsorption sur une surface de la glace ou sur une surface de silicates sèche joue-t-elle un rôle sur le fait que l'un des isomères est plus abondant que l'autre ?

## 5.2 Etude de la désorption sur des silicates et sur différentes morphologies de glace d'eau :

### 5.2.1 Désorption du DME sur les silicates :

En novembre 2009 le porte-échantillon utilisé pour les expériences (Cu + film d'or) a été recouvert par un film de silicates amorphes (des détails sur ce film peuvent être trouvé dans (Lemaire et al. (2010))

Flux de désorption : Dans cette expérience nous avons déposé différentes doses de DME, par la méthode dite de background, sur un silicate amorphe à 70K. En suite on a procédé à un TPD linéaire jusqu'à 160K en utilisant une rampe de chauffage de 10K/min. Sur la figure 5.1 on voit que la désorption de DME depuis les silicates commence aux alentours de 80K.

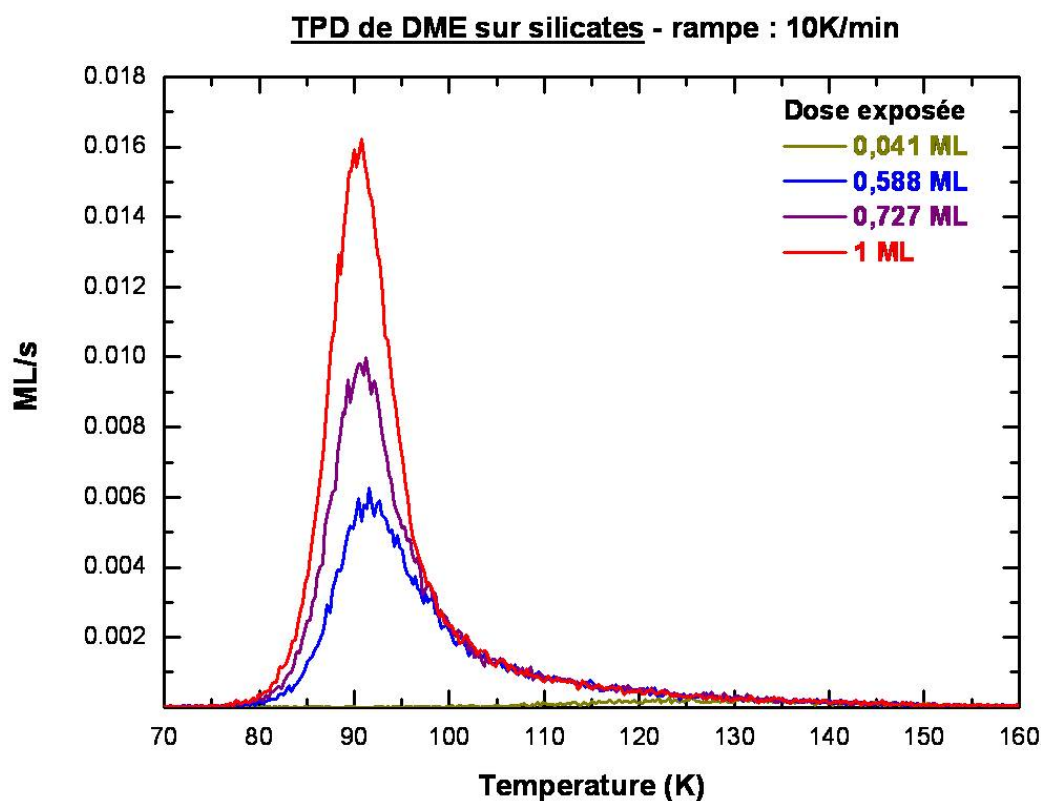


FIGURE 5.1 – TPD de désorption de DME sur une surface de silicates.

On constate sur la figure 5.1, où on a mesuré le flux de désorption en fonction de la température, qu'on a un TPD d'ordre 1 car le signal est proportionnel à  $N_0$  ( $N_0$  : étant les molécules initiales sur la surface). De plus le maximum croît avec la dose et dépend aussi du taux de couverture. Nous observons sur la figure 5.1, des fronts de départ de

désorption dont la forme à forte dose, tend vers une limite correspondant à la saturation, et des queues de désorption qui se superposent. Ces résultats sont caractéristiques de la cinétique de désorption des doses supérieurs ou égales à une monocouche pour laquelle il faut considérer non pas une énergie de liaison unique mais un ensemble d'énergies de liaison. La désorption du DME commence vers 80K (avec un taux de chauffage de 10K/min).

Energie de désorption : La dynamique de désorption depuis une surface obéit à une loi d'Arrhenius. Elle est décrite par l'équation de Polanyi-Wigner qui exprime le taux de désorption  $r$ . L'énergie de désorption  $E_{ads}$  et le facteur d'efficacité  $A$ . L'équation 6.1 s'écrit sous la forme :

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

Comme indiqué au paragraphe 3.3. 2 du chapitre 3 il s'agit d'extraire de cet ensemble de résultats la fonction de distribution des énergies d'adsorption  $E_{ads}(N)$ . On peut d'ores et déjà remarquer en particulier que plusieurs valeurs du couple de paramètre [ $A(N)$ ,  $E(N)$ ] peuvent formellement donner le même taux de désorption dans l'équation 6.1 Il existe dans la littérature de nombreuses méthodes d'inversion dont beaucoup sont comparées dans les articles Dejong & Niemantsverdriet (1990) et Rudzinski et al. (2000).

Pour extraire les paramètres cinétiques de la désorption, j'ai choisi d'utiliser la méthode d'inversion de l'équation de Polanyi-Wigner (Eq. 5.1).

$$E_{ads}(N) = -kT \ln\left(-\frac{dN/dt}{AN}\right) \quad (5.2)$$

Pour ce calcul on utilise les spectres TPD de plusieurs taux de couverture. On suppose que  $E$  est une fonction continue de  $N$  et que le facteur d'efficacité  $A$  est une constante inconnue. En calculant  $N$  par intégration numérique du signal de désorption  $r$ . Chaque mesure  $r(N)$  est exprimée en fonction de  $E$  et  $A$ . En posant  $A$  constant, l'énergie de désorption  $E(N)$  est obtenue selon l'équation 5.2.

Energie de désorption du DME depuis les silicates :

Chaque courbe de désorption correspondant à un taux de couverture  $\theta$  permet de calculer une fonction  $E(N)$ . En fait  $E_{ads}$  varie d'un site à l'autre, il y a donc une distribution d'énergie et l'occupation des sites dépend du taux de couverture  $\theta$ . La valeur de  $A$  retenue est celle qui minimise la différence entre les fonctions des différentes  $E(N)$ .

#### **Commentaire :**

Dans la figure 5.2, on montre comment les valeurs des  $E_{ads}$  changent en fonction de  $A$ . Il évident que  $E_{ads}$  dépend fortement de  $A$ , et c'est pour cette raison qu'il est important de trouver la bonne valeur du facteur d'efficacité  $A$ . On calculé les différentes énergies de désorption en fonction des différents doses. Pour chaque énergie  $E_{ads}$ , on a pris un facteur d'efficacité  $A$  constant.

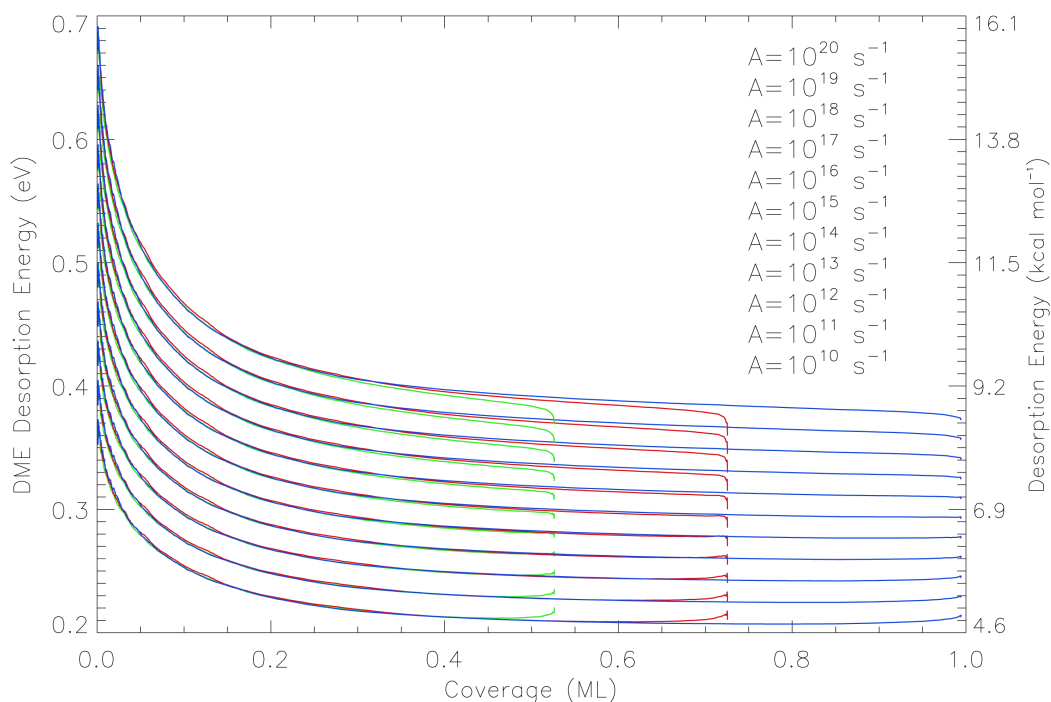


FIGURE 5.2 – Variation de  $E_{ads}$  en fonction de différentes valeurs du facteur A.

Optimisation du facteur A par minimisation de l'écart entre les fonctions  $E(N)$  : Pour calculer le facteur d'efficacité A, on a plusieurs dépôts en régime sous-monocouche. En inverse l'équation 5.1, on trouve les énergies de désorption en fonction de la couverture. La valeur de A retenue est celle qui minimise la différence entre les fonctions  $E(N)$  au sens des moindres carrés. C'est à dire, le A retenue est celui qui minimise la fonction 5.3 ainsi définie (dans cet exemple on a pris trois fonctions  $E(N)$  correspondant à trois doses différentes ce qui n'est pas forcément notre cas) :

$$\chi^2 = \Sigma[E_1(N) - E_2(N)]^2 + [E_1(N) - E_3(N)]^2 + [E_2(N) - E_3(N)]^2 \quad (5.3)$$

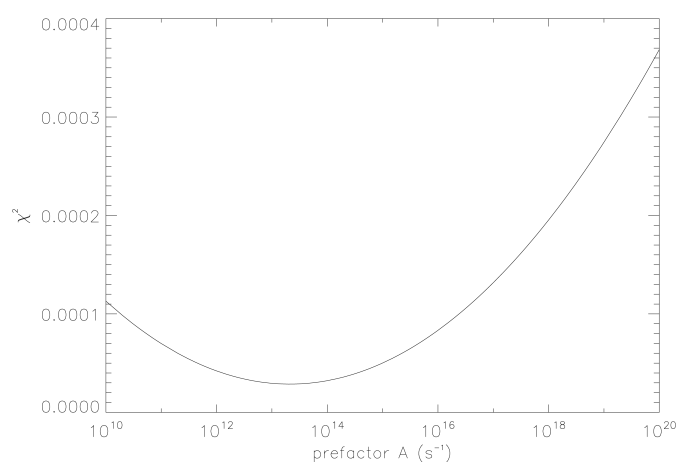


FIGURE 5.3 – Optimisation de A : Le meilleur A est  $2 \times 10^{13} \cdot s^{-1}$ .

Dans la figure 5.3, on a minimisé  $\chi^2$  ce qui nous donne A =  $2 \times 10^{13} \cdot s^{-1}$ .

Avec la valeur obtenue de A obtenue, nous avons calculé l'énergie de désorption du DME depuis les silicates.

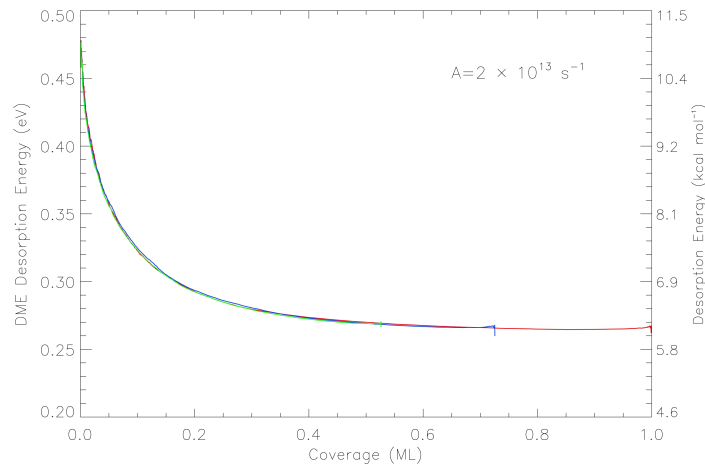


FIGURE 5.4 – Energie de désorption de DME en fonction du taux de couverture.

**Commentaire :**

En utilisant la formule 5. 2, nous avons calculé l'énergie minimum de désorption de DME depuis les silicates comme le montre la figure 5.4 pour les différents taux de couverture avec un facteur d'efficacité  $A = 2 \times 10^{13} .s^{-1}$ .

On a trouvé que l'énergie de désorption de DME depuis les silicates est égale à 0,265 eV. A partir de cette valeur et par application de la relation :  $t_{res} = 1/(A \exp[E_{ads}/T])$  on peut calculer les temps de résidence des molécules sur la surface des silicates. A 100 K, les molécules les plus faiblement liées ont un temps de résidence de  $\sim 1s$ .

A 80K, les molécules les plus faiblement liées ont un temps de résidence de  $\sim 2468s$  ( $\sim 41minutes$ ).

**5.2.2 Désorption de l'Ethanol sur les silicates :**

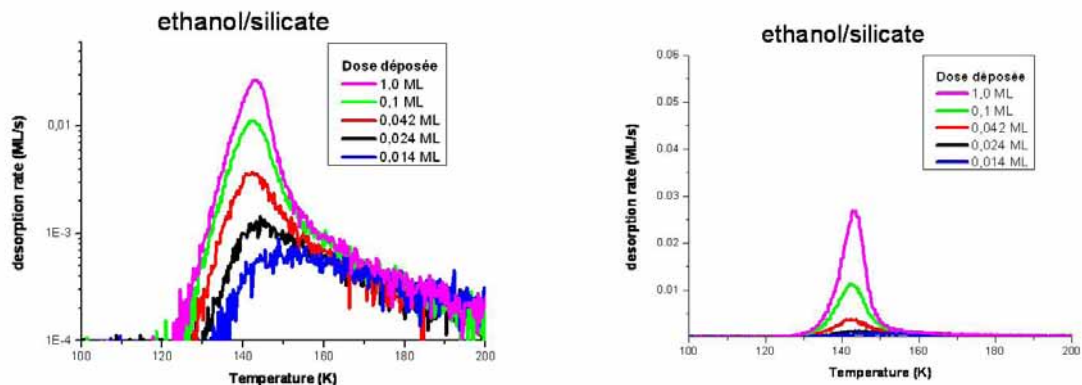


FIGURE 5.5 – TPD de désorption d'Ethanol sur une surface de silicates en échelle logarithmique et linéaire.



**Commentaire :**

La figure 5.5 montre les mesures du flux de désorption en fonction de la température en dosage inférieur à la monocouche. Comme dans le cas du DME, on observe un TPD d'ordre 1, ce qui est en accord avec les récents travaux de Burke et al. (2008) en ce qui concerne le régime submonolayer. La désorption de l'éthanol commence vers 130K avec un taux de chauffage de 10K/min. Par contre on trouve dans les travaux de Burke et al. (2008) la désorption de faibles doses de l'éthanol physisorbé sur du graphite aux alentours de 135K. Comme précédemment, il faut considérer non pas une énergie de liaison unique mais un ensemble d'énergies de liaison. Nous observons sur la figure 5.5, des fronts de départ de désorption dont la forme à forte dose, tend vers une limite correspondant à la saturation, et des queues de désorption qui se superposent.

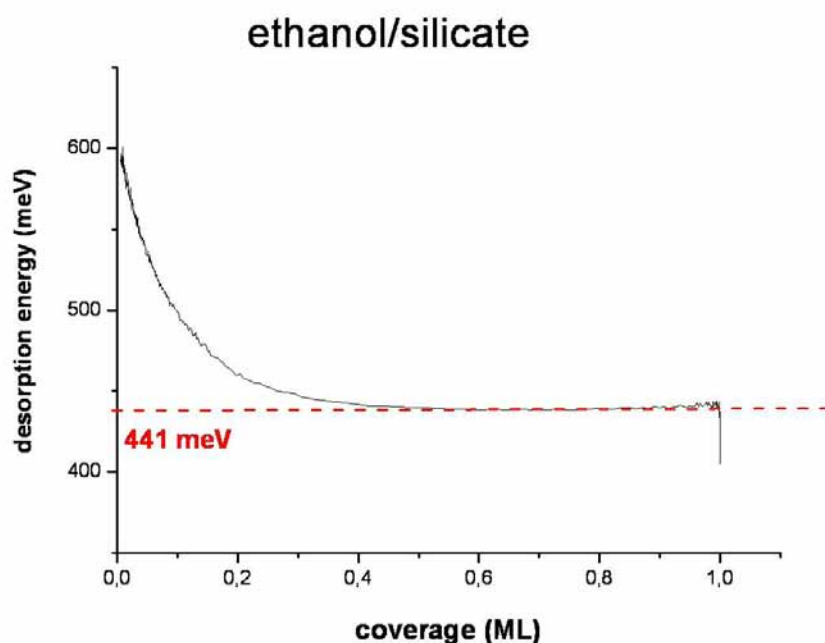
**Energie de désorption de l'Ethanol depuis les silicates :**

FIGURE 5.6 – TPD de désorption d’Ethanol sur une surface de silicates en échelle logarithmique et linéaire.

**Commentaire :**

De la même façon que pour le DME, en utilisant la formule 6. 2, nous avons calculé l'énergie minimum de désorption de l'Ethanol depuis les silicates comme le montre la figure 5.6 pour les différents taux de couverture.

On a trouvé que l'énergie minimum de désorption de l'éthanol depuis les silicates est égale à 0,441eV.

A 120K, les molécules les plus faiblement liées ont un temps de résidence de  $\sim 33140s$  (soit 9,2 jours)

Burke et al. (2008) ont calculé l'énergie de désorption de l'éthanol déposé sur le gra-

phite (HOPG). Ces derniers ont trouvé une énergie de désorption égale à 0,58 eV. On peut dire que l'éthanol est moins lié aux silicates qu'au graphite.

#### **Discussion :**

Plusieurs expériences ont été réalisées avec différentes expositions d'éthanol et du DME sur les silicates. Dans cette étude les doses de DME et d'éthanol correspondent au régime submonolayer. Dans les figures 5.1 et 5.5, de la désorption des courbes de DME et d'éthanol, on observe un pic de désorption pour chaque espèce (DME et éthanol). Cependant, on voit bien que ces molécules ont des caractéristiques différentes de désorption. Le DME désorbe dans une gamme de température qui varie entre 80K et 140K, qui sont des températures plus basses que celles observées pour l'éthanol qui désorbe entre 130K et 160K. La différence est due à la différence des énergies d'interaction entre ces molécules et la surface des silicates. En utilisant la formule 5. 2, on trouve que l'énergie de désorption du DME qui est égale à 0.265 eV tandis que celle de l'éthanol est égale à 0.441 eV, la comparaison de ces énergies de désorption montre que l'éthanol est plus fortement attaché aux silicates que le DME (ce dernier s'évapore plus rapidement de la surface des silicates).

### **5.2.3 Désorption du DME sur la glace cristalline :**

Cette partie de l'étude concerne l'interaction DME ou/et Ethanol avec la glace cristalline. L'interprétation de nos résultats expérimentaux a été faite en collaboration avec une équipe de l'université Paris 6. Nos verrons que nous résultats expérimentaux valident les résultats théoriques.

Dans ces expérience une glace cristalline d'épaisseur de 160ML est exposée à différentes doses du DME.

#### **Expérience :**

Dans la figure 5.7, on présente des expériences de TPD pour différentes doses de DME (0,15ML, 0,42ML, 0,86ML, 1ML, 1,42ML). Ces expériences ont été réalisées entre 70K et 150K avec une rampe de chauffage de 10K/min. Il est à noter que contrairement aux apparences, les doses déposées sont bien calibrées et le premier pic qui apparaît à 0.86 ML n'est pas un pic de multilayer mais une propriété du DME. On observe sur la figure 5.7 un pic de désorption à 80K et un deuxième pic de désorption aux alentours de 130K.

Comme vu précédemment sur la figure 5.7, on a mesuré le flux de désorption en fonction de la température, on voit que le signal de TPD est caractéristique de la cinétique de désorption d'une monocouche, donc on a la signature d'un TPD d'ordre 1. Dans ce cas il faut considérer non pas une énergie de liaison unique mais un ensemble d'énergies de liaison car il y a non pas un site d'adsorption mais plusieurs sites d'adsorption.

#### **Commentaire :**

Dans la figure 5. 7 on a fait des expériences de TPD, en chauffant la surface avec une rampe de vitesse de 10K/minute, on observe le DME qui désorbe depuis la glace

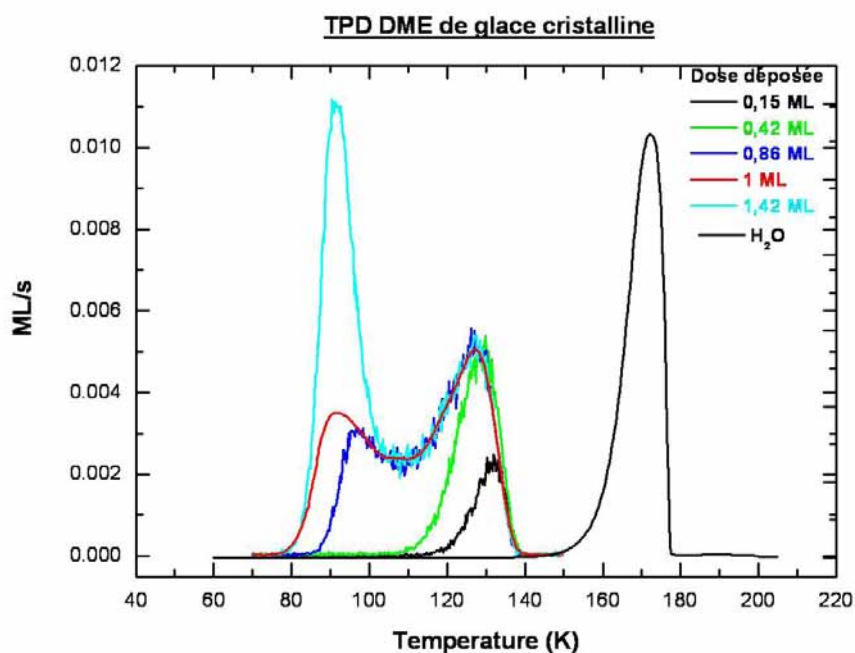


FIGURE 5.7 – TPD de différentes doses de DME déposées sur 160ML de glace cristalline.

cristalline. On voit bien que les multicouches désorbent aux alentours de 80K et que les monocouches qui occupent les sites les plus liés désorbent vers 110K. On remarque aussi que le DME désorbe bien avant la désorption de la glace cristalline qui n'apparaît que vers 140K. Remarque : le spectre TPD de l'eau a une intensité très grande puisqu'il correspond à la désorption des 160ML d'eau déposées initialement sur le substrat métallique.

#### Optimisation du coefficient d'efficacité A :

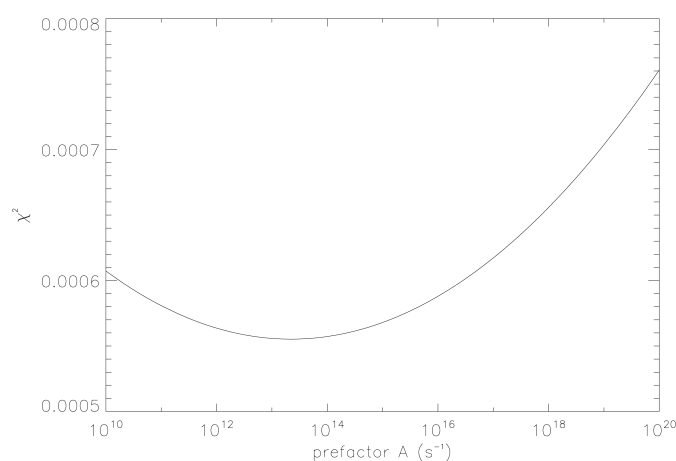


FIGURE 5.8 – Optimisation de A : Le meilleur A est  $1.3 \times 10^{13} \cdot s^{-1}$ .

Dans la figure 5.8, on a minimisé le facteur d'efficacité A, comme décrit dans la partie de l'interaction du DEM sur les silicates ; on trouve  $A = 1.3 \times 10^{13} \cdot s^{-1}$ . Avec la valeur obtenue, nous avons calculé l'énergie de désorption du DME depuis la glace cristalline.

### Energie de désorption de DME depuis la glace cristalline :

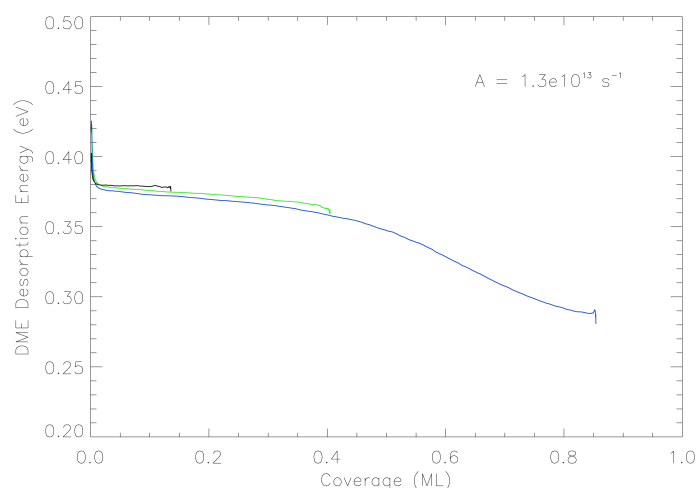


FIGURE 5.9 – Energie de désorption de DME en fonction du taux de couverture.

En utilisant la formule 5. 2, nous avons calculé l'énergie de désorption du DME depuis la glace cristalline comme le montre la figure 5.9 pour les différents taux de couverture de DME avec un facteur d'efficacité  $A = 1.3 \times 10^{13} .s^{-1}$ .

On a trouvé l'énergie de désorption de DME depuis la glace cristalline égale à  $0.3 \pm 0.05 \text{ eV}$ .

### 5.2.4 Désorption de l'Ethanol sur la glace cristalline :

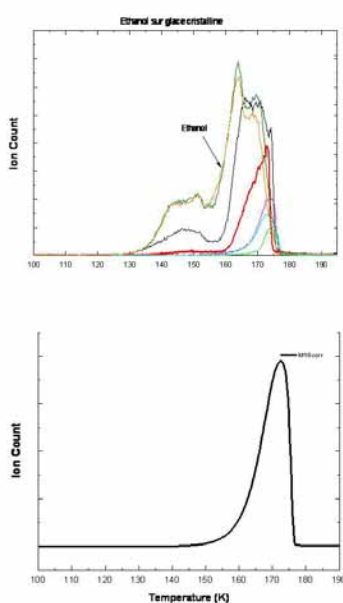


FIGURE 5.10 – TPD d'adsorption de l'éthanol depuis la glace cristalline.

Commentaire :

Dans la figure 5.10, on a déposé différentes dose d'éthanol, en menant des expériences de TPD. On chauffe la surface avec une rampe de vitesse de 10K/minute, on observe que l'éthanol désorbe depuis la glace cristalline à partir de 130K pour les multilayers et désorbe à partir de 160K pour les submonolayer, On observe aussi le fait très important qui n'était pas observé avec le DME que les molécules d'éthanol les plus liées codésorbent avec l'eau cristalline. Le calcul de l'énergie de désorption à partir des spectres TPD est rendu difficile par la désorption simultanée avec la glace d'eau

### 5.2.5 Discussion des résultats expérimentaux, DME - Ethanol déposés sur la glace cristalline :

Je vais maintenant comparer les comportements respectifs du DME et de l'Ethanol déposés en submonocouche sur une glace cristalline.

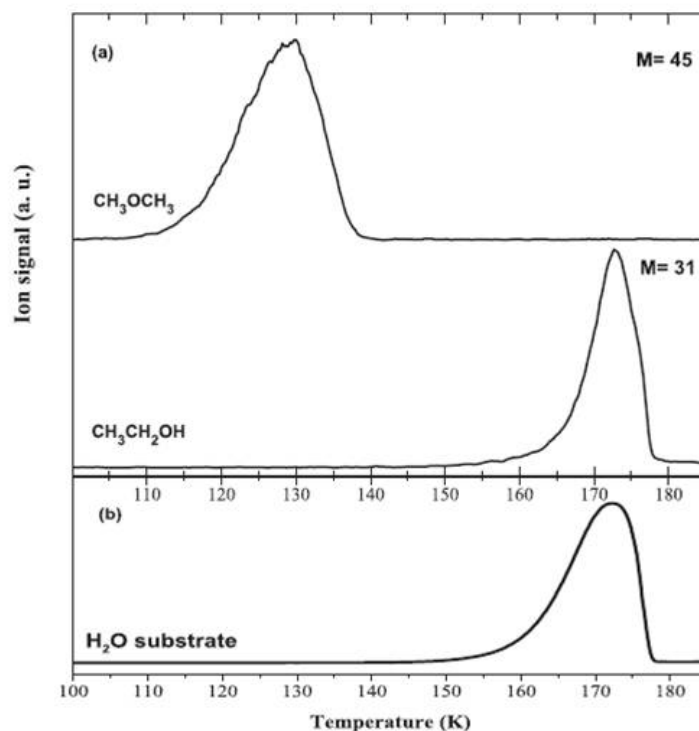


FIGURE 5.11 – a) Spectres TPD de couvertures submonocouche du diméthyl-éther ou de l'éthanol déposés sur 160 ML du substrat de  $\text{H}_2\text{O}$  cristalline à 70 K. La rampe de chauffage est de 10 K/min. b) Spectre TPD des 160ML de  $\text{H}_2\text{O}$ .

La Fig. 5.11a montre les spectres TPD de  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  (0.42ML) et de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (0.37ML) déposés à 70K sur 160ML de glace d'eau cristalline. Ainsi qu'on l'a vérifié précédemment, les doses de DME et EtOH considérées ici correspondent à une couverture submonocouche sur le substrat de glace. Dans la figure 5.11a les spectres de désorption de DME et EtOH sont comparés à celui de la glace cristalline (5. 11b). Il est clair que ces

molécules ont des caractéristiques de désorption très différentes. Le DME désorbe depuis la glace entre 110K et 138K, qui sont des températures plus basses que celle observée pour la sublimation du substrat de la glace cristalline (voir Fig. 6. 11b). Par contre, EtOH désorbe entre 160K et 178K, c'est-à-dire dans la même gamme de désorption que la glace cristalline. La différence provient en fait des valeurs des énergies d'interaction entre ces molécules et la surface de la glace. Il peut être conclu que le DME est moins fortement attachée à la surface de glace cristalline que l'EtOH. L'utilisation du modèle cinétique tel que décrit dans le paragraphe en début de ce chapitre (voir l'équation 5. 2) nous permet d'estimer l'énergie d'adsorption à 0.3 eV (soit 8,3 kcal.mol<sup>-1</sup>) pour le DME sur la surface d'eau cristalline. Par contre la désorption simultanée de l'éthanol et de la glace d'eau empêche de calculer l'énergie d'adsorption de l'éthanol à partir de l'analyse des courbes de TPD. On peut dire qu'elle doit être au moins égale à ~11,5 kcal.mol<sup>-1</sup> (soit ~0.5 eV), l'énergie de désorption de la glace d'eau cristalline (Fraser et al. (2001)).

### 5.3 Désorption du DME sur la glace amorphe compacte :

#### Expérience :

Une surface de glace d'eau compacte amorphe non poreuse de 160ML d'épaisseur est exposée au DME à une température de 70K, puis chauffée pour effectuer un TPD avec une rampe de vitesse de 10K/minute.

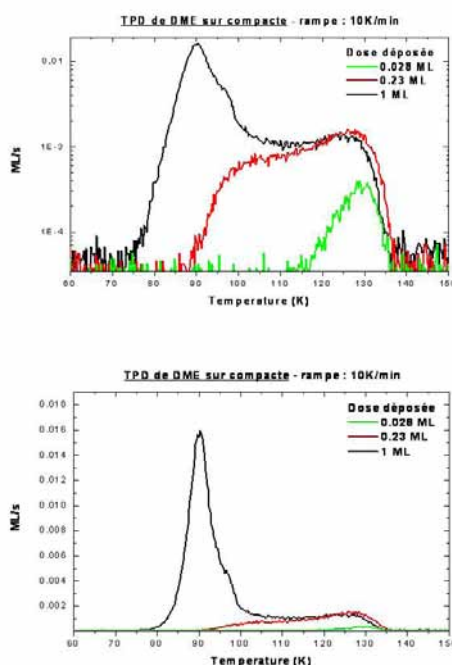


FIGURE 5.12 – TPD de plusieurs doses (0.028ML, 0.23ML, 1ML) de DME déposées sur 160ML de glace compacte.

#### Commentaire :

Le spectre de la Fig. 5.12 montre les courbes de TPD de plusieurs doses de  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  (0.028 ML, 0.23 ML et 1ML) déposées à 70K sur 160ML de glace d'eau amorphe compacte. Dans cette courbe, les doses de DME correspondent à une couverture mono ou submonocouche sur le substrat de glace compacte. On observe sur la figure 5.12 que le DME désorbe depuis la glace entre 80K et 140K. Il est à noter que les dosages de DME ont été faits dans des conditions identiques à celles des dépôts sur la glace cristalline. Le premier pic pour 0.23 ou 1ML apparaît bien comme une caractéristique du DME connu dans le cas précédent de la glace cristalline.

**Désorption de DME depuis la glace compacte amorphe en régime multicouche :**

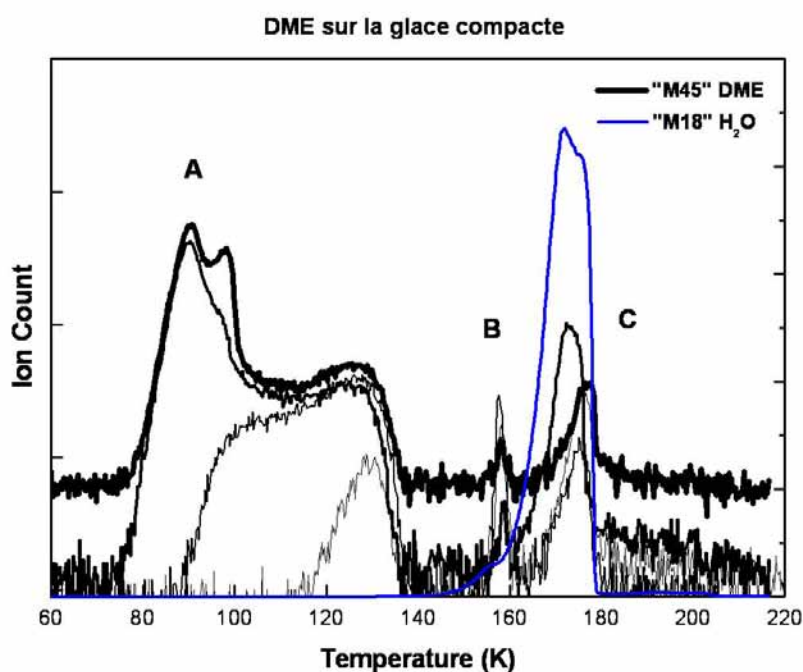


FIGURE 5.13 – TPD de plusieurs doses de DME déposées sur 160ML de glace compacte.

Le spectre de la figure 5.13 montre les courbes de TPD de plusieurs doses de  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , contrairement à la figure 5.12, on est en mode multicouches (multilayer pour A) déposées à 70K sur 160ML de glace d'eau amorphe compacte. Dans la figure 5.13, on observe la désorption de la deuxième couche à 80K (A) (ce sont les molécules de la deuxième couche du DME déposées sur les molécules de la première couche de DME). On observe aussi (B) les molécules de DME qui désorbent lors de la cristallisation de la glace. On appelle ce phénomène "l'effet volcano". On a aussi une très faible quantité de DME qui est piégée dans la glace (C) et qui désorbe au moment de la désorption de la glace compacte, c'est-à-dire une codésorption. Cette codésorption n'avait pas été observée avec la glace cristalline. L'effet volcano comme la codésorption pourrait s'expliquer par le fait que, contrairement

à la glace cristalline, le DME pourrait s'insérer dans la structure de la glace compacte amorphe.

### Energie de désorption de DME sur la glace compacte amorphe :

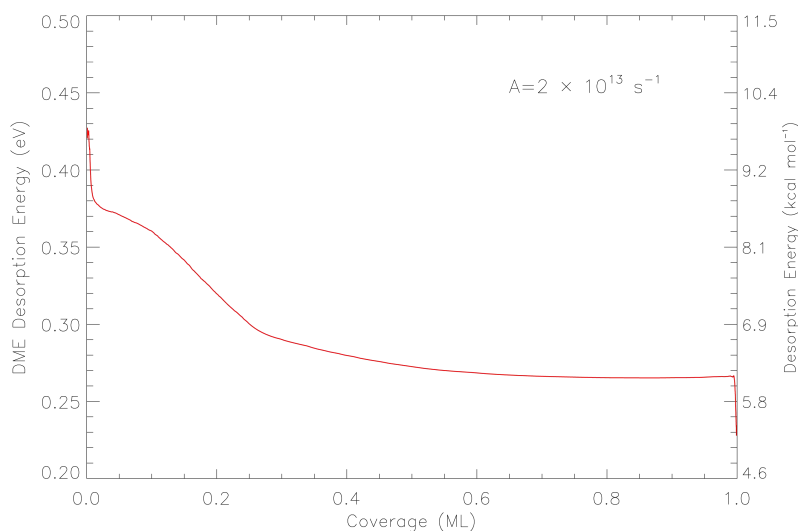


FIGURE 5.14 – Energie de désorption de DME en fonction des taux de couverture.

Comme vu précédemment, en utilisant la formule 6. 2, nous avons calculé l'énergie de désorption de DME depuis la glace cristalline comme le montre la figure 5.14 pour les différents taux de couverture de DME avec un facteur d'efficacité  $A = 2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

On a trouvé l'énergie de désorption de DME depuis la glace cristalline égale à 0.27eV.

### 5.3.1 Désorption de l'éthanol depuis la glace compacte amorphe :

#### Expérience :

Une surface de glace d'eau compacte non poreuse de 160ML d'épaisseur est exposée à l'éthanol à une température de 70K, puis chauffée pour effectuer un TPD avec une rampe de vitesse de 10K/minute.

**Commentaire :** Dans le spectre de la figure 5.15 on a les courbes de TPD de l'éthanol. Dans ce cas on a travaillé seulement sur des taux de couverture en submonocouche déposés à 70K sur 160ML de glace d'eau compacte. Dans la figure 5.15, on observe la désorption d'une très faible quantité d'éthanol au moment de la cristallisation de la glace d'eau (appelé aussi l'effet volcano) de 140K à 155K, on a aussi l'éthanol qui est piégé dans la glace d'eau et qui désorbe au moment de la désorption de la glace compacte, c'est ce qu'on appelle une codésorption. Cependant, l'éthanol désorbe au-delà de la gamme de la température de la désorption de la glace d'eau amorphe. Nous n'avons pas trouvé d'autre explication que celle de l'extrême mobilité de l'éthanol qui pénètre la glace d'eau amorphe jusqu'à se coller sur le substrat de silicate. Dans ce cas ainsi que le montre la figure 5.15, la désorption peut aller jusqu'à 190K.



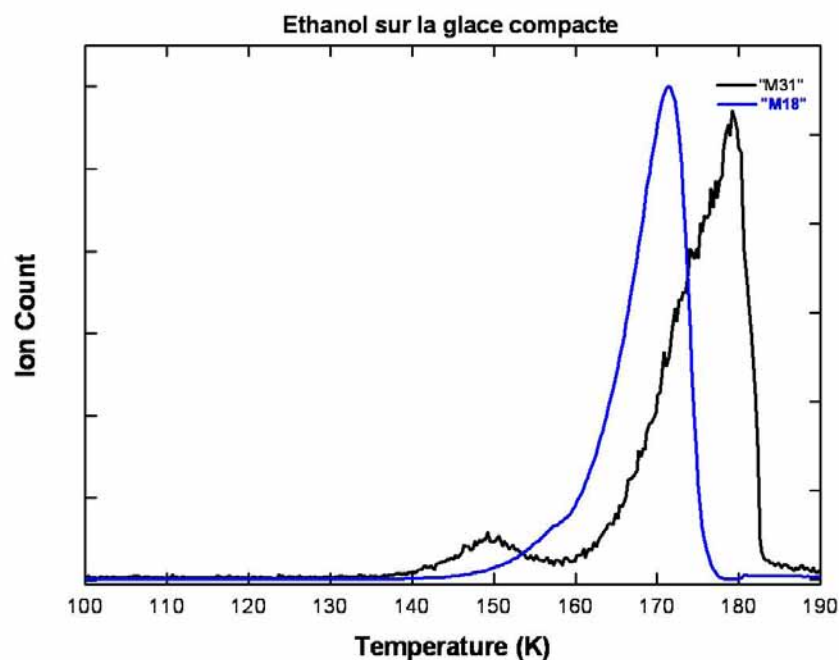


FIGURE 5.15 – TPD de l'éthanol déposé sur 160ML de glace compacte (ASW).

Notons que, la désorption simultanée de l'éthanol et de la glace d'eau empêche de calculer l'énergie d'adsorption de l'éthanol à partir de l'analyse des courbes de TPD. On peut dire qu'elle doit être au moins égale à  $\sim 0.5$  eV (115Kcal/mol), l'énergie de la glace d'eau (Fraser et al. (2001)) et même supérieure comme l'indique notre interprétation ci-dessus.

En conclusion le DME est moins fortement lié à la surface de glace cristalline que l'EtOH. Et l'éthanol comme le DME sont mobiles sur une glace amorphe compacte, l'éthanol l'étant plus encore que le DME. L'utilisation du modèle cinétique tel que décrit dans le paragraphe 6.2.(voir l'équation 6. 2). On peut estimer l'énergie d'adsorption de 0.3 eV (soit 8,3 kcal.mol<sup>-1</sup>) pour le DME sur la surface d'eau cristalline.

## 5.4 Approche théorique et Conclusion :

i) L'éthanol est adsorbé par l'intermédiaire de deux liaisons hydrogène, une entre l'hydrogène hydroxylique d'EtOH et un atome d'oxygène du site de la glace, l'autre entre une paire d'électrons de l'oxygène EtOH et un hydrogène du site de la glace. Il existe une forte interaction  $\sim 13,5$  kcalmol<sup>-1</sup> (soit 0.58 eV) qui fixe l'éthanol comme un pont entre deux sites adjacents de la surface. ii) le diméthyle éther est adsorbé par le biais d'une seule liaison d'hydrogène seulement. Il s'agit d'une faible interaction  $\sim 8,5$  kcalmol<sup>-1</sup> (soit 0.36 eV) entre l'atome d'oxygène du DME et un site unique d'hydrogène sur la surface de

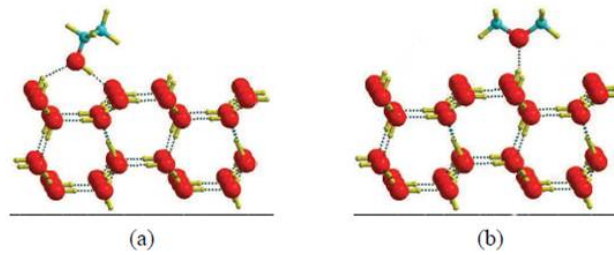


FIGURE 5.16 – structures d’adsorption de l’éthanol (a) et du diméthyl-éther (b) sur la surface de la glace (unit cell 2G).

glace. La comparaison des énergies d’adsorption montre que l’éthanol est plus fortement lié à la glace cristalline que le diméthyl-éther. La différence d’énergie est d’environ 5 kcalmol<sup>-1</sup> (soit 0.2 eV) qui est compatible avec le nombre de liaisons hydrogène implicite pour chaque espèce. L’abondance de l’éthanol est entre 0,3 et 3 fois celle du diméthyl-éther (Millar et al. (1988) ; Ikeda et al. (2001) ; White et al. (2003) ; Nummelin et al. 1998a).

Des calculs ab-initio (Lattalais et al. (2009)) ont montré que l’éthanol est plus stable que le diméthyl-éther d’environ  $\sim 12$  kcalmol<sup>-1</sup> (soit 0.52 eV).

L’existence de MEP (minimum energy principle) explique pourquoi les isomères les plus observés sont aussi les plus abondants et les plus stables. Les quelques exceptions du MEP peuvent s’expliquer soit par leurs voies de formation complètement différentes ou par leurs adsorption différentielle sur les grains (Lattalais et al. (2009)).

La présente étude montre que la théorie et les expériences TPD sont en accord sur les énergies d’adsorption relative aux DME/Ethanol. Ces énergies d’adsorption sont liées au nombre de liaisons hydrogène entre les molécules et la surface de glace pour la glace cristalline. Ces résultats expérimentaux comme théoriques, pourraient permettre d’expliquer les abondances relatives de l’éthanol et du DME dans différentes régions du milieu interstellaire et des régions de formation d’étoiles.

TABLE 5.1 – Energies d’adsorption (eV) :

	Glace cristalline		Glace compacte amorphe		Silicates	
	EtoH	DME	EtoH	DME	EtoH	DME
Expérience (ctte thèse)	?	0,30	?	0,27	0,44	0,26
Théorie	0,52	0,36				

## 5.5 Conclusion générale :

L'objectif du présent travail était d'étudier l'adsorption à la surface de glaces interstellaires pouvait jouer un rôle sur les abondances relatives de certaines espèces observées dans les environnements en phase gaz. À cette fin, nous avons pensé que les molécules isomères organiques complexes pourraient nous fournir des informations utiles. Dans de précédentes études, nous avons constaté en effet que, lorsque plusieurs isomères de même formule chimique sont identifiés, le plus stable est le plus abondant. En outre, le rapport d'abondance des isomères les plus stables par rapport aux autres isomères semble être directement lié à leur différence d'énergie. Cela a été vérifié dans les nuages moléculaires, hot cores / corinos et les régions de photodissociation (PDR). Il a été suggéré que les quelques exceptions rencontrées pourraient être expliqués, soit par l'existence des différentes voies de formation sans qu'il y ait d'intermédiaire commun et / ou la déplétion spécifique sur les grains d'un des deux isomères. La présente étude montre que la théorie et les expériences TPD sont en accord sur les énergies d'adsorption relatives aux différentes espèces. Ces énergies d'adsorption sont liées au nombre de liaisons hydrogène entre les molécules et la surface de glace, aussi bien pour la glace cristalline comme pour la glace amorphe. Les forces d'interactions dépendent de la nature de chaque espèce et non de leurs stabilités intrinsèques, les abondances relatives observées en phase gazeuse sont nettement différents de l'abondance relative des mêmes molécules formées sur la surface des glaces.

Les forces d'interactions dépendent de la nature de chaque isomère et non de leurs stabilités intrinsèques, les abondances relatives observées en phase gazeuse sont nettement différents de l'abondance relative des mêmes molécules formées à la surface des glaces. En fin de compte, il convient de souligner que l'adsorption différentielle entre les molécules est certainement un effet plus général que celui illustré ici. Les glaces interstellaires jouent évidemment un rôle important sur l'évaporation et le piégeage des molécules à la surface de ces glaces.



# Conclusion générale et Perspectives

Cette thèse a été faite avec le dispositif expérimental FORMOLISM installé à l'université de Cergy-Pontoise. Elle porte essentiellement sur deux axes principaux :

1. L'eau étant, de loin, l'espèce la plus abondante dans l'univers, de nombreuses études théoriques se sont intéressées à la formation de cette molécule. Ces travaux ont provoqué un regain d'intérêt pour des études expérimentales plus complètes afin d'étudier en détail les différentes voies de formation de  $H_2O$ . Dans mon travail expérimental j'ai étudié la formation de l'eau via l'hydrogénation de l'ozone à 10K dans des conditions semblables à celles du milieu interstellaire. Cette voie de formation s'est révélée très efficace pour former la molécule  $H_2O$ , confirmant ainsi les prédictions théoriques.
2. L'étude détaillée de la désorption de deux isomères (le diméthyl-ether et l'éthanol) depuis différentes morphologies de glace et des surfaces sèches comme les silicates, révèle que, la surface de glace étant très hétérogène, les énergies d'adsorption/désorption s'étendent sur une large gamme et qu'elles sont fortement dépendantes de la dose adsorbée. Leur détermination, à partir des expériences de désorption, est intrinsèquement corrélée à celle du coefficient d'efficacité de désorption.

Le modèle de désorption qui a été utilisé repose sur l'hypothèse d'une mobilité des molécules adsorbées sur la surface suffisamment efficace pour que ces dernières se répartissent préférentiellement dans les sites d'adsorption les plus liants lorsqu'elles sont peu nombreuses puis dans des sites de moins en moins liants au fur et à mesure que leur nombre augmente. On a ainsi calculé les énergies de désorption pour le couple d'isomères (DME/Ethanol) déposés sur différents types de surfaces. Nos mesures confirment bien les calculs théoriques.

Dans le cas des glaces d'eau, on peut souligner ici à quel point la structure de la surface est primordiale pour comprendre les effets liés à l'interaction entre un gaz moléculaire et cette surface. Nous avons vu que seule la prise en compte de manière détaillée de l'ensemble de la distribution d'énergie, caractéristique de l'hétérogénéité ou non de la structure peut permettre d'expliquer pourquoi les spectres de désorption moléculaire varient si fortement avec la dose. Nous avons aussi vu comment la structure de la glace pouvait modifier sensiblement ces distributions. Il avait déjà été montré précédemment que la redistribution permanente des molécules sur l'ensemble des sites d'adsorption était à la base d'un effet

extrêmement sélectif dans la dynamique de désorption.

Pour le futur, afin de compléter nos travaux sur la formation de l'eau par la voie de  $O_3$ , il serait intéressant de faire une étude quantitative de l'ensemble des voies réactionnelles intermédiaires (notamment via des radicaux) qui mènent à la formation de cette molécule. Cette meilleure compréhension pourra résulter de la combinaison de techniques complémentaires au TPD comme la spectroscopie infra-rouge par réflexion à incidence rasante (RAIRS) ainsi que la microscopie à effet tunnel (STM) et à force atomique (AFM).

D'une manière générale il sera également important de bien caractériser les surfaces que nous utilisons comme substitut de grains interstellaires, en particulier dans le cas des silicates. Toutes les méthodes de la physique des surfaces et des solides devront, dans la mesure du possible, être mises en œuvre dans ce but.

Pour comprendre la différence des abondances observées pour des isomères de molécules organiques complexes, il serait aussi intéressant de comparer leurs mécanismes de formation respectifs ainsi que les voies intermédiaires de réaction. Cependant le problème gagne énormément en complexité puisque le nombre de voies réactionnelles possible augmente quasi exponentiellement avec le nombre d'atomes composant ces molécules, sans compter sur l'existence (prouvée par les observations) d'isomères deutérés.

# Bibliographie

- Allamandola, L. J., Sandford, S. A., Tielens, A. G. G. M., & Herbst, T. M. 1992, *Icarus*, 399, 134
- Amenomiya, Y. & Cvetanovic, R. J. 1963, *Journal of Physical Chemistry*, 67, 144
- Amiaud, L., Dulieu, F., Fillion, J. H., Momeni, A., & Lemaire, J. L. 2007, *Journal of Chemical Physics*, 127,
- Amiaud, L., Fillion, J. H., Baouche, S., et al. 2006, *Journal of Chemical Physics*, 124,
- Amiaud, L., Fillion, J. H., Baouche, S., et al. 2006, *Journal of Chemical Physics*, 124, 094702
- Attard, G. & Barnes, C. 1998, *Surfaces* (Oxford Univ. Press)
- Bachiller, R. 1996, *A&AR*, 34, 111
- Bennett, C. J. & Kaiser, R. I. 2005, *ApJ*, 635, 1362
- Bergin, E. A., Melnick, G. J., Gerakines, P. A., Neufeld, D. A., & Whittet, D. C. B. 2005, *Astrophysical Journal*, 627, L33
- Bertoldi, F., Carilli, C. L., Cox, P., et al. 2003, *A&A*, 406, L55
- Bockelee-Morvan, D., Lis, D. C., Wink, J. E., et al. 2000, *A&A*, 353, 1101
- Boogert, A. C. A., Pontoppidan, K. M., Knez, C., et al. 2008, *Icarus*, 678, 985
- Boogert, A. C. A., Pontoppidan, K. M., Lahuis, F., et al. 2004, *Icarus Supplement Series*, 154, 359
- Boogert, A. C. A., Schutte, W. A., Tielens, A. G. G. M., et al. 1996, *Astronomy and Astrophysics*, 315, L377
- Borget, F., Chiavassa, T., Allouche, A., & Aycard, J. P. 2001, *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 449

- Brown, P. D., Charnley, S. B., & Millar, T. J. 1988, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 231, 409
- Burke, D. J., Wolff, A. J., Edridge, J. L., & Brown, W. A. 2008, *Journal of Chemical Physics*, 128
- Capps, R. W., Gillett, F. C., & Knacke, R. F. 1978, *Icarus*, 226, 863
- Caselli, P., Stantcheva, T., Shalabiea, O., Shematovich, V. I., & Herbst, E. 2002, *P&SS*, 50, 1257
- Cazaux, S., Cobut, V., Marseille, M., Spaans, M., & Caselli, P. 2010, *A&A*, 522,
- Cazaux, S., Tielens, A. G., Ceccarelli, C., Castets, A., & Wakelam, V. 2003, *ApJ*, 593, L51
- Cazaux, S. & Tielens, A. G. G. M. 2004, *Icarus*, 604, 222
- Ceccarelli, C., Dominik, C., Lefloch, B., Caselli, P., & Caux, E. 2004, *Astrophysical Journal*, 607, L51
- Chaabouni, H., Schriver-Mazzuoli, L., & Schriver, A. 2000, *Journal of Physical Chemistry A*, 104, 6962
- Charnley, S. B., Tielens, A. G. G. M., & Millar, T. J. 1992, *Icarus*, 399, L71
- Charnley, S. B., Tielens, A. G. G. M., & Rodgers, S. D. 1997, *Icarus*, 482, L203
- Chiang, E. I. & Goldreich, P. 1997, *Icarus*, 490, 368
- Collings, M. P., Anderson, M. A., Chen, R., et al. 2004, *MNRAS*, 354, 1133
- Congiu, E., Matar, E., Kristensen, L. E., Dulieu, F., & Lemaire, J. L. 2009, *MNRAS*, 397, L96
- Cooper, P. D., Moore, M. H., & Hudson, R. L. 2008, *Icarus*, 194, 379
- Cuppen, H. M. & Herbst, E. 2005, *MNRAS*, 361, 565
- Cuppen, H. M. & Herbst, E. 2007, *ApJ*, 668, 294
- Cuppen, H. M., Morata, O., & Herbst, E. 2006, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 231,
- Dalgarno, A. 2006, *Faraday Discussions*, 133, 9
- Dejong, A. M. & Niemantsverdriet, J. W. 1990, *Surface Science*, 233, 355



- dHendecourt, L., deMuizon, M. J., Dartois, E., et al. 1996, *Astronomy and Astrophysics*, 315, L365
- Dhendecourt, L. B., Allamandola, L. J., & Greenberg, J. M. 1985, *Astronomy and Astrophysics*, 152, 130
- Draine, B. T. 1978, *ApJS*, 36, 595
- Dudley, C. C., Imanishi, M., & Maloney, P. R. 2008, *Icarus*, 686, 251
- Dulieu, F., Amiaud, L., Congiu, E., et al. 2010, *A&A*, 512,
- Dullemond, C. P. & Dominik, C. 2005, *A&A*, 434, 971
- Eddington, A. S. 1926, *The Observatory*, 49, 304
- Ehrenfreund, P., Breukers, R., D'Hendecourt, L., & Greenberg, J. M. 1992, *A&A*, 260, 431
- Ehrenfreund, P., Burgdorf, M., Dhendecourt, L., & Greenberg, J. M. 1993, *Space Astronomy*, 13, 465
- Ehrenfreund, P. & Schutte, W. A. 2000, *Infrared observations of interstellar ices* (Y.C Minh and E.F. Van Dishoeck, Editors, *Astrochemistry : From Molecular Clouds to Planetary Systems*, IAU Symposium 197, Astronomy Society of the Pacific, San Francisco), 135–146
- Fraser, H. J., Collings, M. P., McCoustra, M. R. S., & Williams, D. A. 2001, *MNRAS*, 327, 1165
- Friberg, P., Madden, S. C., Hjalmarsen, A., & Irvine, W. M. 1988, *Astronomy and Astrophysics*, 195, 281
- Fuchs, G. W., Fuchs, U., Giesen, T. F., & Wyrowski, F. 2005, *A&A*, 444, 521
- Galli, D. & Palla, F. 1998, *A&A*, 335, 403
- Garrod, R., Park, I. H., Caselli, P., & Herbst, E. 2006, *Faraday Discussions*, 133, 51
- Garrod, R. T., Weaver, S. L. W., & Herbst, E. 2008, *Icarus*, 682, 283
- Gerakines, P. A., Moore, M. H., & Hudson, R. L. 2000, *A&A*, 357, 793
- Gerakines, P. A., Whittet, D. C. B., Ehrenfreund, P., et al. 1999, *Astrophysical Journal*, 522, 357
- Gibb, E., Whittet, D. B., Boogert, A. A., & Tielens, A. G. 2004, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 151, 35

- Gibb, E., Whittet, D. B., Gerakines, P. A., et al. 2000, *ApJ*, 536, 347
- Gillett, F. C. & Forrest, W. J. 1973, *Astrophysical Journal*, 179, 483
- Gould, R. J. & Salpeter, E. E. 1963, *ApJ*, 138, 393
- Gredel, R., Lepp, S., Dalgarno, A., & Herbst, E. 1989, *Astrophysical Journal*, 347, 289
- Greenberg, J. M. 1984, *Scientific American*, 250, 124
- Hartmann, J. 1904, *ApJ*, 19, 268
- Hasegawa, T. I. & Herbst, E. 1993, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 263, 589
- Heiles, C. 1967, *Astrophysical Journal Supplement Series*, 15, 97
- Hiraoka, K., Miyagoshi, T., Takayama, T., Yamamoto, K., & Kihara, Y. 1998, *Icarus*, 498, 710
- Hollenbach, D. J. & Salpeter, E. E. 1971, *ApJ*, 163, 155
- Hornekaer, L., Baurichter, A., Petrunin, V. V., Field, D., & Luntz, A. C. 2003, *Science*, 302, 1943
- Ikeda, M., Ohishi, M., Nummelin, A., et al. 2001, *Astrophysical Journal*, 560, 792
- Ioppolo, S., Cuppen, H. M., Romanzin, C., Van Dishoeck, E. F., & Linnartz, H. 2008, *ApJ*, 686, 1474
- Johansen, A., Oishi, J. S., Mac Low, M. M., Klahr, H., & Henning, T. 2007, *Nature*, 448, 1022
- Jorgensen, J. K., Bourke, T. L., Myers, P. C., et al. 2005, *Icarus*, 632, 973
- Karpas, Z. & Meotner, M. 1989, *Journal of Physical Chemistry*, 93, 1859
- Kimmel, G. A., Dohnalek, Z., Stevenson, K. P., Smith, R. S., & Kay, B. D. 2001, *Journal of Chemical Physics*, 114, 5295
- Kimmel, G. A., Stevenson, K. P., Dohnalek, Z., Smith, R. S., & Kay, B. D. 2001, *J. Chem. Phys.*, 114, 5284
- Knez, C., Boogert, A. C. A., Pontoppidan, K. M., et al. 2005, in *IAU Symposium*, Vol. 235, *IAU Symposium*, 140P–+
- Kuan, Y. J., Huang, H. C., Charnley, S. B., et al. 2004, *Astrophysical Journal*, 616, L27

- Lattalais, M., Pauzat, F., Ellinger, Y., & Ceccarelli, C. 2009, *Astrophysical Journal Letters*, 696, L133
- Lee, J. H., Michael, J. V., Payne, W. A., & Stief, L. J. 1978, *Journal of Chemical Physics*, 69, 350
- Lemaire, J. L. and. Vidali, G., Baouche, S., Chehrouri, M., Chaabouni, H., & Mokrane, H. 2010, *ApJ*, 725, L156
- Lepp, S., Stancil, P. C., & Dalgarno, A. 2002, *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, 35, R57
- Li, D. & Goldsmith, P. F. 2003, *ApJ*, 585, 823
- Loinard, L., Castets, A., Ceccarelli, C., Caux, E., & Tielens, A. G. G. M. 2001, *Astrophysical Journal*, 552, L163
- Loinard, L., Castets, A., Ceccarelli, C., et al. 2000, *A&A*, 359, 1169
- Lucas, R. & Liszt, H. S. 1997, *Molecules in Astrophysics : Probes and Processes*, 421
- Martin, C., Manca, C., & Roubin, P. 2002a, *Surface Science*, 502-503, 275
- Martin, C., Manca, C., & Roubin, P. 2002b, *Surface Science*, 502-503, 280
- Matar, E., Congiu, E., Dulieu, F., Momeni, A., & Lemaire, J. L. 2008, *A&A*, 492, L17
- Mathis, J. S., Mezger, P. G., & Panagia, N. 1983, *A&A*, 128, 212
- Mathis, J. S., Rumpl, W., & Nordsieck, K. H. 1977, *ApJ*, 217, 425
- Mayer, E. & Pletzer, R. 1986, *Nature*, 319, 298
- Merrill, K. M., Russell, R. W., & Soifer, B. T. 1976, *Icarus*, 207, 763
- Millar, T. J., Macdonald, G. H., & Habing, R. J. 1995, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 273, 25
- Millar, T. J., Olofsson, H., Hjalmarsen, A., & Brown, P. D. 1988, *Astronomy and Astrophysics*, 205, L5
- Miyauchi, N., Hidaka, H., Chigai, T., et al. 2008, *Chemical Physics Letters*, 456, 27
- Mokrane, H., Chaabouni, H., Accolla, M., et al. 2009, *ApJ*, 705, L195
- Nagaoka, A., Watanabe, N., & Kouchi, A. 2005, *ApJ*, 624, L29
- Nummelin, A., Bergman, P., Hjalmarsen, Å., et al. 2000, *ApJS*, 128, 213

- Oberg, K. I., Bottinelli, S., & van Dishoeck, E. F. 2009, *A&A*, 494, L13
- Oberg, K. I., Van Broekhuizen, F., Fraser, H. J., et al. 2005, *Icarus*, 621, L33
- Oberg, K. I. R., van Dishoeck, E. F., Linnartz, H., & Andersson, S. 2010, *Astrophysical Journal*, 718, 832
- Ohishi, M., Ishikawa, S. I., Yamamoto, S., Saito, S., & Amano, T. 1995, *Astrophysical Journal*, 446, L43
- Palumbo, M. E., Tielens, A. G. G. M., & Tokunaga, A. T. 1995, *Icarus*, 449, 674
- Pendleton, Y. J., Tielens, A. G. G. M., Tokunaga, A. T., & Bernstein, M. P. 1999, *Icarus*, 513, 294
- Pletzer, R. & Mayer, E. 1989, *Journal of Chemical Physics*, 90, 5207
- Pontoppidan, K. M., Dullemond, C. P., Van Dishoeck, E. F., et al. 2005, *Icarus*, 622, 463
- Pontoppidan, K. M., van Dishoeck, E. F., & Dartois, E. 2004, *A&A*, 426, 925
- Prasad, S. S. & Tarafdar, S. P. 1983, *Icarus*, 267, 603
- Roser, J. E., Manico, G., Pirronello, V., & Vidali, G. 2002, *ApJ*, 581, 276
- Rudzinski, W., Borowiecki, T., Panczyk, T., & Dominko, A. 2000, *Advances in Colloid and Interface Science*, 84, 1
- Sandford, S. A. & Allamandola, L. J. 1988, *Icarus*, 76, 201
- Schoier, F. L., Jorgensen, J. K., Van Dishoeck, E. F., & Blake, G. A. 2002, *A&A*, 390, 1001
- Seager, S., Sasselov, D. D., & Scott, D. 2000, *Icarus Supplement Series*, 128, 407
- Shen, C. J., Greenberg, J. M., Schutte, W. A., & Van Dishoeck, E. F. 2004, *A&A*, 415, 203
- Sivaraman, B., Jamieson, C. S., Mason, N. J., & Kaiser, R. I. 2007, *ApJ*, 669, 1414
- Smith, M. D., Davis, C. J., & Lioure, A. 1997, *A&A*, 327, 1206
- Snow, T. P. & McCall, B. J. 2006, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 44, 367
- Sonnentrucker, P., Neufeld, D. A., Gerakines, P. A., et al. 2008, *Astrophysical Journal*, 672, 361

- Spitzer, L., Drake, J. F., Jenkins, E. B., et al. 1973, *ApJ*, 181, L116+
- Stark, D. P., Ellis, R. S., Richard, J., et al. 2007, *Icarus*, 663, 10
- Strazzulla, G., Brucato, J. R., Palumbo, M. E., & Satorre, M. A. 1997, *A&A*, 321, 618
- Strazzulla, G. & Johnson, R. E. 1991, in *Astrophysics and Space Science Library*, Vol. 167, IAU Colloq. 116 : Comets in the post-Halley era, 243–275
- Sutton, E. C., Peng, R., Danchi, W. C., et al. 1995, *ApJS*, 97, 455
- Swings, P. & Rosenfeld, L. 1937, *ApJ*, 86, 483
- Tanvir, N. R., Fox, D. B., LeVan, A. J., et al. 2009, *Nature*, 461, 1254
- Tielens, A. G. G. M. & Hagen, W. 1982, *A&A*, 114, 245
- Turner, B. E. 1990, *Astrophysical Journal*, 362, L29
- Turner, B. E. 1991, *ApJS*, 76, 617
- van Dishoeck, E. F. 2002, *Origins of Stars and Planets : The Vlt View*, 515, 67
- Van Dishoeck, E. F. & Blake, G. A. 1998, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 36, 317
- Vazquez-Semadeni, E., Ballesteros-Paredes, J., & Klessen, R. S. 2003, *Icarus*, 585, L131
- Walraven, J. T. M. & Silvera, I. F. 1982, *Review of Scientific Instruments*, 53, 1167
- Watanabe, N. & Kouchi, A. 2002, *Astrophysical Journal*, 567, 651
- Watanabe, N., Shiraki, T., & Kouchi, A. 2003, *Astrophysical Journal*, 588, L121
- White, G. J., Araki, M., Greaves, J. S., Ohishi, M., & Higginbottom, N. S. 2003, *A&A*, 407, 589
- Whittet, D. C. B., Martin, P. G., Hough, J. H., et al. 1992, *ApJ*, 386, 562
- Whittet, D. C. B., Schutte, W. A., Tielens, A. G. G. M., et al. 1996, *Astronomy and Astrophysics*, 315, L357
- Williams, D. A. & Herbst, E. 2002, *Surface Science*, 500, 823
- Willner, S. P., Gillett, F. C., Herter, T. L., et al. 1982, *Icarus*, 253, 174
- Wooden, D. H. ; Charnley, S. B. E. P. 2004, *Comets II*, 33

## RÉSUMÉ

On a longtemps cru que les régions de l'espace séparant deux étoiles constituaient un milieu quasiment vide. En fait, il n'en est rien et on sait maintenant qu'elles renferment de vastes nuages de gaz essentiellement composés d'hydrogène atomique, de dihydrogène et de monoxyde de carbone CO. On a longtemps pensé également que, du fait des conditions physicochimiques très particulières qui prévalent dans ces nuages interstellaires (faibles températures, faibles densités de matière, champs de radiations élevés dus à la présence d'étoiles proches) il était peu probable que des processus chimiques puissent s'y dérouler et des molécules y survivre. On sait désormais que ce n'est pas le cas et qu'une chimie complexe et riche peut se développer. A ce jour, près de deux cent espèces chimiques différentes ont été détectées dans les milieux interstellaire et circumstellaire. La physicochimie menant à la formation de nouvelles molécules, même les plus complexes, peut avoir lieu en phase gazeuse et aussi à la surface des grains interstellaires. C'est à ce second aspect que je me suis principalement intéressée. Ce travail de thèse de doctorat est une étude expérimentale de l'interaction et de la formation de molécules sur différents types de surfaces simulant les grains de poussière présents dans le milieu interstellaire (silicates et/ou diverses morphologies de glace d'eau qui les couvrent dans les nuages denses froids). Dans ce but, plusieurs expériences sont faites en utilisant le dispositif expérimental FORMOLISM qui réunit des techniques de l'ultravide, de la cryogénie, des jets atomiques et moléculaires ainsi que la spectrométrie de masse. Dans ce travail, j'étudie expérimentalement la formation de l'eau via l'hydrogénation de l'ozone dans des conditions similaires à celles des nuages moléculaires denses (couverture de glace d'eau sur des grains à 10 K). Nos résultats confirment les prédictions théoriques et montrent que l'ozone est bien une des voies possibles, très efficace pour la formation de l'eau, en plus de celles de O et O<sub>2</sub>. Ce résultat est interprété par l'absence de barrière pour cette réaction. Dans une autre série d'expériences je présente des résultats sur les énergies d'adsorption/désorption de deux isomères, l'éthanol (EtOH) et le diméthyl-éther (DME), sur une surface de silicates couverte ou non de glace d'eau, à basse température. Les résultats obtenus sont comparés aux calculs théoriques sur la stabilité thermodynamique de ces deux isomères, le plus stable (EtOH) interagissant de manière plus efficace avec la glace d'eau que l'isomère (DME) qui a une énergie d'adsorption plus faible. Ce résultat apparaît lié au fait que l'éthanol a une plus forte liaison hydrogène avec la surface de la glace. Il peut permettre d'expliquer l'abondance préférentielle du DME observée dans certains milieux circumstellaires.

## ABSTRACT

It has been long believed that regions of space between two stars were an almost empty environment. In fact, it is not the case and we know now that it contains vast gas clouds mainly containing atomic hydrogen, dihydrogen and carbon monoxide CO. It was long thought also that because of the very specific physicochemical conditions prevailing in these interstellar clouds (low temperature, low density material, high radiation fields due to the presence of nearby stars) it was unlikely that chemical processes could take place and molecules could survive. We know now that this is not the case and that a rich and complex chemistry can develop there. To date nearly two hundred different chemical species have been detected in the interstellar and circumstellar medium. The physical-chemistry leading to the formation of new molecules, even complex ones, can occur in the gas phase as well as on the surface of interstellar grains. I have been mainly interested in this second aspect. This PhD thesis is an experimental study of the interaction and of the formation of molecules on different surfaces simulating the dust grains present in the interstellar medium (silicates and/or various morphologies of water ice covering them in cold dense clouds). For this purpose, several experiments are performed using the FORMOLISM experimental setup, bringing together several techniques and methods (ultrahigh vacuum, cryogenics, atomic and molecular beams and mass spectrometry). In this work, I am studying the formation of water via the hydrogenation of ozone under conditions similar to those of dense molecular clouds (water ice covered grains at 10 K). Our results confirm theoretical predictions and show that ozone is one possible very efficient way to form water, in addition to the O and O<sub>2</sub> pathways. This result can be interpreted by the existence of a barrier-free reaction. In another set of experiments, I present results on the energies of adsorption/desorption of two isomers, ethanol (EtOH) and dimethyl-ether (DME) on a surface of silicates covered or not with water ice, at low temperature. The results are compared with theoretical calculations on the thermodynamic stability of both isomers, the most stable (EtOH) interacting more efficiently with the ice water than the isomer (DME) which has a lower adsorption energy. This result appears related to the fact that ethanol has a stronger hydrogen bond with the surface of the ice. It may help to explain the observed preferential abundance of DME in some circumstellar medium.

# Liste des publications

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

### Query Results from the ADS Database

0-2 [2011 A&A](#) (in preparation)

Mokrane H, et al.

*Adsorption behavior of two complex organic molecules isomers (Ethanol and Dimethyl-ether) on water ices and silicate surfaces in relation to observed abundances.*

0-1 [2011 A&A](#) accepted (in revision)

M. Lattelais, M. Bertin, H. Mokrane, F. Pauzat, J. Pilmé, C. Minot, Y. Ellinger, C. Romanzin, X. Michaut, P. Jeseck, J.-H. Fillion, H. Chaabouni, E. Congiu, F. Dulieu, S. Baouche, J.-L Lemaire  
*Differential adsorption of complex organic molecules isomers at interstellar ices surfaces*

Selected and retrieved 4 abstracts.

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

Chehrouri, M.; Fillion, J.-H.; Chaabouni, H.; Mokrane, H.; Congiu, E.; Dulieu, F.; Matar, E.; Michaut, X.; Lemaire, J. L.

*Ortho/Para spin conversion of D<sub>2</sub> on a porous water ice surface at 10K in the presence of O<sub>2</sub> traces*

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

Lemaire, J. L.; Vidali, G.; Baouche, S.; Chehrouri, M.; Chaabouni, H.; Mokrane, H.

*Competing Mechanisms of Molecular Hydrogen Formation in Conditions Relevant to the Interstellar Medium*

3 [2010arXiv1011.5344A](#), [PCCP](#). submitted

Accolla, M; Congiu, E; Dulieu, F; Manicò, G; Chaabouni, H; Matar, E; Mokrane ; Pirronello, Valerio H; Lemaire, J L

*Changes in the morphology of interstellar ice analogues after hydrogen atom exposure*

4 [2009ApJ...705L.195M](#)

Mokrane, H.; Chaabouni, H.; Accolla, M.; Congiu, E.; Dulieu, F.; Chehrouri, M.; Lemaire, J. L.

*Experimental Evidence for Water Formation Via Ozone Hydrogenation on Dust Grains at 10 K*





# Differential adsorption of complex organic molecules isomers at interstellar ices surfaces

M. Lattalais,<sup>1</sup> M. Bertin,<sup>2</sup> H. Mokrane,<sup>3</sup> F. Pauzat,<sup>1</sup> J. Pilmé,<sup>1</sup> C. Minot,<sup>1</sup> Y. Ellinger,<sup>1</sup> C. Romanzin,<sup>2</sup> X. Michaut,<sup>2</sup>  
P. Jeseck,<sup>2</sup> J.-H. Fillion,<sup>2</sup> H. Chaabouni,<sup>3</sup> E. Congiu,<sup>3</sup> F. Dulieu,<sup>3</sup> S. Baouche,<sup>3</sup> J.-L. Lemaire<sup>3</sup>

<sup>1</sup> UPMC Univ. Paris 06, UMR - CNRS 7616, LCT, 75005 Paris, France  
e-mail: pauzat@lct.jussieu.fr

<sup>2</sup> UPMC Univ. Paris 06, UMR - CNRS 7092, LPMAA, 75005 Paris, France  
e-mail: jean-hugues.fillion@upmc.fr

<sup>3</sup> Observatoire de Paris et Université de Cergy Pontoise, UMR-CNRS 8112, LAMAp/LERMA, 95000 Cergy Pontoise Cedex, France  
e-mail: jean-louis.lemaire@obspm.fr

Received ???? , 2010; accepted ???? , 2010

## ABSTRACT

**Context.** Over 20 of the ~ 150 different species detected up today in the interstellar and circumstellar media have also been identified in icy environments. The fact that, for most of the species observed so far in the Interstellar Medium (ISM), the most abundant isomer of a given generic chemical formula is the most stable one (*Minimum Energy Principle*(MEP)) suffers very few exceptions. Among them, two couples of isomers, CH<sub>3</sub>COOH/HCOOCH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH/CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> whose formation is thought to occur on the icy mantles of interstellar grains.

**Aims.** Knowing that the composition of molecular ices does not reflect the composition of the surrounding gas phase, we address the question whether a selective adsorption at the ice surface is able to monitor the gas phase abundance of one isomer with respect to the other.

**Methods.** To this purpose, we report a coherent and concerted theoretical/experimental study of the adsorption energies of the four molecules mentioned above, i.e. acetic acid (AA)/methyl formate (MF) and ethanol (EtOH)/dimethyl ether (DME) on the surface of water ice at low temperature. The question was first addressed theoretically at LCT using solid state periodic DFT to represent the organized solid support, followed by cluster calculations with the same functional to mimic the amorphous ice. The experimental determination of the ice/molecule interaction energies was then carried out independently by two teams at LPMAA and LAMAp/LERMA using temperature programmed desorption (TPD) under ultra-high vacuum (UHV) between 70 and 160 K. Both crystalline and amorphous ices were considered.

**Results.** For each pair of isomers, theory and experiments both agree that it is the most stable isomer (AA or EtOH) that interacts more efficiently with the water ice than the higher energy isomer (MF or DME). This differential adsorption shows clearly in the different desorption temperatures of the isomers. It is not related to their intrinsic stability but linked to the fact that both AA and EtOH make more and stronger hydrogen bonds with the ice surface.

**Conclusions.** The present study shows that hydrogen bonding can be a factor playing an important role in the release of organic species from grains and suggest that differential adsorption is a plausible reason for interpreting MEP exceptions.

**Key words.** ISM: molecules – ISM: abundances

## 1. Introduction

It is now well admitted that gas phase chemistry alone cannot account for the diversity of complex organic molecules observed in the Interstellar Medium (ISM) and that solid-gas reactions, and even chemical processes involving adsorbed partners, have to be considered. On the one hand, these small particles protect the molecules from the radiation field but, on the other hand they also behave as a thermodynamic bath acting as third body to dissipate the energy excess of exothermic reactions. They may also provide the catalytic conditions to overcome small barriers on chemical reaction paths and/or directly participate to the reaction budget.

Send offprint requests to: F. Pauzat

Over the last 35 years, a number of grain models have been proposed. They include refractory minerals, such as silicates and metal oxides (possibly mixed with graphitic carbon (Mathis et al., 1977)) and ices and/or carbonaceous coatings on mineral particles (Greenberg, 1976). Following these basic ideas, various components were later identified, mainly from mid-infrared spectroscopy that is one of the most helpful techniques for probing solid materials (Tielens & Allamandola, 1987). One may cite carbonates (Kemper et al., 2002; Chiavassa et al., 2005), silicates (Molster et al., 2002), and complex interstellar ices (Sandford, 1996; Allamandola et al., 1999; Schutte, 1999; Gibb et al., 2004). From a chemical point of view, the case of ices (Watanabe & Kouchi, 2008) is particularly interesting for the synthesis of oxygen containing

molecules as  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  or glycine isomers, for example (Watanabe et al., 2003, 2004; Holtom et al., 2005; Bossa et al., 2008, 2009; Dulieu et al., 2010).

However, the exact composition and morphology of interstellar grains, as well as the identification of the constituents of their icy mantles, is still being debated. As a consequence, any modelling of grain surfaces is also a matter of discussion and the theoretical results had to be confronted with laboratory experiments on interstellar ice analogues in conditions as close as possible to the interstellar environment. It is this joint research that is presented in the following pages, from the initial theoretical work to the final experimental confirmation, focused on the adsorption of two couples of isomers, namely : acetic acid (AA)/methyl formate (MF) and ethanol (EtOH)/di-methyl ether (DME) that appeared as exceptions to the *Minimum Energy Principle (MEP)* (Lattalais et al., 2009).

The theoretical approach is presented in Section 2, starting with a brief outline of the methods used in which we discuss the specifics of the calculations. The results are then reported for the adsorption of AA/MF and EtOH/DME on both crystalline and amorphous models of solid ices. The temperature programmed desorption (TPD) experiments are presented in Section 3, focusing on the material relevant to the present study. A complete description of the SPICES and FORMOLISM experimental setups is well beyond the current objective and will be given in two forthcoming papers, together with the full set of data obtained by each experimental team. The adsorption energies of the same species were then estimated from the TPD curves obtained for crystalline and amorphous ice deposits. The discussion of the consequences of our research is presented in Section 4.

## 2. Theoretical approach

Since the astrophysical conclusions that can be drawn from the present calculations rely essentially on relative adsorption energies, particular attention was given to their calculation (a more detailed account of the computational schemes will be presented elsewhere). Briefly, the strategy employed makes use of Density Functional Theory (DFT), which is totally justified in regards of the strength of the interactions considered, namely, hydrogen bonding between the adsorbates and the ice, and two specific treatments were carried out corresponding to the two different situations of crystalline and amorphous ices.

### 2.1. Crystalline ice

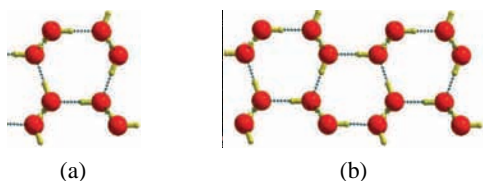


Fig. 1: Views of hexagonal apolar ice: unit cells **1G** (a) and **2G** (b) with 2 bi-layers.

The modelling of bulk and surface ice structure and reactivity has attracted some attention in the past years (Hirsch & Ojamae, 2004; Kuo & Singer, 2003; Casassa & Pisani, 2002). It provides, together with our own experience (Casassa et al., 2005; Calatayud et al., 2003), the basis for the present study. Levering on the preceding results, we took a periodic representation of solid water in the form of hexagonal ice composed of bi-layers of water molecules. Among the different structures possible, we considered only the apolar variety. On the one hand, it seems the most plausible arrangement according to the crystallisation conditions in the ISM and on the other hand, it is computationally justified since only apolar structures can generate slabs which are stable (Bussolin et al., 1998), reproduce the bulk properties and present at their surfaces a balanced distribution of alternate hydrogen and oxygen sites (for a complete discussion see: (Casassa et al., 2005)).

The model unit cell, **1G** contains 2 bi-layers (Figure 1) with structural parameters:  $a=7.145 \text{ \AA}$  and  $b=8.73 \text{ \AA}$ . The third dimension of the cell was determined so that there is no interaction between molecules generated by translation perpendicular to the ice surface. A value of  $30 \text{ \AA}$  was used thereafter for all calculations. Another constraint has to be taken into account, namely, the low abundance of the interstellar species considered in this study. It follows that lateral interactions between adsorbates generated by horizontal translations of the unit cell have to be eliminated. We have verified that an inter molecular distance over  $14 \text{ \AA}$  was necessary which led us to double the dimension of the cell in the two directions of the plane while retaining the height of  $30 \text{ \AA}$  (**2G**).

Practically, the calculations were done with the VASP package (Kresse & Hafner, 1994). This code has been designed for the study of periodic systems, using pseudo-potentials and a plane wave basis set. As in the previous work, the PW91 functional (Perdew et al., 1992) was employed. Core electrons are described by ultra-soft pseudo-potentials (Kresse & Hafner, 1994) and valence electrons by the plane wave basis set with a kinetic energy cut-off at  $500 \text{ eV}$ . The use of plane waves has the additional advantage of removing the well known problems of the basis set superposition errors (BSSE) that are common in the treatment of weakly interacting systems when using finite basis sets (Boys & Bernardi, 1970) and whose correcting schemes are always a matter of discussion (Lendvay & Mayer, 1998).

#### 2.1.1. Acetic acid versus Methyl formate

It can be seen on Figure 2 that AA and MF present two different types of interactions with the ice surface.

i) Acetic acid is adsorbed by means of two hydrogen bonds that link the  $-\text{COOH}$  group to the ice, one between the hydroxylic hydrogen of  $-\text{OH}$  and an oxygen site of the ice, the other between the  $>\text{C}=\text{O}$  oxygen and a hydrogen site of the ice. Furthermore, the two oxygens of  $-\text{COOH}$  are well positioned on top of the sites. It leads to a very strong interaction  $\sim 17.2 \text{ kcalmol}^{-1}$  that fixes acetic acid as a conjugated bridge between two adjacent sites of the surface.

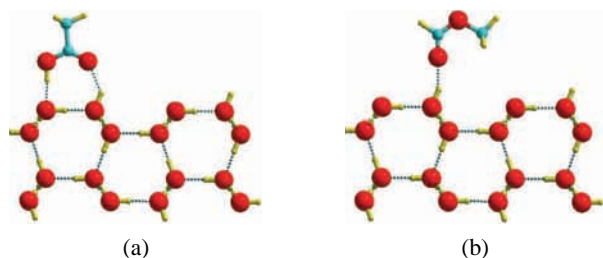


Fig. 2: Adsorption structures of Acetic acid (a) and Methyl formate (b) on the ice surface (unit cell  $2G$ ).

*ii*) Methyl formate, as DME is adsorbed by means of one hydrogen bond only. It is a weaker interaction  $\sim 7.3 \text{ kcalmol}^{-1}$  between one oxygen atom of the adsorbate and a single hydrogen site on the ice surface.

Comparison of the adsorption energies shows that acetic acid is more strongly attached to the crystalline ice than methyl formate. The energy difference of  $\sim 10 \text{ kcalmol}^{-1}$  is consistent with the number and strengths of the hydrogen bonds implied for each species.

### 2.1.2. Ethanol versus Dimethyl-ether

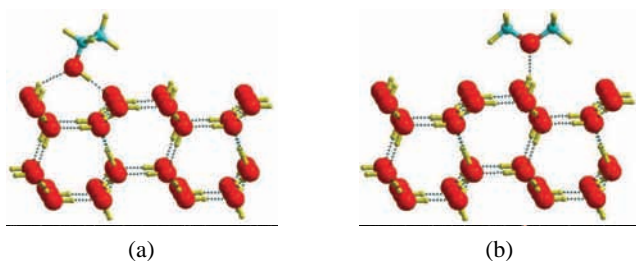


Fig. 3: Adsorption structures of Ethanol (a) and Dimethyl-ether (b) on the ice surface (unit cell  $2G$ ).

As seen previously for AA and MF, the couple of isomers EtOH/DME present two different types of interactions with the ice surface.

*i*) Ethanol is adsorbed by means of two hydrogen bonds, one between the hydroxylic hydrogen of EtOH and an oxygen site of the ice, the other between an oxygen electron pair of EtOH and a hydrogen site of the ice. It is a strong interaction  $\sim 13.5 \text{ kcalmol}^{-1}$  that fixes Ethanol as a bridge between two adjacent sites of the surface.

*ii*) Dimethyl ether is adsorbed by means of one hydrogen bond only. It is a weaker interaction  $\sim 8.5 \text{ kcalmol}^{-1}$  between the oxygen atom of DME and a single hydrogen site on the ice surface.

Comparison of the adsorption energies shows that ethanol is more strongly attached to the crystalline ice than di-methyl ether. The energy difference of  $\sim 5 \text{ kcalmol}^{-1}$  is consistent with the number of hydrogen bonds implied for each species.

## 2.2. Amorphous ice

## 3. Experimental approach

The adsorption of small organic molecules on water ice has been experimentally studied in UltraHigh Vacuum (UHV) setups (base pressure of  $\sim 10^{-10}$  Torr). Experiments dedicated to the acetic acid (AA) and methyl formate (MF) adsorptions have been realized with the SPICES setup at the LPMAA-UPMC, whereas ethanol (EtOH) and di-methyl ether (DME) were studied with the FORMOLISM setup at the LAMAp/LERMA-Université Cergy-Pontoise. Both experiments are based on Temperature Programmed Desorption (TPD) technique, which is depicted in the following.

The molecular ices are grown *in-situ* on a polycrystalline gold substrate kept at low temperature by means of a close cycle He-compression cryostat. Molecules are deposited on the cold surface during a given time, which results in an exposition usually expressed in Langmuir (L); 1 L corresponds to a partial pressure of  $10^{-6}$  Torr during 1 s. Expositions can then be calibrated in coverage, expressed in the case of water in terms of bilayers (BL) or in the case of other molecules in terms of monolayers (ML). They both are associated with a saturating first layer of molecule on the substrate. In the present experiments, water ices are first grown directly onto the gold substrate. The ice structure is controlled by adjusting the sample temperature during deposition. The growth at 80 K is expected to result in an amorphous water ice, while crystalline ice is obtained via dosing the water on the surface kept at 140 K, or by heating an amorphous water ice at 150 K during a short time (Rowland et al., 1991; Dohnalek et al., 1999; Kimmel et al., 2001). Submonolayers ( $< 1$  ML) of the organics are then obtained by dosing the molecules on top of the resulting ice kept at 80 K. Water has been purified by several freeze-pump-thaw cycles prior to use. The organic products studied are industrial products of high purity: AA 99.99% (Sigma-Aldrich), MF  $> 99.8\%$  (Fluka), EtOH 100% (Prolabo) and DME 99.9% (Fluka).

TPD experiments are performed using a quadrupolar mass spectrometer (QMS) to monitor the desorbing species, while resistively heating the sample with a controlled linear ramp. TPD spectra are acquired with slow heating rates ranging from 1 to  $10 \text{ K min}^{-1}$ . Several masses are continuously probed, allowing a simultaneous record of both the organic overlayers and the water ice desorption.

TPD of MF and AA were carried out in the SPICES setup by acquiring the signal of the ions  $\text{H}_3\text{CO}^+$  ( $m = 31 \text{ a.m.u.}$ ) and  $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}^+$  ( $m = 43 \text{ a.m.u.}$ ) respectively, which are the most intense ionic fragment signals from the electron impact ionization of the neutral molecules (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).

TPD of EtOH and DME are carried out with the FORMOLISM setup (at a ionization energy of 30 eV) by acquiring the signal of the ions  $\text{H}_2\text{COH}^+$  ( $m = 31 \text{ a.m.u.}$ ) and  $\text{H}_3\text{COCH}_2^+$  ( $m = 45 \text{ a.m.u.}$ ) respectively.

In addition, TPD spectra associated with other dominant fragments are also recorded for confirmation and showed no differences with those obtained with the most intense frag-

ments:  $m=43, 45$  and  $60$  for AA,  $m=31$  and  $60$  for MF,  $m=27, 29, 45$  and  $46$  for EtOH and  $m=15, 29$  and  $46$  for DME. Water desorption has been probed following the signal of the  $\text{H}_2\text{O}^+$  and  $\text{HO}^+$  ions.

### 3.1. Acetic acid versus Methyl formate

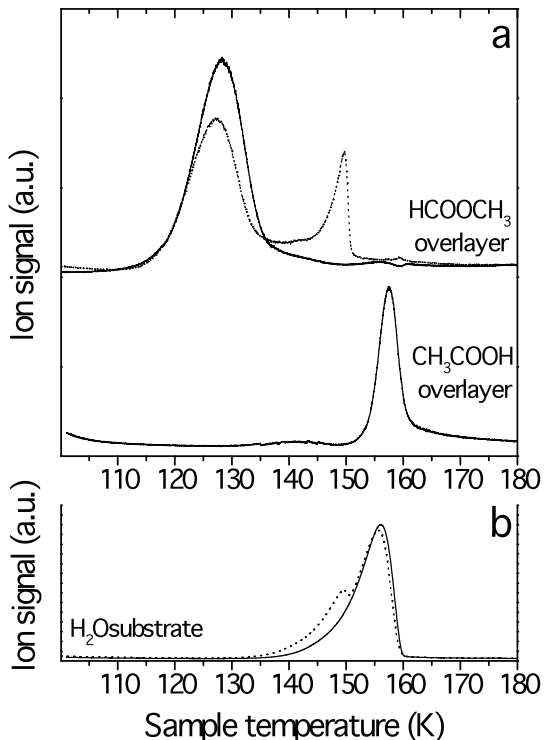


Fig. 4: Thermal desorption curves of submonolayer coverages of methyl formate or acetic acid deposited on top of a 15 BL  $\text{H}_2\text{O}$  substrate at 80 K. The temperature ramp is  $1 \text{ Kmin}^{-1}$ . The desorbing species signal have been recorded following the signal of the most intensive ionic fragments, *i.e.* (a)  $\text{H}_3\text{CO}^+$  for methyl formate,  $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}^+$  for acetic acid and (b)  $\text{H}_2\text{O}^+$  for the water. Full lines represent desorption curves obtained with crystalline water ice, whereas dashed lines are related to curves acquired with amorphous water ice.

Figure 4 shows TPD curves of  $\text{HCOOCH}_3$  (0.3 L) and  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0.6 L) deposited onto 15 BL of water ice at 80 K. Previous experiments, realized at different organics exposures, allowed us to distinguish the first monolayer feature from the multilayers ones. In the present study, exposures of AA and MF used correspond to a submonolayer coverage onto the ice surface (Bertin et al., 2010). In figure 4a, both the desorption curves of  $\text{HCOOCH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{COOH}$  from crystalline ice surface (full lines) exhibit a single peak feature. However, the behaviors of these species are markedly different.  $\text{HCOOCH}_3$  fully desorbs from the ice surface between 115 K and 135 K, which is lower in temperature than the sublimation of the pure crystalline water substrate, shown in fig Xb for comparison. By contrast,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  is released in the gas phase from

150 to 160 K, *i.e.* in the same temperature range as the crystalline ice desorption. Since the two isomers are deposited at submonolayer coverage, such differences observed between the two species are related to differences in the interaction energies between the molecules and the ice surface. These curves therefore indicate that MF is less tightly bound to the water surface than AA. In the first case, the methyl formate monolayer desorption occurs well before the sublimation of the crystalline ice substrate, allowing the estimation of its adsorption energy by analyzing the TPD curve following a method described later. In the latter case, the simultaneous desorption of the acetic acid and the water strongly suggests that the release in the gas phase of the AA is induced by the sublimation of the underneath substrate. Such effect prevents the extraction of the adsorption energy of AA on water from the analysis of the TPD curves. However, this adsorption energy has to be at least equal to the cohesion energy of the crystalline water ice, which has been evaluated on Au as  $\sim 11.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (Fraser et al., 2001).

Figure 4 also shows the results obtained with an amorphous water ice surface (dashed lines). In this case, the water desorption exhibits a more complex shape as compared to pure crystalline ice (fig 4b). It is well known that metastable amorphous water films present higher desorption rate than crystalline one, and that the shoulder observed at 155 K arise from the amorphous to crystalline water ice transition (Fraser et al., 2001). Accordingly, the MF TPD curve (fig 4a) presents also two structures, one being associated to the desorption of the surface submonolayer as evidence in the case of crystalline water ice, and the high temperature one being observed simultaneously with the bump associated with the amorphous water desorption. This last contribution originates from MF molecules, trapped within the ice bulk due to the high corrugation of the amorphous water film. The phase change to crystalline water film opens new desorption pathways for the trapped molecules, which can then be released in the gas phase at higher temperature, following a process known as “volcano effect” (Smith et al., 1997; Ayotte et al., 2001). One can see from the relative area below the high temperature peak of the TPD curve that the number of trapped molecules into the amorphous water accounts for a non negligible amount of the total molecules deposited on the ice. Nevertheless, the adsorption energy of surface MF submonolayers on amorphous water can still be derived from the analysis of the low temperature desorption peak.

To estimate the adsorption energy of the  $\text{HCOOCH}_3$  molecules on the water surface, we assume the desorption of the submonolayer of MF to be a first order kinetic process following the Polanyi-Wigner equation:

$$\phi_d = -\frac{dn}{dt} = \nu(n).n.e^{-\frac{E_{ads}(n)}{kT}} \quad (1)$$

where  $E_{ads}$  is the adsorption energy,  $T$  the sample temperature,  $\phi_d$  the desorbing flux at  $T$ ,  $t$  the time,  $\nu$  a pre-exponential factor,  $k$  the Boltzmann constant and  $n$  the amount of adsorbed molecules at  $T$ . By approximating the pre-exponential factor to be independent from the coverage and the energy, one can invert this equation, giving the adsorption energy as



a function of the amount of remaining molecules (DeJong & Niemantsverdriet, 1990; Dohnalek et al., 2001):

$$E_{ads} = -kT \ln\left(\frac{\phi_d}{n \cdot \nu}\right) \quad (2)$$

One can then extrapolate the linear behavior of the adsorption energy with the amount of remaining molecules to obtain a rough estimation of  $E_{ads}$  in the  $n = 0$  limit (single molecule adsorption on the ice surface). Considering a typical range of values for  $\nu$  for a first order process ( $10^{13} - 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ) (DeJong & Niemantsverdriet, 1990), we could estimate following this method an adsorption energy of  $8.9 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  for MF on crystalline water surface, and  $9.1 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  for MF on amorphous water surface.

### 3.2. Ethanol versus Dimethyl ether

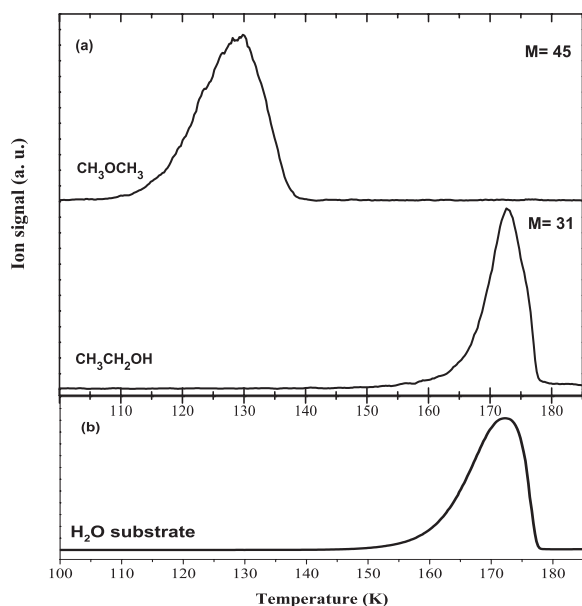


Fig. 5: Thermal desorption curves of submonolayer coverages of dimethyl ether or ethanol deposited on top of a 160 BL H<sub>2</sub>O substrate at 70 K. The temperature ramp is 10 Kmin<sup>-1</sup>. The desorbing species signal have been recorded following the signal of the most intensive ionic fragments, *i.e.* (a) H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>O<sup>+</sup> for dimethyl ether, H<sub>3</sub>CO<sup>+</sup> for ethanol and (b) H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> for crystalline water.

The spectrum in Fig. 5a shows the TPD curves of CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> (0.42ML) and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (0.37ML) deposited at 70K on 160ML of water ice (1 monolayer = 10<sup>15</sup> molecules cm<sup>-2</sup>).

Several experiments were carried out with different exposures to identify the distinctive features of the first monolayer from those of multilayers. In this paper, the exposures of DME and EtOH correspond both to a submonolayer coverage of the ice substrate. In figure 5a, the desorption curves of DME and EtOH from the crystalline ice surface (see full lines in fig. 5. b.), show only one desorption peak. However it

is clear that these molecules have different desorption characteristics. DME desorbs from the ice between 112K and 138K, which are lower temperatures than that observed for the sublimation of the crystalline ice substrate (see Fig. 5b for comparison). Besides, EtOH desorbs between 160K and 178K, *i.e.* in the same range as crystalline ice. The difference being due to the difference in the interaction energies between these molecules and the ice surface, it can be concluded that DME is less strongly attached to the surface than EtOH. Using the kinetic model as described in the previous section, we can estimate an adsorption energy of  $8.1 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  for DME on the crystalline water surface. As seen previously in the case of acetic acid, the simultaneous desorption of EtOH and water ice prevents from calculating the adsorption energy of EtOH from the analysis of the TPD curves. It can only be said that, as for acetic acid, it has to be at least equal to the  $\sim 11.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  cohesion energy of crystalline water ice (Fraser et al., 2001).

## 4. Discussion and concluding remarks

The goal of the present work was to explore the question as to whether adsorption at the surface of interstellar ices could play a role on the abundances observed in the surrounding gas phase. To this end we thought that isomers of complex organic molecules could provide useful information. In a previous study we found indeed that, when several isomers of same generic formula are identified, the most stable one was the most abundant. In addition, the abundance ratio of the most stable isomer to the other isomers seemed to be directly related to their energy difference. What can be seen as a *Minimum Energy Principle (MEP)* (Lattelais et al., 2009), is verified in molecular clouds, hot cores/corinos, photodissociation regions, and asymptotic giant branch stars. It was suggested that the few exceptions encountered could be rationalized either by the existence of different routes of formation with no intermediate in common and/or specific depletion on the grains of one isomer with respect to the others. It is the last option that we addressed here on the examples of Acetic acid and Ethanol.

Acetic acid has been observed to be between 1/10 to 1/100 less abundant than methyl formate (Mehring et al., 1997; Remijan et al., 2002, 2003; Cazaux et al., 2003). About the same time, the abundance of Ethanol was found between 0.3 and 3 times that of Dimethyl ether (Millar et al. 1988; Ikeda et al. 2001; Nummelin et al. 1998a; White et al. 2003). The contradiction with the MEP comes from the relative stabilities of these isomers. High level *ab-initio* calculations<sup>1</sup> have shown (Lattelais et al., 2009) that acetic acid is more stable than methyl formate by  $\sim 17 \text{ kcal mol}^{-1}$  and ethanol more stable than di-methyl ether by  $\sim 12 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

The present study shows that both theory and TPD experiments agree as to the relative adsorption energies of the different species whenever measurement is possible. These adsorption energies are related to the number of hydrogen bonds between the substrates and the ice surface, as well for crystalline as for amorphous ice. The strength of the interactions depending on the nature of each individual species and not on their

<sup>1</sup> Coupled Cluster CCSD(T) with large cc-pVQZ basis sets

intrinsic stabilities, the relative abundances observed in the gas phase are clearly different from the relative abundances of the same molecules formed at ices surfaces, whatever the reaction scheme. Such a fact could be, at least partially, at the origin of the exceptions to the MEP.

In the end, one should stress that differential adsorption between molecules is certainly a more general effect than illustrated here. Interstellar ices obviously play an important role by monitoring the release/trapping of molecules at their surfaces.

*Acknowledgements.* This work was supported by CNRS national program PCMI (Physics and Chemistry of the Interstellar Medium), the Agence Nationale pour la Recherche (contract ANR-07-BLAN-0129) and special funds of Conseil Régional d'Ile de France (contract SESAME I-07-597R) together with a grant from Conseil Général du Val d'Oise (CGVO95). Part of the calculations were performed using HPC resources from GENCI-CINES (Grant 2009-085128).

## References

- Allamandola, L. J., Bernstein, M. P. Sandford, S. A., & Walker, R. L., 1999, *Space Sci. Rev.*, 90, 219
- Ayotte, J. S., Fischer, W., & Devlin, K. H., 2001, *J. Geophys. Res.-Planets* 106, 33387
- Bertin, M., Romanzin, C., Michaut, X., Jeseck, P., & Fillion, J.-H., 2010, *PCCP*, submitted
- Bossa, J.-B., Borget, F., Duvernay, F., Theulé, P., & Chiavassa, T. 2008, *J. Phys. Chem. A*, 112, 5113
- Bossa, J.-B., Duvernay, F., Theulé, P., Borget, F., d'Hendecourt, L., & Chiavassa, T. 2009, *A&A*, 506, 601
- Boys, S. F., & Bernardi, F., 1970, *Mol. Phys.*, 19, 553
- Bussolin, G., Casassa, S., Pisani, C., & Ugliengo, P., 1998, *J. Chem. Phys.*, 108, 9516
- Calatayud, M., Courmier, D., & Minot, C., 2003, *Chem. Phys. Lett.*, 369, 287
- Casassa, S., & Pisani, C., 2002, *J. Chem. Phys.*, 116, 9864
- Casassa, S., Calatayud, M., Doll, K., Minot, C., & Pisani, C., 2005, *Chem. Phys. Lett.*, 409, 110
- Cazaux, S., Tielens, A. G., Ceccarelli, C., Castets, A., Wakelam, V., Caux, E., Parise, B., & Teyssier, D., 2003, *ApJ*, 593, L51
- Chiavassa, A., Ceccarelli, C., Tielens, A. G., Caux, E., & Maret, S., 2005, *A&A*, 431, 547
- Dohnalek, J. S., Fischer, W., & Devlin, K. H., 1999, *J. Chem. Phys.*, 110, 5489
- Dohnalek, J. S., Fischer, W., & Devlin, K. H., 2001, *J. Phys. Chem.*, 105, 3747
- DeJong & Niemantsverdriet, M. C. 1990, *Surf. Sci.*, 233...355
- Dulieu, F., Amiaud, L., Congiu, E., Fillion, J.-H., Matar, E., Momeni, A., Pirronello, V., & Lemaire, J.-L., 2010, *A&A*, 512, A30
- Fraser, J. S., Fischer, W., & Devlin, K. H., 2001, *M.N.R.A.S.*, 327, 1165
- Greenberg, J. M. 1976, *Astrophys. Space Sc*, 39, 9
- Gibb, E., Whittet, D., Boogert, A., & Tielens, A. G., 2004, *ApJ Suppl.*, 151, 35
- Hirsch, T. K., & Ojamae, L., 2004, *J. Phys. Chem. B*, 108, 15856
- Holtom, P. D., Bennett, C. J., Osamura, Y., Mason, N. J. & Kaiser, R. I. 2005, *ApJ*, 626, 940
- Kemper, F., Jäger, C., Waters, L.B.M. F., Henning, Th., Molster, F. J., Barlow, M. J., Lim, T., & de Koter, A., 2002, *Nature*, 414, 295
- Kimmel, J. S., Fischer, W., & Devlin, K. H., 1999, *J. Chem. Phys.*, 114, 5284
- Kresse, G., & Hafner, J., 1994a, *Phys. Rev. B*, 49, 14251
- Kresse, G., & Hafner, J., 1994b, *J. Phys. Condens. Matter*, 6, 8245
- Kuo, J. L., & Singer, S. L., 2003, *Phys. Rev. E*, 67, 016114
- Lattalais, M., Pauzat, F., Ellinger, Y., et al., 2009, *ApJ*, 696, L133
- Lendvay, G., & Mayer, I., 1998, *Chem. Phys. Lett.*, 297, 365
- Mathis, J. S., Ruml, W., & Nordsieck, K. H., 1977, *ApJ*, 217, 425
- Mehring, D. M., Snyder, L. E., Miao, Y., & Lovas, F. J. 1997, *ApJ*, 480, L71
- Millar, T. J., Brown, P. D., Olofson, H., & Hjalmarsen, A., 1997, *A&A*, 480, L71
- Molster, F. J., Yamamura, I., Waters, L.B.M. F., Tielens, A. G., de Graauw, Th., de Jong, T., de Koter, A., Malfait, K., van den Ancker, M. E., van Winckel, H. et al. 2002, *Nature*, 401, 563
- Perdew, J. ., Chevary, J., Vosko, Jackson, S. H., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C., 2005, *Phys. Rev. B*, 46, 6671
- Remijan, A., Snyder, L. E., Liu, S.-Y., Mehring, D., & Kuan, Y.-J., 2002, *ApJ*, 576, 264
- Remijan, A., Snyder, L. E., Friedel, D. N., Liu, S.-Y., & Shah, R. Y., 2003, *ApJ*, 590, 314
- Rowland, J. S., Fischer, W., & Devlin, K. H., 1991, *J. Chem. Phys.*, 95, 1378
- Sack, N. J., & Baragiola, R. A., 1993, *Phys. Rev. E*, 67, 9973
- Sandford, S. A. 1996, *Meteorit. Planet. Sci.*, 31, 449
- Schutte, W. A. 1999, *Solid Interstellar Matter: the ISO Revolution*, Eds., d'Hendecourt, L., Joblin, C., & Jones, A., EDP Sciences, p183
- Smith, J. S., Fischer, W., & Devlin, K. H., 1997, *Phys. Rev. Lett.*, 79, 909
- Speedy, J. S., Fischer, W., & Devlin, K. H., 1996, *J. Chem. Phys.*, 105, 240
- Tielens, A. G., & Allamandola, L. J., 1987, *Physical Processes in Interstellar Clouds*, Eds., Morfill, G., & Scholler, M., NATO ASI, Kluwer, p333
- Watanabe, N., Shiraki, T., & Kouchi, A., 2003, *ApJ*, 588, L121
- Watanabe, N., Nagaoka, A., Shiraki, T., & Kouchi, A., 2004, *ApJ*, 616, 638
- Watanabe, N., & Kouchi, A., 2008, *Progress in Surface Science*, 83, 439
- White, G. J., Araki, M., Greaves, J. S., Ohishi, M., & Higginbottom, N. S., 2003, *A&A*, 407, 589

# Nuclear Spin Conversion of Molecular Hydrogen on Amorphous Solid Water in the presence of O<sub>2</sub> traces.

M. Chehrouri<sup>1,2</sup>, J.-H. Fillion<sup>\*3,4</sup>, H. Chaabouni<sup>1</sup>, H. Mokrane<sup>1</sup>, E. Congiu<sup>1</sup>, F. Dulieu<sup>1</sup>, E. Matar<sup>1</sup>, X. Michaut<sup>3,4</sup>, J.L. Lemaire<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LAMAp/LERMA, UMR8112 du CNRS, de l'Observatoire de Paris et de l'Université de Cergy Pontoise, 5 mail Gay-Lussac, 95000 Cergy Pontoise Cedex - France

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

<sup>3</sup> UPMC Univ Paris 06, UMR 7092, LPMAA, F-75005, Paris, France

<sup>4</sup> CNRS, UMR 7092, LPMAA, F-75005, Paris, France

\* Tél +33(0)144279605; Email: jean-hugues.fillion@upmc.fr

## ABSTRACT

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

## 1. Introduction

As many molecules with identical nuclei having non zero spin, molecular hydrogen (H<sub>2</sub> or D<sub>2</sub>) exists in different nuclear spin modifications. In the case of H<sub>2</sub>, the coupling of the spin ½ of the two protons gives two nuclear spin states (I=1), called *ortho* hydrogen (*o*-H<sub>2</sub>), and a nuclear spin state (I=0) called *para* hydrogen (*p*-H<sub>2</sub>). With respect to the exchange of the nuclei, *ortho* and *para* states are symmetric and antisymmetric respectively. According to quantum statistics and because protons are fermions, the total wave function of H<sub>2</sub> must be antisymmetric under the permutation of the two protons. Consequently *o*-H<sub>2</sub> species are associated to odd J rotational levels, whereas *p*-H<sub>2</sub> species are associated to even J rotational levels. In the case of molecular deuterium D<sub>2</sub>, considering that deuterons are bosons with spin 1, it comes *ortho* deuterium (*o*-D<sub>2</sub>) (I = 1) associated to even J rotational levels, and *para* deuterium (*p*-D<sub>2</sub>) (I = 0 or 2) associated to odd J rotational levels. At thermal equilibrium in the high temperature limit, the *ortho/para* ratio is 3 for H<sub>2</sub> and 2 for D<sub>2</sub>. At room temperature (normal-H<sub>2</sub> or normal-D<sub>2</sub>) the *ortho/para* ratios lie very close to these high temperature limits. At 10 K, only the two first rotational levels J=0 and J=1 are significantly populated.

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



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

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

In pure solid hydrogen, the conversion is induced by the weak dipolar interaction between neighbouring *o*-H<sub>2</sub> molecules, giving a conversion rate at zero pressure of 1.9 % per hour for H<sub>2</sub> and a much smaller value of 0.06 % per hour for D<sub>2</sub>.<sup>2</sup> This rate can increase to 58 % per hour (for H<sub>2</sub>) at high pressure (12,8 GPa).<sup>7</sup> *Ortho-para* conversion in solid hydrogen catalyzed by O<sub>2</sub> paramagnetic impurities (less than 0.1 %) has been extensively studied at low temperatures using Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy.<sup>8-10</sup> The magnetic dipole interaction involving H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> species is decreasing very rapidly with their relative distance R (as 1/R<sup>6</sup>). Consequently, the conversion induced by local catalysis centred around O<sub>2</sub> species has been used to investigate molecular diffusion in solids.<sup>11 8-10, 12-14</sup> The conversion of *o*-H<sub>2</sub> to *p*-H<sub>2</sub> have been observed by infrared spectroscopy in microporous D<sub>2</sub>O ice formed at 12 K and saturated with H<sub>2</sub>. The time evolution of the complex spectra observed reveals a relaxation with a half time of 45 minutes. The authors have assigned this behaviour to a nuclear spin conversion most probably induced by a small contamination with molecular O<sub>2</sub> <sup>15</sup>.

In the case of H<sub>2</sub> physisorbed on metallic surfaces such as Ag, Cu, or on graphite, experiments using electron energy loss spectroscopy (EELS) have first revealed an *ortho-para* conversion achieved on the time scale of few minutes.<sup>16-18</sup> On the other hand, other experiments performed on Cu(100) have revealed much slower conversion rates.<sup>19</sup> More recently, the *ortho-para* conversion on Ag surfaces has been investigated by probing the molecules in the gas phase by a pump-probe technique: molecules were ionized selectively via Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization spectroscopy after a photostimulated desorption.<sup>20-22</sup> The conversion times for H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> physisorbed on Ag surface were estimated to be 700 s and 1000 s respectively.<sup>22</sup> Higher conversion rates could be obtained by co-adsorption of O<sub>2</sub> on the surface or/and by photostimulation. These experiments support a theoretical model involving the transfer of an electron from the metal surface to the  $\sigma_u$  molecular orbital of hydrogen forming an intermediate state of negatively charged H<sub>2</sub><sup>-</sup>.<sup>21, 23</sup>

These observations of a fast conversion rates on cold surfaces have been used as a benchmark for astrophysicists to interpret and model the evolution of the *ortho/para* ratios of H<sub>2</sub> in the interstellar medium.<sup>24</sup> The first J=1 rotational level lying high above the fundamental level (170 K for H<sub>2</sub>), the amount of *o*-H<sub>2</sub> is indeed an important parameter for the energy budget of a molecular cloud. The internal energy of *o*-H<sub>2</sub> acts as a reservoir of chemical energy, driving proton exchange reactions that can inhibits the formation of other

species in pre-stellar cores.<sup>25</sup> In diffuse regions of the interstellar medium, H<sub>2</sub> is formed on the surface of cold bare grains (silicates or carbonaceous particles). The nascent *ortho/para* ratio arising from H-atom recombination process on solid surfaces has been predicted to be strongly dependent on the collision energy of the incident H atoms<sup>26</sup> and to lie in addition in the high temperature limit under interstellar conditions.<sup>27</sup> Very recently, Watanabe *et al.*<sup>28</sup> have measured H<sub>2</sub> *ortho/para* ratio after formation by H-atoms recombination on Amorphous Solid Water (ASW) at 8 K. Again the nascent *ortho/para* ratio found is close to 3, consistently with previous cases. This last situation is very relevant to dense molecular clouds where bare grains are covered by icy water-rich mantles. Besides chemical exchange mechanisms, spin conversion can be due to magnetic interaction that could occur on astrophysical time scales. In dense molecular clouds, molecular hydrogen can accumulate over water ice mantles.<sup>29</sup> In this context, it is important to investigate the conversion of H<sub>2</sub> at the surface of ASW at very low temperatures (typically 10 K).

In the present paper, we have investigated the *ortho-para* spin conversion of molecular hydrogen physisorbed at the surface of Amorphous Solid Water (ASW) at 10 K. The experiments are based on REMPI spectroscopy for probing the rotational states of molecular hydrogen in the gas phase. Molecules are ionized very close to the surface, during Thermally Programmed Desorption (TPD) experiments. In a previous paper, we already used combined REMPI and TPD techniques to study the adsorption of *o*-D<sub>2</sub> and *p*-D<sub>2</sub> on ASW.<sup>30</sup> No nuclear spin conversion had been observed on the time scale of a simple TPD experiment (few minutes). In this study, we investigate further the nuclear spin process by adding a delay (waiting time) between deposition and desorption. Co-adsorbed O<sub>2</sub> has also been used at different coverage to accelerate the conversion.

## 2. Experiment

The “FORMOLISM” set-up has been used in the same conditions as in previous studies<sup>30-32</sup>. Briefly, the ASW samples are prepared in an ultrahigh vacuum UHV chamber (10<sup>-10</sup> mbar) on a Cu (OFHC) block, that can be thermally controlled between 8 and 800 K, within 0.2 K precision and 1 K of absolute accuracy. ASW samples are prepared in two steps. A first layer of 250 ML (where 1 ML corresponds to MonoLayer ~ 10<sup>15</sup> molecules/cm<sup>2</sup> for water) is condensed by spraying water vapour at 120 K in order to have a compact water ice film covering the metallic substrate. On top of this first layer, a thin film of 12 ML porous ASW is deposited at 10 K using background vapour pressure of water. The overall sample (non porous layer and porous thin layer) has the property of a porous amorphous ice, at least for the interaction with molecular hydrogen.<sup>31, 32</sup> The sample is annealed at 32 K in order to avoid any further change during the next experiments done with thermal ramps ranging from 10 to 30 K. Before each experimental run, the sample is exposed to O<sub>2</sub> at 25 K. This temperature is used to ensure a good diffusion of O<sub>2</sub> over the surface sample. A constant dose (0.75 10<sup>15</sup> molecules/cm<sup>2</sup>) of a normal mixture of *ortho*- and *para*- hydrogen at room temperature is exposed to the surface held at 10 K. After a delay, the sample is heated with a 10 K/min linear ramp (TPD). The desorption signal is recorded using a Quadrupole Mass Spectrometer (QMS Hiden 3F). Simultaneously a laser ionization signal coupled to a time of flight (TOF) detection is used to detect selectively a given rotational state. The desorption signal from the J=0 and the J=1 states are recorded alternately by selecting a specific Q(J) transition of the (2+1) REMPI E,F <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> (v' = 0, J) – X <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> (v'' = 0, J) spectrum. Photons are produced by a tunable dye laser (Quantel-TDL90) pumped with the second harmonic of a Nd:YAG Laser (Quantal-YG981E) pulsing at 20 Hz. The visible light of the dye laser is frequency-tripled (via a mixing after doubling scheme using BBO and KDP crystals respectively) in order to

produce photons in the 200-206 nm wavelength range with energies in the 200-500  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  range. The laser beam is focused 5 mm away from the surface. In the following, the J-state selected intensities recorded during the desorption phase (Lecroy DSO 6050) are integrated and normalized to those recorded during the deposition phase. Exposures expressed in ML were estimated from the time integrated background pressure, assuming a sticking efficiency of 1 for all the compounds used in this experiment.

### 3. Results

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

Table 1. Conversion times and limits obtained for various  $\text{H}_2$  (or  $\text{D}_2$ ) and  $\text{O}_2$  coverage.

$\text{H}_2$ or $\text{D}_2$ (ML)	$\text{O}_2$ (ML)	$\tau$ (s)	A
0.75 ( $\text{H}_2$ )	0.012	220 (50)	0.19 (6)
0.75 ( $\text{D}_2$ )	0.012	600 (50)	0.12 (3)
0.75 ( $\text{D}_2$ )	0.001	3065 (250)	0.12 (10)
0.25 ( $\text{D}_2$ )	0.012	1340 (150)	0.12 (10)

### 4. Discussion

In these experiments, the temperature is maintained at 10 K over long periods of times (up to 2400 s) and then is rapidly increased ( $\sim 120$  s) up to 30 K for the purpose of TPD.

Considering the energetic structure of molecular hydrogen in the gas phase, only two rotational levels  $J=0$  and  $J=1$  are expected to be significantly populated at thermal equilibrium within the 10-30 K thermal range. Indeed, we have already shown in a preceding paper<sup>30</sup> that the  $J=0$  and the  $J=1$  levels could be detected, but not the  $J=2$  level. This detection was made in the same manner during the thermal desorption of hydrogen from ASW surface induced by the 10 K to 30 K thermal ramp. In other words, these results have demonstrated that the population of *ortho* and *para* levels were in agreement with a 10 K thermal equilibrium within each specific spin modification (only one level populated in each spin modification). By contrast, these results had also shown that their relative population (*ortho-para* ratio given by  $J=0/J=1$ ) was that of the initial normal- $D_2$  used for gas deposition at room temperature, but not that expected at 10 K. In these latter experiments, both deposition and desorption manipulations take about 2-3 minutes.<sup>30</sup> We concluded that thermal equilibrium of the gas adsorbed on the surface was achieved, but that no spin conversion had occurred on the time scale of the experiment, neither due to the interaction of  $D_2$  with the 10 K ASW surface, nor due to the heating ramp (10 to 30 K) of the TPD. In the present experiment, when normal- $D_2$  is physisorbed on the 10 K surface, we can assume, based on that previous study, that the initial relative population are the following: 1/3 of the total population in the  $J = 1$  ( $p$ - $D_2$ ) level and 2/3 in the  $J=0$  level ( $o$ - $D_2$ ). Thus, these values have been set as initial population ratio in figure 1. Although  $p$ - $D_2$  ( $J=1$ ) is known to be slightly more strongly bound to ASW than  $o$ - $D_2$  ( $J=0$ ), the energy difference ( $\sim 1,4$  meV) is extremely small with respect to the wide range of binding energies available at surface, and is not expected have significant effect on the initial relative population.<sup>30</sup> One can note that the total population (the sum of  $J=1$  and  $J=0$  relative population) is kept constant at any time (fig. 1). This behaviour clearly shows a transfer of population from the  $J=1$  to the  $J=0$  level, which corresponds obviously to the nuclear spin conversion occurring at the surface of ASW, and accelerated by the presence of molecular  $O_2$ . Similar procedure was applied for  $H_2$  as shown in figure 2, with  $\frac{3}{4}$  and  $\frac{1}{4}$  of the spin population set initially in the  $J=1$  ( $o$ - $H_2$ ) and  $J=0$  ( $p$ - $H_2$ ) respectively.

FIG. 1

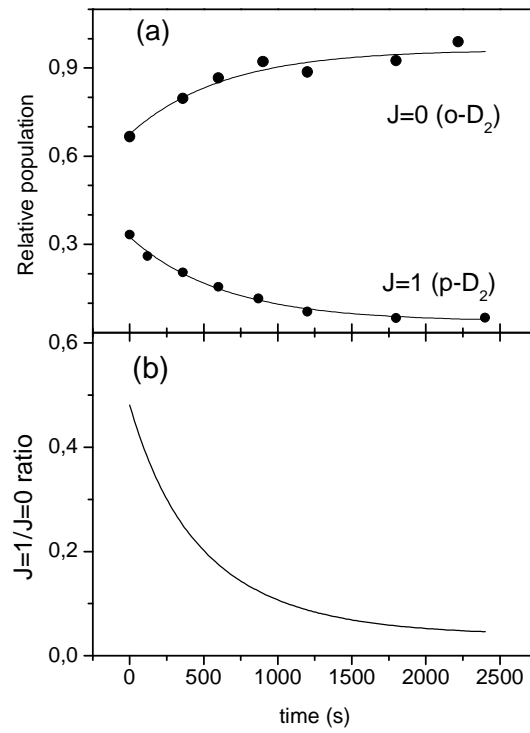


Fig. 1. Time evolution of the J-selected relative populations of 0.75 ML D<sub>2</sub> on porous ASW with 0.012 ML of co-adsorbed O<sub>2</sub>; (a) *p*-D<sub>2</sub> (J=1) and *o*-D<sub>2</sub> (J=0) populations (full circles). Single exponential fitted functions (full lines)  $f(t) = A + (1-A)\exp(-t/\tau)$  for *p*-D<sub>2</sub> (J=1) and  $[1 - f(t)]$  for *o*-D<sub>2</sub> (J=0); (b) time evolution of the J=1/J=0 (*p/o* ratio) given by  $f(t) / [1 - f(t)]$ . Parameters A and  $\tau$  are given in table 1.

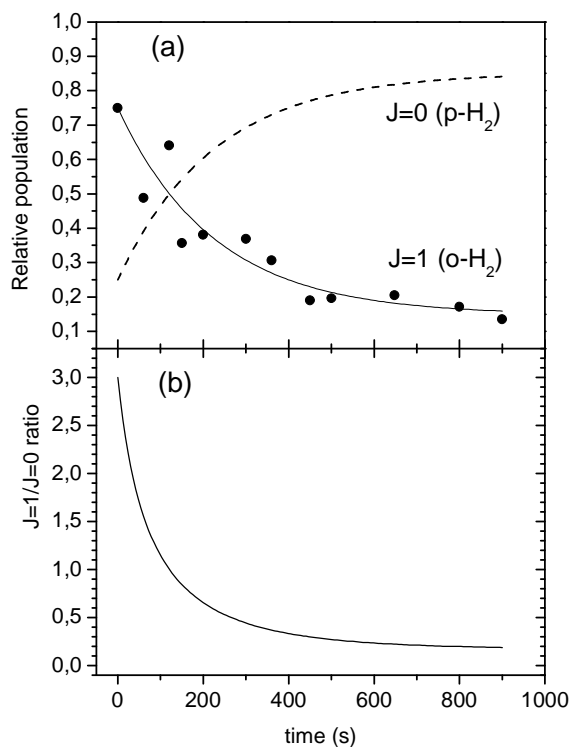


Fig. 2. Time evolution of the J-selected relative populations of 0.75 ML H<sub>2</sub> on porous ASW with 0.012 ML of co-adsorbed O<sub>2</sub>; (a) *o*-H<sub>2</sub> (J=1) (full circles). Single exponential fitted function  $f(t) = A + (1-A)\exp(-t/\tau)$  of the *o*-H<sub>2</sub> (J=1) population (full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

Figures 1b and 2b show the spin population ratio deduced from the Q(J) lines temporal evolution. In the case of complete equilibrium, the J=1/J=0 population ratio are expected to converge to their 10 K thermodynamic equilibrium value. For gas phase D<sub>2</sub> molecules, this limit lies close to zero ( $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ ). In this study, we observe an asymptotic trend of  $4 \cdot 10^{-2}$  in the case of D<sub>2</sub> (fig. 1b) that is very close to that expected, but still higher. The limit can differ from that of the gas phase value because the rotational energy structure for D<sub>2</sub> physisorbed on ASW is not that of the freely rotating molecules. Infrared spectra of molecules trapped in cryogenics matrices are known to exhibit generally reduced rotational constants.<sup>33</sup> EELS spectra obtained for H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> physisorbed on Ag surface have revealed a rotational structure very closed to that of a free 3D rigid rotor.<sup>19</sup> On the other hand, we note that a separation between the two first rotational levels (corresponding to a reduction of 50% of the rotational constant) is consistent with a 2D rotational model and with inelastic neutron scattering observations of H<sub>2</sub> adsorbed on activated alumina.<sup>1</sup> In the present case, the effective rotational constant of D<sub>2</sub> would have to be reduced by 20 % in order to obtain the limit observed, which indicates a rotational behaviour that would be slightly perturbed by the interaction with ASW. Nevertheless, the results obtained for H<sub>2</sub> (figure 2) are not in very good agreement with this picture. The expected J=1/J=0 intensity ratio is negligible in the gas phase ( $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ ), while a limit close to 0.2 is obtained in this experiment (fig 2b). The effective rotational constant that would give such a limit corresponds to 20% of the gas phase constant. This deviation appears too high in comparison with D<sub>2</sub>. This suggests that the difference of the J=1/J=0 limit from

the expected value seen for H<sub>2</sub> could have another origin. Actually, the NSC of H<sub>2</sub> occurs much faster than D<sub>2</sub>. In addition, the NSC rates are known to be highly sensitive to the temperature.<sup>33</sup> Therefore, a nuclear spin conversion during the TPD sequence cannot be completely excluded in the case of H<sub>2</sub>. This phenomenon would act as a back-conversion effect, giving a transfer of population from J=0 to J=1 when the sample is heated for TPD. However, the asymptotic limit seen for H<sub>2</sub> corresponds to a spin temperature of 45 K, whereas molecules are desorbing from the sample in the 20-25 K temperature range. Another interpretation for the unexpected limit observed would be that a small fraction of species lying on the surface has not been converted. This phenomenon could originate from the highly porous nature of our ASW sample. Small water cavities may trap and surround some of the hydrogen molecules, preventing their diffusion and efficient interaction with O<sub>2</sub> molecules. In this context, differences observed between H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> has still to be explained. Finally, a more realistic explanation arises from the fact that molecular hydrogen is the main residual gas present in the vacuum chamber; while D<sub>2</sub> is not. In the experimental condition used in the present study, one can estimate that up to 0.2 ML of residual H<sub>2</sub> can interact with the surface of ASW in 1000 s. This gas being at 300 K sticks continuously on ASW and obviously affects the number of *o*-H<sub>2</sub> adsorbed on the ASW sample for long-time running experiments. For this reason, most of the experiments have been preferentially performed using D<sub>2</sub> instead of H<sub>2</sub>.

In general, NSC can proceed via proton exchanges due to chemical reactions or by magnetic interactions. Only the second case has to be considered here since molecular hydrogen doesn't react with H<sub>2</sub>O or O<sub>2</sub>. There are several types of magnetic interactions that can induce NSC. The first type is the magnetic dipole-dipole interaction between hydrogen molecules including both the interaction between nuclear spin (spin-spin interaction) and between spin and the rotational magnetic moment (spin-rotation interaction). The second is the coupling between the nuclear quadrupole moments (that holds for D<sub>2</sub> only). In the presence of paramagnetic oxygen, the conversion rates are expected to be dominated by the dipolar magnetic interaction between the oxygen molecules and the nuclei of hydrogen molecules<sup>2, 8, 10, 11</sup>. In this condition, the conversion efficiency is strongly dependent on the intermolecular distance between hydrogen and oxygen molecules. The spin flip of hydrogen molecules is known to occur in a relatively short time in the vicinity of the O<sub>2</sub> paramagnetic centres.<sup>8</sup> Thus, the diffusion of hydrogen and oxygen molecules on the surface of ASW is expected to play an important role in the NSC dynamics. The diffusion of molecular oxygen on the water ice surface is not expected at 10 K.<sup>34</sup> On the other hand, the diffusion of hydrogen molecules, which are less tightly bound to the surface, is more effective at 10 K. Therefore, the dynamics of the nuclear spin conversion on the 10 K surface is expected to be driven by the mobility of hydrogen molecules, rather than that of oxygen molecules. The dynamics of the Q(1) lines observed in this study can be qualitatively fitted with a single exponential decay. This behavior is consistent with a dynamics dominated by the time scale for diffusion. This is similar to that found for H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> on Ag surface<sup>22</sup> for which the time scales for conversion in the vicinity of O<sub>2</sub> were found to be ~10 s for H<sub>2</sub> and ~50 s for D<sub>2</sub>. Such values are very short as compared to the typical time constants observed in this study. The picture given by a conversion kinetics driven by hydrogen diffusion is thus consistent with the present conditions.

We consider now the comparison between D<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> results (fig.1 and 2). The decay time constants obtained for D<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> at high O<sub>2</sub> coverage (0.012 ML) are 600 s and 220 s respectively (table 1). Several factors have to be considered for comparison. The magnetic dipole interaction involves the square of the magnetic moments. In addition, considering a population transfer from J=1 to J=0, the matrix element related to the spin conversion has to

be averaged over the initial ( $J=1$ ) states and sum over the final ( $J=0$ ) states. Considering that the magnetic moment of the deuteron is about 1/3 that of the proton, but that in counterpart, the number of  $J=0$   $D_2$  states is 6 times that of  $J=0$   $H_2$  state, the interaction is expected to be  $\sim 1.7$  larger in the case of  $H_2$  as compared to  $D_2$ . In the present study, the observed conversion time ratio of  $2.7 \pm 1$ , which is consistent with the dipole-dipole interaction model.

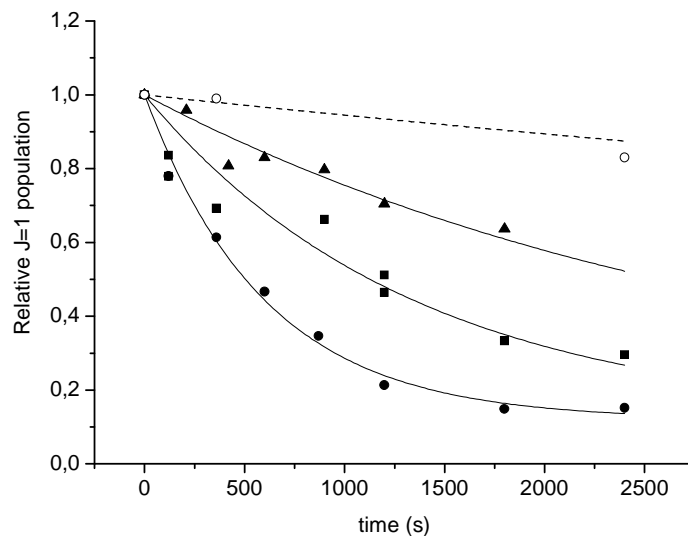


Fig. 3. Time evolution of the relative  $p$ - $D_2$  ( $J=1$ ) population measured by REMPI and after thermal desorption from ASW; 0.75 ML  $D_2$  with 0.012 ML  $O_2$  (full circles); 0.25 ML  $D_2$  with 0.012 ML  $O_2$  (full squares); 0.75 ML  $D_2$  with 0.001 ML  $O_2$  (full triangles); 0.75 ML  $D_2$ , with 0 ML  $O_2$  (open circles). Full lines are fitted functions  $f(t) = A + (1-A)\exp(-t/\tau)$ ; Dotted line is a linear fit. Parameters  $A$  and  $\tau$  are given in table 1.

The NSC dynamics has been observed at various  $O_2$  and  $D_2$  coverage, as shown in figure 3. It should be stressed that the  $O_2$  exposures given in ML in the present study should not be compared directly to that given in <sup>22</sup> concerning experiments performed on Ag surface. We shall recall that due to the highly porous nature of our ASW sample, the effective surface area of a 10 ML thick porous sample lies far above the 5 ML in Ref<sup>22</sup>. Taking this parameter into account, the highest  $O_2$  coverage used in this study cannot exceed 0.2 % of the total surface area. The results should rather be compared with the measurements made at 0.005 ML  $O_2$  coverage on a flat Ag surface.<sup>22</sup> In this condition, the resulting conversion of  $(664 \pm 93)$  s and  $(170 \pm 27)$  s they obtained for  $D_2$  and  $H_2$  respectively are in very good agreement to that found with 0.012 ML  $O_2$  in the present study (table 1). It confirms that very similar processes occur on both surfaces. As seen in figure 3, the conversion rates are sensitive to both  $O_2$  and  $D_2$  coverage, as expected from a dipole-magnetic interaction occurring at the surface of ASW. Figure 3 and table 1 indicate that a decrease of  $O_2$  exposure by one order of magnitude (0.001 ML or  $\sim 0.02$  % of  $O_2$  coverage) leads to a conversion rate lowered by a factor of 2. Although long conversion times cannot be estimated confidently in the present case, we note that this factor appears lower as expected. We also show in figure 3 (and table 1) that a decrease by a factor 3 of  $D_2$  coverage behaves as an intermediate case between low (0.001 ML) and high (0.012 ML)  $O_2$  exposure. We stress that the amorphous nature of ASW leads to a distribution of binding energies for molecular hydrogen on ASW. This is associated to a strong dependency of the binding energy and diffusion barrier with coverage.<sup>31</sup> Thus, at very low  $D_2$



coverage, most molecules are expected to be strongly bound to the surface and to diffuse hardly. Larger time scales for conversion are therefore not surprising at low coverage with respect to higher coverage for which part of molecules are less tightly bound to the surface and diffuse more efficiently. This effect also confirms the non-equivalent role of both species, but a more systematic study and analysis of the dose dependency for each species is still required to give a quantitative estimate of the coverage effect. Especially, complementary experiments using  $H_2$  should be performed.

By contrast to that found on a metallic surface, the conversion times observed on ASW is not measurable in our experimental time range. On oxygen free surface, the conversion could arise from the interaction of molecular hydrogen with *ortho*- $H_2O$  molecules ( $J=1$ ) on one side, and with other hydrogen molecules diffusing on the surface on the other side. In our experiment, the water sample is prepared by condensation of normal water few hours preceding the experimental runs. Assuming full thermal equilibrium, the *ortho/para* ratio of water at 10 K is very low (0.3). On the ASW sample dominated by *para*- $H_2O$  molecules, the conversion of molecular hydrogen should be therefore dominated by magnetic dipole-dipole interactions between hydrogen molecules, with in addition quadrupole interactions equally contributing in the case of deuterium.<sup>2</sup> These conditions are therefore more comparable to the solid hydrogen case. Despite few attempts, we failed in determining a clear time evolution of the  $J=1$  population on oxygen free ASW surface. We estimate a slight fall  $< 15\%$  per hour. This value is still three orders of magnitude larger than the rate found in pure solid hydrogen<sup>2</sup>. A faint contamination by residual oxygen impurities present initially in water, that we estimate below 1/1000 from QMS data, can be present in our water sample. This residual  $O_2$  trace could mask the slow relaxation due to interaction with pure water. The very slow conversion rates observed in our experiment is also in contrast with that previously reported by Hixson *et al.*<sup>15</sup> for  $H_2$  adsorbed on solid  $D_2O$ . This is also in contradiction with the variation of *o*- $H_2$  and *p*- $H_2$  population observed in 20 minutes by Watanabe *et al.*<sup>28</sup> after formation of  $H_2$  by H-atoms recombination on ASW. Again, this discrepancy could arise from an *ortho-para* conversion induced by low level of oxygen contamination in their experiments. The present long conversion times for molecular hydrogen interacting with water ice is of particular interest when compared to very short conversion times predicted for pure solid water.<sup>35</sup> In both cases (solid  $H_2O$  or  $H_2$  adsorbed on ASW), NSC originates from the dipolar magnetic interactions created by the spin of the H-atoms surrounding the molecule. However, the strong deviation in NSC times probably arises from the fact that water molecules are frozen in solid ice whereas molecular hydrogen is almost freely rotating at the surface of the ice.

## 5. Astrophysical implications

Our experiment brings important new highlights for the understanding of the role of icy grains mantles in governing the molecular hydrogen *ortho-para* ratio in the interstellar medium. The dust grains are indeed generally considered as an efficient catalyst for the nuclear spin conversion in astrophysical media. In photon-dominated regions, Le Bourlot considers for example, that molecular hydrogen is converted when its residence time on bare grains exceeds one minute.<sup>24</sup> The present experiment clearly indicates that much larger residence times are needed to induce NSC on pure water ice. In the case of the porous ASW, the binding energies are widely spread (from 30 to 70 meV) depending on the surface coverage<sup>30,32</sup>. At extremely low coverage (high binding energies),  $H_2$  ( $D_2$ ) residence times on a pure water ice surface at 10 K are comparable to the lifetime of a molecular cloud.<sup>30,32</sup>

Thus, NSC could apply in this case. At higher coverage on the contrary (low binding energy), molecules interact with the surface for few minutes before returning in the gas phase which is too short to produce NSC. As a matter of fact, interstellar ices are continuously exposed to neutral atoms, ions and UV photons<sup>36</sup>. Consequently, real interstellar ices might not be as porous as prepared in the laboratory<sup>36-38</sup> and many other molecules, including possibly O and O<sub>2</sub> should in addition be present at the surface. In this case, the conversion times would obviously be dramatically affected and the *ortho-para* ratios could be reduced as compared to initial ones. Thus we conclude that under interstellar condition, *ortho-para* ratios are difficult to predict since they are highly dependent on coverage, ice morphology and composition.

## 6. Conclusions

The nuclear spin conversion of molecular hydrogen physisorbed on the surface cold ASW has been investigated by combining TPD and REMPI techniques. The presence of co-adsorbed paramagnetic O<sub>2</sub> species (0.02 % to 0.2 % of the surface coverage) gives evidence of efficient acceleration of population transfer from the J=1 to the J=0 level at 10 K. At the highest O<sub>2</sub> coverage (0.2 %) the single exponential decay of the J=1 level provides characteristic time decays of (600±50) s and (220±50) s for D<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> respectively. The conversion times and their isotopic dependence are consistent with a picture in which the nuclear spin conversion occurs close to oxygen paramagnetic centres and where molecular hydrogen diffusion on ASW surface plays a central role.

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

## Acknowledgements

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

## REFERENCES

- 1 I. F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.*, 1980, **52**, 393.
- 2 K. Motizuki, *J. Phys. Soc. Japan*, 1956, **12**, 163-170.
- 3 L. Andrews and X. Wang, *J. Chem. Phys.*, 2004, **75**, 3039.
- 4 S. Tam and M. E. Fajardo, *Rev. Sci. Instrum.*, 1999, **70**, 1926-1932.
- 5 F. G. Brickwedde, R. B. Scott and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 653-660.
- 6 D. R. Rossington and V. F. Capozzi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1974, **57**, 474-477.

- 7 M. G. Pravica and I. F. Silvera, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**, 4180-4183.
- 8 V. Shevtsov, A. Scherbakov, P. Malmi, E. Ylinen and M. Punkkinen, *J. Low Temp. Phys.*, 1996, **104**, 211-235.
- 9 V. Shevtsov, P. Malmi, E. Ylinen and M. Punkkinen, *J. Low Temp. Phys.*, 1999, **114**, 431-444.
- 10 V. Shevtsov, P. Malmi, E. Ylinen and M. Punkkinen, *Physica B*, 2000, **284**, 385-386.
- 11 K. Motizuki and T. Nagamiya, *J. Phys. Soc. Japan*, 1956, **11**, 654-666.
- 12 L. I. Amstutz, J. R. Thompson and H. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **21**, 1175-1177.
- 13 H. J. Vinegar, J. J. Byleckie and R. V. Pound, *Phys. Rev. B*, 1977, **16**, 3016-3023.
- 14 F. Schmidt, *Phys. Rev. B*, 1974, **10**, 4480-4484.
- 15 H. G. Hixson, M. J. Wojcik, M. S. Devlin, J. P. Devlin and V. Buch, *J. Chem. Phys.*, 1992, **92**, 753-767.
- 16 P. Avouris, D. Schmeisser and J. E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.*, 1982, **48**, 199-202.
- 17 K. Svensson and S. Andersson, *Surf. Sci. Lett.*, 1997, 40-44.
- 18 R. E. Palmer and R. F. Willis, *Surf. Sci. Lett.*, 1987, **179**, 1-5.
- 19 S. Andersson and J. Harris, *Phys. Rev. Lett.*, 1982, **48**, 545-548.
- 20 K. Fukutani, K. Yoshida, M. Wilde, W. A. Dino, M. Matsumoto and T. Okano, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**, 096103.
- 21 K. Niki, T. Kawauchi, M. Matsumoto, K. Fukutani and T. Okano, *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 201404.
- 22 K. Niki, S. Ogura, M. Matsumoto, T. Okano and K. Fukutani, *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, 085408.
- 23 E. Ilisca, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**, 667-670.
- 24 J. Le Bourlot, *Astron. Astrophys.*, 2000, **360**, 656.
- 25 D. R. Flower, G. Pineau des Forêts and C. M. Walmsley, *Astron. Astrophys.*, 2006, **449**, 661-629.
- 26 S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun and V. Sidis, *J Chem Phys*, 2005, **122**, 194702.
- 27 J. Takahashi, *Astrophys. J.*, 2001, **561**, 254-263.
- 28 N. Watanabe, Y. Kimura, A. Kouchi, T. Chigai, T. Hama and V. Pirronello, *Astrophys. J. Lett.*, 2010, **714**, L233-L237.
- 29 L. Kristensen, L. Amiaud, F. Dulieu and J. L. Lemaire, *Astron. Astrophys.*, 2010, in press.
- 30 L. Amiaud, A. Momeni, F. Dulieu, J.-H. Fillion, E. Matar and J. L. Lemaire, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**, 053101.
- 31 L. Amiaud, J.-H. Fillion, S. Baouche, F. Dulieu, A. Momeni and J.-L. Lemaire, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 094702.
- 32 J.-H. Fillion, L. Amiaud, E. Congiu, F. Dulieu, A. Momeni and J. L. Lemaire, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 4396-4402.
- 33 X. Michaut, A.-M. Vasserot and L. Abouaf-Marguin, *Vib. Spectrosc.*, 2004, **34**, 83-93.
- 34 E. Matar, E. Congiu, F. Dulieu, A. Momeni and J. L. Lemaire, *Astron. Astrophys.*, 2008, **492**, L17-L20.
- 35 G. Buntkowsky, H. H. Limbach, B. Walaszek, A. Adamczyk, Y. Xu, H. Breitzke, A. Schweitzer, T. Gutmann, M. Wachtler, J. Frydel, T. Elnmler, N. Amadeu, D. Tietze and B. Chaudret, *Z. Phys. Chem.*, 2008, **222**, 1049-1063.
- 36 M. E. Palumbo, *Astron. Astrophys.*, 2006, **453**, 903-909.
- 37 M. E. Palumbo, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2005, **6**, 211.
- 38 M. E. Palumbo, G. A. Baratta, G. Leto and G. Strazzulla, *J. Mol. Struct.*, 2010, **972**, 64-67.

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

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

<sup>1</sup> LAMAp/LERMA, UMR8112 du CNRS, de l’Observatoire de Paris et de l’Université de Cergy Pontoise, 5 mail Gay-Lussac, 95000 Cergy Pontoise Cedex, France; [jean-louis.lemaire@obspm.fr](mailto:jean-louis.lemaire@obspm.fr)

<sup>2</sup> LEPC Université de Saida, BP138, ENSAR, 20002 Saida, Algeria

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

### ABSTRACT

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

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

### 1. INTRODUCTION

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

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

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

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

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

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

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

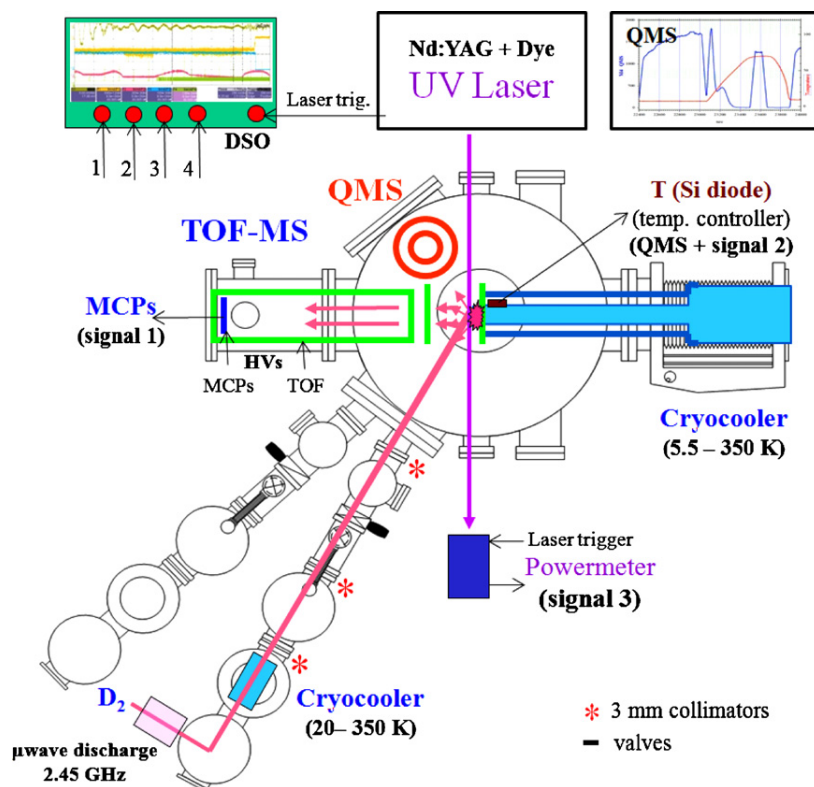


Figure 1. Schematic of the “FORMOLISM” (FORmation of MOLECules in the InterStellar Medium) apparatus used for these experiments.

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

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

## 2. EXPERIMENTAL METHODS AND RESULTS

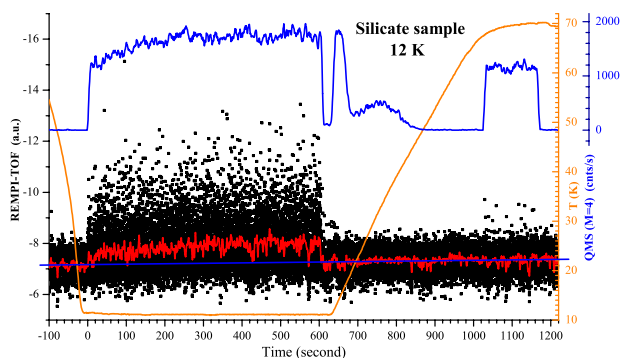
Experiments are performed using the setup of Figure 1. We summarize here the major features; details are given in Baouche (2004), Amiaud (2006), and Matar (2009).

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

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

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

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

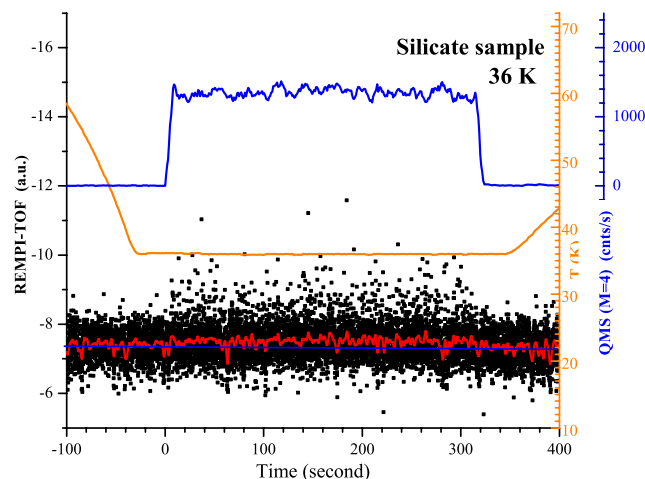


**Figure 2.** REMPI-TOF signal (in black; in red, 25-point FFT filtering) shows the formation of  $D_2$  in the  $v'' = 4, J'' = 2$  excited state when irradiating the sample at 12 K with D atoms from time  $t = 0$  to 600 s. Blue (scale offset): QMS  $D_2$  signal; its rise at  $t = 0$  is due to the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

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

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

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



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

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

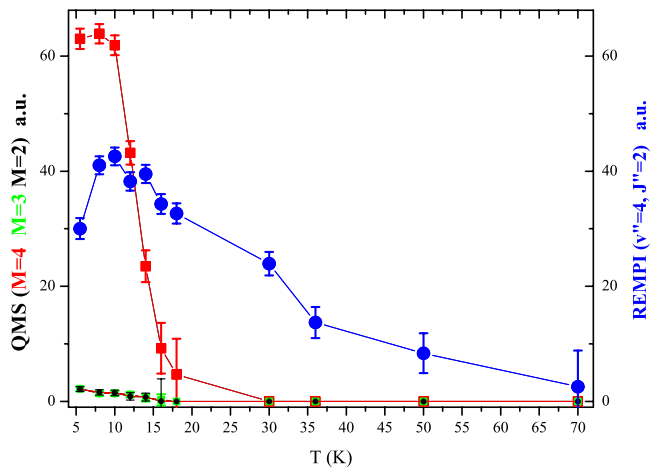
Figure 4 shows the integrated REMPI and TPD signals for D irradiation at different sample temperatures. The maximum formation efficiency in both cases is at  $T \sim 10$  K. From this figure we find that (1) the rovibrationally excited molecules are detected over a range of sample temperature that is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

### 3. ANALYSIS OF THE EXPERIMENTAL RESULTS

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

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





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

The density in all ( $v, J$ ) states in the incoming beam is given by flux/velocity ( $v = 5.6 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1}$  at 50 K). The  $D_2$  flux reported above gives, at 80% dissociation,  $7.2 \times 10^{12}$  molecules  $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  and a density of  $\sim 1.3 \times 10^8$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ , where we assumed that all atoms stick and recombine on the sample. This is the highest number of molecules that can be formed by whatever mechanism. In the case where they all formed by the H-K mechanism and assuming that they leave the surface in any direction, the number density that could be detected depends on the size of the laser's active region for ionization. Assuming a Gaussian beam, the confocal parameter  $b = 7 \text{ cm}$  and the beam waist  $2w_0 = 100 \mu\text{m}$ . From the beam waist the surface is seen under an angle of  $\sim 41^\circ$ , allowing us to detect 41/180 of the molecules and a density of  $\sim 2.9 \times 10^7$  molecules  $\text{cm}^{-3}$  in all states (including  $v'' = 0$ ). Referring again to the results of Latimer et al. (2008) at 15 K, assuming the same ratio of 46% of  $v'' = 4$  versus all  $v'' = 1-7$  for silicates, we get  $\sim 8.7 \times 10^6$  molecules  $\text{cm}^{-3}$  in excited states ( $v'' = 1-7$ ) and  $\sim 2.1 \times 10^7$  molecules  $\text{cm}^{-3}$  formed by whatever mechanism in  $v'' = 0$  of the ground state. Some of them might be released immediately in the gas phase and some stick to the surface. The net result is that  $\sim 30\%$  of the  $D_2$  molecules are formed in excited states, 13.5% in the  $v'' = 4$ , all  $J''$  state and 3.5% in the  $v'' = 4, J'' = 2$  excited state immediately during deposition. Even if this is only a rough estimate, we find that more than 1/3 of  $D_2$  molecules are formed on a silicate surface at 12 K through the H-K mechanism either in an excited or ground state.

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

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

#### 4. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

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

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

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

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

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

## REFERENCES

- Accolla, M., et al. 2010, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, submitted (arXiv:1011.5344)
- Al-Halabi, A., & van Dishoeck, E. F. 2007, *MNRAS*, **382**, 1648
- Amiaud, L. 2006, PhD thesis, Univ. Cergy-Pontoise & Observatoire de Paris, [http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Lionel\\_AMIAUD\\_2006.pdf](http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Lionel_AMIAUD_2006.pdf)
- Amiaud, L., Dulieu, F., Fillion, J.-H., Momeni, A., & Lemaire, J. L. 2007, *J. Chem. Phys.*, **127**, 709
- Baouche, S. 2004, PhD thesis, Univ. Paris VI & Observatoire de Paris, [http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Saoud\\_BAOUCHE\\_2004.pdf](http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Saoud_BAOUCHE_2004.pdf)
- Cazaux, S., & Tielens, A. G. G. M 2004, *ApJ*, **604**, 222
- Congiu, E., Matar, E., Kristensen, L. E., Dulieu, F., & Lemaire, J. L 2009, *MNRAS*, **397**, L96
- Cuppen, H., & Hornekaer, L. 2008, *J. Chem. Phys.*, **128**, 174707
- Davoisne, C., et al. 2008, *A&A*, **482**, 541
- Djouadi, Z., D'Hendecourt, L., Leroux, H., Jones, A. P., Borg, J., Deboffle, D., & Chauvin, N. 2005, *A&A*, **440**, 179
- Fantz, U., & Wunderlich, D. 2004, IAEA, Nuclear Data Section, Report No. 457, <http://www-amdis.iaea.org/data/INDC-457>
- Gavardi, E., Cuppen, H., & Hornekaer, L. 2009, *Chem. Phys. Lett.*, **477**, 285
- Habart, E., Boulanger, F., Verstraete, L., Walmsley, C. M., & Pineau des Forêts, G. 2004, *A&A*, **414**, 531
- Harris, J., & Kasemo, B. 1981, *Surf. Sci. Lett.*, **105**, 281
- Herbst, H. 2001, *Chem. Soc. Rev.*, **30**, 168
- Hollenbach, D., & Salpeter, E. E. 1971, *ApJ*, **163**, 155
- Hornekaer, L., Baurichter, A., Petrunin, V. V., Field, D., & Luntz, A. C. 2003, *Science*, **302**, 1943
- Hornekaer, L., et al. 2006, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 156104
- Islam, F., Latimer, E. R., & Price, S. D. 2007, *J. Chem Phys.*, **127**, 064701
- Kammler, Th., Kolovos-Vellianitis, D., & Kuppers, J. 2000, *Surface Sci.*, **460**, 91
- Katz, N., Furman, I., Biham, O., Pirronello, V., & Vidali, G. 1999, *ApJ*, **522**, 305
- Latimer, E. R., Islam, F., & Price, S. D. 2008, *Chem. Phys. Lett.*, **455**, 174
- Lemaire, J. L., & Field, D. 2001, ESO Observation Program 66.C-0526(A) on Barnard 68, [http://archive.eso.org/eso/eso\\_archive\\_main.html](http://archive.eso.org/eso/eso_archive_main.html)
- Malmasson, D. 1994, PhD thesis, Univ. Paris XI & Observatoire de Paris [http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Denis\\_MALMASSON\\_1994.pdf](http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Denis_MALMASSON_1994.pdf)
- Manicò, G., Ragunì, G., Pirronello, V., Roser, J. E., & Vidali, G. 2001, *ApJ*, **548**, L253
- Masuda, K., Takahashi, J., & Mukai, T. 1998, *A&A*, **330**, 773
- Matar, E. 2009, PhD thesis, Univ. Cergy-Pontoise & Observatoire de Paris ([http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Elie\\_MATAR\\_2009.pdf](http://www.u-cergy.fr/LERMA-LAMAP/theses/Elie_MATAR_2009.pdf))
- Matar, E., Bergeron, H., Dulieu, F., Chaabouni, H., Accolla, M., & Lemaire, J. L. 2010, *J. Chem Phys.*, **133**, 104507
- Matar, E., Congiu, E., Dulieu, F., Momeni, A., & Lemaire, J. L. 2008, *A&A*, **429**, L17
- Mennella, V. 2008, *ApJ*, **684**, L25
- Morisset, S., Aguillon, F., Sizun, M., & Sidis, V. 2004, *J. Chem. Phys.*, **121**, 6493
- Morisset, S., Aguillon, F., Sizun, M., & Sidis, V. 2005, *J. Chem. Phys.*, **122**, 4702
- Perets, H. B., et al. 2007, *ApJ*, **661**, L163
- Pirronello, V., Liu, C., Shen, L., & Vidali, G. 1997, *ApJ*, **475**, L69
- Röllig, M., et al. 2007, *A&A*, **467**, 187
- Roser, J. E., Swords, S., Vidali, G., Manicò, G., & Pirronello, V. 2003, *ApJ*, **596**, L55
- Schermann, C., Pichou, F., Landau, M., Cadez, I., & Hall, R. I. 1994, *J. Chem. Phys.*, **101**, 8152
- Thi, W.-F., van Dishoeck, E. F., Bell, T., Viti, S., & Black, J. 2009, *MNRAS*, **400**, 622
- Tiné, S., Williams, D. A., Clary, D. C., Farebrother, A. J., Fisher, A. J., Meijer, A. J. H. M., Rawlings, J. M. C., & Davis, C. J. 2003, *Astrophys. Space Sci.*, **288**, 377
- van Hoof, P. A. M., et al. 2010, *A&A*, **518**, L137
- Vidali, G., Li, L., Roser, J. E., & Badman, R. 2009, *Adv. Space Res.*, **43**, 1291
- Vidali, G., et al. 2007, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 12611
- Watanabe, N., Kimura, Y., Kouchi, A., Chigai, T., Hama, T., & Pirronello, V. 2010, *ApJ*, **714**, L233
- Yabushita, A., Hama, T., Iida, D., Kawanaka, N., Kawasaki, M., Watanabe, N., Ashfold, M. N. R., & Loock, H. P. 2008, *ApJ*, **682**, L69
- Zecho, T., Güttler, A., Sha, X., Lemoine, D., Jackson, B., & Kuppers, J. 2002, *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 188





# Changes in the morphology of interstellar ice analogues after hydrogen atom exposure

Mario Accolla,<sup>ab†</sup> Emanuele Congiu,<sup>\*a</sup> François Dulieu,<sup>a</sup> Giulio Manicò,<sup>b</sup> Henda Chaabouni,<sup>a</sup> Elie Matar,<sup>a</sup> Hakima Mokrane,<sup>a</sup> Jean Louis Lemaire<sup>a</sup> and Valerio Pirronello<sup>b</sup>

Received (in XXX, XXX) Xth XXXXXXXXXX 2010, Accepted Xth XXXXXXXXXX 2010

First published on the web Xth XXXXXXXXXX 2010

DOI: 10.1039/b000000000x

The morphology of water ice in the interstellar medium is still an open question. Although accretion of gaseous water could not be the only possible origin of the observed icy mantles covering dust grains in cold molecular clouds, it is well known that water accreted from the gas phase on surfaces kept at 10 K forms ice films that exhibit a very high porosity. It is also known that in the dark clouds H<sub>2</sub> formation occurs on the icy surface of dust grains and that part of the energy (4.48 eV) released when adsorbed atoms react to form H<sub>2</sub> is deposited in the ice. The experimental work described in the present work focuses on how relevant changes of the ice morphology result from atomic hydrogen exposure and subsequent recombination. Using the temperature-programmed desorption (TPD) technique and a method of inversion analysis of TPD spectra, we show that there is an exponential decrease in the porosity of the amorphous water ice sample following D-atom irradiation. This decrease is inversely proportional to the thickness of the ice and has a value of  $\phi_0 = 2 \times 10^{16}$  D-atoms/cm<sup>2</sup> per layer of H<sub>2</sub>O. We also use a model which confirms that the binding sites on the porous ice are destroyed regardless of their energy depth, and that the reduction of the porosity corresponds in fact to a reduction of the effective area. This reduction appears to be compatible with the fraction of D<sub>2</sub> formation energy transferred to the porous ice network. Under interstellar conditions, this effect is likely to be efficient and, together with other compaction processes, provides a good argument to believe that interstellar ice is amorphous and non-porous.

## 1. Introduction

Amorphous solid water (ASW) is reputed to be the most abundant form of water in the Universe, thanks to its propensity for forming, molecule after molecule, as a deposit on interstellar dust particles.<sup>1,2</sup> The accretion of icy mantles (predominantly constituted by ASW) on silicate and carbonaceous dust grains takes place in interstellar molecular clouds. Some of them are cold (~10 K) and dense (10<sup>4</sup> - 10<sup>6</sup> cm<sup>-3</sup>) regions where gaseous species heavier than hydrogen and helium freeze out onto the grains. Beside H<sub>2</sub>O and CO, other species constitute the inventory of icy mantles such as CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CO and NH<sub>3</sub>,<sup>3,4</sup> as a result of the gas-grain interactions occurring on the surface of interstellar dust. The most important and abundant molecular species as well, H<sub>2</sub>, is formed likewise thanks to reactions occurring on amorphous water ice in molecular clouds<sup>5,6</sup>. In addition, a significant fraction of the gas phase species is constituted by atomic hydrogen whose abundance is mostly governed by the destruction of H<sub>2</sub> due to cosmic rays. It has been evaluated that, in dense clouds, the average number density ratio of

atomic hydrogen component compared to the molecular one is ~ 0.1%.<sup>7</sup> In a dark cloud, atomic hydrogen thus represents the third most abundant gas-phase species, after H<sub>2</sub> and He.

Along with atoms and molecules available in the gas-phase and the condensed/adsorbed species on the surface of dust grains, the roughness of the icy grains can also greatly affect the efficiency of surface reactions. In fact, the porosity of interstellar ices governs both the efficiency of H<sub>2</sub> formation and how the formation energy is distributed between the reaction site and the internal and translational energy in the molecule.<sup>8</sup> For instance, it has been recently demonstrated that the excess energy of this reaction is mostly deposited in the ice mantle under dense cloud conditions of the interstellar medium.<sup>9</sup> It was also suggested that this exothermic reaction can induce the desorption of already adsorbed species and even help to overcome the energy barriers of certain key reactions in the vicinity of H<sub>2</sub>-forming sites.<sup>10,11</sup> Moreover, the ability to adsorb atoms and molecules depends primarily on the morphology of ASW: a highly porous ice can adsorb larger quantities of gas with respect to a compact one. The diffusivity of reactants and the access to reaction partners, as well as the sticking properties of atoms and molecules, are also greatly influenced by the surface morphology. Therefore the morphology of amorphous water ice in the ISM appears to be the crucial parameter to thoroughly understand the energetics and dynamics of gas-grain reactions in molecular clouds.

<sup>a</sup> LERMA-LAMAp, UMR8112 du CNRS, Observatoire de Paris et Université de Cergy-Pontoise, 5 Mail Gay-Lussac, 95000 Cergy Pontoise Cedex, France. Tel: +33 1 3425 7078; E-mail: econgiu@u-cergy.fr

<sup>b</sup> DMFCI, Università di Catania, Viale Doria 6, 95125 Catania, Italy

† Present address: INAF, Osservatorio Astronomico di Capodimonte, Via Moiarriello 16, 80131 Napoli, Italy

While there is quite a general consensus that interstellar water ice is mainly amorphous,<sup>12</sup> the nature of its morphology still remains poorly known. Ice porosity is identified in the laboratory through the small two-peak absorption feature (at 3720 and 3696 cm<sup>-1</sup>) due to OH-dangling bonds of the porous ice structure. To our knowledge, there has been to date no detection of such a porosity signature in the infrared spectra of interstellar water ice, perhaps suggesting that it may have a compact nature.<sup>13,14</sup>

Laboratory simulations have indeed confirmed that interstellar porous ice analogues can be compacted quite efficiently by UV irradiation<sup>15</sup> and by cosmic ion bombardment<sup>16,17</sup> in a time comparable to the estimated ice mantle lifetime. Similarly, amorphous water ice exhibits a compact structure when it is formed by simulating water formation in space at low temperatures via surface reactions between O<sub>2</sub> and H-atoms.<sup>18</sup>

The present study is intended to provide another piece of evidence that porous ASW undergoes a compaction process also in consequence of surface reactions leading to molecular hydrogen formation. In particular, we show that a thin highly porous water ice film is gradually transformed into a more compact structure upon D-atom exposure. The loss of porosity appears to be due to the local temperature increase of the ice when two hydrogen atoms recombine on the icy surface. The release of H<sub>2</sub> formation energy in the vicinity of H<sub>2</sub>-forming sites thus might change the local morphology, acting like a sort of local annealing. Such a process can therefore contribute to compacting amorphous water ice mantles in the ISM concurrently with the aforementioned processes.

The article is organized as follows. In Section 2, we provide a brief description of the experimental set-up and of the experimental procedures used to carry out the experiments. Section 3 is devoted to the experimental results: experimental data are shown, discussed and analysed. A simple model is used to simulate the evolution of the desorption curves subsequently to a degradation of the water ice morphology. In Section 4, we present the comparison between the model results obtained in Section 3 and another well-established model elaborated by our group and described elsewhere.<sup>19</sup> Section 4 also presents a discussion on the mechanisms responsible for the decrease of the ice porosity. Finally, in Section 5, our experimental results are discussed with respect to their important astrophysical implications.

## 2. Experimental apparatus and procedures

The experiments described in this paper are performed using the set-up FORMOLISM (FORmation of MOlecules in the InterStellar Medium) located at the astrophysical laboratory of the University of Cergy-Pontoise (France), within the teams of the LERMA laboratories of the Observatory of Paris. Only parts of the system which were used for the present work are briefly described below. Further details can be found elsewhere.<sup>20</sup>

The apparatus consists of an ultra-high vacuum stainless steel chamber, with base operating pressure lower than 10<sup>-10</sup> mbar. At the centre of the main chamber, the sample holder (a copper cylinder block) is thermally connected to the cold

finger of a closed-cycle He cryostat. The temperature is measured with a calibrated silicon diode clamped on the sample holder and controlled by computer to  $\pm 0.2$  K with an accuracy of  $\pm 1$  K in the 8–400 K range. The porous-ASW samples are grown by admitting water vapour into the chamber through a leak valve: in this way, water vapour can diffuse into the chamber and freeze out on the copper substrate previously cooled to 10 K. This method, also known as “background deposition”, allows to control the amount (and thickness) of the deposited highly porous ASW within the accuracy of the pressure gauge reading, i.e.  $\pm 0.1$  monolayer (1 ML = 10<sup>15</sup> molecules/cm<sup>2</sup>).

In order to avoid any kind of interaction with the copper substrate, the porous ice samples are grown on top of a 100-ML compact ice film previously grown using a calibrated microchannel array doser located at a distance of 2 cm from the copper surface maintained at 120 K.

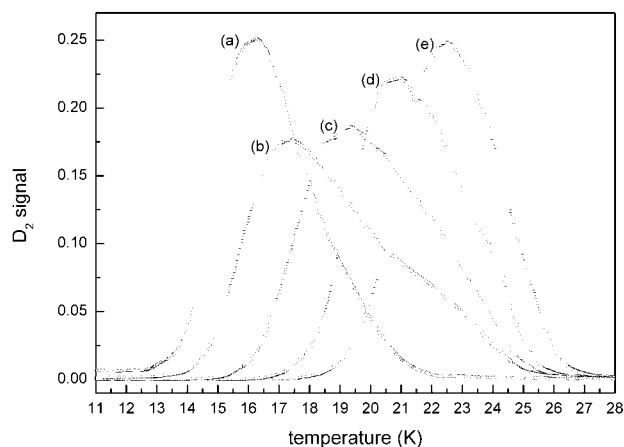
Two triple differentially pumped atomic/molecular beam lines are connected to the main chamber and aimed directly at the surface of the sample. Each beam line is equipped with a micro-wave frequency cavity where molecular species (deuterium, in this work) are dissociated and then injected into the main chamber. A beam of hydrogen atoms has also been used in our experiments giving similar qualitative results. Nevertheless, the signal-to-noise ratio is lower in the case of hydrogen-atoms, so here we present only the results concerning the exposure of the porous-ASW ice to D-atoms.

The flux of the D<sub>2</sub> beam in the present experiment is  $9 \times 10^{12}$  molecules/cm<sup>2</sup>/s, as experimentally estimated. The efficiency of the D<sub>2</sub> dissociation is about 70 %. Using the *King and Wells method*,<sup>19</sup> it has been evaluated that, during the irradiation phase, the sample is exposed to  $\sim 1.2 \times 10^{13}$  D-atoms/cm<sup>2</sup>/s.

The sticking coefficient of D<sub>2</sub> (and of D) can change with the morphology of the ice. For these experiments, we determined that a 30-seconds dosing of D<sub>2</sub> on compact ice corresponds to  $\sim 0.11$  ML of adsorbed D<sub>2</sub> and to  $\sim 0.17$  ML of adsorbed D<sub>2</sub> in the case of a highly porous ice.

In the upper part of the main chamber, a quadrupole mass spectrometer (QMS) is installed on a rotatable flange and is employed for the detection of products entering the chamber or coming off the sample. During temperature-programmed desorption (TPD) experiments, the QMS head is located 3 mm in front of the sample in order to maximize the D<sub>2</sub> ion count signal of desorbing molecules. TPDs are performed using a linear heating ramp of 10 K/minute.

It has been shown previously that TPD spectra of D<sub>2</sub> molecules, used as a probe gas, serve as a powerful tool to characterize the ice morphology.<sup>21</sup> For the same purpose, other authors have used other simple and volatile molecules such as Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO.<sup>22,23</sup> In the present work, we used D<sub>2</sub> molecules to study the properties of the ASW ice samples. The advantage of using D<sub>2</sub> is twofold: i) this species is particularly weakly bound to the water ice surface and ii) desorption occurs below 30 K, hence before a significant transformation of the ice structure and porosity destruction by annealing can take place.<sup>24</sup> It is therefore possible to study the changes in morphology without thermally inducing it. Secondly, D<sub>2</sub>



**Fig. 1** Comparison of TPD spectra obtained after 30 seconds  $D_2$  exposure on compact ice (a) and on highly porous ice films of different thickness (grown in every case over a compact ice substrate): compact + 1ML porous ASW (b), compact + 2ML porous ASW (c), compact + 4ML porous ASW (d) and compact + 8ML porous ASW (e).

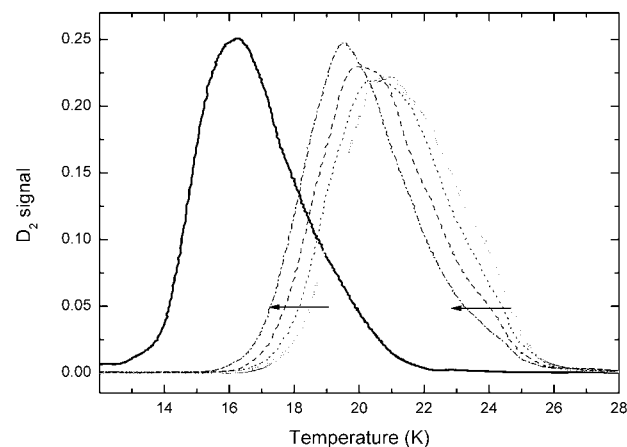
molecules can diffuse within the interconnected network of pori of ASW at 10 K, namely the temperature chosen for our experiments, and relevant to interstellar molecular clouds.

Figure 1 shows a comparison between several TPD spectra of  $D_2$  from a compact ASW (curve a) and from different thickness of highly porous ices grown over compact ice (curves b, c, d and e). Prior to each TPD experiment, the sample is annealed to 30 K in order to assure that no  $D_2$  molecules are adsorbed on the ice surface and also to stabilize the surface morphology before subsequent heating-cooling runs between 10 and 30 K. These TPD spectra show obviously a high sensitivity to the ice surface roughness: their peaks shift towards higher temperatures as the porous ice network is progressively formed.  $D_2$  molecules have completely desorbed by 21 K in the case of the compact non-porous substrate. When a layer of porous ice is deposited on the surface,  $D_2$  is more bound to the ice surface and the desorption occurs at higher temperatures. In other words, increasing the porous ice thickness favours the formation of more energetic binding sites. In addition, as shown on Figure 1, the overlap between the  $D_2$  TPD curves from compact ice and the ones from porous ice becomes gradually smaller with the increase of the porous ice thickness. Thus,  $D_2$  TPD spectra prove to be very effective for probing water ice morphology and thickness.

### 3. Experimental results

TPD spectra of a fraction of a monolayer of  $D_2$  molecules are performed before and after D-atoms exposure of the porous ASW film to probe its morphology and the possible loss of porosity as a function of D-atom fluence.

Figure 2 shows the effects of D-atom exposure on the morphology of a 4-ML porous ASW film. The solid line represents a  $D_2$  desorption spectrum from compact ice, while the open squares show the thermal  $D_2$  desorption from a non-irradiated 4-ML porous ASW ice. The other TPD spectra of Figure 2 show  $D_2$  desorption after subsequent D-atom bombardment of the porous ice sample kept at 10 K.



**Fig. 2** Normalized TPD spectra of 0.11 ML of  $D_2$  from compact ASW (solid line) and of 0.17 ML of  $D_2$  from a 4-ML porous ASW film as deposited (open squares), after 64 min (dotted line), after 224 min (dashed line) and 288 min (dash-dot line) of D-atom irradiation. The arrows are meant to emphasize the shift of the TPD curves towards lower temperatures following D-atom irradiation.

Increasing the D-atom fluence, it is apparent a progressive shift of the desorption peaks towards lower temperatures, as the arrows indicate in the figure. Our set of experiments demonstrates that this effect is strictly due to D-atom irradiation of the ice. In fact, no changes of the ice morphology (namely, no changes of the TPD spectra) are observed in a porous ice film even after long exposures to molecular deuterium.

#### Analysis by direct inversion of TPD curves

Each TPD spectrum, expressed in number of molecules coming off the surface per unit time, are known to follow the *Polanyi-Wigner* equation:<sup>25</sup>

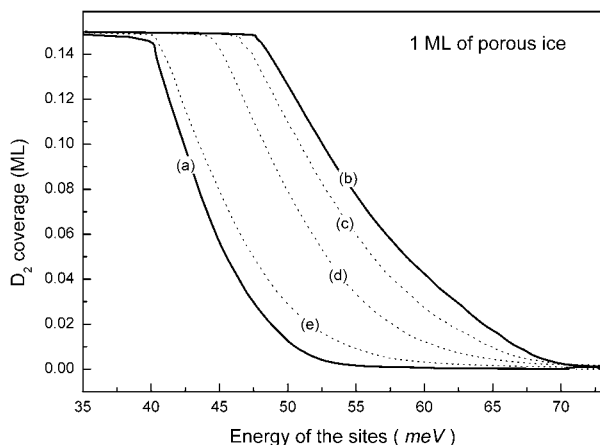
$$dN/dt = r = -A v^n \exp(-E_v/kT) \quad (1)$$

where  $r$  is the rate of desorption,  $A$  is the pre-exponential factor,  $v$  is the number of molecules adsorbed,  $n$  is the order of reaction,  $E_v$  is the energy barrier for desorption,  $k$  is the Boltzmann constant and  $T$  is the absolute temperature of the surface.

By inverting Eq. (1), the desorption energy  $E_v$  can be calculated as a function of coverage  $v$  (number of molecules still adsorbed on the surface). For  $D_2$  physisorbed on ASW ice the order of desorption is  $n = 1$ . If we take  $A = 10^{15} \text{ s}^{-1}$  and assume that it is independent of  $v$ ,  $E_v$  can be calculated for each TPD spectrum as follows:<sup>26</sup>

$$E_v = -kT \ln(r/A v) \quad (2)$$

Figure 3 displays the desorption energy  $E_v$  vs.  $D_2$  coverage on a 1-ML porous ASW film as calculated using Eq. (2). These curves give us the number of  $D_2$  molecules still bound to the ice sample as a function of their binding energy. Growing an overlayer of porous ice increases not only the number of adsorption sites but also the energy distribution of binding sites associated to the ASW ice surface. This analysis emphasizes the existence of a small fraction of more energetic



**Fig. 3** D<sub>2</sub> coverage vs. desorption energy based on the inversion analysis (see text for details) of D<sub>2</sub> TPD curves from a compact ASW ice (a), and from a 1-ML porous ASW ice as deposited (b), after 64 min (c), 160 min (d) and 224 min (e) of D-atoms irradiation.

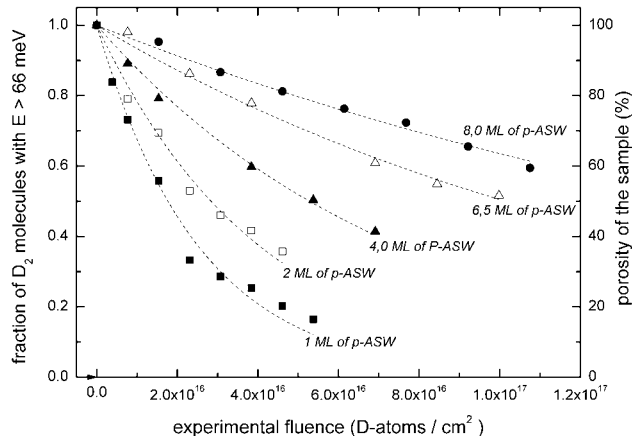
adsorption sites that are not present on compact ASW. We can see that binding sites with energy greater than 53 meV are certainly to be assigned to porous water ice. On the other hand, binding sites with lower energy may belong to either a compact or a porous water substrate. The binding sites below this energy range are those from which D<sub>2</sub> molecules desorb at a temperature below 21 K (see Fig. 1).

Via a statistical model for adsorption and desorption of D<sub>2</sub>, it is possible, however, to disentangle between the two binding-energy distributions on compact and porous ice. In a previous work,<sup>19</sup> we succeeded in modelling the distribution of hydrogen molecules on their adsorption sites so that TPD spectra of various exposures and from compact or porous ASW can be simulated. As shown elsewhere,<sup>21</sup> this approach allows us to infer the energy distribution of our ASW ice sample as a combination of “compact” and “porous” binding sites. Of interest here is the degradation of porosity, so we shall focus on the binding sites that certainly are associated to a porous ice structure, i.e. sites of energy higher than 53 meV. Fig. 3 shows that for 1 ML the number of the most energetic binding sites decreases gradually with the increase of the D-atom fluence on the ice sample. We can see that the number of molecules with adsorption energy of 60 meV bound to a 1-ML porous ASW film decreases, with respect to the non-irradiated sample (curve b), by ~ 30% in the sample irradiated with 64 min of D-atoms (curve c), by ~ 70% in the sample irradiated for 160 min and by ~ 95% in the sample irradiated for 224 min of D-atoms. This confirms the progressive destruction of the “porous” binding sites, namely the compaction of the water ice sample after D-atoms exposure.

This experimental technique, together with the statistical model of adsorption and desorption of D<sub>2</sub>, allows us to derive the binding-energy distribution of each porous ASW sample before and after irradiation, enabling to follow their evolution as the surface roughness becomes smoother.

#### Influence of the thickness of the ice

The compaction of porous ASW ice due to D-atom irradiation



**Fig. 4** Normalized fraction of D<sub>2</sub> molecules that can adsorb on the porous ice surface with an energy greater than 66 meV vs. fluence of D-atoms.

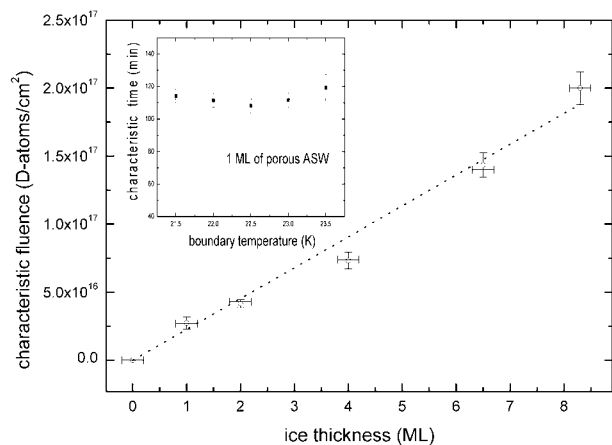
was investigated for various thickness of the ice film. Figure 4 summarizes all the experiments performed in the present study, i.e., for porous ice thickness of 1 ML, 2 ML, 4 ML, 6.5 ML and 8 ML. In Fig. 4, we show the normalized fraction of D<sub>2</sub> molecules with adsorption energy greater than 66 meV (corresponding adsorption energy of molecules coming off at a surface temperature greater than 22.5 K). We quantified the porosity of each ASW ice sample as the surface area subtended by the TPD trace for temperatures greater than 22.5 K, since in this range the desorbing molecules were almost certainly adsorbed on “porous” binding sites. In fact, the trailing edges of the TPD curves give information on the distribution of adsorption sites available in the ice, providing thus a “signature” of the water ice surface roughness. We will discuss later the choice of the lower limit energy value of 66 meV.

We can see in Fig.4 that, for each ice thickness, the number of molecules that can adsorb on the surface with an energy larger than 66 meV decreases gradually as the D-atoms fluence is increased on the porous ice sample. It is clear that the experimental points of each ice thickness are well fitted by an exponential decrease, function with a unique adjustable parameter. Each exponential function is then identified by a characteristic value that expresses either the time of D-atom irradiation ( $t_c$ ) or (to put it in other terms) the D-atom fluence ( $\phi_c$ ). Anyway, it represents the number of D-atoms impinging on the porous ice surface necessary to reduce by 64 % its initial porosity; the values of  $t_c$  and  $\phi_c$  for each exponential curve are reported in Table 1.

**Table 1** Characteristic time  $t_c$  and fluence  $\phi_c$  of the exponential decay obtained by fitting the curves of Fig. 5.

Porous ice thickness (ML)	$t_c$ (minutes)	$\phi_c$ (atoms/cm <sup>2</sup> )
0	0	$0 \times 10^{16}$
1	$125 \pm 11$	$(3.7 \pm 0.7) \times 10^{16}$
2	$172 \pm 5$	$(4.1 \pm 0.3) \times 10^{16}$
4	$269 \pm 25$	$(7.0 \pm 0.7) \times 10^{16}$
6.5	$588 \pm 20$	$(1.4 \pm 0.1) \times 10^{17}$
8	$766 \pm 21$	$(1.8 \pm 0.1) \times 10^{17}$

In Figure 5, the best-fit values of  $\phi_c$  are plotted as a function

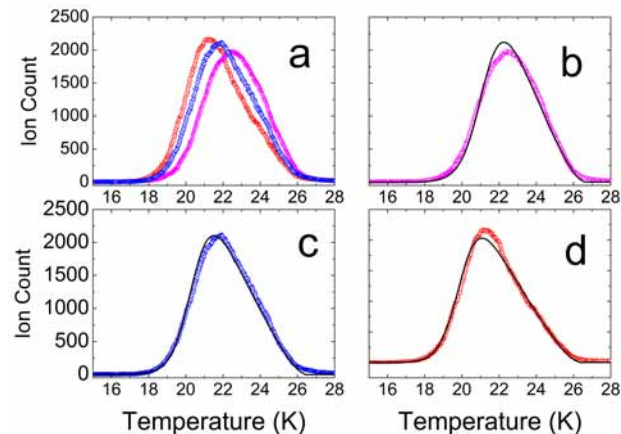


**Fig. 5** Characteristic fluence  $\phi_c$  of the exponential decay vs porous ice thickness. Inset: characteristic time  $t_c$  as a function of the energy lower limit used for evaluating the loss of porosity (see text for details).

of the porous ice initial thickness: for a thicker ice film a greater fluence is needed to obtain the same degree (in %) of reduction of porosity. This result was however expected as a thicker ice film implies a greater number of energetic binding sites to be destroyed. We can also notice that, within experimental errors, there is a linear correlation between the ice thickness and the characteristic fluence  $\phi_c$ . From the slope of the linear fit, it is possible to extract a characteristic fluence  $\phi_0$  that gives us the hydrogen atom fluence needed to destroy the ice porosity of one layer of highly porous water ice. The value obtained is  $\phi_0 = 2.2 \times 10^{16}$  D-atoms/cm<sup>2</sup> per H<sub>2</sub>O ML.

Now, we have to spend some words about the choice of the binding-site energy values greater than 66 meV for obtaining information on the ice morphology. A first natural choice could have been a lower boundary energy of 53 meV (corresponding energy of 21 K on TPD spectra and highest temperature at which we observe D<sub>2</sub> desorption from the compact ASW ice sample). For the case of the 8-ML porous ice film, however, the D<sub>2</sub> desorption occurs at temperatures too high that we could not get any information on the 53 meV energy sites from the TPD trailing edge. As seen in Fig.1, thermal desorption of D<sub>2</sub> from porous ice of thickness going from 1 to 8 ML shows that the overlap between all the TPD tails is confined within the range 22.5 – 25 K, thereby comes the choice of the energy lower limit of 66 meV.

It should be stressed, however, that any adsorption energy value chosen in the temperature range 22.5 – 25 K could have been used and still, both qualitatively and quantitatively, we would have obtained the same results. In fact, the inset of Fig.5 shows that different values of  $t_c$  for the 1-ML porous ASW film are comprised in a very narrow set of values (to be considered identical within error bars) although they were calculated using different lower binding-energy boundaries. The same behaviour was observed for all the ice thickness studied. This means that the destruction of porosity seems to be independent of the binding energy of the sites, so that they are all destroyed by the same degree at once. This is not an obvious outcome though, because the most bounding adsorption sites should, in principle, have a larger probability to be visited by the impinging D-atoms, thus have a larger



**Fig. 6** Scatter points: TPD curves of 0.17 ML of D<sub>2</sub> desorbing from an 8-ML porous ice film: as deposited (magenta trace in a and b), after 256 min of D exposure (blue trace in a and c) and after 448 min of D exposure (red trace in a and d). Solid black lines: TPD simulations (b,c,d) obtained using a statistical model of D<sub>2</sub> adsorption and desorption from water ice.

probability to host a recombination reaction and be destroyed.

## 4. Discussion

### Modelling of TPD spectra and validity of the direct inversion analysis.

In the present work we have employed the *inversion analysis method* of TPD spectra to obtain the distribution of the binding-site energy on the surface of each porous ASW ice samples. This method proved very sensitive to the evolution of the surface morphology and also allowed us to provide quantitative results of the rate at which the porosity of the ice film is destroyed by D-atom irradiation. To complement this pure experimental technique, we also modelled the D<sub>2</sub> TPD spectra from porous water ice using a more sophisticated model<sup>19</sup> by which we derived the binding-energy distribution of each porous ice sample. This model uses a simple statistical approach to simulate the distribution of D<sub>2</sub> on the adsorption sites and how surface temperature and coverage affect it. There are two fundamental assumptions in this model: 1) the molecular hydrogen is continuously in complete thermal equilibrium with the surface, even during the heating process; 2) the molecular hydrogen explores all the available adsorption sites. In this model, the binding-energy distribution is described by a polynomial function  $g(E)=a(E_0 - E)^b$ , where  $a$ ,  $E_0$  and  $b$  are parameters to be determined from the TPD analysis, i.e., the fit of experimental TPD spectra. At a given temperature and a given coverage, this distribution is assumed to be populated following a Fermi-Dirac statistical law, because one adsorption site can be filled by one molecule solely.

Figure 6 shows some synthetic D<sub>2</sub> TPD curves obtained with the statistical model and how they reproduce well the experimental D<sub>2</sub> TPD spectra. The fit of curve (b) corresponds to the desorption of D<sub>2</sub> from the 8-ML porous ice as deposited, i.e., before being exposed to D-atoms. The free parameters have the same values as in a previous work,<sup>19</sup> except the value of  $E_0$  that was fixed to 81 meV instead of

78.9 meV. This is fully compatible with a difference of temperature accuracy of 2 % (0.4 K at 20 K), that could occur between two sets of experiments. The quality of the fit is as good as in the results obtained previously.<sup>19</sup>

The curves (c) and (d) of Fig.6 are fits from a 8-ML porous ASW sample irradiated with 256 and 448 minutes of D-atoms respectively. The experimental data were simulated by scaling down the number of accessible sites on the ice with irradiation time. This simple strategy was adopted on the basis of the experimental results discussed in the previous section: the destruction of the binding sites on a porous ice film after D-atom exposure seems to be independent of their binding energy depth. Therefore, subsequently to each run of atomic hydrogen exposure, the whole distribution of adsorption sites of the porous ice film is simply scaled down by a constant factor  $R_p$ . The gradual reduction of the porosity – that can be described now by  $R_p$  – can also be plotted versus time of D-atom fluence. Likewise, an exponential decrease is observed also in this case. The characteristic time  $t_c$  found here is slightly higher (by  $\sim 15\%$ ) than the value determined for the same ice thickness through the exponential decay shown in Fig.4. This small difference may be due to the contribution of the leading edges in the TPD profiles which are taken into account in the Fermi-Dirac equilibrium model, whereas in the classical inversion method, only the tails of the TPD traces contribute to the evaluation of the energy distribution of the adsorption sites.

Given the small difference between the results obtained using a sophisticated model and the simple inversion of TPD spectra, we can fairly assume that the *direct inversion analysis* is a simpler and still a capable tool for correctly determining the reduction of the ice porosity with only one adjustable parameter ( $t_c$ ).

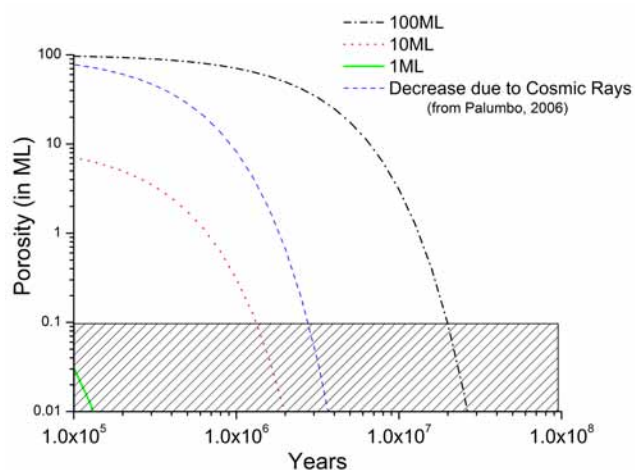
### Origin of the decrease of the porosity

The destruction of the disordered and fluffy structure of a highly porous ASW ice film is evidently induced by D-atoms irradiation as this work has demonstrated. The origin of the decrease of the ice porosity following the D-atoms exposure lies in the formation energy (4.48 eV) released when the adsorbed atoms react to form  $D_2$  molecules. Since a fraction of the formation energy is deposited in the ice,<sup>9,27</sup> this exothermic reaction occurring at the surface and within the pori of the ice causes local heating around the site of the reaction, acting like a local annealing. As we stated earlier, the rate at which the porosity is reduced does not depend on the binding energy of each adsorption site which is destroyed. This means that the probability that each adsorption site is occupied by a D-atom is equal. This, in turn, implies that the diffusion barriers between the sites are the same. Indeed, this may also mean that the hopping barrier between two sites is not linked to the binding energy of a specific site, perhaps owing to the very disordered nature of highly porous water ice. Another scenario entails the possibility that co-adsorbed  $D_2$  molecules affect the distribution of D-atoms on the surface, in the same way that isotopes<sup>28</sup> or even ortho- and para-states of the same molecule<sup>29</sup> are in competition for the same adsorption sites. This contention could reduce the importance of the binding energy of the sites as far as the residence time of atoms is

concerned, because molecules have also a greater chance to occupy the most binding sites.

Extensive experimental studies demonstrate that porous ASW films undergo an irreversible densification upon annealing,<sup>1</sup> and that the destruction of the porous network is complete by 110 K.<sup>30,31</sup> The re-arrangement of water molecules during densification by annealing implies the diffusion of  $H_2O$  molecules on the surface. Let's therefore consider an activation energy for this diffusion  $E_d$ , necessary to start the destruction of an adsorption site. We suppose that a unique reaction ( $D + D \rightarrow D_2$ ) will provide locally a temperature  $T$  that gives the probability of diffusion close to one ( $P_d = 1 = A \exp(-E_d / T)$ ). With  $A = 10^{15}$  as the molecular dynamics time scale (value reasonably chosen according to other authors<sup>32</sup>) there is a set of couples  $T$  and  $E_d$  that satisfy the condition  $P_d = 1$ , namely [38 K, 110 meV], [90 K, 270 meV] and [140 K, 415 meV]. These temperatures were chosen as known thresholds linked to the thermal annealing of porous water ice: 38 K represents the beginning of the irreversible change of high density into low density ice,<sup>1</sup> 90 K is the low boundary temperature required to grow compact ice<sup>30</sup> and 140 K is the highest temperature before crystallization occurs.<sup>31</sup> As for the values of  $E_d$ , 110 meV, 270 meV and 415 meV represent respectively 2.5%, 6% and 9% of the total energy released upon formation of one hydrogen/deuterium molecule. It has been evaluated<sup>33</sup> that 3-5% of the  $H_2$  formation energy is deposited in the ice. Therefore, allowing for the local heating to cause only the annealing of the ice, we can predict that not every reaction leading to a  $D_2$  molecule is able to contribute to the destruction of the ice morphology. In fact, the energy transmitted to the surface (3-5%) is not well above the activation energy for the diffusion of water molecules (2-9%).

We try now to estimate the probability of destroying one adsorption site per each atomic recombination. It has already been evaluated (Fig.5) that the dose required to decrease the porosity by 64% of one layer of p-ASW is a fluence  $\phi_0 = 2.2 \times 10^{16}$  D-atoms/cm<sup>2</sup> per  $H_2O$  ML. Although, the recombination efficiency  $R$  is not one on porous ASW: it was found to be  $\sim 0.3$ <sup>34</sup> and  $\sim 0.1$ <sup>6</sup>. So, if we take a rough arithmetic mean of previous measurements of  $R$  ( $= 0.2$ ), the number of reactions needed to decrease the porosity by 64% is thus  $\phi_0 \times R / 2 = 2.2 \times 10^{15}$  reactions/cm<sup>2</sup> per  $H_2O$  ML (dividing by 2 is required because two atoms form one  $D_2$  molecule). The number of required recombinations evaluated conservatively in this way has to be considered as an upper limit, because multiple annealing events occur inside pori during the migration of every nascent very energetic (they possess initially 95% of the 4.48-eV energy budget)  $H_2$  molecule.<sup>35</sup> This is even more significant in thicker ice layers where the porous structure is fully developed, but it is already evident for thin ASW films. A rough quantitative estimate of the densification effect provides an average number of annealing events (all energetically similar to the first one) per recombination that increases from 1 for thin (1-3 monolayers) mantles to perhaps 5 for ASW ice films thicker than 20 or 30 ML. In fact, previous experimental results suggest that many more than 5 collisions within the pori are needed before accommodating newly formed  $H_2$  molecules in the ice.<sup>8,35</sup>



**Fig. 7** Decrease (in ML) of the porosity of a highly porous ASW film as a function of H-atom (black, red, green line) and cosmic ray (blue line) irradiation time in a typical molecular cloud (see text for details).

The complex structure and surface geometry of the porous ice film (containing crevices, tunnels and micropori) leads to a large variety of adsorption sites, namely, to a wide energy distribution. Studying the adsorption of  $D_2$  on 10-ML film of porous ice,<sup>19</sup> we estimated  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  (3 ML) to be the number of adsorbing sites on  $10^{16}/\text{cm}^2$  (10 ML) total  $H_2O$  molecules. In the light of this result, the number of adsorbing sites in our porous ASW sample is  $\sim 0.3 \times 10^{15}$  per  $H_2O$  ML. Therefore, taking into account both the density of adsorption sites per ML of ice and the number of atomic recombination responsible for the compaction of the ice, we can conclude that only one reaction out of 7 contributes to the compaction of the ice structure. Possible causes of the inefficiency of this process include the following: i) not all the reactions provide enough energy; ii) not all the adsorption sites can be easily destroyed/re-arranged; iii) the fraction of energy deposited in the ice can be spread over more than one water molecule, or even exchanged with other co-adsorbate molecules.<sup>9</sup>

## 5. Astrophysical implications

In this last section, we want to assess the time necessary to achieve a considerable destruction of porosity as it applies to an interstellar dense cloud. Actually, we want to know whether or not the decrease of the ice porosity by atomic hydrogen exposure is astrophysically relevant.

The icy mantles covering dust grains in dark clouds are believed to be 40-100 molecular layers thick.<sup>14</sup> There are, however, already evidences that support that the ice cannot be fully porous. For instance, we have recently observed that the morphology of a water ice layer formed through the pathway  $D + O_2$  on an interstellar ice analogue is compact. Indeed, this result was also confirmed by a recent article,<sup>18</sup> even though our experiments are performed under conditions that are more relevant to astrophysical scenarios.

By the present study, we can say that, if the growth of the water ice is 1/14 lower than the H accretion, the water layer porosity is reduced as fast as the icy mantle grows. This possibility should happen as soon as the H flux is 14 times

more intense than the O flux. This is the case in most interstellar environments, except the densest and coldest molecular clouds. In fact, in very dense clouds, O is the most abundant species in atomic form: for a cloud density of  $10^5 \text{ cm}^{-3}$ , the ratio H/O is estimated to be  $\sim 1/7$ .<sup>36</sup> The interstellar flux of hydrogen atoms impinging on dust grains can be calculated as follows:

$$\Phi_H = \frac{1}{4} n_H v_H \quad (3)$$

where  $n_H$  is the H-atom density in gas phase and  $v_H = (8kT/\pi m)^{1/2}$  is the mean velocity of an hydrogen atom. Given a typical molecular cloud with  $n_H = 2.3 \text{ cm}^{-3}$  and  $T = 10 \text{ K}$ , the estimated H flux is  $8.35 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2/\text{yr}$ .<sup>7</sup>

Fig.7 shows the decrease of the ice porosity of three highly porous ASW ice sample (1, 10 and 100 ML) vs. H-atom irradiation time in a typical molecular cloud. The black, red and green curves were calculated using the characteristic fluence  $\phi_0$  found in this work and the H flux as calculated above. In the case of ice films of 1 ML and 10 ML, we can notice that the ice compaction is completed in a lapse of time shorter than the estimated lifetime of a molecular cloud ( $3 \times 10^7 - 5 \times 10^8$  years).<sup>16</sup> For thicker ices, the time of compaction is, however, at least comparable to the time icy mantles suffer H-irradiation, being  $\sim 2 \times 10^7$  years.

Fig.7 also shows (blue line) the effect of compaction by ions.<sup>16</sup> As the penetration of the cosmic rays is large compared to the typical interstellar ice mantle depth, this effect is independent of the ice thickness. If the initial thickness is not larger than a few tens of ML, however, the compaction of porous ice due to the atomic hydrogen irradiation is more efficient than the same effect due to the interaction with cosmic rays, which remains a rather rare event.

To conclude, we can say that the compaction of porous water ice in consequence of H-atoms recombination should be a very efficient process whenever H-atoms are far more abundant than O-atoms. Hence, on the basis of our and other laboratory results, interstellar water ice undergoes a compaction process that is the result of H-atom irradiation, cosmic ray<sup>16</sup> and UV bombardment.<sup>15</sup> These experimental evidences lead us to suggest that water ice in space is almost certainly amorphous and compact (non-porous).

## Acknowledgements

We acknowledge the support of the French National PCMI programme funded by the CNRS, as well as the strong financial support from the Conseil Régional d'Ile de France through SESAME programmes E1315 and I-07-597R, the Conseil Général du Val d'Oise and the Agence Nationale de la Recherche.

## References

- 1 P. Jenniskens, D. F. Blake, M. A. Wilson and A. Pohorille, *Astrophys. J.*, 1995, **455**, 389.
- 2 C. Austen Angell, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2004, **55**, 559.
- 3 E. L. Gibb, D. C. B. Whittet, A. C. A. Boogert and A. G. G. M. Tielens, 2004, *Astrophys. J., Suppl. Ser.*, **151**, 35.
- 4 E. Dartois, *Space Sci. Rev.*, 2005, **119**, 293.
- 5 D. Hollenbach and E. E. Salpeter, *Astrophys. J.*, 1971, **163**, 155.



- 6 G. Manicò, G. Raguni, V. Pirronello, J.E. Roser and G. Vidali, *Astrophys. J.*, 2001, **548**, L253.
- 7 D. Li and P. F. Goldsmith, *Astrophys. J.*, 2003, **585**, 823.
- 8 L. Hornekar, A. Baurichter, V. V. Petrunin, D. Field and A. C. Luntz, *Science*, 2003, **302**, 1943.
- 9 E. Congiu, E. Matar, L. E. Kristensen, F. Dulieu and J. L. Lemaire, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2009, **297**, L96.
- 10 J. Takahashi and D. A. Williams, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2000, **314**, 273.
- 11 R.T. Garrod, V. Wakelam and E. Herbst, *Astron. Astrophys.*, 2007, **467**, 1103.
- 12 R. G. Smith, K. Sellgren and A. T. Tokunaga, *Astrophys. J.*, 1989, **344**, 413.
- 13 J. K. Keane, A. C. A. Boogert, A. G. G. M. Tielens, P. Ehrenfreund and W. A. Schutte, *Astron. Astrophys.*, 2001, **375**, L43.
- 14 K. M. Pontoppidan, H. J. Fraser, E. Dartois, W.-F. Thi, E. F. van Dishoeck, A. C. A. Boogert, L. d'Hendecourt, A. G. G. M. Tielens and S. E. Bisschop, *Astron. Astrophys.*, 2003, **408**, 981.
- 15 M. E. Palumbo, G. A. Baratta, G. Leto and G. Strazzulla, *J. Mol. Struct.*, 2010, **972**, 64.
- 16 M. E. Palumbo, *Astron. Astrophys.*, 2006, **453**, 903.
- 17 U. Raut, M. Famà, M. J. Loeffler and R. A. Baragiola, *Astrophys. J.*, 2008, **687**, 1070.
- 18 Y. Oba, N. Miyauchi, H. Hidaka, T. Chigai, N. Watanabe and A. Kouchi, *Astrophys. J.*, 2009, **701**, 464.
- 19 L. Amiaud, J. H. Fillion, S. Baouche, F. Dulieu, A. Momeni and J. L. Lemaire, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 094702.
- 20 L. Amiaud, F. Dulieu, J. H. Fillion, A. Momeni and J.L. Lemaire, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 4709.
- 21 J. H. Fillion, L. Amiaud, E. Congiu, F. Dulieu, A. Momeni and J. L. Lemaire, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 4396.
- 22 K. P. Stevenson, G. A. Kimmel, Z. Dohnálek, R. S. Smith and B. D. Kay, *Science*, 1999, **283**, 1505.
- 23 P. Ayotte, R. S. Smith, K. P. Stevenson, Z. Dohnálek, G. A. Kimmel and B. D. Kay, *J. Geophys. Res., [Atmos.]*, 2001, **106**, 33387.
- 24 P. Jenniskens and D. F. Blake, *Science*, 1994, **265**, 753.
- 25 P. A. Redhead, *Vacuum*, 1962, **12**, 203.
- 26 T. Zubkov, R. S. Smith, T. R. Engstrom and B. D. Kay, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 184707.
- 27 A. Yabushita, T. Hama, D. Iida, N. Kawanaka, M. Kawasaki, N. Watanabe, M. N. R. Ashfold and H.-P. Looock, *Astrophys. J.*, 2008, **682**, L69.
- 28 F. Dulieu, L. Amiaud, S. Baouche, A. Momeni, J. H. Fillion and J. L. Lemaire, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **404**, 187.
- 29 L. Amiaud, A. Momeni, F. Dulieu, J. H. Fillion, E. Matar and J. L. Lemaire, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**, 056101.
- 30 G. A. Kimmel, Z. Dohnálek, K. P. Stevenson, R. S. Smith and B. D. Kay, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 5295.
- 31 R. S. Smith, T. Zubkov and B. D. Kay, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 114710.
- 32 H. Schlichting and D. Menzel, *Rev. Sci. Instrum.*, 1993, **64**, 2013.
- 33 J. Takahashi, K. Masuda, and M. Nagaoka, *Astrophys. J.*, 1999, **520**, 724.
- 34 L. Hornekar, A. Baurichter, V. V. Petrunin, A. C. Luntz, B. D. Kay and A. Al-Halabi, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 124701.
- 35 J. E. Roser, S. Swords, G. Vidali, G. Manicò and V. Pirronello, *Astrophys. J.*, 2003, **596**, L55.
- 36 P. Caselli, T. Stantcheva, O. M. Shalabiea, V. I. Shematovich, and E. Herbst, *Planetary and Space Science*, 2002, **50**, 1257.

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

H. MOKRANE<sup>1</sup>, H. CHAABOUNI<sup>1</sup>, M. ACCOLLA<sup>1,2</sup>, E. CONGIU<sup>1</sup>, F. DULIEU<sup>1</sup>, M. CHEHROURI<sup>1,3</sup>, AND J. L. LEMAIRE<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LERMA/LAMAp, UMR 8112 du CNRS, de l'Observatoire de Paris et de l'Université de Cergy Pontoise, 5 mail Gay Lussac, 95000 Cergy Pontoise, France; Henda.Chaabouni@u-cergy.fr

<sup>2</sup> Dipartimento di Metodologie Fisiche e Chimiche, Università di Catania, Viale A. Doria 6, 95125 Catania, Sicily, Italy

<sup>3</sup> Université de Saïda, BP 138 Enaser Saïda 2002, Algeria

Received 2009 May 11; accepted 2009 September 17; published 2009 October 26

### ABSTRACT

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

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

### 1. INTRODUCTION

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

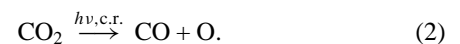
Although water ice is by far the most abundant species in icy mantles, the chemical origin of water molecules in interstellar icy mantles is still uncertain. Water molecule formation in the gas phase is not efficient enough to reproduce the observed abundances in dark clouds, especially in its solid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

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

Nonetheless, O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> molecules have not so far been detected in interstellar ices on dust grains, although their presence is presumed. Ozone non-detection may be partly explained because its strongest  $\nu_3$  (O–O) vibrational transition band at 1040 cm<sup>-1</sup> (9.6  $\mu$ m) is swamped by the strong infrared absorption band of silicates at 10  $\mu$ m, which has been observed by the *Infrared Space Observatory (ISO)* in the 2.4–25  $\mu$ m region (e.g., spectrum toward the protostar W33A, resolution  $\sim$  500–1000; Gibb et al. 2000).

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

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

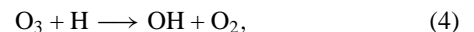


In the interstellar grain mantles, the O(<sup>3</sup>P) atoms in the ground state, which are in thermal equilibrium with the ice surface, react with O<sub>2</sub> molecules to form O<sub>3</sub> via the following reaction pathway:



The formation of ozone via Equation (3) is exothermic ( $\Delta_f H^\circ = -1.48$  eV).

The main ozone destruction reactions are



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

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

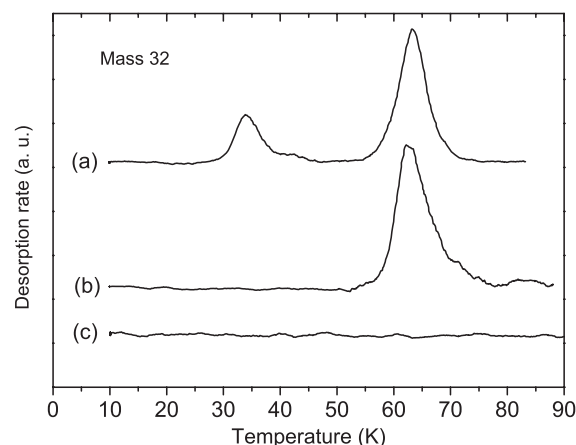
In their model, using a Monte Carlo approach, Cuppen & Herbst (2007) showed that under dense cloud conditions the ( $\text{O}_3 + \text{H}$ ) pathway is the most efficient route leading to the formation of  $\text{H}_2\text{O}$ . Finally, it should be noted that in the diverse models, some barriers can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

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

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURES

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

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



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

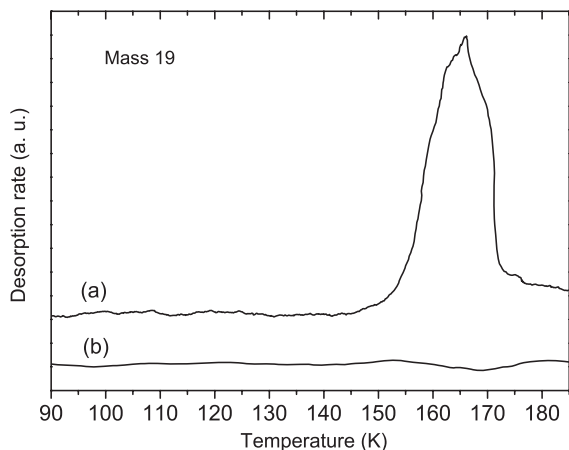
conditions used for calibrating the  $\text{O}_2$  flux. Owing to the non-pure  $\text{O}_3$  beam, however, ozone exposures had a relative accuracy of  $\sim 20\%$  and an absolute accuracy of  $\sim 30\%$ . Nevertheless, we did not see any significant effect due to the initial coverage (between 0.1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

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

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

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

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



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

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

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

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

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

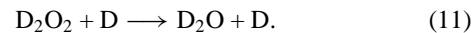
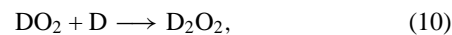
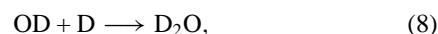
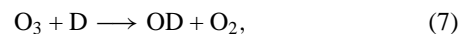
$$R_{\text{react}} = \nu_r \exp\left(-\frac{2a}{h} \sqrt{2E_a \mu}\right), \quad (6)$$

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

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

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

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



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



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

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

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



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

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

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

#### 4. CONCLUSIONS

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

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

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

#### REFERENCES

- Amiaud, L., Dulieu, F., Fillion, J.-H., Momeni, A., & Lemaire, J. L. 2007, *J. Chem. Phys.*, **127**, 144709
- Amiaud, L., Fillion, J. H., Baouche, S., Dulieu, F., Momeni, A., & Lemaire, J. L. 2006, *J. Chem. Phys.*, **124**, 94702
- Bennett, C. J., & Kaiser, R. I. 2005, *ApJ*, **635**, 1362
- Boogert, A. C. A., et al. 2004, *ApJS*, **154**, 359
- Borget, F., Chiavassa, T., Allouche, A., & Aycard, J. P. 2001, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 449
- Caselli, P., Stantcheva, T., Shalabiea, O. M., Shematovich, V. I., & Herbst, E. 2002, *Planet. Space Sci.*, **50**, 1257
- Ceccarelli, C., Caselli, P., Herbst, E., Tielens, A. G. G. M., & Caux, E. 2007, in *Protostars and Planets*, ed. V. B. Reipurth, D. Jewitt, & K. Keil (Tucson, AZ: Univ. Arizona Press), **47**
- Chaabouni, H., Schriver-Mazzuoli, L., & Schriver, A. 2000, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6962
- Congiu, E., Matar, E., Kristensen, L., Dulieu, F., & Lemaire, J. L. 2009, *MNRAS*, **397**, L96
- Cooper, P. D., Moore, M. H., & Hudson, R. L. 2008, *Icarus*, **194**, 379
- Cuppen, H. M., & Herbst, E. 2007, *ApJ*, **668**, 294
- Dulieu, F., Amiaud, L., Congiu, E., Fillion, J. H., Matar, E., Momeni, A., Pirronello, V., & Lemaire, J. L. 2009, *A&A*, in press (arXiv:0903.3120v1)
- Ehrenfreund, P., Breukers, R., D'Hendecourt, L., & Greenberg, J. M. 1992, *A&A*, **260**, 431
- Gibb, E. L., et al. 2000, *ApJ*, **536**, 347
- Greenberg, J. M. 1984, *Sci. Am.*, **250**, 124
- Ioppolo, S., Cuppen, H. M., Romanzin, C., van Dishoeck, E. F., & Linnartz, H. 2008, *AJ*, **686**, 1474
- Kimmel, G. A., Stevenson, K. P., Dohnalek, Z., Smith, R. S., & Kay, B. D. 2001, *J. Chem. Phys.*, **114**, 5284
- Kristensen, L. E., Amiaud, L., Dulieu, F., & Lemaire, J. L. 2009, *A&A*, in press
- Lee, J. H., Michael, J. V., Payne, W. A., & Stief, L. J. 1978, *J. Chem. Phys.*, **69**, 350
- Li, D., & Goldsmith, P. F. 2003, *ApJ*, **585**, 823
- Matar, E., Congiu, E., Dulieu, F., Momeni, A., & Lemaire, J. L. 2008, *A&A*, **492**, L17
- Mathis, J. S., Mezger, P., & Panagia, N. 1983, *A&A*, **128**, 212
- Miyauchi, N., Hidaka, H., Chigai, T., Nagaoka, A., Watanabe, N., & Kouchi, A. 2008, *Chem. Phys. Lett.*, **456**, 27
- Nagaoka, A., Watanabe, N., & Kouchi, A. 2005, *ApJ*, **624**, L29
- Parise, B. 2004, PhD thesis, CESR, Toulouse, France
- Parise, B., Ceccarelli, C., & Maret, S. 2005, *A&A*, **441**, 171
- Sivaraman, B., Jamieson, C. S., Mason, N. J., & Kaiser, R. I. 2007, *ApJ*, **669**, 1414
- Smith, S. R., Huang, C., & Kay, B. D. 1997, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6123
- Strazzulla, G., Brucato, J. R., Palumbo, M. E., & Satorre, M. A. 1997, *A&A*, **321**, 618
- Strazzulla, G., & Johnson, R. E. 1991, in *Comets in the Post-Halley Era*, ed. R. L. Newburn, Jr., M. Neugebauer, & J. Rahe (Dordrecht: Kluwer), 243
- Tielens, A. G. G. M., & Hagen, W. 1982, *A&A*, **114**, 245