

UNIVERSITE DE CERGY-PONTOISE  
ECOLE DOCTORALE ASTRONOMIE ET ASTROPHYSIQUE  
D'ILE-DE-FRANCE  
&  
ECOLE DOCTORALE SCIENCES ET INGÉNIÉRIES DE CERGY-PONTOISE

# THÈSE

soutenue le 29 septembre 2006  
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE CERGY-PONTOISE  
*spécialité* ASTROPHYSIQUE ET INSTRUMENTATIONS ASSOCIÉES

par

LIONEL AMIAUD

INTERACTION D'ATOMES ET DE MOLÉCULES D'HYDROGÈNE  
AVEC DES GLACES D'EAU À TRÈS BASSE TEMPÉRATURE :  
FORMATION DE H<sub>2</sub> DANS LE MILIEU INTERSTELLAIRE

Composition du jury :

---

Rapporteur :	Mme. Christine Joblin	CESR, Toulouse
Rapporteur :	Mme. Dominique Teillet-Billy	LCAM, Orsay
Examineur :	Mme. Cecilia Ceccarelli	LAOG, Grenoble
Examineur :	Mr. Stephen D. Price	University College London
Examineur :	Mr. Thierry Chiavassa	PIIM, Marseille
Directeur de Thèse :	Mr. Jean-Louis Lemaire	LERMA, Paris/Cergy

---



# Je remercie...

Mon directeur de Thèse, Jean-Louis Lemaire, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche. Je le remercie pour ce qu'il a entrepris, bien avant notre rencontre : développer un projet de recherche ambitieux au sein de l'université nouvelle de Cergy-Pontoise, et dans laquelle il s'est également profondément investi.

Thierry Chiavassa, président du jury, ainsi que mes rapporteurs, Dominique Teillet-Billy et Christine Joblin qui ont contribué à l'amélioration de ce manuscrit, ainsi que les examinateurs Cecilia Cecarelli et Stephen D. Price.

Jean-Michel Lamarre, directeur du LERMA, qui permet le fonctionnement de cet excellent cadre pour préparer un doctorat.

Les autres membres permanents de l'équipe, sans qui le projet serait sans doute encore à pression atmosphérique. Une équipe de travail constituée au début de collègues, puis d'amis à la fin de ces trois ans :

Jean-Hugues pour ses qualités scientifiques, sa rigueur, son sens pédagogique, et qui accueille tout nouveau résultat avec la même passion, même lorsqu'il s'agit parfois du même résultat que la veille, corrigé.

François, pour son enthousiasme inaltérable, et surtout sa capacité à profiter de tout nouvel élément pour enrichir sa vision du sujet, et à la partager.

Anouchah qui, inlassablement, est capable de se replonger dans un "user's manual" un peu épais, pour y trouver la précision qui empêchera le capricieux instrument de s'arrêter, et grâce à qui j'ai appris beaucoup, de la programmation en C jusqu'au bain d'ultrason.

Eric qui, pour le bien de tous, se sent à l'aise autant devant une carte électronique que face à une table de collègues à qui il n'hésite pas à faire partager ses désormais légendaires réflexions sur l'instant.

Lars, qui donne l'impression de pouvoir vivre n'importe où très facilement, depuis notre bureau à effet de serre, jusqu'à la grande Nébuleuse d'Orion, qu'il connaît comme sa poche.

Jean-Jacques, qui est capable de faire comprendre à un morceau d'inox ce qu'est le micromètre tout en chantant brillamment quelques grands classiques.

Vincent, pour sa présence et son aide grandissante.

Les membres de l'Université de Cergy-Pontoise qui en font un cadre de travail sympathique :

Les enseignants-chercheurs, par leurs discussions intéressantes et chaleureuses en toute circonstance, courageusement attablés au resto-U, patiemment assis dans un RER, croisés au détour d'un couloir ou offrant une peu d'azote liquide.

Les autres membres de l'université, ceux drapés de rouge de la sécurité, toujours disponibles, les secrétaires compréhensives, et tous ceux qui participent au fonctionnement de l'université.

La Guilde des Doctorants pour toutes les informations, la CJC et l'ABG pour leur volonté de valoriser la thèse au-delà de l'aspect scientifique.

Tous mes amis, les courageux qui ont posé la question : " Et, tu travailles sur quoi alors ? ", Mes parents, mes soeurs pour leur soutien inconditionnel et bien sûr ma compagne, qui ajoute en ce moment une dernière personne sur cette liste, à l'arrivée de laquelle j'ai beaucoup pensé durant la rédaction et qui peut-être, à l'instant où j'écris ces lignes, pointe le bout de son nez. . .

# Table des matières

Table des matières	v
Table des figures	ix
Liste des tableaux	xiii
Introduction	2
<b>1 Milieu interstellaire et hydrogène moléculaire</b>	<b>3</b>
1.1 Aperçu du milieu interstellaire . . . . .	3
1.1.1 Les différentes phases du milieu interstellaire . . . . .	3
1.1.2 Les grains de poussière . . . . .	5
1.2 Hydrogène moléculaire : rôle et formation . . . . .	8
1.2.1 Transitions radiatives et rôle des collisions . . . . .	9
1.2.2 Bilan thermique . . . . .	11
1.2.3 Formation . . . . .	12
1.2.4 Mécanismes réactionnels élémentaires sur les grains . . . . .	14
1.3 Etudes Précédentes . . . . .	17
<b>I Dispositif expérimental et méthodes d'analyse</b>	<b>23</b>
<b>2 Description de l'expérience FORMOLISM</b>	<b>25</b>
2.1 L'enceinte ultravide . . . . .	25
2.2 Le porte-échantillon cryogénique . . . . .	27
2.2.1 Cryostat . . . . .	27
2.2.2 Mesure et contrôle de la température . . . . .	29
2.3 Formation de glace sur le porte-échantillon . . . . .	30
2.3.1 Système d'introduction d'eau . . . . .	30
2.3.2 Croissance de la glace . . . . .	30
2.4 Spectromètre de Masse à Quadrupôle (QMS) . . . . .	32
2.4.1 Principe de fonctionnement . . . . .	32
2.4.2 Intégration et utilisation . . . . .	33
2.5 Jets d'hydrogène atomique et moléculaire froids . . . . .	35
2.5.1 Dissociation par plasma micro-ondes . . . . .	36

2.5.2	Jets à triple pompage différentiel . . . . .	36
2.5.3	Etalonnage en flux du jet . . . . .	37
2.5.4	Système de refroidissement du jet 1 . . . . .	39
2.5.5	Dépot par pression résiduelle . . . . .	40
2.6	Ionisation REMPI 2+1 et spectrométrie à temps de vol . . . . .	40
2.6.1	Ionisation REMPI . . . . .	40
2.6.2	Chaîne Laser . . . . .	41
2.6.3	Spectromètre de masse à temps de vol . . . . .	43
2.6.4	Spectres REMPI . . . . .	46
<b>3</b>	<b>Expériences TPD et méthodes d'analyse</b>	<b>51</b>
3.1	Désorption et TPD . . . . .	52
3.2	Spécificité de l'hydrogène moléculaire sur la glace . . . . .	54
3.3	Méthodes d'inversion . . . . .	55
3.3.1	Méthode par inversion d'un système d'équations li- néaires surdéterminé . . . . .	56
3.3.2	Méthode par optimisation du facteur d'efficacité $A$ . . . . .	58
3.3.3	Méthode de Habenschaden et Küppers . . . . .	60
3.3.4	Méthode du graphe d'Arrhenius dite aussi méthode complète . . . . .	60
3.3.5	Méthode de Rudzinski . . . . .	61
3.3.6	Commentaires . . . . .	64
3.4	Modélisation . . . . .	64
3.4.1	Distribution d'énergie . . . . .	67
3.4.2	Population de Fermi-Dirac . . . . .	67
3.4.3	Désorption . . . . .	68
3.4.4	Ajustement . . . . .	70
3.5	Commentaires . . . . .	71
<b>II</b>	<b>Interaction de l'hydrogène moléculaire avec la glace</b>	<b>73</b>
<b>4</b>	<b>La glace d'eau</b>	<b>75</b>
4.1	Croissance et porosité . . . . .	75
4.2	Densité en volume . . . . .	77
4.3	Etat de surface . . . . .	77
4.4	Interaction avec la phase gazeuse . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Interaction de <math>D_2</math> avec un film de glace de <math>H_2O</math> poreuse à 10 K</b>	<b>81</b>
5.1	Préparation de 10 ML de glace poreuse . . . . .	81
5.2	Expériences de TPD . . . . .	82
5.3	Résultats . . . . .	83
5.4	Analyse . . . . .	85

5.4.1	Résultats par la méthode du graphe d'Arrhenius . . . . .	85
5.4.2	Interprétation par modélisation . . . . .	88
5.5	Commentaires . . . . .	88
<b>6</b>	<b>Interaction de D<sub>2</sub> avec la glace d'eau amorphe à 10 K : des structures non-poreuses aux structures poreuses</b>	<b>93</b>
6.1	Glace non poreuse . . . . .	94
6.1.1	Expériences . . . . .	94
6.1.2	Modélisation . . . . .	96
6.2	Glace poreuse d'épaisseur croissante . . . . .	97
6.2.1	Expériences . . . . .	97
6.2.2	Interprétation . . . . .	99
6.2.3	Modélisation . . . . .	99
<b>7</b>	<b>Adsorption mixte d'isotopes</b>	<b>103</b>
7.1	Désorption de chaque isotope adsorbé séparément : différences des propriétés d'interaction avec la glace d'eau . . . . .	104
7.1.1	Expériences . . . . .	104
7.1.2	Modélisation . . . . .	106
7.2	Adsorption et désorption de mélanges d'isotopologues . . . . .	109
7.2.1	Adsorption mixte de D <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> . . . . .	109
7.2.2	Adsorption mixte de trois isotopes . . . . .	113
7.2.3	Commentaires . . . . .	114
7.3	Perspectives : différence d'énergie d'adsorption ortho-D <sub>2</sub> /para-D <sub>2</sub> . . . . .	115
<b>8</b>	<b>Quantité d'hydrogène moléculaire adsorbé sur les glaces d'eau dans le MIS</b>	<b>121</b>
8.1	Régime stationnaire . . . . .	122
8.2	Exemple d'application . . . . .	123
8.2.1	Quantité de H <sub>2</sub> en surface des grains . . . . .	123
8.2.2	Rapports isotopiques . . . . .	124
8.2.3	Evolution avec la température . . . . .	126
8.3	Discussion . . . . .	126
<b>III</b>	<b>Formation de l'hydrogène moléculaire sur la glace d'eau</b>	<b>131</b>
<b>9</b>	<b>Formation d'hydrogène moléculaire sur la glace non poreuse</b>	<b>133</b>
9.1	Formation de D <sub>2</sub> sur glace non poreuse : analyse TPD . . . . .	133
9.1.1	Expérience . . . . .	133
9.2	Formation de D <sub>2</sub> sur glace non poreuse : exposition et analyse simultanée . . . . .	137

---

9.2.1	Mesure du coefficient de collage $D_2$ /glace d'eau non poreuse . . . . .	137
9.2.2	Formation de $D_2$ mesurée durant l'exposition au jet d'atomes D . . . . .	142
9.2.3	Efficacité de formation : dépendance avec la température	145
9.2.4	Energie interne des molécules formées . . . . .	147
<b>10</b>	<b>Formation d'hydrogène moléculaire sur des films de glace d'eau poreuse à basse température</b>	<b>151</b>
10.1	Mesure de l'efficacité de recombinaison des atomes D sur une glace poreuse à 10 K . . . . .	152
10.1.1	Expériences . . . . .	152
10.1.2	Résultats et interprétation . . . . .	152
	<b>Conclusion</b>	<b>162</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>163</b>
	<b>A Publications</b>	<b>173</b>

# Table des figures

1.1	Spectre ISO dans l'infrarouge moyen de la proto-étoile W33A	6
1.2	Diagramme des niveaux d'excitation électronique et rovibrationnelle de $H_2$	9
1.3	Mécanismes réactionnels impliqués dans la formation de $H_2$	15
1.4	Résultats d'expériences, en principe similaires, de formation de HD sur des surfaces de glace d'eau	20
2.1	Schéma de l'expérience FORMOLISM.	26
2.2	Composants du gaz résiduel dans l'enceinte.	28
2.3	Schéma du cryostat.	28
2.4	Spectromètre de masse à quadrupôle.	33
2.5	Spectromètre de masse à quadrupôle face à la surface.	34
2.6	Jets atomiques	38
2.7	Système à 4 prismes de Pellin-Broca	44
2.8	Spectromètre de masse à temps de vol.	44
2.9	Lampe à hydrogène moléculaire	47
2.10	Spectres REMPI d'hydrogène moléculaire	49
2.11	Diagramme d'excitation pour $D_2$ , $v=2$	50
3.1	Profils de désorption typiques de TPD d'ordre 0, 1 et 2.	53
3.2	TPD d'hydrogène moléculaire typique	54
3.3	TPD d'ordre 1 et distribution d'énergie	56
3.4	Comparaison expérience-somme de TPD élémentaires	57
3.5	Méthode SEL : Poids associés à chaque énergie	58
3.6	Méthode par optimisation du facteur $A$ : énergies en fonction du taux de couverture	59
3.7	Méthode par optimisation du facteur $A$ : courbes de désorption en fonction de l'énergie.	59
3.8	Méthode du graphe d'Arrhenius : Courbes de TPD simulées pour des énergies et des facteurs d'efficacité donnés.	62
3.9	Méthode du graphe d'Arrhenius : Graphes d'Arrhenius de résultats TPD simulés	63
3.10	Méthode du graphe d'Arrhenius : Comparaison des résultats de la méthode avec les paramètres d'entrée des simulations	63
3.11	Simulation de désorption de CO extraite de Collings et al. (2003)	66

3.12	Populations de Fermi-Dirac . . . . .	69
3.13	Temps de résidence dans l'enceinte . . . . .	71
4.1	TPD de H <sub>2</sub> O, transition de phase . . . . .	76
5.1	TPD de D <sub>2</sub> sur une glace d'eau amorphe poreuse . . . . .	83
5.2	Graphe d'Arrhenius pour la désorption de D <sub>2</sub> sur la glace poreuse	85
5.3	Résultats issus du graphe d'Arrhenius . . . . .	86
5.4	Distribution d'énergie d'adsorption. . . . .	87
5.5	Modélisation de D <sub>2</sub> sur une glace d'eau poreuse 10 ML . . . . .	89
5.6	Distribution E <sub>ads</sub> de D <sub>2</sub> sur une glace poreuse . . . . .	89
5.7	Comparaison théorie-expériences . . . . .	90
6.1	Profils de désorption de N <sub>2</sub> sur différents types de glace amorphe	94
6.2	TPD de D <sub>2</sub> sur une glace amorphe non poreuse . . . . .	95
6.3	Distribution d'énergie d'adsorption pour la glace non poreuse .	96
6.4	TPD de D <sub>2</sub> sur glace d'eau poreuse d'épaisseur croissante . . . .	98
6.5	Evolution de la glace non poreuse vers la glace poreuse . . . . .	100
7.1	Désorption de H <sub>2</sub> , HD et D <sub>2</sub> séparément . . . . .	105
7.2	Distribution d'énergie de liaison de H <sub>2</sub> , HD et D <sub>2</sub> sur 10 ML de glace poreuse . . . . .	107
7.3	TPD de H <sub>2</sub> et D <sub>2</sub> initialement co-adsorbés . . . . .	108
7.4	Populations de H <sub>2</sub> et D <sub>2</sub> co-adsorbés . . . . .	112
7.5	Effets isotopiques pour des mélanges mixtes impliquants HD .	113
7.6	TPD d'adsorption mixte de H <sub>2</sub> :HD:D <sub>2</sub> sur une glace poreuse de 10 ML . . . . .	114
7.7	TPD REMPI de D <sub>2</sub> , ( $v' = 0 \leftarrow v'' = 0$ ), Q(0), Q(1) et Q(2) . .	116
7.8	Populations théoriques de ortho-D <sub>2</sub> et para-D <sub>2</sub> à 300 et 10 K.	117
7.9	Comparaison modèle-expérience pour les désorptions ortho-para.	118
8.1	Quantité d'hydrogène moléculaire sur une glace dans des conditions du MIS dense . . . . .	123
8.2	Abondances isotopiques de l'hydrogène moléculaire en phase gazeuse et sur les glaces d'eau à 10 K dans des conditions du MIS dense . . . . .	125
8.3	Temps de renouvellement des populations . . . . .	125
8.4	Hydrogène moléculaire adsorbé sur les glaces à différentes tem- pératures . . . . .	127
9.1	Comparaison de TPD de D <sub>2</sub> sur une glace non poreuse exposée au jet atomique ou moléculaire . . . . .	134
9.2	Signal de D <sub>2</sub> dans l'enceinte durant l'exposition de la glace non poreuse à 10 K . . . . .	138
9.3	Evolution du coefficient de collage de D <sub>2</sub> sur une surface de glace non poreuse . . . . .	140

---

9.4	Evolution de la dose adsorbée de D <sub>2</sub> sur une glace non poreuse avec la dose exposée . . . . .	141
9.5	Signal de formation de D <sub>2</sub> sur une glace non poreuse à 10 K .	143
9.6	Efficacité de recombinaison $\mathcal{R}_{sat}$ sur une glace non poreuse en fonction de la température de la surface . . . . .	146
9.7	Seuil d'ionisation des molécules de D <sub>2</sub> détectées. . . . .	147
9.8	Seuils d'ionisation des molécules formées sur la surface . . . .	149
10.1	Quantité de D <sub>2</sub> détectée sur une glace poreuse par TPD après une exposition au deuterium atomique ou moléculaire . . . . .	152
10.2	Comparaison des profils de désorption et de formation de D <sub>2</sub> .	154
10.3	Efficacité de recombinaison en fonction de l'épaisseur de glace poreuse. . . . .	155
10.4	Efficacité de recombinaison de D <sub>2</sub> sur une glace poreuse en fonction de la température de la surface . . . . .	156



# Liste des tableaux

1.1	Conditions physiques des différentes phase du MIS galactique .	4
1.2	Densités de colonne des glaces moléculaires détectées dans W33A	7
1.3	L'hydrogène moléculaire dans l'univers . . . . .	10
2.1	Caractéristiques du pompage différentiel. . . . .	37
2.2	Caractéristiques des signaux de temps de vol . . . . .	45
7.1	Facteurs d'efficacité et distributions d'énergie d'adsorption pour H <sub>2</sub> , HD et D <sub>2</sub> . . . . .	107
7.2	Paramètres du coefficient d'efficacité et des distributions d'énergie d'adsorption pour ortho et para D <sub>2</sub> . . . . .	118



# Introduction

La physico-chimie de la matière interstellaire comme l'évolution des différents milieux qui constituent le milieu interstellaire sont étroitement dépendants de  $H_2$ , son constituant moléculaire majeur. La compréhension de ces milieux, qui allie des moyens d'observation sans cesse renouvelés à des modèles numériques de plus en plus complexes, cherche à dénouer la trame de son évolution dynamique, depuis la formation du nuage primordial alimenté par les étoiles (principalement en H atomique), vers sa densification en nuages moléculaires denses et froids (où  $H_2$  est observé en abondance) et au sein desquels naissent les nouvelles générations d'étoiles et leurs planètes. Dans cette description, la réaction de formation de l'hydrogène moléculaire demeure une source importante d'incertitude. La voie de formation majoritaire est vraisemblablement la réaction par catalyse hétérogène à la surface des grains de poussière, processus complexe encore insuffisamment connu. En particulier, l'efficacité de la réaction et son bilan énergétique ont des conséquences directes sur l'abondance de  $H_2$ , ainsi que pour la chimie du milieu et sur les échanges thermiques dans lesquels cette molécule est impliquées. Les incertitudes sur les mécanismes réactionnels se répercutent donc sur la description de la dynamique du milieu et sont par là un frein à notre compréhension.

Actuellement, la formation est décrite de façon empirique dans les modèles physico-chimiques où efficacité de la réaction et bilan énergétique sont traités comme des grandeurs ajustables. Les astronomes cherchent à contraindre ces paramètres de façon à rendre compte au mieux des observations, mais cette démarche se heurte à certaines difficultés, dues notamment à la grande diversité des conditions dans lesquelles la formation est observée dans le milieu interstellaire. Il est donc nécessaire de compléter cette approche observationnelle par des études théoriques et expérimentales qui doivent être menées de front pour progresser dans la compréhension de ce processus complexe. Il dépend en effet des propriétés du milieu (température du gaz, température du grain, densité, champ de rayonnement) et des grains de poussière (composition, structure cristalline ou amorphe, morphologie compacte ou poreuse).

Nous avons entrepris au moyen du dispositif expérimental baptisé FORMOLISM et dédié à l'étude de la formation d'hydrogène moléculaire, l'étude de cette réaction à la surface de glaces d'eau amorphes. Ce type de surface, analogue à celles observées dans le milieu interstellaire dense, se prête particu-

lièrement bien à la caractérisation de l'influence de paramètres critiques tels la porosité et de l'hétérogénéité des sites d'adsorptions en surfaces des grains. En effet ces paramètres peuvent être facilement modifiés sur un échantillon de laboratoire. L'étude complète de la réaction de formation, qui met en jeu une chaîne de processus, requiert au préalable une meilleure compréhension de l'un des derniers maillons réactionnels qui est la désorption de l'hydrogène moléculaire depuis les surfaces de glace d'eau. Cette étude préliminaire, au-delà de l'enjeu d'interprétation des expériences de formation d'hydrogène moléculaire sur les glaces, permet une meilleure connaissance de l'interaction de l'hydrogène moléculaire sur ces surfaces. Cette étude est importante pour la connaissance de la dynamique physico-chimique des régions denses de formation d'étoile, où les interactions entre la phase gazeuse majoritairement composée d'hydrogène moléculaire et les surfaces de glaces sont impliquées dans une astrochimie riche. Celle-ci se situe au coeur de questions aussi importantes que la composition primordiale du système solaire ou l'apparition des premières briques du vivant.

Ce travail de thèse présente en première partie le dispositif expérimental FORMOLISM et les méthodes d'analyse des expériences de désorption de l'hydrogène moléculaire depuis différents types de glaces d'eau. Les mécanismes et les énergies impliqués dans cette désorption sont étudiés en seconde partie ainsi que les différences liées à la structure microscopique de l'échantillon de glace et à un effet de ségrégation isotopique pouvant conduire à un enrichissement en deutérium des surfaces de glace dans le milieu interstellaire. Une modélisation de l'interaction est proposée et permet de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux. La troisième partie est consacrée à l'étude de la formation d'hydrogène moléculaire sur les glaces. Le rôle majeur de la porosité est mis en avant, pour son effet sur l'efficacité de la réaction et sur l'excitation interne des molécules libérées à l'issue de la réaction.

# Chapitre 1

## Milieu interstellaire et hydrogène moléculaire

### 1.1 Aperçu du milieu interstellaire

Le milieu interstellaire (MIS) est par définition l'espace entre les étoiles. Si la taille du système solaire jusqu'aux limites de l'héliosphère est le volume typique occupé par une étoile et ses planètes ( $\sim 235$  AU de diamètre), seul  $3 \times 10^{-10}$  du volume de notre galaxie la Voie Lactée est occupé par les étoiles. Le reste est le volume rempli par le milieu interstellaire.

La matière baryonique représente  $\sim 4,5\%$  de la masse de l'univers, qui provient principalement de "l'énergie noire" et la "matière noire" détectables seulement par leurs effets gravitationnels (Fukugita & Peebles, 2004). Seul  $\sim 10\%$  de la matière baryonique est inclus dans les galaxies,  $60\%$  sous forme d'étoiles et  $40\%$  constituant le MIS, qui représente donc au total seulement  $4\%$  de la matière baryonique. Le MIS contribue donc dans une proportion négligeable au bilan de masse de l'univers ( $0,2\%$ ), et est extrêmement dilué avec des densités comprises entre  $10^{-3}$  et  $10^7 \text{ cm}^{-3}$ . Néanmoins, il représente le réservoir de matière alimenté par les étoiles au cours de leur vie et jusqu'à leur mort. Les observations montrent que cette matière s'organise dans des structures complexes déterminées par leur environnement stellaire, leur composition, leur masse et leur position dans la Galaxie (bulbe, bras spiraux, halo). Certaines sont à l'origine de la formation de nouvelles étoiles, qui alimenteront à leur tour le MIS, formant ainsi le cycle stellaire.

#### 1.1.1 Les différentes phases du milieu interstellaire

Le milieu interstellaire se compose de matière diluée, neutre ou ionisée et de grains de poussière. Le MIS local de la Galaxie est composé en masse de  $70\%$  d'hydrogène,  $28\%$  d'hélium et environ  $2\%$  d'éléments lourds parmi lesquels O, C, N, Mg, Si et Fe sont les plus abondants. Ces éléments lourds entrent dans la constitution des poussières qui représentent environ  $1\%$  de la masse totale.

Phase	Milieu	$n$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	T (K)	$M$ ( $10^9 M_{\odot}$ )
Ionisée	coronal	$10^{-3}$	$10^6$	–
	diffus	0,1	8000	1,0
Neutre	chaud	0,5	8000	2,8
	froid	50	80	2,2
Moléculaire		$10^2$ - $10^6$	10	1,3

TAB. 1.1: Conditions physiques des différentes phase du MIS galactique (Tielens, 2005)

Le rayonnement stellaire, les rayons cosmiques, la turbulence et le champ magnétique sont les sources d'énergie qui maintiennent, à travers des processus physico-chimiques couplant photons, gaz et grains de poussière, la pression du gaz et la coexistence de différentes phases dans le MIS. Les propriétés physiques de ces différentes phases sont schématiquement résumées dans la Table 1.1. Elles sont présentées brièvement ici, depuis la phase la plus chaude et la plus diluée vers la phase la plus froide et la plus dense.

**Le gaz coronal ou gaz internuage chaud :** Le gaz internuage chaud ( $10^5$ - $10^6$  K) comporte des espèces très ionisées visibles par absorption UV (ex. CIV, SVI, NV, OVI). Il émet aussi un rayonnement continu dans l'extrême UV et l'X. Il compose la majeure partie du halo galactique mais il est aussi présent dans les bras. Sa densité est très faible ( $\sim 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$ ). Sa température et son extrême ionisation sont le résultat de l'interaction par chocs avec les vents stellaires et les explosions en supernovae des étoiles de types O et B.

**Le gaz ionisé :** Le gaz ionisé est essentiellement visible par l'émission de recombinaison  $\text{H}\alpha$  consécutive à l'absorption UV. Ce gaz est très visible dans les régions HII, qui sont des régions où les photons émis par des étoiles naissantes illuminent fortement le gaz environnant. Une des régions HII les plus connues est la nébuleuse d'Orion. Mais le gaz ionisé est aussi détecté dans le reste de la galaxie sous la forme d'une composante diffuse, vraisemblablement ionisée par les étoiles chaudes distantes, et qui représente sa plus grande fraction en masse.

**Le gaz atomique neutre :** La raie à 21 cm de l'hydrogène marque le gaz atomique neutre. Il est aussi visible par ses raies d'absorption dans le visible et l'UV. Il s'organise peut être en deux phases : les nuages HI diffus froids ( $\sim 100$  K), appelés le milieu neutre froid, et le gaz internuage chaud ( $\sim 8000$  K) appelé milieu neutre chaud. Les nuages diffus froids ont une taille typique de 10 pc et une densité de  $50 \text{ cm}^{-3}$ . Le gaz internuage est moins dense ( $0,5 \text{ cm}^{-3}$ ).

**Les nuages moléculaires :** Les nuages moléculaires sont des structures autogravitantes (dont la forme est surtout déterminée par la gravité plutôt que par l'équilibre de pression avec les autres phases) qui sont suffisamment protégées des rayonnements UV par les grains de poussière pour que les atomes s'organisent en molécules. La plus abondante d'entre elles est  $\text{H}_2$ . Les nuages moléculaires sont surtout visibles grâce à la transition de  $\text{CO J=1-0}$  à 2,6 mm. Ils présentent une large gamme de densités ( $10^2$ - $10^6 \text{ cm}^{-3}$ ) qui témoignent de sous-structures. Les nuages moléculaires géants ( $\sim 100 \text{ pc}$ ) d'environ  $10^6 M_\odot$  peuvent être localement plus denses et se structurer en sous nuages moléculaires de  $\sim 40 \text{ pc}$ . C'est au coeur de certains de ces nuages que peuvent se former par des mécanismes encore mal connus des condensations de petites tailles appelées coeurs denses. Leur effondrement gravitationnel en fait le berceau de la formation d'étoiles.

Ce tableau n'est pas statique. Le cycle stellaire et la rotation galactique entretiennent la dynamique du milieu. Ces phases ne sont pas non plus parfaitement dissociées. Les nuages moléculaires contiennent de l'hydrogène atomique et des ions, issus du rayonnement cosmique et des réactions chimiques. De même, l'hydrogène moléculaire est observé dans de nombreux milieux, y compris dans le halo galactique.

### 1.1.2 Les grains de poussière

Les grains de poussière sont omniprésents dans le milieu interstellaire. Ils sont étudiés par le biais de leurs propriétés optiques mais des informations peuvent aussi être obtenues par l'analyse de matériaux extraterrestres comme les météorites ou les poussières cométaires (Draine, 2003).

Différents effets sur le rayonnement attestent de leur présence :

- **L'extinction du rayonnement :** Les grains de poussière absorbent le rayonnement. Ils sont à l'origine par exemple de la bande sombre qui sépare la Voie Lactée en deux bandes lumineuses visibles à l'oeil nu. Notée  $A_V$ , l'extinction dans le visible varie en  $1/\lambda$ , ce qui traduit une taille typique des grains de l'ordre de  $0,1 \mu\text{m}$ . Le rayonnement qui traverse les poussières se trouve donc "rougi".
- **Des bandes d'absorption et d'émission** dans l'IR, le visible et l'UV (Draine, 2003).
- **La polarisation** par diffraction sur les grains ou par propagation à travers des milieux contenant des grains non sphériques et des inclusions magnétiques orientées par les champs magnétiques.
- **La déplétion** c'est-à-dire un défaut d'abondance de certains éléments dans la phase gazeuse qui révèle une condensation vers la phase solide.

On peut distinguer quatres types de composants :

- **Le carbone aromatique hydrogéné :** Il s'agit de composés carbonés

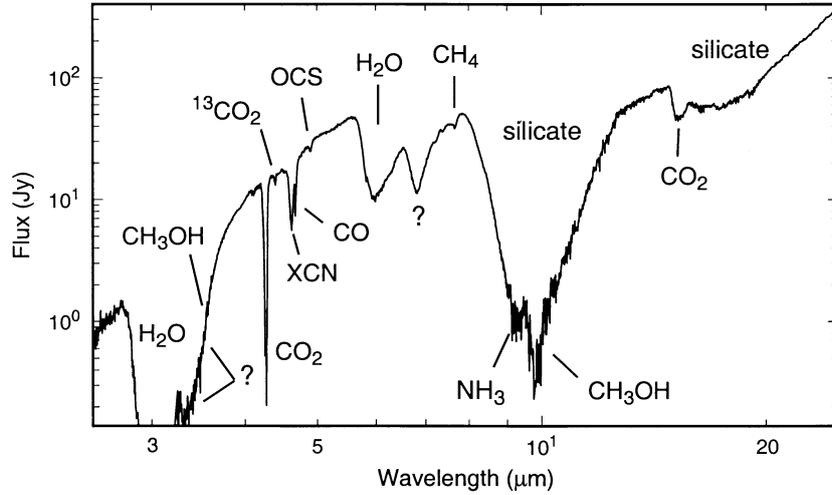


FIG. 1.1: Spectre ISO dans l'infrarouge moyen de la proto-étoile W33A. A l'exception des silicates, de nombreuses signatures sont attribuées à des molécules dans les manteaux de glace. (extrait de Gibb et al., 2000)

qui présentent des cycles aromatiques et des liaisons  $\pi$ . Ils sont visibles par la déplétion du carbone, des bandes d'émission aromatiques (modes C-H et C-C liés à un noyau aromatique), une extinction dans l'UV, et plus particulièrement l'excès d'extinction à 2175 Å qui traduit la présence de composés graphitiques. Ces composés forment des grains de petites tailles, les plus petits étant de grosses molécules de  $\sim 10$ -1000 atomes de carbone, comportant des cycles aromatiques, nommées PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons). De par leur faible capacité thermique, les plus petits composés subissent un chauffage stochastique qui se traduit par une fluctuation de température importante et une émission dans l'UV.

- **Le carbone amorphe hydrogéné :** Il comprend des chaînes aliphatiques saturées et insaturées qui peuvent se lier pour donner une phase macromoléculaire solide. Il est caractérisé par des bandes d'extinction attribuées à des liaisons C-H (absorption IR à 3,4  $\mu\text{m}$ ) et par la déplétion du carbone.

- **Les silicates et les oxydes métalliques :** Ils sont composés principalement de Si, O, Mg et Fe qui apparaissent en déplétion. Ce sont des matériaux réfractaires de nature amorphe mais des grains cristallins sont également présents dans les environnements circumstellaires. Ils sont repérés également par des bandes d'extinction, notamment celle attribuée à SiO. Ils peuvent présenter des inclusions magnétiques et avoir une forme non sphérique attestée par leur effet sur la polarisation de la lumière dans le visible et l'IR.

- **Les glaces :** Elles sont présentes sous forme de manteaux sur les grains carbonés ou silicatés dans les régions denses et froides. Elles sont composées

Espèces	$N(10^{17} \text{ cm}^{-2})$	$T_s$ (K)
H <sub>2</sub> O	110	90
HDO	0,3	
CO	8,9	16
CO <sub>2</sub>	14,5	50
<sup>13</sup> CO <sub>2</sub>	0,27	
CH <sub>4</sub>	1,7	18
CH <sub>3</sub> OH	19,5	80
H <sub>2</sub> CO	7,1	
HCOOH	7,8	
HCOO <sup>-</sup>	0,9	
CH <sub>3</sub> HCO	10,8	
OCS	0,2	
NH <sub>3</sub>	17	55
XCN	3,8	

TAB. 1.2: Densités de colonne des glaces moléculaires détectées dans W33A (Gibb et al., 2000). Les températures de sublimation dans le MIS sont données pour les principaux éléments (Tielens, 2005)

des espèces moléculaires qui se condensent et/ou se forment sur les grains (H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, NH<sub>3</sub>...) dans le MIS. De nombreuses bandes d'absorption dans l'IR, caractéristiques de molécules incorporées dans des glaces, attestent de leur présence sous forme généralement amorphe, comme par exemple les spectres dans l'IR observé par ISO de la proto-étoile W33A (fig. 1.1, Gibb et al. (2000)). Les densités de colonne déduites des observations de W33A sont reportées en table 1.2. Dans les glaces interstellaires, H<sub>2</sub>O est très largement majoritaire.

Les différents constituants du manteau peuvent s'organiser en deux configurations : structure en "pelure d'oignon" et phase mixte. Les observations à travers le nuage Taurus montrent que la glace d'H<sub>2</sub>O apparaît sur les grains à partir d'une extinction de  $A_V > 3,3$  (Whittet et al., 1988) et  $A_V > 5,3$  pour la glace de CO (Whittet et al., 1989). Les différentes espèces ont en effet des températures de sublimation différentes (Tab. 1.2), typiquement de 100 K pour H<sub>2</sub>O et de 16 K pour CO. Ces différences, qui impliquent que la phase solide peut survivre pour certaines espèces alors que d'autres sont encore majoritairement présentes en phase gazeuse, suggèrent que la condensation donne naissance à une glace structurée en couches. Mais la forte abondance de l'eau, la présence de pores, la diffusion et la possibilité de formation de nouvelles molécules par photochimie directement dans le manteau de glace font que les espèces peuvent être incluses dans la matrice

de glace d'eau. Cela suggère une structure où le manteau de glace d'eau présente des inclusions d'autres espèces plutôt qu'une structure stratifiée. La comparaison d'observations VLT avec des mesures de laboratoire révèle des signatures caractéristiques de CO pur et de CO emprisonné dans la glace (Pontoppidan et al., 2003; van Broekhuizen, 2005).

Ces grains de poussières ont un cycle de vie lié au cycle stellaire. Les grains nus sont formés dans les atmosphères d'étoiles évoluées en expansion. On y détecte alors les différents composants sous des formes cristallines (Molster et al., 1999), comme de l'olivine et du pyroxène (silicates riches en Mg), et même du diamant. Ces matériaux évoluent au cours de leur séjour dans le MIS par différents processus : photolyse, sputtering<sup>1</sup>, coagulation, amorphisation... sous l'effet des chocs (explosions de supernovae), des collisions (turbulence), du rayonnement cosmique et des photons UV. Il en résulte une prédominance des phases amorphes, une distribution de tailles des grains de poussières typiquement de 5 nm à 0,5  $\mu\text{m}$  (Draine, 2003), dont les plus gros, formés par agglomération, sont de nature poreuse ou fractale (Jones, 2001).

Les grains jouent un rôle important dans la dynamique du milieu, en faisant écran à la lumière et en chauffant le milieu par effet photoélectrique. Ils sont aussi des catalyseurs pour des réactions chimiques et en particulier pour  $\text{H}_2$ , dont la formation ne peut s'expliquer sans la présence des grains. Dans les nuages moléculaires, les manteaux de glace sont exposés au gaz environnant, composé d'atomes et de molécules (principalement H et  $\text{H}_2$ ). La surface des glaces est donc le siège d'une chimie hétérogène, permettant la formation de nouvelles espèces. Le bombardement par les rayons cosmiques ou l'irradiation par des photons UV peuvent en outre contribuer à enrichir ou complexifier cette chimie. Les nouvelles espèces moléculaires sont ensuite libérées dans la phase gazeuse lors de la sublimation des glaces sous l'effet direct ou indirect (cocon de matière chaude) du rayonnement des étoiles naissantes. Le rôle de la chimie hétérogène en surface est donc primordial pour expliquer la composition chimique du milieu interstellaire.

## 1.2 Hydrogène moléculaire : rôle et formation

L'hydrogène moléculaire est la molécule la plus abondante dans l'univers. Elle est au cœur de plusieurs questions fondamentales en astrophysique (voir par exemple la conférence "Molecular Hydrogen in Space", dont le compte rendu est édité par Combes & Pineau des Forêts (2000)). La formation de  $\text{H}_2$  joue un rôle particulier important à la fois dans les équilibres thermiques et chimiques du MIS. Elle a lieu vraisemblablement sur les grains par des mécanismes de formation qui sont encore mal caractérisés. Cette molécule est

---

<sup>1</sup>pulvérisation par collisions

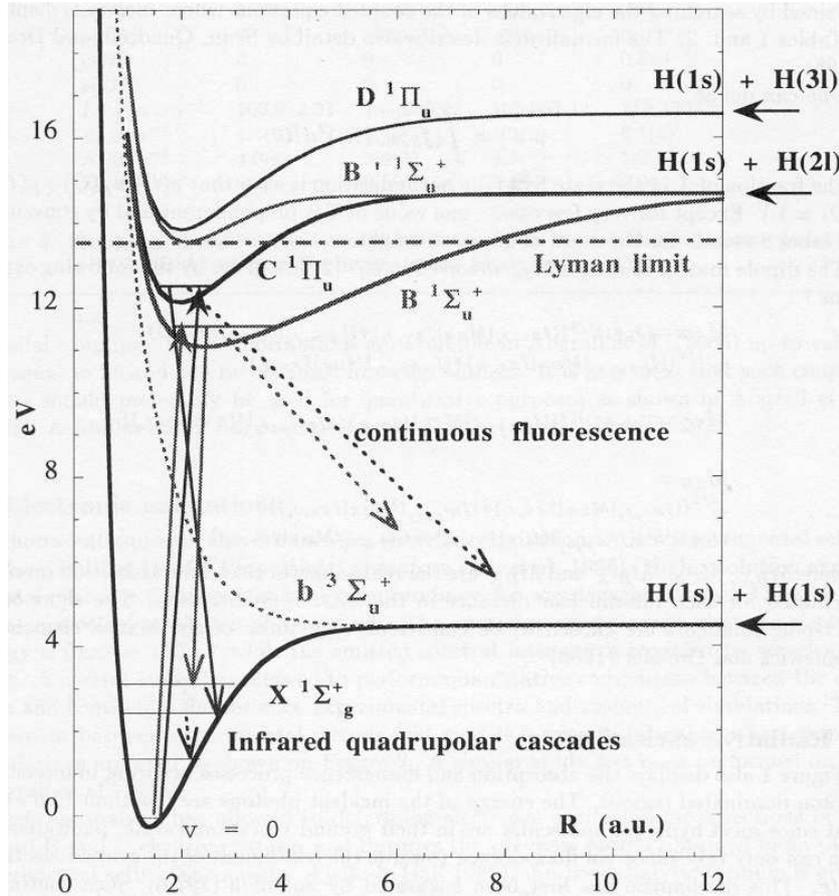


FIG. 1.2: Diagramme des niveaux d'excitation électronique et rovibrationnelle de  $H_2$  (Roueff et al., 2000). Deux transitions correspondant à une excitation électronique par absorption UV vers les niveaux B et C sont représentées, ainsi que les voies de désexcitation depuis ces niveaux par émission UV et IR vers le niveau fondamentale. Deux voies possibles de dissociation sont aussi représentées (flèches pointillées)

observée dans une grande variété de milieux. Un tableau récapitulatif extrait de la thèse de Cazaux (2004) est reproduit en table 1.3. Ce tableau montre que l'hydrogène moléculaire se forme dans des régions où les conditions de température de gaz ainsi que la nature et la température des grains sont extrêmement différentes. Cette diversité sous-tend des processus également différents permettant d'aboutir à une formation efficace de  $H_2$ .

### 1.2.1 Transitions radiatives et rôle des collisions

Si les grains de poussière sont responsables de l'absorption de 95% du rayonnement,  $H_2$  participe également à cette absorption. La figure 1.2 présente un diagramme pour les premiers états électroniques excités et l'état

TAB. 1.3: L'hydrogène moléculaire dans l'univers (Extrait de la thèse de Cazaux (2004)).

type of objects	Supernova remnants Crab Nebula <sup>a</sup>	PDRs Orion Bar <sup>b</sup>	Planetary Nebulae NGC 7027 <sup>c</sup>	Diffuse clouds Cephei <sup>d</sup>	YSO shocks Orion KL <sup>e</sup>	AGN NLRs NGC 1068 <sup>f</sup>	DLAs <sup>g</sup>	Quasars <sup>h</sup>	Early Universe <sup>i</sup>
$n_H$ (cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup> – 10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>0</sup> – 10 <sup>2</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>3</sup> – 10 <sup>5</sup>	10 <sup>0</sup> – 10 <sup>1</sup>	10 <sup>4</sup> – 10 <sup>5</sup>	10 <sup>-1</sup>
$T_{grain}$ (K)	40-80	10-100	125	20	65	15-70		45	≥20
$T_{gas}$ (K)	≤6000	300-1000	1000	100	1500-2000	2000		100	≥100
$M_{dust}/M_{gas}$	10 <sup>-2</sup> – 10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	2 × 10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	8 × 10 <sup>-2</sup>	5 × 10 <sup>-3</sup> – 10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup> – 10 <sup>0</sup>	< 10 <sup>-3</sup>
UV flux (Habing field)	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup> – 10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>0</sup> – 2 × 10 <sup>0</sup>	10 <sup>-1</sup> – 10 <sup>0</sup>	< 10 <sup>-1</sup>
$\chi_e^{51}$	5 × 10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup> – 10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	< 10 <sup>-3</sup>
N(H <sub>2</sub> ) 10 <sup>21</sup> cm <sup>-2</sup>	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>0</sup> – 10 <sup>1</sup>	5	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup> – 10 <sup>1</sup>	4 × 10 <sup>2</sup>	10 <sup>-7</sup> – 10 <sup>-2</sup>	10 <sup>1</sup> – 10 <sup>2</sup>	< 10 <sup>-3</sup>
$R(H_2)$ cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup> – 5.10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup> – 10 <sup>0</sup>	6 × 10 <sup>-18</sup>	3 – 5 × 10 <sup>-17</sup>	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>0</sup>	10 <sup>-2</sup> – 10 <sup>0</sup>	10 <sup>-7</sup> – 10 <sup>-1</sup>	≤ 10 <sup>-2</sup>	

$n_H$  is the density of neutral hydrogen, in cm<sup>-3</sup>.  $T_{grain}$  and  $T_{gas}$  are the dust and the gas temperature in Kelvins.  $M_{dust}/M_{gas}$  is the dust to gas mass ratio.

The UV flux is given in units of the Habing Field (1.6 × 10<sup>-3</sup> erg cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) relative to the ISM.  $\chi_e$  is the electron fraction.

$n(H_2)$  is the H<sub>2</sub> column density in cm<sup>-2</sup>.  $f = \frac{2n(H_2)}{N_{total}}$  is the fraction of molecular hydrogen compare to the total amount of hydrogen (atomic and molecular).

$R(H_2)$  is the observed rate of molecular hydrogen formation, in cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>.

<sup>a</sup> Graham et al. 1993, <sup>b</sup> Tielens et al. 1993, <sup>c</sup> Tielens 1993, Hollenbach & Natta 1995, Yan & Federman 1998, Hasegawa et al. 2001, Cox et al. 2002, Bernard Salas 2003

<sup>d</sup> Hollenbach, Werner, & Salpeter 1971, Jura 1974, Gry et al. 2002

<sup>e</sup> Scoville et al. 1982, Schmid-Burgk et al. 1989, Zeng 1990, Sugai et al. 1994, Le Bourlot et al. 2002

<sup>f</sup> Rotaciuc et al. 1991, Maloney, Hollenbach, & Tielens 1996, Papadopoulos & Scaquist 1999, Pérez García & Rodríguez Espinosa 2001, Spinoglio, Andreani, & Malcan 2002

<sup>g</sup> Pettini et al. 1994, Levshakov et al. 2002, Hirashita et al. 2003, Murphy, Curran & Webb 2004

<sup>h</sup> Carilli et al. 2001, Berroldi et al. 2003a, 2003b

<sup>i</sup> Values determined from the studies in Chapter 4

fondamental de  $H_2$ . Sont représentés sur cette figure des exemples de transitions UV entre niveaux électroniques : l'absorption d'un photon UV depuis l'état fondamental  $X^1\Sigma_g^+$  porte la molécule vers un état électronique excité (le plus souvent  $B^1\Sigma_u^+$  ou  $C^1\Pi_u$ , les transitions vers les autres niveaux nécessitant des photons d'énergie  $> 13,6$  eV, qui sont absorbés par les atomes H du MIS). A l'inverse, les états électroniques excités peuvent subir une transition vers l'état électronique fondamental en émettant un photon UV. L'état d'arrivée peut alors être un état liant (nombre quantique de vibration  $v < 14$ ), atteint par une transition discrète ou bien un état dissocié, atteint par fluorescence vers le continuum. Environ 10% des absorptions se traduisent par la dissociation de la molécule (Stecher & Williams, 1967). On parle alors de photodissociation.

Les transitions dans l'état électronique fondamental entre niveaux de différentes excitations rovibrationnelles se font dans l'IR. Ces transitions, de type quadrupolaire, ont une très faible probabilité et ne sont donc observables que grâce à la grande abondance de la molécule sur la ligne de visée des observations.

Les collisions, générées par des ondes de choc ou la turbulence du milieu peuvent participer à l'excitation (et à la désexcitation) rovibrationnelle des molécules d'hydrogène et à leur dissociation.

L'observation de  $H_2$  est limitée par l'atmosphère terrestre car les longueurs d'onde UV et IR y sont fortement atténuées. En particulier, les transitions IR purement rotationnelles dans le niveau  $V=0$  [de 0-0 S(0) à 0-0 S(7), de 5.5 à 28.2  $\mu\text{m}$ ] sont observables uniquement depuis l'espace (ISO, Spitzer). Les transitions IR entre niveaux de vibration peuvent être observées depuis le sol quand leurs longueurs d'onde se situent dans des fenêtres où l'atmosphère est moins absorbante. Les plus intenses sont observables en bande K [1-0 S(0, 1, 2 et 3), 1.957 à 2.223  $\mu\text{m}$ ].

### 1.2.2 Bilan thermique

L'énergie interne acquise par  $H_2$ , que ce soit par excitation radiative ou collisionnelle, peut être évacuée selon deux voies qui jouent des rôles opposés dans le bilan énergétique du milieu interstellaire :

**Le rôle d'agent refroidisseur** correspondant à la désexcitation par fluorescence qui évacue la chaleur par rayonnement,

**Le rôle de source de chauffage** par collisions inélastiques avec le milieu ambiant qui transfèrent l'excédent d'énergie aux autres constituants du gaz et principalement aux grains de poussière, chauffant ainsi le milieu.

Ce bilan doit également faire intervenir la réaction de formation sur les grains dont le résultat peut conduire à une molécule dans un état rovibrationnellement excité, une molécule avec une énergie cinétique importante ou bien encore à un chauffage du grain à la surface duquel s'est produit la

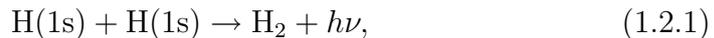
réaction. La réaction de formation de  $\text{H}_2$  est donc un facteur d'incertitude dans la modélisation de la physico-chimie du milieu par deux aspects : l'efficacité de formation et le bilan d'énergie :

**L'énergie libérée** par la réaction par association de deux atomes est de 4,478 eV. Dans les milieux où le rayonnement domine, bien que le chauffage photoélectrique soit majoritaire, la formation de  $\text{H}_2$  contribue au bilan thermique pour  $\sim 10\%$ . Dans les zones où le rayonnement est atténué ( $A_V > 7 - 8$ ), le chauffage par formation de  $\text{H}_2$  est de première importance, au même titre que les apports des rayons cosmiques et des autres réactions chimiques exothermiques (Habart et al., 2001). Mais le rôle de cette source de chauffage chimique par formation de  $\text{H}_2$  reste très incertain car le mécanisme de formation n'est pas suffisamment bien caractérisé, ce qui motive ce travail de thèse.

**L'efficacité de formation** va déterminer l'abondance de  $\text{H}_2$  dans le milieu en contrebalançant la photodissociation. Même dans les régions dominées par le rayonnement (PDR : *Photo Dominated Regions*) qui provoque une photodissociation intense, la formation de molécules maintient la présence de  $\text{H}_2$  qui absorbe progressivement les longueurs d'onde UV responsables de la photodissociation. On parle alors d'autoécranage. Dans les cas d'une région PDR en bordure d'un nuage moléculaire, l'autoécranage permet la transition depuis la phase atomique vers la phase moléculaire. L'efficacité de la formation est donc un paramètre clef qui détermine l'efficacité de l'autoécranage et donc l'abondance de  $\text{H}_2$  dans le milieu. Cette dernière influera à son tour sur les conditions du milieu par les processus de chauffage ou de refroidissement que nous venons de décrire.

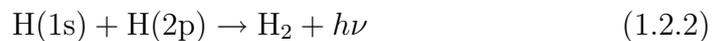
### 1.2.3 Formation

Il n'y a pas de processus de formation efficace en phase gazeuse dans les conditions physiques du MIS. Lors d'une collision, deux atomes d'hydrogène dans l'état fondamental (1s) ont une énergie cinétique qui place le système sur le diagramme 1.2 à une énergie supérieure à 4,5 eV. Pour former une molécules, le système doit émettre un photon pour effectuer une transition vers un niveau d'énergie de rotation et de vibration stable ( $E < 4,5$  eV) de l'état électronique noté  $^1 \Sigma^+$ . Or une telle transition, de type quadrupolaire, est trop improbable pour avoir lieu dans le temps de vie très court du système. L'association radiative de deux atomes  $\text{H}(1s)$ ,



n'est donc pas une voie de formation efficace.

La transition radiative est possible si un des atomes est dans un état électronique excité



mais les atomes H dans un tel état électronique excité sont trop peu abondants dans le milieu.

Une voie de formation possible est la collision à trois atomes H :

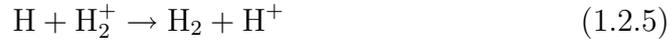


où le troisième atome permet d'évacuer l'excédent d'énergie. Mais les collisions à trois corps sont très rares car ce processus nécessite des densités  $n_H > 10^8 \text{ cm}^{-3}$  pour être efficace (Palla et al., 1983).

La molécule peut aussi être formée à partir de l'ion  $\text{H}^-$  (Field, 2000) par la réaction

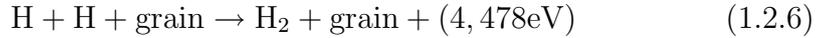


ou à partir de l'ion  $\text{H}_2^+$  par la réaction



Mais le taux d'ionisation dans le MIS est trop faible pour que ces voies soient efficaces.

La contribution de ces différentes voies de formation est trop faible pour rendre compte des taux déduits des observations. Il est donc maintenant généralement accepté que la voie de formation par catalyse sur les grains est la seule efficace



Le taux de formation est exprimé par :

$$\left. \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} \right|_{\text{form}} = R_f n_H = \frac{1}{2} \sigma v_H \times \mathcal{R} \times n_H \quad (1.2.7)$$

où  $\sigma v_H$  est la fréquence de collision atome-grain, typiquement  $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , donnée par le produit de la section efficace de collision avec les grains  $\sigma$  et la vitesse moyenne  $v_H$  des atomes H.  $n_H$  est la densité d'atomes dans le milieu et  $\mathcal{R}$  l'efficacité de formation, souvent décomposée en

$$\mathcal{R} = SR \quad (1.2.8)$$

où  $S$  est le coefficient de collage et  $R$  la probabilité qu'un atome collé s'associe avec un autre atome pour former une molécule [parfois notée aussi  $\gamma$  (Gould & Salpeter, 1963)].

Les observations permettent d'obtenir une contrainte sur les taux de formation (voir table 1.3). Dans les nuages diffus, la photodissociation très efficace impose un taux de formation de  $R_f = 3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (Jura, 1975), dont on déduit une efficacité de formation  $\mathcal{R} = 0,3$ . Dans les milieux moléculaires, où  $\text{H}_2$  est l'espèce abondante et est dissociée principalement par les rayons cosmiques, la densité d'atomes H est faible et impose donc à nouveau un mécanisme de formation d'efficacité typique  $\mathcal{R} = 0,3$ .

Cette voie de formation est pourtant un processus mal compris. La nature du grain, sa structure (poreuse, amorphe, cristalline), sa forme, son état physico-chimique (état de charge, magnétisme, hydrogénation) et les conditions du milieu (température du gaz et des grains, rayonnement) sont autant de paramètres dont on connaît encore trop peu les effets. En particulier, une question clef est l'impact sur le milieu des 4,478 eV dégagés par la réaction (Flower & Pineau Des Forêts, 1990). Trois voies sont disponibles pour libérer l'énergie (voir au bas de la figure 1.3) qui auront comme on l'a vu des effets opposés :

1. Sous forme d'énergie d'excitation interne de  $H_2$ , qui peut alors s'échapper du milieu par rayonnement ou chauffer le gaz par collisions inélastiques,
2. sous forme d'énergie cinétique de la molécule formée, qui contribue alors au réchauffement du milieu,
3. sous forme de chaleur transférée au grain qui l'évacuera alors par émission IR et/ou déclenchera d'autres réactions de surfaces (Duley et al., 1993).

La modélisation physico-chimique du MIS dans ses différentes phases met en oeuvre des modèles complexes qui incluent plusieurs centaines de réactions entre des dizaines d'espèces présentes dans le milieu. Si la modélisation des processus impliquant les chocs (de différents types) ou l'excitation UV fait appel à un ensemble de lois et de données physico-chimiques connues, l'inclusion des processus de formation dans les modèles souffre d'un manque de données élémentaires. A l'heure actuelle, la répartition entre les différentes voies de transformation de l'énergie de formation est faite par des hypothèses phénoménologiques, la plus courante étant l'équipartition de l'énergie.

#### 1.2.4 Mécanismes réactionnels élémentaires sur les grains

La figure 1.3 montre les différentes étapes et les processus impliqués dans la réaction de formation d'hydrogène moléculaire sur les grains de poussière. Les deux premiers ont un impact très fort sur l'efficacité de la réaction : le collage d'un atome sur la surface et sa désorption (reliés à la notion importante de temps de résidence).

**Le collage des atomes :** il faut qu'au moins un atome soit présent sur la surface pour que la formation ait lieu sur le grain, l'autre atome peut provenir de la phase gazeuse. La probabilité pour qu'un atome de la phase gazeuse qui percute la surface soit capturé par celle-ci est donnée par le coefficient de collage. Cette probabilité peut dépendre de nombreux paramètres, comme l'énergie cinétique des atomes incidents, la température de la surface, sa morphologie et l'énergie d'adsorption (ou les énergies d'adsorption dans le cas de surfaces hétérogènes) qui est l'énergie de liaison des atomes sur la

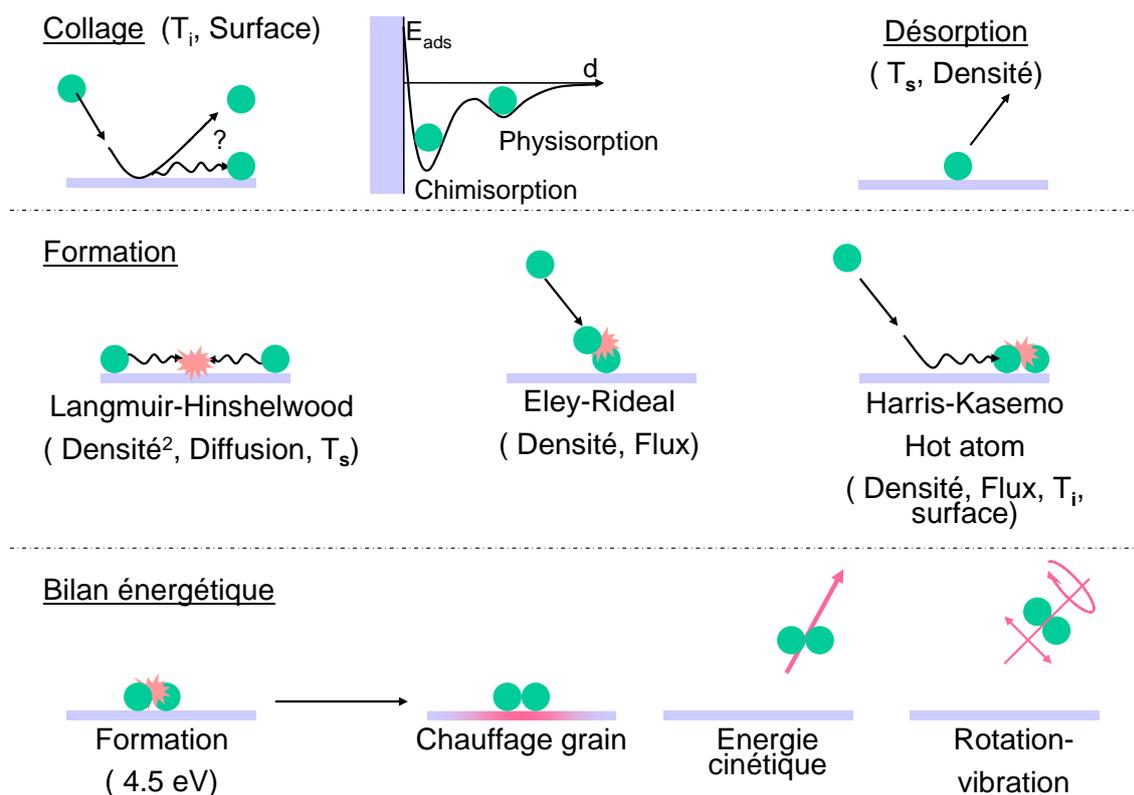


FIG. 1.3: Mécanismes réactionnels impliqués dans la formation de  $H_2$ , séparés en trois sous processus : Collage des atomes, réaction, répartition de l'énergie. Les paramètres importants pour chaque processus sont indiqués : Flux d'atomes,  $T_i$  température des atomes incidents,  $T_s$  température de la surface, densité de surface et nature de la surface.

surface. Deux types d'interaction caractérisent la liaison des atomes sur les grains : la physisorption d'une part, où la liaison des atomes sur la surface est due à des interactions faibles de type Van der Waals et d'autre part la chimisorption, où les atomes sont liés à la surface par une liaison covalente. Si la surface est capable d'accumuler des atomes par un collage efficace, la densité d'atomes peut augmenter jusqu'à ce que le collage soit compensé par le processus de désorption.

**Le processus de désorption** d'atomes, qui a lieu spontanément avec l'agitation thermique, limite le temps de résidence des atomes sur les grains et peut ainsi empêcher leur surface d'atteindre une densité d'atomes adsorbés suffisante pour permettre la réaction. Il dépend principalement de la température de la surface, de l'énergie d'adsorption et de la morphologie de la surface.

**Le processus de diffusion** d'atomes, qui permet aux atomes de se déplacer sur la surface. Ils peuvent alors rencontrer d'autres atomes adsorbés pour réagir. Ils peuvent aussi, dans le cas d'une surface hétérogène comme la glace d'eau, atteindre des sites d'adsorption d'énergie plus grande et ainsi augmenter leur temps de résidence sur les grains. La diffusion dépend de la température du grain et de la barrière à la mobilité des atomes sur la surface qui est liée à l'énergie d'adsorption. La diffusion résulte soit de l'agitation thermique classique (thermal hopping) soit de l'effet tunnel (ou diffusion quantique). Ce dernier effet rend en particulier possible le passage d'un site de physisorption à un site de chimisorption.

La densité d'atomes adsorbés à partir de laquelle la formation est efficace dépend du mécanisme réactionnel considéré. On distingue trois mécanismes principaux :

**Le processus Langmuir-Hinshelwood (LH)** implique deux atomes adsorbés mobiles sur le grain. Son efficacité dépend donc du carré de la densité d'atomes adsorbés. Il dépend aussi de l'efficacité de la diffusion, c'est à dire des énergies d'adsorption et de la température de la surface.

**Le processus Eley-Rideal (ER)** implique un atome de la phase gazeuse qui heurte directement un atome adsorbé sur le grain (ou dans un voisinage proche défini par la section efficace). Il dépend de la densité d'atomes adsorbés, du flux d'atomes et de la température de la phase gazeuse.

**Le processus Harris-Kasemo** est un processus intermédiaire aussi appelé *hot-atom mechanism* car il désigne un atome pour lequel une partie de l'énergie cinétique incidente lui sert à diffuser sur la surface et lui permet ainsi la rencontre d'un autre atome. Ce processus se distingue du processus LH par l'origine non thermique de la mobilité du réactant. L'efficacité de ce processus dépend de la densité d'atomes sur la surface et de la distance parcourue par les atomes durant le processus de collage. Cette distance peut dépendre de la température de la phase gazeuse et des propriétés de la surface (température, énergie d'adsorption, morphologie).

La prévalence d'un mécanisme sur les autres dépend des conditions du milieu et de la structure des grains. La nature de la liaison des atomes sur les grains est déterminante. Dans les milieux diffus, où les grains sont trop chauds pour que des atomes physisorbés aient un temps de résidence assez long pour pouvoir se rencontrer, la chimisorption joue sans doute un rôle important. Dans les nuages moléculaires, où les grains sont froids, la physisorption est sans doute la voie majoritaire. En outre, il est probable que des mécanismes mixtes impliquant à la fois des atomes chimisorbés et physisorbés aient un rôle à jouer sur les grains interstellaires.

### 1.3 Etudes Précédentes

Les articles fondateurs de Gould & Salpeter (1963) puis Hollenbach & Salpeter (1971) ont posé les bases théoriques sur le sujet en estimant les taux de formation et en soulignant l'importance du temps de résidence des atomes sur la surface.

L'article de Pirronello et al. (1997b) présente une introduction historique des avancées sur le sujet dans les années 80 et 90. Il propose alors un dispositif expérimental développé par G. Vidali à l'Université de Syracuse (USA) pour étudier directement l'efficacité de la formation. L'originalité de l'approche était d'utiliser un dispositif ultravide et deux jets atomiques H et D, pour étudier l'efficacité de la réaction en mesurant la quantité de HD formée, et de s'appliquer à utiliser des surfaces d'intérêt astrophysique. Ils ont étudié la formation dans la gamme de température typique de la physisorption de l'hydrogène (10-30 K) sur des surfaces de plusieurs natures : silicate (Pirronello et al., 1997a,b), carbone amorphe (Pirronello et al., 1999), glace d'eau (Perets et al., 2005) et glace de CO (Vidali et al., 2004). Ils ont parallèlement développé un modèle qui, à partir des données expérimentales, permet de remonter aux paramètres clés : énergie d'adsorption, barrière de mobilité, rétention des molécules formées par la surface (Biham et al., 1998; Katz et al., 1999).

Les conclusions de ces travaux dépendent de la surface considérée mais on peut en extraire les grandes lignes suivantes. Les atomes H et D se collent par physisorption sur les surfaces froides ( $\sim 10$  K). Quand la surface est réchauffée, une désorption de molécules HD est observée à une température qui dépend du type de surface. Pour l'interprétation des résultats expérimentaux, ils font l'hypothèse que les atomes sont vraisemblablement immobiles sur les surfaces vers 10 K et qu'il est nécessaire de chauffer la surface pour les rendre mobiles et activer ainsi la formation juste avant désorption. Le mécanisme impliqué serait alors un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood activé par la température, efficace dans la gamme de température de grain 10-20 K.

Parallèlement, des études théoriques sur les processus impliqués dans la formation se sont développées. Le collage des atomes d'hydrogène sur la glace d'eau a été étudié par Buch & Zhang (1991); Masuda et al. (1998) et plus récemment par Al-Halabi et al. (2002), qui ont montré que l'efficacité de collage (ou coefficient de collage) sur une surface à 10 K est unitaire pour une température du gaz typique de 50 K et tombe à zéro au delà de 500 K. Le collage sur le graphite a également été étudié récemment (Sha et al., 2005). Les mécanismes de formation ont aussi été abordés par des travaux théoriques. Takahashi (2001) a utilisé des méthodes de calcul de dynamique moléculaire classique pour étudier l'efficacité de collage et de formation de  $H_2$  sur des glaces amorphes. Ses calculs prédisent également une forme vibrationnellement excitée pour les molécules formées. Sha et al. (2002) ont montré par des calculs DFT<sup>2</sup> que le mécanisme de formation ER sur du graphite avait une section efficace importante (6 à 10 Å<sup>2</sup>), mais qu'il ne pouvait être la voie de formation majoritaire que dans des milieux où le gaz est suffisamment chaud ( $T > 1000$  K) pour que la formation par LH à partir d'atomes physisorbés soit improbable et que les atomes aient suffisamment d'énergie cinétique pour vaincre la barrière de chimisorption. Ils montrent également que dans ce cas, les molécules seraient formées dans un état excité ( $v \approx 5 - 8$  et  $J \approx 3 - 8$ ). Morisset et al. (2005) dans une autre approche théorique ont calculé que des atomes physisorbés sur des surfaces de graphite pouvaient former des molécules par le mécanisme LH avec une grande probabilité et que les molécules ainsi formées étaient libérées dans des états excités (typiquement  $v \approx 6 - 14$  et  $J \approx 6 - 14$ ).

Bien que les travaux théoriques progressent sur le sujet, il est nécessaire de poursuivre les investigations sur le plan expérimental afin de valider leurs résultats. Trois autres équipes dans le monde se sont donc orientées vers ce sujet de recherche. L'équipe menée par S.D. Price à Londres (University College London, UK), l'équipe de A. Luntz et A. Baurichter à l'Université du Sud du Danemark (Syddansk Universitet, Odense) et enfin notre équipe de l'Université de Cergy-Pontoise. Le principe des expériences est similaire à celui développé à Syracuse. Quelques équipes ont entre autres buts de mesurer par spectroscopie laser l'excitation rovibrationnelle des molécules formées et certains résultats partiels ont été obtenus sur du graphite (Perry & Price, 2003; Creighan et al., 2006). Au delà de ces quatre groupes centrés sur le sujet, d'autres équipes contribuent à l'étude expérimentale de la formation d'hydrogène moléculaire sur des surfaces. On peut citer notamment l'équipe du CESR de Toulouse autour du dispositif PIRENEA qui étudie la photodissociation des PAH et des chaînes carbonées qui peut être source de production de  $H_2$ , et l'équipe de Aarhus (Danemark) pour ses résultats récents obtenus

---

<sup>2</sup>Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste

par la technologie de visualisation STM sur la recombinaison de l'hydrogène sur le graphite (Hornekaer et al., 2006).

Pour ce qui concerne les études menées sur les glaces d'eau à très basse température, les différents mécanismes à l'oeuvre dans la formation sur les nombreux types de surface possibles restent insuffisamment compris. En effet, l'équipe danoise d'Odense (Hornekaer et al., 2003) a montré que les conclusions des travaux de Syracuse sur les surfaces de glace pouvaient être remises en question. Ils ont démontré que la désorption des molécules était activée par la température mais que la réaction d'association d'atomes pouvait certainement avoir lieu à 10 K. Ils ont alors souligné le rôle majeur joué par la morphologie de la glace, dont la porosité favorisait la recapture des molécules formées, compliquant ainsi les processus mis en jeu dans une expérience de laboratoire. Le désaccord sur les interprétations provient peut-être des différences dans les conditions expérimentales mises en place par les deux équipes. Le flux des jets, leurs températures et les temps d'exposition doivent être considérés avec soin pour pouvoir comparer les expériences (Perets et al., 2005). On peut aussi remarquer que la glace d'eau est une surface complexe et que les conditions dans lesquelles elle est préparée doivent être mieux définies afin de pouvoir comparer les résultats de différentes expériences. La figure 1.4 illustre par exemple les différences entre courbes de désorption de l'hydrogène moléculaire sur des surfaces en principe équivalentes. Ces différences n'étaient pas encore bien comprises au début de cette thèse.

**Ce travail de thèse** est une contribution à l'étude de la formation d'hydrogène sur les grains de poussière au moyen d'un dispositif expérimental dédié qui rassemble la totalité des diagnostics présents sur les autres expériences dans une configuration géométrique et spatiale cependant différente. Les surfaces étudiées ici sont les glaces d'eau amorphes typiques du milieu interstellaire. Le choix de cette surface est en partie motivé par l'incertitude qui persiste dans les interprétations des études expérimentales de nos prédécesseurs. Les surfaces de glaces d'eau peuvent également être considérées comme des surfaces modèles. Elles sont préparées relativement facilement dans un dispositif ultravide et sont aisément renouvelables. Surtout, on peut faire varier certaines propriétés, comme la porosité et les énergies de liaison, qui sont déterminantes pour la formation d'hydrogène sur les grains, en changeant la méthode de préparation. Ces surfaces sont aussi l'objet d'études théoriques sur les processus impliqués dans la formation d'hydrogène. D'avantage de résultats expérimentaux sont nécessaires pour les conforter.

Après présentation du dispositif expérimental et des méthodes d'analyse en première partie, l'adsorption-désorption de l'hydrogène moléculaire sur les glaces d'eau est étudiée en seconde partie. Ce préalable indispensable à l'interprétation des expériences de formation vise à distinguer dans le processus complexe de désorption de l'hydrogène moléculaire les rôles tenus par

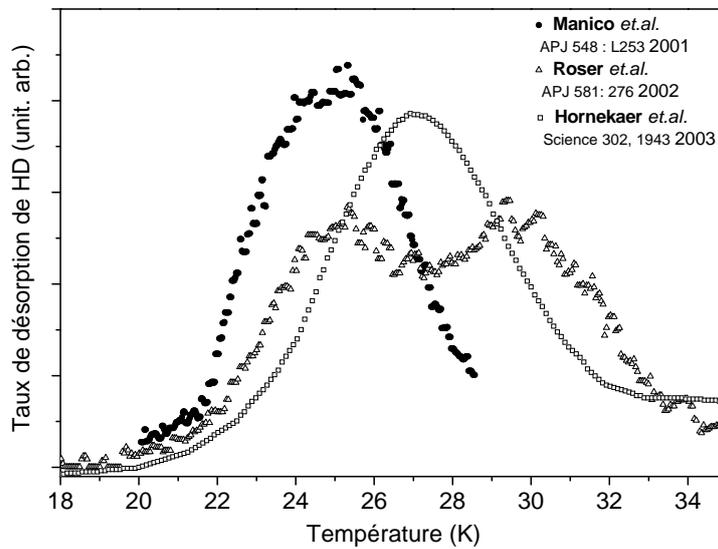


FIG. 1.4: Résultats d'expériences, en principe similaires, de formation de HD sur des surfaces de glace d'eau. Manicò et al. (2001) : 1200 couches de glace d'eau formée à 10 K et exposée à 18 min de jet H et D; Roser et al. (2002) : 1200 couches de glace d'eau formée à 10 K et exposée à 4 min de jet H et D; Hornekaer et al. (2003) : 2000 couches de glace d'eau déposée à 10 K exposée à 10 min de jet H et D

les énergies d'adsorption sur la surface, la morphologie de l'échantillon et les isotopologues de l'hydrogène moléculaire considérés. L'apport de l'étude pour notre connaissance de l'abondance de l'hydrogène moléculaire en surface des glaces dans le MIS est ensuite présenté, ainsi qu'un résultat annexe sur les différences d'énergie d'adsorption entre les espèces ortho- et para- D<sub>2</sub>.

La troisième partie, consacrée à l'étude de la formation de l'hydrogène moléculaire sur les glaces, montre l'influence de la quantité d'hydrogène moléculaire présente sur la glace sur l'efficacité de la réaction et le rôle important joué par la porosité sur la formation.



Première partie

Dispositif expérimental et  
méthodes d'analyse



## Chapitre 2

# Description de l'expérience FORMOLISM

L'expérience FORMOLISM est un instrument dédié à l'étude des réactions physico-chimiques sur des surfaces dans des conditions simulant celles du milieu interstellaire : très basses pressions, très faibles flux et très basses températures. Elle est constituée principalement d'une enceinte ultravide dont la pression limite peut atteindre  $7 \times 10^{-11}$  mbar (fig.2.1). Au centre de l'enceinte, un porte-échantillon peut être régulé en température actuellement de 8 K à 800 K. Deux jets atomiques indépendants sont dirigés sur le porte-échantillon. La détection des espèces qui interagissent avec la surface se fait au moyen d'un spectromètre de masse à quadrupôle (QMS) ou d'un spectromètre de masse à temps de vol couplé avec un laser UV pour l'ionisation des molécules.

### 2.1 L'enceinte ultravide

La pression de travail courante dans l'enceinte est  $\sim 10^{-10}$  mbar. Elle représente une densité de  $2 \times 10^6$  cm<sup>-3</sup>, les espèces majoritaires dans le gaz à 300 K étant l'hydrogène moléculaire et l'eau. Cette densité reste élevée pour le milieu interstellaire, où elle est estimée à  $10^5$  cm<sup>-3</sup> dans les cœurs denses. La raison principale pour laquelle on recherche des pressions aussi basses est donc moins la stricte reproduction des conditions du MIS que la nécessité de maîtriser la pollution par les gaz résiduels des surfaces étudiées. En effet, à  $10^{-10}$  mbar, il faut 3 heures pour que la surface soit recouverte d'une monocouche de gaz résiduel, ce qui laisse suffisamment de temps pour effectuer les expériences avant que les propriétés de la surface ne soient altérées.

L'enceinte est un cylindre d'acier inoxydable amagnétique long de 120 cm et de diamètre 30 cm confectionné par la société MECA2000. Le pompage est principalement assuré par une pompe turbo moléculaire  $1000$  l s<sup>-1</sup>. Une pompe à sublimation de titane et une pompe ionique permettent un pompage plus efficace dans le domaine de pression  $10^{-10}$  mbar.

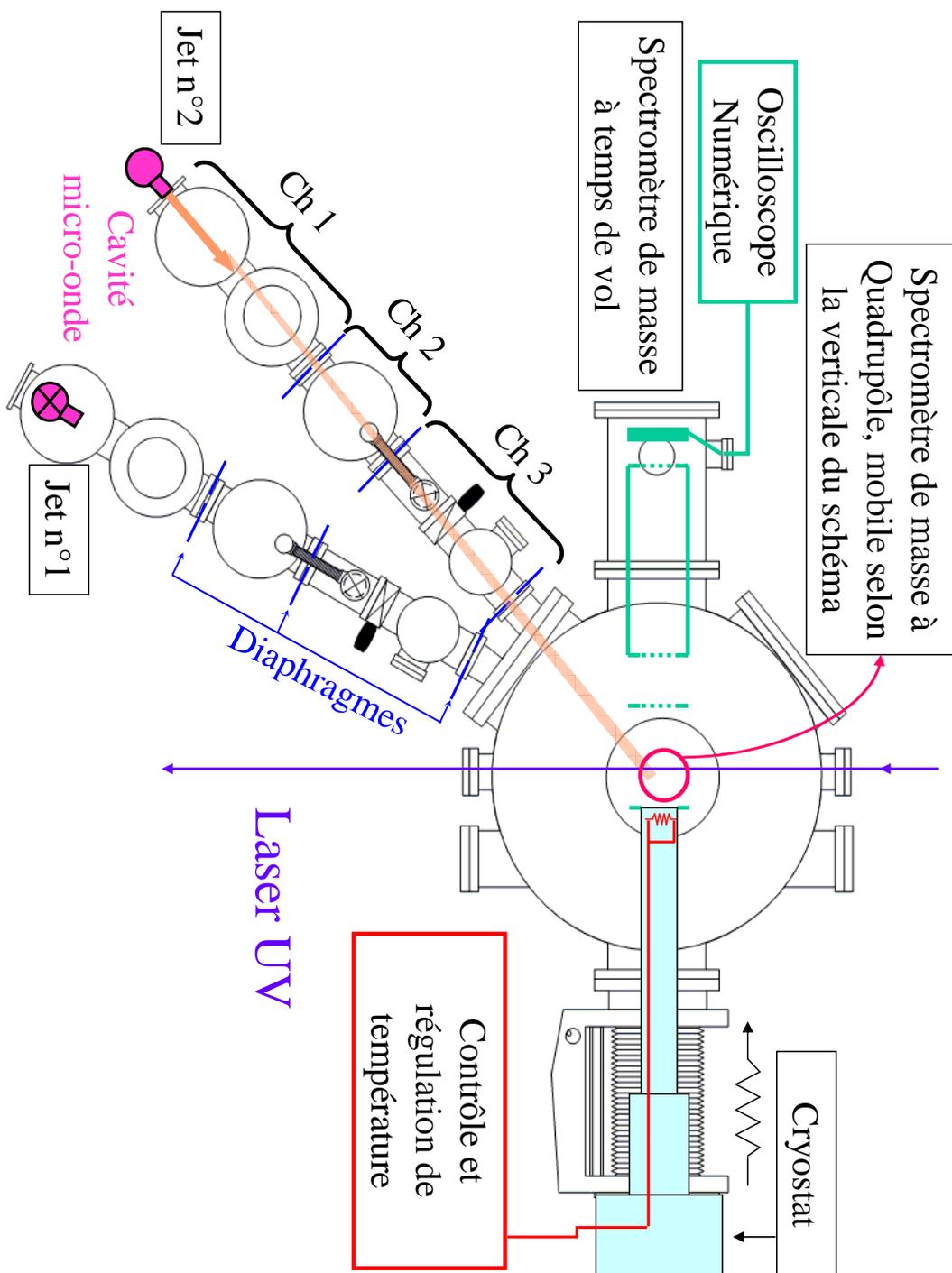


FIG. 2.1: Schéma de l'expérience FORMOLISM.

Le vide est limité par la désorption permanente d'espèces absorbées dans les éléments du dispositif, principalement les parois de la cuve. Cette désorption est compensée par le pompage, et la combinaison des deux détermine le vide limite. Cette source de pollution est exprimée par une grandeur appelée taux de dégazage, qui est dans notre enceinte de l'ordre de  $5 \times 10^{-10}$  mbar l s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> avant étuvage (Baouche, 2004). L'étuvage consiste à chauffer l'enceinte pour augmenter temporairement le taux de dégazage des parois sous vide pour éliminer une grande partie des espèces absorbées. Au retour à la température ambiante, le taux de dégazage est considérablement réduit et la pression limite est donc abaissée. Cette opération est d'autant plus efficace que la température d'étuvage est élevée. Avant cette opération, la pression minimale dans l'enceinte est de  $10^{-8} \times$  mbar. En pratique, nous chauffons notre enceinte durant 3 jours jusqu'à environ 100°C, limite imposée par la température maximale supportée par le cryostat. L'opération complète dure 7 jours : 2 jours pour envelopper l'expérience dans du papier aluminium isolant et augmenter progressivement la température, 3 jours durant lesquels la température est maintenue à 100°C, la pression atteint alors  $10^{-7}$  mbar puis redescend à  $10^{-8}$  mbar, enfin 2 jours pour que la température redescende à 20°C et la pression finale à  $10^{-10}$  mbar. La protection des fenêtres de verre ou de quartz impose des gradients thermique faibles au chauffage comme au refroidissement. Cette longue procédure contrôlée par un automate sous Labview impose de limiter les interventions sur des éléments de l'enceinte ultravide. La figure 2.2 montre les espèces présentes dans l'enceinte avant et après étuvage mesurées à l'aide du QMS. On peut constater que l'azote a presque complètement disparu et que la pression partielle de l'eau a chuté d'un facteur 10 après étuvage.

## 2.2 Le porte-échantillon cryogénique

### 2.2.1 Cryostat

Le porte-échantillon est fixé sur ensemble cryostat-interface 800 K (fig. 2.3). Le cryostat est un modèle à circulation d'hélium gazeux Ars cryo DE204, qui permet d'atteindre en primaire une température de 4,2 K, couplé avec un compresseur APD :HC-4. Le transfert thermique est provoqué par l'action mécanique d'un piston (cycle de compression détente suivant le principe de Gifford-McMahon) et permet d'atteindre une puissance thermique typique de 4W. L'extrémité du cryostat sous vide comprend deux étages (cf. fig. 2.3). L'interface 800 K situé entre l'étage 2 et le porte échantillon est une extension vendue par Ars cryo qui permet de chauffer le porte-échantillon jusqu'à 800 K tout en limitant la conduction thermique (commutation mécanique à 350 K) depuis l'échantillon vers les étages inférieurs du cryostat au moment d'un recuit. Une augmentation de température au delà de cette limite risquerait d'endommager les éléments mécaniques du cryostat.

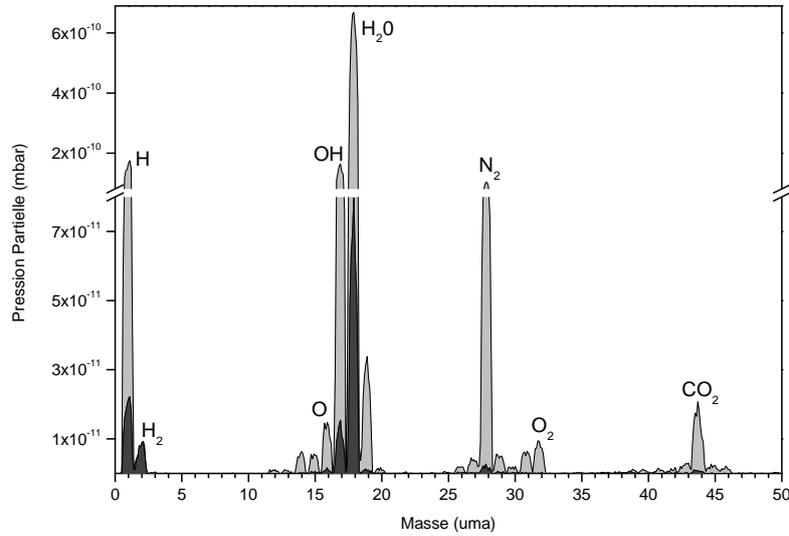


FIG. 2.2: Composants du gaz résiduel dans l'enceinte avant étuvage (gris clair) et après étuvage (gris foncé). On peut relever la signature de certaines espèces, ainsi que des dérivés issus de leur dissociation par bombardement électronique dans la tête du QMS. Les pics principaux sont l'hydrogène ( $M=1, 2$ ),  $H_2O$  ( $M=17,18$ ), l'azote ( $M=14, 28$ ), l'oxygène ( $M=16, 32$ ) et le gaz carbonique ( $M=44$ ).

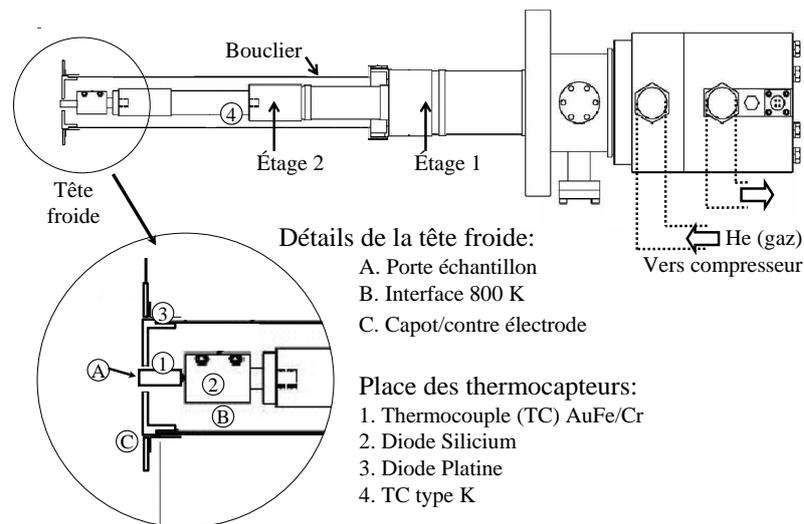


FIG. 2.3: Schéma général du cryostat et détail de la tête froide.

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.

Un bouclier thermique vissé sur la base du cryostat (étage 1) isole l'ensemble des radiations IR de l'environnement thermique. Il se compose d'une partie en cuivre nickelé fournie par Ars cryo et d'un capot fabriqué au laboratoire dont la partie interne est en cuivre et la partie externe en acier inoxydable (voir fig. 2.3). Ce capot fait également office de contre électrode pour le spectromètre de masse à temps de vol (cf. fig. 2.8).

Bien que la température nominale du cryostat soit de 4,2 K, les pertes dues à l'interface 800 K, à l'extension du bouclier thermique mais surtout à la nécessité d'une géométrie ouverte qui expose la surface du porte-échantillon au rayonnement IR à l'intérieur de l'enceinte font que la température minimale de travail est actuellement de 8 K. En pratique, cette température est atteinte en 4 heures. Les meilleures performances sont obtenues après un palier d'1 heure à  $\sim 200$  K pour le porte-échantillon, ce qui permet d'abaisser la température du bouclier thermique jusqu'à 90 K.

L'ensemble du cryostat est montée sur une platine en translation, qui permet de reculer la surface par rapport au centre de l'enceinte afin de permettre l'approche soit du QMS, soit du diffuseur d'eau.

### 2.2.2 Mesure et contrôle de la température

Trois capteurs différents mesurent la température du cryostat : un thermocouple de type KP (Au0.07%-Fe/Chromel), un thermocouple de type K (Nickel-Chrome/Nickel-Aluminium) et une diode silicium (DT470). Les mesures sont faites à différents endroits du système (fig. 2.3). L'interface 800 K dispose d'une résistance chauffante qui permet la régulation de la température du porte-échantillon. Les trois capteurs et la résistance sont connectés à un contrôleur (Lakeshore 340) pour la lecture et la régulation des températures. Des câbles de compensation assurent une mesure correcte de la tension aux bornes des thermocouples, tandis que le contrôleur établit la correspondance entre tensions et températures. L'étalonnage des capteurs est effectué par mesure des températures de sublimation de Ar et N<sub>2</sub> (Schlichting & Menzel, 1993). Ce contrôleur permet de réguler la température du porte-échantillon grâce à un asservissement de type Proportionnel-Intégrale-Dérivé (PID) qui contrôle la puissance délivrée par la résistance chauffante. La gestion de la régulation est effectuée par le biais d'un programme Labview que nous avons développé pour piloter entièrement le contrôleur à distance.

Ce logiciel permet de :

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

en température.

## 2.3 Formation de glace sur le porte-échantillon

Les films de glaces étudiés sont obtenus par condensation d'eau sur le porte-échantillon depuis la phase gazeuse. Un dispositif spécifique a été ajouté à FORMOLISM dans ce but.

### 2.3.1 Système d'introduction d'eau

L'eau liquide est contenue dans une enceinte en inox. Il s'agit d'eau purifiée :  $100 \text{ cm}^{-3}$  d'eau déminéralisée ( $18 \text{ M}\Omega$ ) qui a subi trois cycles de solidification-fusion sous pompage afin de la dégazer. Cette enceinte est ouverte par le haut et est connectée à une pompe turbo  $100 \text{ l.s}^{-1}$  et une jauge de pression. Le système communique avec l'enceinte principale à travers une vanne de micro-fuite. Elle assure, en position fermée, l'étanchéité entre l'enceinte principale et la chambre d'eau à  $20 \text{ mbar}$  (la pression de vapeur saturante à température ambiante). Le système se poursuit par un tube de  $0,6 \times 50 \text{ cm}$  en inox et se termine par une matrice de micro-capillaires qui sert de diffuseur. Ce système permet une sortie de vapeur d'eau plus uniforme qu'une simple ouverture. L'ensemble vanne-diffuseur est monté sur un translateur. En position haute, il reste assez éloigné de la surface pour ne pas perturber les champs électriques soit du QMS, soit du spectromètre de masse à temps de vol. En position basse, le diffuseur est en face de la surface. Les deux positions, haute et basse, peuvent être utilisées pour déposer des films de glace comme il est expliqué ci-dessous.

### 2.3.2 Croissance de la glace

La glace déposée depuis la phase gazeuse a des propriétés qui seront étudiées en détails dans la partie II. Ces propriétés dépendent de l'angle d'incidence des molécules, de la température de la surface lors du dépôt et des différentes températures auxquelles pourra être porté l'échantillon par la suite. Nous avons deux modes de déposition : le mode par pression résiduelle, diffuseur en position haute, et le mode direct, diffuseur en position basse face à la surface.

En mode de déposition par pression résiduelle, l'eau occupe l'ensemble du volume de l'enceinte avant de rencontrer la surface. Il y a donc une montée de pression dans l'enceinte et la distribution des angles d'incidence des molécules sur la surface est donc isotrope dans l'intervalle  $[-\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}]$  par rapport à la normale.

La quantité d'eau déposée est mesurée à partir du signal de pression tout au long du dépôt. Le principe de la mesure est général pour toute espèce à pression partielle résiduelle dans l'enceinte. Il est utilisé par la suite pour évaluer les quantités exposées d'hydrogène moléculaire. Connaissant la pression  $P$ , la température  $T$  de l'enceinte et la masse  $m$  des molécules, le flux  $f$  de molécules qui heurtent la surface est connu. Il est donné par  $f = \frac{1}{4}\bar{v}n$ , où la vitesse moyenne  $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$  et la densité de molécules  $n = P/kT$ . Le facteur  $\frac{1}{4}$  est un facteur géométrique<sup>1</sup>. Un programme informatique permet de lire en permanence le signal de la jauge de pression, d'appliquer la correction d'efficacité de détection selon l'espèce majoritaire et de calculer le flux de molécules. Il donne alors par intégration la quantité de molécules par unité de surface qui ont heurté le porte-échantillon depuis le début de l'exposition. En faisant une hypothèse sur le coefficient de collage des ces molécules sur la surface, la densité surfacique est ainsi connue. Les densités de surface obtenues sont exprimées en monolayer (ML), qui correspond typiquement à une couche atomique complète, et qui est définie<sup>2</sup> comme 1 ML =  $10^{15}$  molécules.cm<sup>-2</sup>.

La probabilité de collage des molécules d'eau pour des basses températures est proche de 1 (Tielens, 2005). Si bien que pour déposer 1 ML d'eau sur la surface, il faut typiquement maintenir une pression de  $10^{-8}$  mbar pendant 5 min. Sachant que les molécules d'eau sont adsorbées par les parois, détériorant ainsi le vide limite, seules de petites quantités d'eau peuvent être déposées par la méthode de pression résiduelle.

Le mode direct est utilisé pour déposer de plus grandes quantités d'eau sur la surface. Il correspond au diffuseur positionné face au porte-échantillon à une distance de 1, 5 cm. Le réseau de micro capillaires représente une surface

<sup>1</sup>Il s'agit d'un résultat connu de la théorie cinétique des gaz. Le nombre  $dg$  de molécules, de vitesse  $v_x$  suivant l'axe normal à la surface, qui vont heurter une surface unitaire pendant le temps  $dt$  est le nombre de molécules contenues dans un cylindre de base unitaire et de longueur  $v_x \times dt$ .

Soit  $dn(v_x)$  le nombre de molécules dont la vitesse est comprise entre  $v_x$  et  $v_x + dv_x$ , le flux  $f$  est donné par

$$f = \frac{dg}{dt} = \int_0^{\infty} v_x \cdot dn(v_x)$$

pour un gaz parfait,

$$dn(v_x) = n \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \times e^{-mv_x/2kT} dv_x$$

on déduit par intégration

$$f = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4}n\bar{v}$$

<sup>2</sup>La définition de ML peut varier d'une étude à l'autre. Les valeurs fréquemment utilisées sont  $1 \times 10^{15}$  et  $1,1 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>. Dans le cas de l'eau, il existe la notation BL (bilayer) que nous n'utiliserons pas pour plus de clarté mais qui est équivalente en terme de densité de molécules par unité de surface. Elle contient la notion de bicouche. En effet, lors de la formation d'une couche de glace cristalline par dépôt de molécules sur une surface, les atomes d'oxygène s'organisent en alternance sur deux plans distincts.

de 1 cm de diamètre composée de centaines de sources de vapeur d'eau qui ont une ouverture de  $45^\circ$ . Entre la matrice de micro-capillaire et le porte-échantillon, la surpression locale lors de la croissance d'eau est estimée à  $10^{-6}$  mbar tandis que la pression résiduelle d'eau dans l'enceinte reste limitée à  $10^{-9}$  mbar. La distance parcourue est donc petite en comparaison du libre parcours moyen (de l'ordre de 1 m à  $10^{-6}$  mbar). Il en résulte que l'apport d'eau dans l'enceinte est limité car la plupart des molécules d'eau émises heurtent la surface du porte-échantillon. De plus, cette surface est exposée à un ensemble de directions d'incidences de  $0^\circ$  à  $45^\circ$  par rapport à la normale. Même si cette gamme de direction est large, les propriétés de la glace ainsi formée pourront cependant être légèrement différentes de celles de la glace formée en pression résiduelle.

Le mode direct présente l'avantage de produire des glaces de plusieurs centaines de ML en quelques minutes. En comparant des TPD d'eau pour ces deux méthodes de dépôt de glace, nous avons estimé que, tout en maintenant une pression dans l'enceinte autour de  $2 \times 10^{-9}$  mbar, le mode direct permet de déposer  $\sim 50$  ML par minute.

## 2.4 Spectromètre de Masse à Quadrupôle (QMS)

Le spectromètre de masse à quadrupôle est de marque Hiden, modèle 51/3F (ou 301/3F avec un autre boîtier électronique). Il détecte la quantité de gaz présent dans sa tête d'ionisation de façon résolue en masse jusqu'à la masse 50 uma (ou 300 uma).

### 2.4.1 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement du QMS est schématisé sur la fig 2.4. Il se compose d'une tête d'ionisation, 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 puis accélérées vers la zone de vol où elles sont filtrées en masse. Le principe du filtrage en masse repose sur l'application d'une tension continue et d'une tension alternative radiofréquence sur les quatre électrodes. Seules les particules d'une masse donnée sont guidées, par résonance avec la tension oscillante, vers le détecteur, les autres sont expulsées de la zone de vol et neutralisées sur les quatre électrodes. Notre modèle dispose en fait d'un triple filtrage pour augmenter la résolution. Le détecteur d'ion est un Channeltron qui, sous une tension de 3000 V, crée à l'impact d'un ion une cascade d'électrons secondaires. Des pressions partielles sont détectables jusqu'à  $10^{-14}$  Torr. Ce détecteur fonctionne à des pressions inférieures à  $10^{-6}$  Torr. Le courant de sortie du Channeltron est ensuite converti en signal numérique exprimé en nombre de coups par seconde (cps).

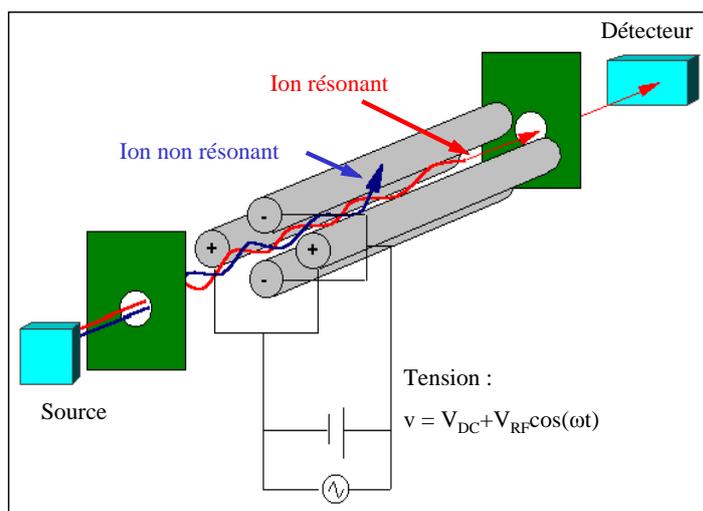


FIG. 2.4: Principe de fonctionnement du filtre de masse dans le spectromètre de masse à quadrupôle. (Tissue, 2000)

**Les principales caractéristiques du QMS sont :**

**Gamme de mesure** de 1 à 50 uma (ou 1 à 300 uma selon l'électronique).

**Résolution** pour deux pics de masse adjacents et de même intensité, minimum intermédiaire de 0,5% jusqu'à la gamme 0-50 uma, 5% pour la gamme 0-300 uma.

**Dynamique** de  $10^7$  cps. Permet de mesurer des pressions partielles de quelques  $10^{-15}$  mbar.

**Energie** d'ionisation des électrons de 10 eV à 200 eV, ajustable par logiciel.

**Fréquence** de mesure d'environ 4 Hz.

### 2.4.2 Intégration et utilisation

Le QMS sert à la fois à analyser le gaz résiduel dans l'enceinte, à caractériser les jets et à mesurer le taux de désorption d'espèces de la surface. Il peut se déplacer et tourner sur l'axe vertical. En position haute, il sert à l'analyse des gaz présents dans l'enceinte. Dans le plan d'incidence des jets, il sonde indépendamment les jets qui le traversent ou les molécules issues de la surface (cf photographie fig. 2.5).

Le QMS est installé directement dans l'enceinte d'expérience, sans pompage différentiel compte tenu des pressions auxquelles nous travaillons. Le filament présent dans la tête d'ionisation reste allumé tout au long des expériences pour éviter le dégazage consécutif à son allumage. Une procédure de dégazage au cours de laquelle le filament est au préalable fortement

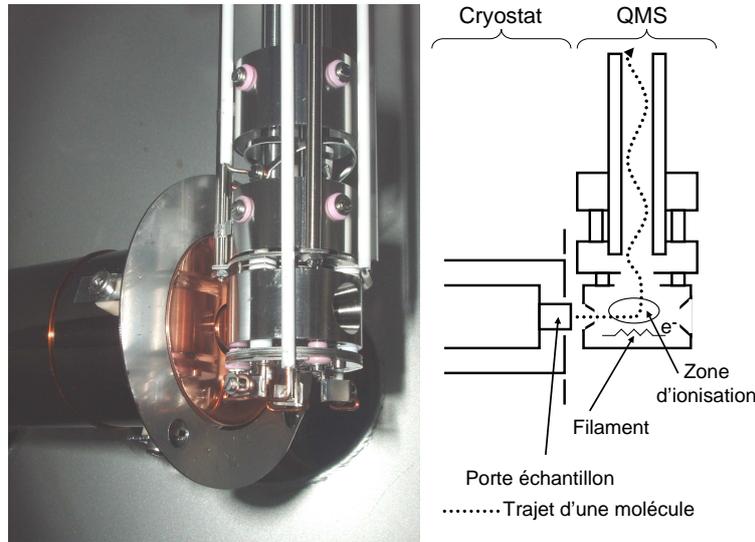


FIG. 2.5: Spectromètre de masse à quadrupôle en position pour sonder la désorption depuis la surface de l'échantillon. Le schéma de droite est une aide pour repérer les éléments de la photographie. Les échelles ne sont pas respectées. Une portion de la surface du porte-échantillon est visible derrière le QMS. La sortie du QMS est à droite, l'entrée est visible par réflexion sur le capot en cuivre poli du bouclier thermique. Les longues pièces blanches sont des gaines en céramique autour des fils qui délivrent les tensions d'accélération et d'ionisation.

chauffé permet de considérablement limiter l'impact de cette source de pollution.

La tête d'ionisation est un volume partiellement ouvert, uniquement accessible par un diaphragme d'entrée et un diaphragme de sortie visibles sur la figure 2.5. Le diamètre d'entrée est 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  $\pm 12,5^\circ$ . Quand le QMS est tourné dans l'axe du jet, il collecte l'intégralité du jet (3,3 mm de diamètre). Il sert alors à en déterminer le flux et le taux de dissociation. Placé face à la surface, à une distance de 2-3 mm, il collecte directement les molécules qui désorbent depuis une zone d'environ  $35 \text{ mm}^2$ , soit environ le triple de la surface exposée à un jet.

Le diamètre de sortie est environ le double du diamètre d'entrée, ce qui permet une bonne évacuation des gaz, évitant ainsi un confinement qui pourrait augmenter la pression résiduelle dans la tête du QMS. Compte tenu de cette géométrie de la tête du QMS, il est indispensable de toujours considé-

rer avec soin la contribution du gaz résiduel de l'enceinte au signal mesuré. En pratique, la correction à appliquer pour  $H_2$  est constante car ce gaz est issu d'une désorption permanente depuis les parois de l'enceinte. Les autres sources d'hydrogène sont transitoires, que ce soit les sources parasites comme celles résultant des mouvements de translation dans l'enceinte ou les ouvertures de vanne, où celles qui nous intéressent comme les désorptions depuis la surface. Les signaux ont en effet une durée de vie très courte, typiquement quelques 100 ms, grâce à la grande capacité de pompage dans l'enceinte<sup>3</sup>. Les expériences du chap. 5 présentent une étude où la persistance du signal de  $D_2$  dans l'enceinte lors de la désorption a été prise en compte. Nous avons alors conclu que l'effet était négligeable pour les futures expériences.

L'électronique d'acquisition des signaux numérisés de QMS est pilotée par un logiciel fourni par la société Hiden. Il permet notamment d'enregistrer plusieurs masses quasi simultanément. Le système change de masse après chaque mesure, toutes les 200 ms environ. Il permet également l'enregistrement simultané d'un signal sur l'entrée auxiliaire. Cette possibilité est utilisée pour lire la température de la surface donnée par le contrôleur Lakeshore. Ce système, couplé à notre interface de pilotage du contrôleur, permet d'obtenir facilement les courbes de désorption programmée en température (TPD) pour plusieurs espèces. (cf chap. 3). Le logiciel permet également d'effectuer un balayage continu sur une gamme de masse pour analyser le gaz résiduel présent dans l'enceinte (fig 2.2).

## 2.5 Jets d'hydrogène atomique et moléculaire froids

Deux jets ont été développés au laboratoire initialement sur le modèle du jet présenté dans Walraven & Silvera (1982). Ils permettent d'exposer la surface simultanément aux deux isotopes de l'hydrogène : H et D (Deutérium). Ils se composent d'un dispositif de dissociation et de 3 chambres de pompage différentiel. Les jets peuvent être purement moléculaires ou composés d'un mélange d'atomes et de molécules quand la décharge micro-onde qui produit la dissociation est mise en route. Le jet n°1 permet de plus d'obtenir un jet refroidi jusqu'à 20 K. Il a été développé durant la thèse de Saoud Baouche, le précédent doctorant sur la projet FORMOLISM (Baouche, 2004), et a subi quelques améliorations depuis, principalement sur le système de refroidissement et le dispositif d'introduction du gaz. Le jet n°2 a été développé récemment sur le principe du premier. Le jet n°1 est à géométrie coudée de façon à éviter toute influence de la lumière générée par le plasma de décharge

---

<sup>3</sup>La surface de la pompe turbo représente typiquement 1/100<sup>ème</sup> de la surface de l'enceinte. Les molécules sont donc piégées après un parcours d'une longueur typique de 100× la taille de l'enceinte, soit  $\sim 100$  m, ce qui est réalisé en 50 ms pour une molécule d'hydrogène. Ce temps est en réalité un peu plus long car la pompe turbo n'est pas idéale.

sur la surface du porte-échantillon. Le jet n°2 est à géométrie linéaire, il a été raccourci ce qui permet un flux légèrement plus grand. Il est prévu d'équiper le jet n°2 d'un système de refroidissement équivalent à celui du jet n°1.

### 2.5.1 Dissociation par plasma micro-ondes

Les atomes H ou D sont obtenus par dissociation d'un gaz moléculaire. On utilise pour cela un Surfatron (fig. 2.6). C'est une cavité micro-ondes traversée par un tube de quartz dans lequel s'écoule le gaz ( $H_2$  ou  $D_2$ ) à une pression de 0,3 à 3 mbar. L'adaptation d'impédance de la cavité micro-onde est réalisée par deux éléments : le coupleur et le plongeur. Cette adaptation est réglée pour que la mesure de la puissance réfléchie par le Surfatron vers le générateur micro-onde soit minimum. Les micro-ondes transfèrent de l'énergie au gaz en excitant et ionisant les espèces. Elles créent ainsi un plasma dans lequel les électrons sont accélérés. L'excitation électronique dissociative de  $H_2$  produit des atomes dans la zone de décharge. Les nombreuses collisions, notamment avec les parois du tube font qu'une partie des molécules se reforment spontanément. Pour limiter cet effet, le système est refroidi par un écoulement d'air autour du tube et un circuit d'eau dans ses parties métalliques. Le gaz est ensuite amené dans la première enceinte par l'intermédiaire d'un tube de Téflon coudé à 90° et à travers une pièce d'aluminium (jet n°1) ou directement en sortie du tube de quartz (jet n°2) (voir fig. 2.6).

Les taux de dissociation obtenus sont de 80-100% pour  $D_2$  et 60-80% pour  $H_2$ . Il peut arriver qu'un jet de D atomique contienne momentanément du HD s'il a été utilisé récemment en tant que jet de H ou  $H_2$ . La mesure de la dissociation est faite en comparant les signaux de molécules mesurés à l'aide du QMS quand la décharge micro-onde est allumée ou éteinte. Cette méthode sous-entend l'hypothèse que la quantité de matière s'écoulant dans le jet n'est pas modifiée par l'allumage de la décharge. Cette hypothèse peut-être soutenue par les deux raisons suivantes : i) en amont et en aval de la décharge, le rapport des pressions qui détermine l'écoulement du gaz est conservé, ii) le gaz issu de la décharge est refroidi par collisions avant l'expansion dans la première enceinte.

### 2.5.2 Jets à triple pompage différentiel

Le principe du jet est de sélectionner parmi les espèces qui sortent du tube celles dont la trajectoire permet d'atteindre la surface (angles solides très faibles de  $\sim 8 \times 10^{-6}$  str). Le jet traverse pour cela trois diaphragmes alignés (voir fig. 2.1, 2.6 et tab. 2.1). Chaque diaphragme ouvre sur une nouvelle chambre de pompage, le dernier ouvrant sur l'enceinte ultravide. La pression passe donc graduellement d'une valeur de  $\sim 1$  mbar dans le tube à  $10^{-10}$  mbar dans l'enceinte. Les caractéristiques des 3 chambres sont données dans le tableau 2.1.

	Tube	Chambre 1	Chambre 2	Chambre 3	Enceinte UHV
Pression (mbar)	1 à $\gtrsim 10^{-4a}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$	$10^{-8}$	$10^{-10}$
Libre parcours moyen <sup>b</sup> (m)	$10^{-5}$ à $\lesssim 10^{-1}$	$10^{-1}$	1	$10^2$	$10^4$
Distance parcourue (cm)	45 <sup>1</sup> $10^2$	1,5	33 <sup>1</sup> $40^2$	48	25
Diamètre de sortie (mm)	6	2	2,5	3	$3, 3 \times 5, 4^{1,c}$ $3, 3 \times 4, 0^{2,c}$
Vitesse de pompage (l.s <sup>-1</sup> )	$\emptyset$	500	100	100	1000

<sup>a</sup>La pression décroît depuis l'entrée du gaz dans le tube jusqu'à la chambre 1

<sup>b</sup>Libre parcours moyen pour une section efficace de collision de  $1 \text{ \AA}^2$  et une température de 300 K.

<sup>c</sup>Axes verticaux et horizontaux de l'ellipse d'intersection du jet avec la surface.

TAB. 2.1: Caractéristiques du pompage différentiel. Les valeurs notées <sup>1</sup> font référence au jet n°1, et <sup>2</sup> au jet n°2.

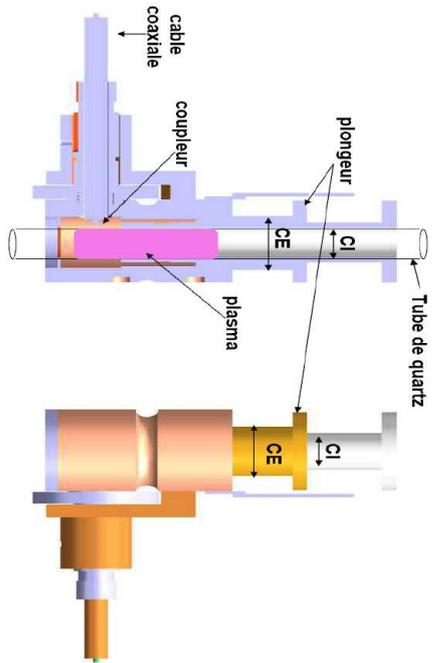
Le jet en sortie du tube dans la chambre 1 est de type effusif selon le critère de Knudsen  $K_n = \frac{\lambda}{D}$ , où  $\lambda$  est le libre parcours moyen, et  $D$  le diamètre de l'ouverture. A cet endroit, la pression dans le tube est légèrement supérieure à la pression dans la chambre 1 ( $10^{-4}$  mbar).  $\lambda$  est donc de l'ordre de quelques centimètres, tandis que  $D = 6$  mm. Nous travaillons donc dans un régime où  $K_n \gtrsim 1$ , et donc en régime effusif; par opposition au régime de jet libre supersonique ( $K_n \ll 1$ ). La température du gaz dans le jet est donc proche de la température du gaz dans le tube.

Pendant l'utilisation du jet, il existe une diffusion inévitable depuis la chambre 3 vers l'enceinte principale à travers le dernier diaphragme. Une remontée de pression dans l'enceinte principale est alors observée de l'ordre de  $2 \times 10^{-11}$  mbar.

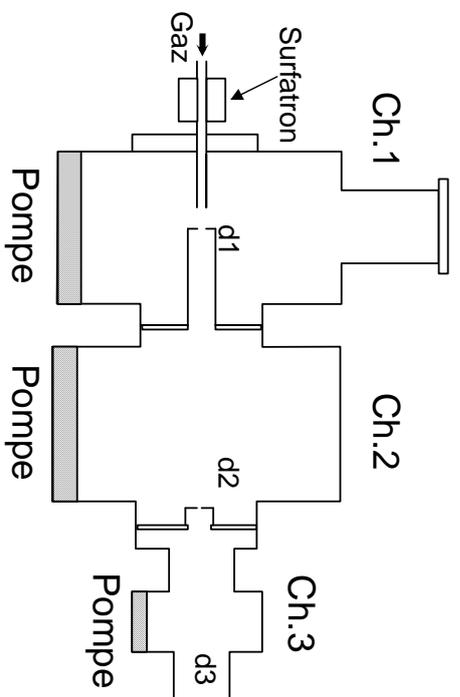
Les schémas de la figure 2.6 montrent la différence entre les jets N°1 et 2. Le jet N°2 est construit dans l'axe, ce qui permet d'économiser la partie coudée en téflon présente dans le jet N°1. La recombinaison des atomes dans cette zone étant évitée, on peut travailler à des pressions légèrement supérieures et obtenir un meilleur flux. En contrepartie, le rayonnement émis par le plasma est susceptible d'irradier la surface, ce qui est impossible dans le cas du jet N°1.

### 2.5.3 Etalonnage en flux du jet

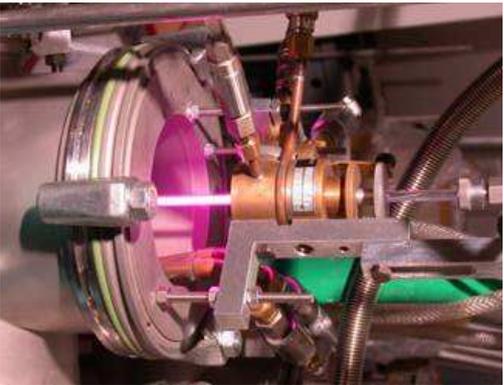
Les flux des jets moléculaires sont estimés à  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  pour le jet N°1 et  $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  pour le jet N°2, tous deux avec une erreur de  $\sim 30\%$ .



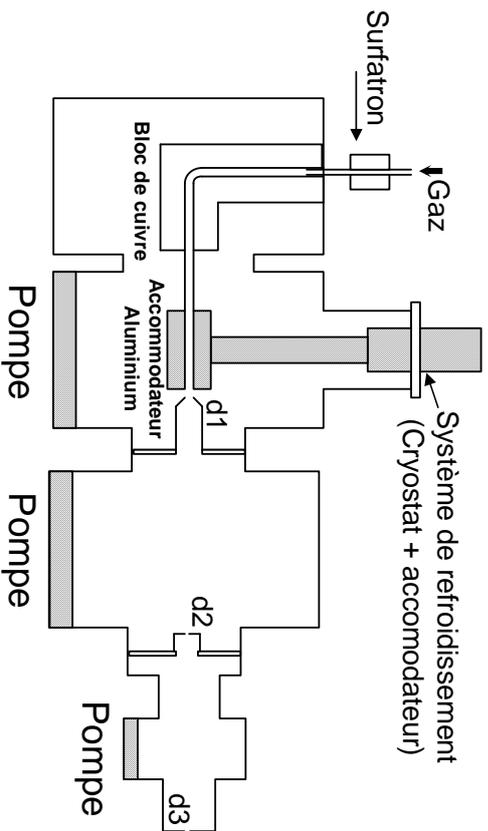
Détails du Surfatron



Coupe du Jet n°2



Plasma en sortie du Surfatron, Jet n°1



Coupe du Jet n°1

FIG. 2.6: Jets atomiques. Le Surfatron est représenté dans le quart supérieur gauche. La photographie montre la décharge micro-onde en fonctionnement avec  $H_2$ . Le plasma est entraîné par l'écoulement du gaz en dehors du Surfatron. Les jets N°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 peut être refroidi à l'aide d'un accommodateur relié à un cryostat.

Le flux est mesuré indirectement par deux méthodes. Elles consistent toutes deux à comparer une mesure réalisée au moyen du jet à une mesure pour laquelle le gaz est introduit sous forme de pression résiduelle dans l'enceinte. La pression résiduelle est en effet facilement mesurable à l'aide de la jauge de pression, et elle correspond à un flux de molécules, le gaz étant à température ambiante dans l'enceinte.

La première méthode consiste à mesurer le signal QMS quand il est traversé par le jet. Ce signal est alors comparé au signal mesuré quand une pression partielle est introduite dans l'enceinte pour en déduire le flux.

La seconde méthode est plus indirecte. Elle met en oeuvre des expériences d'adsorption-désorption sur la surface. Lorsque le jet atteint la surface froide du porte échantillon, les molécules peuvent s'y adsorber. Il est alors possible de détecter à l'aide du QMS la quantité de molécules adsorbées en réchauffant le porte échantillon pour activer la désorption (voir chap. 3). La comparaison de la quantité de molécules adsorbées 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 effectif sur la surface. L'erreur de 30% annoncée dans la mesure des flux reflète le désaccord entre les deux méthodes.

#### 2.5.4 Système de refroidissement du jet 1

La figure 2.6 montre le système cryogénique dans la chambre 1 du jet N°1. Il s'agit d'un cryostat Ars cryo modèle DE202 permettant d'atteindre 10 K. A son extrémité est fixé un bloc d'aluminium. L'aluminium allie les avantages d'une bonne conductivité thermique et d'un taux de recombinaison faible pour l'hydrogène à sa surface, cette dernière propriété étant due à la présence d'une couche d'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui donne à sa surface des propriétés similaires au Pyrex (Toennies et al., 1979; Koch & Steffens, 1999). La conductivité thermique entre le cryostat et l'aluminium est assurée par une rondelle de feuille d'argent. La température minimale atteinte est 20 K. Elle peut-être régulée jusqu'à 300 K.

La caractérisation complète de ce système est toujours en cours. La température rotationnelle des molécules dans le jet peut être déterminée en recensant les populations dans les différents états rovibrationnels des molécules du jet de  $\text{D}_2$  par spectroscopie REMPI (cf. sect. 2.6). Cette température peut être un bon indicateur de la température cinétique dans l'hypothèse d'un bon équilibre thermodynamique dans la zone de refroidissement. Une autre manière de mesurer la température cinétique nécessiterait la mise en place d'un hacheur sur le trajet du jet associé à une mesure de pression par jauge rapide pour obtenir une mesure de la distribution des vitesses des atomes. Ce dispositif est en cours de conception.

### 2.5.5 Dépôt par pression résiduelle

Les jets sont équipés d'un dispositif qui permet d'alimenter directement en gaz les chambres 3 de façon régulée. Ce système permet d'introduire dans l'enceinte une pression résiduelle contrôlée pour exposer la surface au gaz. Nous appelons ce mode de dépôt *dépôt par pression résiduelle*.

## 2.6 Ionisation multiphotonique résonante (REMPI 2+1) et spectrométrie de masse à temps de vol

L'objet de ce diagnostic est la mesure des populations rovibrationnelles des molécules désorbées de la surface. Pour ce diagnostic, un faisceau laser UV traverse 2 hublots ( $\text{MgF}_2$ ) selon un axe parallèle à la surface de l'échantillon. Ce faisceau est focalisé ( $f \sim 350$  mm) à quelques mm de l'échantillon, de manière à sonder préférentiellement les molécules provenant de la surface sans toutefois la toucher. Les molécules présentes dans la zone de focalisation sont ionisées par REMPI (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization) puis détectés par un spectromètre de masse à temps de vol (cf. part. 2.6.3). Les molécules sont ionisées sélectivement par résonance selon la longueur d'onde choisie et selon leur état quantique. Cette méthode permet ainsi de mesurer les populations rovibrationnelles des molécules issues des réactions de surface. Elle est appliquée aux molécules d'hydrogène durant cette thèse.

### 2.6.1 Ionisation REMPI

L'énergie nécessaire pour ioniser une molécule d'hydrogène depuis le niveau fondamental est 15,42 eV. Cette énergie correspond à un photon de longueur d'onde  $\lambda = 80$  nm. Or pour  $\lambda < 200$  nm, les constituants de l'air comme  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  absorbent le rayonnement UV et imposent de créer et propager le rayonnement sous vide (VUV). Pour contourner cette difficulté, il est possible de franchir le seuil d'ionisation en utilisant l'absorption simultanée de 3 photons de longueurs d'onde supérieures à 200 nm qui sont très faiblement absorbés dans l'air. Les sections efficaces d'absorption à 3 photons sont cependant très petites ( $\sim 10^{-83}$  cm<sup>6</sup>) et imposent des rayonnements intenses difficiles à mettre en oeuvre.

Pour certaines valeurs de  $\lambda$ , la section efficace du processus est fortement augmentée. Ce sont celles pour lesquelles l'énergie de 2 photons correspond à l'énergie nécessaire à une transition vers un état électronique excité (voir la figure 1.2). Ces longueurs d'onde sont dites résonantes. Pour des raisons de parité, ce niveau intermédiaire est atteint par l'absorption de 2 photons (section efficace  $\sim 10^{-48}$  cm<sup>4</sup>). Compte-tenu du flux de photons nécessaire à la réalisation de l'étape à 2 photons, l'étape d'absorption du 3<sup>ème</sup> photon est

saturée. Le processus total, appelé REMPI 2+1, a l'efficacité d'un processus à 2 photons

L'état électronique excité à 2 photons pour  $\lambda$  de 200 à 300 nm est celui à double minimum noté E,F. Les transitions sont notées  $E,F(v',J') \leftarrow X(v'',J'')$ . Les nombres quantiques de vibration et de rotation sont  $(v'',J'')$  pour l'état de départ X,  $(v',J')$  pour l'état d'arrivée E,F.

Les caractéristiques principales du processus sont les suivantes :

- Les règles de sélection sont  $\Delta J = J' - J'' = -2, -1, 0, 1$  ou  $2$ . En pratique, seules les transitions correspondant à la branche Q ( $\Delta J = 0$ ) sont observées, les autres étant 30 fois plus faibles (Pozgainer et al., 1994).
- L'ionisation est sélective en  $v''$  et  $J''$ . C'est à dire que la quantité d'ions créés pour une longueur d'onde en résonance dépendra de la population du niveau  $X(v'',J'')$  de départ.
- La probabilité d'ionisation d'une molécule dépend du carré de l'intensité laser. Pour augmenter l'efficacité d'ionisation, le laser est donc focalisé dans la zone de détection.

L'intensité des signaux détectés dépend du nombre de molécules présentes dans la zone d'ionisation, de leur état rovibrationnel ainsi que de l'intensité du laser et donc de sa focalisation. Une étude de la dépendance du signal d'ions à l'intensité laser (dont une synthèse est disponible dans Dulieu, 1997) montre que le nombre d'ions collectés dépend de l'effet conjugué de la probabilité quadratique du processus multiphotonique et de la variation du volume effectif d'ionisation avec l'intensité laser. Les conditions expérimentales qui allient un faisceau au profil non-gaussien et une zone d'interaction dont la géométrie est liée à celle du jet complique cette analyse. En conséquence, le signal obtenu présente une dépendance d'ordre  $n$  qu'il faut mesurer en pratique (par exemple  $n = 1,4$  dans Pozgainer et al., 1994).

## 2.6.2 Chaîne Laser

La production d'un rayonnement laser accordable dans l'ultraviolet est réalisée par une chaîne de laser fabriquée par la société Quantel.

Le principe général repose sur la production d'un laser visible accordable en longueur d'onde suivie de la conversion de fréquence dans l'UV par des cristaux aux propriétés optiques non linéaires. La chaîne complète fait intervenir un laser de pompe (Nd :YAG) doublé en fréquence permettant l'excitation de lasers à colorants (TDL90). Il est à noter que pendant plus de 2 ans, Quantel a été incapable de nous fournir une laser 20 Hz stable en puissance.

### Laser Nd :Yag

Le Laser Nd :Yag est un modèle Quantel YG981 E20 Q-switched. Il délivre à 20 Hz des impulsions d'une durée de 8-11 ns. L'énergie de chaque impulsion

est de 1600 mJ. Sa longueur d'onde est 1064 nm.

Ce faisceau infrarouge est doublé en fréquence à 532 nm dans un cristal. Ce faisceau laser vert est divisé en deux faisceaux d'énergies égales. Les deux faisceaux laser à 532 nm, d'impulsions de 400 mJ, vont alimenter les Lasers à colorant TDL1 et TDL2. Nous disposons en effet de deux lasers à colorant témoins d'une époque où le laboratoire utilisait le rayonnement VUV. De la sorte nous disposons de la possibilité de sonder 2 longueurs d'ondes différentes sans avoir à changer de colorant. Cela permet d'accélérer la mesure des populations des états rovibrationnels de H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> dont les transitions sont très espacées en longueur d'onde. La fraction non convertie résiduelle du faisceau à 1064 nm (600 mJ) peut être utilisée pour effectuer du mélange de fréquence dans les lasers à colorant.

### Lasers à colorant

Le principe du laser à colorant repose sur l'excitation des molécules complexes d'un colorant (ou d'un mélange de colorants) par pompage avec le laser 532 nm. Compte tenu de la gamme de longueurs d'onde souhaitée (200-300 nm), nous utilisons des colorants de type Rhodamine dont l'émission induite se situe dans le rouge. Un colorant ou un mélange de colorant donné émet sur une gamme de longueurs d'onde de largeur typique 20 nm. La sélection de la longueur d'onde se fait par ajustement de la fréquence de résonance de la cavité laser grâce à un réseau dont l'angle est variable.

La génération d'harmoniques s'obtient par "tripling" du rouge en 2 étapes (TDL1) ou par "doubling" du rouge et "mixing" avec l'infrarouge résiduel du YAG de pompage (TDL2). Les fréquences correspondantes sont exprimées ci-dessous :

$$\begin{aligned}
 \text{"tripling" : } & \left\{ \begin{array}{l} \omega_R \xrightarrow{\text{Doubling}} \omega_B = 2\omega_R \\ \omega_R + \omega_B \xrightarrow{\text{Mixing}} \omega_{UV} = 3\omega_R \end{array} \right. \\
 \text{"mixing after doubling" : } & \omega_B + \omega_{IR} \xrightarrow{\text{Mixing}} \omega_{UV} = (\omega_R^{-1} + \omega_{IR}^{-1})^{-1}
 \end{aligned}$$

Les performances obtenues sont variables avec la longueur d'onde. Elles correspondent typiquement à 1 mJ par impulsion UV.

Deux difficultés techniques se présentent lors des balayages de la longueur d'onde pour l'enregistrement des spectres :

La première vient du fait que l'efficacité de la génération d'harmoniques dans les cristaux est fonction de l'angle de propagation de la lumière par rapport aux axes des cristaux. L'angle optimal étant dépendant de la longueur d'onde, il faut ajuster en permanence l'orientation des cristaux par rapport au faisceau laser quand la longueur d'onde varie. De plus, afin de conserver en permanence le même trajet optique en sortie, chaque cristal est associé à un élément optique compensateur dont l'orientation varie en sens inverse de celle du cristal. Cet ajustement est piloté par un système de retro-contrôle qui optimise l'intensité lumineuse en permanence. Ce système, appelé UV

tracking, se révèle efficace lorsque l'intensité lumineuse est importante (au maximum de rendement d'un colorant), et plus délicat d'utilisation lorsque l'intensité est faible (dans les ailes de la courbe d'excitation d'un colorant).

La deuxième difficulté provient du fait que la génération d'harmoniques dans le laser a lieu dans l'axe de propagation du faisceau principal. En pratique, rouge, bleu, et UV (et éventuellement IR) sont mélangés et doivent être séparés. Cette séparation est réalisée au moyen d'un prisme de Pellin-Broca qui permet une bonne dispersion pour une faible perte d'intensité. L'angle de sortie UV du prisme dépend de la longueur d'onde générée. Il faut donc orienter automatiquement ce prisme quand la longueur d'onde varie pour que le laser reste focalisé devant la surface. Deux solutions ont été testées. La première fût l'utilisation d'un système optoélectronique à rétro-contrôle similaire à ceux utilisés pour orienter les cristaux. Ce système a été abandonné car trop sensible aux variations de puissance de notre laser (cf. l'introduction de cette section). Le système adopté est purement optique et est composé d'une chaîne de quatre prismes de Pellin-Broca (fig. 2.7). Dans une telle chaîne, les déviations induites par chaque prisme se compensent. L'angle de sortie du faisceau est au final invariant avec la longueur d'onde. En pratique, les pertes mesurées au travers de l'ensemble du système sont de l'ordre de 15%, ce qui est acceptable.

L'intensité du laser UV est mesurée au moyen d'un micro-joulemètre rapide qui donne l'énergie au coup par coup (LaserProbe, Modèle Rjp735). Cette mesure permet de corriger au coup par coup les variations de la puissance laser dont l'influence sur le signal est importante comme nous l'avons vu précédemment.

### 2.6.3 Spectromètre de masse à temps de vol

Le schéma du spectromètre de masse à temps de vol (ou TOF pour Time Of Flight), situé face à la surface, est représenté sur la figure 2.8 (voir aussi fig. 2.1). Il se compose d'un système de collecte des ions, d'un système d'amplification et d'un système d'acquisition.

#### Collecte des ions

Le TOF fonctionne sur le principe de Wiley-McLaren (Wiley & McLaren, 1955) comportant une zone d'extraction et une zone d'accélération des ions et permet une bonne résolution en masse. Les tensions présentées sur la figure 2.8 ont été ajustées en fonction de la longueur de chaque zone. Elles sont réajustées en fonction de la tension appliquée sur le détecteur. Les caractéristiques typiques des signaux d'hydrogène sont données dans la table 2.2.

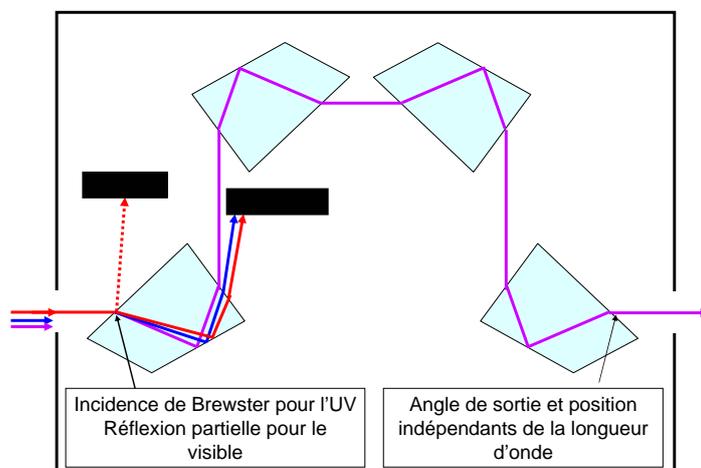


FIG. 2.7: Système à 4 prismes de Pellin-Broca. Les dimensions réelles de la boîte sont  $20 \times 20$  cm.

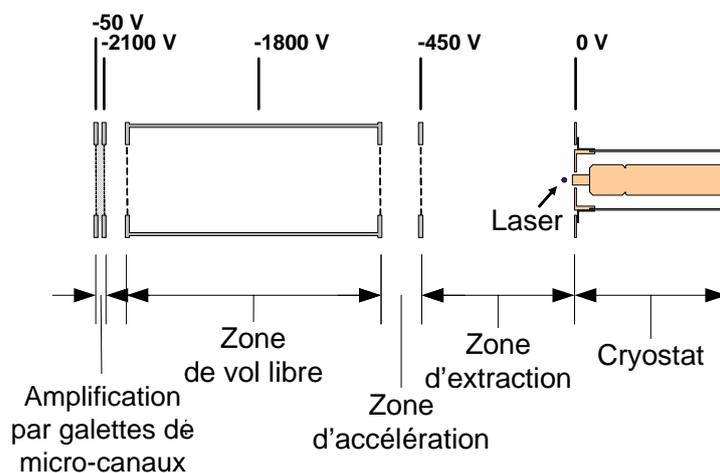


FIG. 2.8: Spectromètre de masse à temps de vol (TOF). La tête du cryostat fait office de contre-électrode reliée à la masse. Les tensions sont indicatives et sont ajustées pour améliorer l'intensité des signaux et la dispersion en masse.

Espèce	Temps ( $\mu\text{s}$ )	Dispersion (ns)
Photon	0	50
H	0,6	20
H <sub>2</sub>	0,9	10
D <sub>2</sub>	1,3	10

TAB. 2.2: *Caractéristiques des signaux de temps de vol pour les espèces observées. Les photons sont issus de la diffusion par les hublots et d'autres éléments de l'expérience vers le détecteur. Ils sont pris pour référence de temps.*

### Amplification

L'amplification se fait par un système de galettes de micro-canaux (MCPs). Les ions frappent la surface d'une galette en fin de parcours et produisent des cascades d'électrons dans les micro-canaux et donc un courant qui peut être enregistré.

La tension nominale de travail des MCPs est 2050 V. Elle permet de travailler sur un domaine où le gain présente un plateau, le signal ayant la même intensité pour chaque impact. En pratique, nous avons souvent travaillé sous ce seuil afin d'éviter d'endommager les MCPs par l'amplification trop importante du signal parasite créé par les photons issus de la diffusion du faisceau laser vers les galettes. Nous avons beaucoup travaillé pour réduire cette diffusion et pouvoir améliorer l'amplification des signaux utiles. De nombreuses solutions ont été testées. Nous avons limité la diffusion en améliorant la qualité du faisceau laser par filtrage spatial et en améliorant la qualité optique des hublots. Nous avons modifié des éléments du spectromètre pour limiter spatialement la diffusion des photons vers le détecteur. L'utilisation d'une tension pulsée sur les MCPs a également été testée. L'utilisation de hublots en MgF<sub>2</sub> (et non simplement en quartz, malgré l'adjonction d'un traitement anti-reflet dans l'UV) s'est avérée essentielle dans la limitation des signaux liés à la diffusion de la lumière incidente.

### Acquisition du signal

Le courant de sortie des MCPs est envoyé sur un oscilloscope numérique rapide Lecroy Waverunner 6050. Il permet l'acquisition sur 4 voies avec une fréquence d'échantillonnage de 5 Géchantillons/s. L'acquisition est déclenchée à chaque tir laser. L'oscilloscope peut réaliser de nombreuses opérations en temps réel sur les signaux dont il fait l'acquisition. Il permet par exemple de sélectionner, à l'instar d'un boxcar, la partie du signal qui correspond à l'impact des ions sur le détecteur et d'en calculer l'intégrale. Il donne ainsi l'intensité du signal d'ion pour chaque tir laser. Ces valeurs sont stockées dans une mémoire qui peut contenir jusqu'à 1000 mesures. Il peut en même

temps enregistrer un signal proportionnel à l'intensité laser, délivré par le micro-joulemètre.

La profondeur mémoire de 1000 mesures est en pratique trop petite car elle limite à 50 s le temps d'acquisition continue. Une fonctionnalité spécifique de l'oscilloscope permet d'étendre cette limite en échangeant les données en temps réel avec un programme créé par l'utilisateur. Nous avons développé un programme en C++ qui utilise cette fonctionnalité et permet ainsi de lire à chaque acquisition l'intensité du signal d'ion calculée par l'oscilloscope et de l'enregistrer dans une mémoire de  $10^6$  valeurs.

## 2.6.4 Spectres REMPI

### Expériences

Les raies de l'hydrogène moléculaire correspondant aux transitions  $E, F(v', J') \leftarrow X(v'', J'')$  sont très espacées. Dans l'UV, les raies rotationnelles sont espacées typiquement pour les premiers niveaux d'environ 0,2 nm tandis que les raies vibrationnelles sont espacées d'environ 7 nm. Leur largeur est déterminée par la résolution du laser et vaut typiquement 2 pm. Dans le cas où le rayonnement UV excitateur est généré par doublage de fréquence dans les TDL, les espacements des longueurs d'onde valent le double des valeurs indiquées ci-dessus. Comme les signaux attendus issus de la surface peuvent être très faibles, il est indispensable de placer le laser à la longueur d'onde exacte de transition, à moins de 5 pm près. Nous avons utilisé un montage expérimental annexe pour localiser les raies de  $H_2$  et  $D_2$  afin de préparer les futures expériences. Ce travail est toujours en cours mais nous avons déjà pu identifier un certain nombre de longueurs d'onde.

Le montage est installé sur un dispositif annexe sous vide-secondaire. Il dispose d'un spectromètre de masse à temps de vol qui permet la détection des ions suivant un principe similaire à celui de l'expérience principale. Les molécules proviennent d'une lampe dans laquelle elles sont excitées (fig. 2.9). La lampe a été développée durant durant la thèse de Malmasson (1994). Cette lampe est constituée d'un filament de Tungstène porté à haute température ( $T > 1000$  K). Il permet d'obtenir des molécules excitées dans des états de rotation et vibration élevés par deux effets : l'excitation directe par collision avec le filament et la dissociation par collision avec le filament (A sur le dessin) suivie de recombinaison sur les parois froides (B et C).

### Expérience test avec la lampe : spectre REMPI $E, F(0, J') \leftarrow X(2, J'')$

Le spectre (c) de la figure 2.10 montre un exemple typique de spectre REMPI(2+1) pour des molécules  $D_2$  excitées rovibrationnellement. On observe la branche Q dans les 5 premiers niveaux de rotation, ce qui permet de caractériser la distribution de population rotationnelle du niveau  $v=2$ .

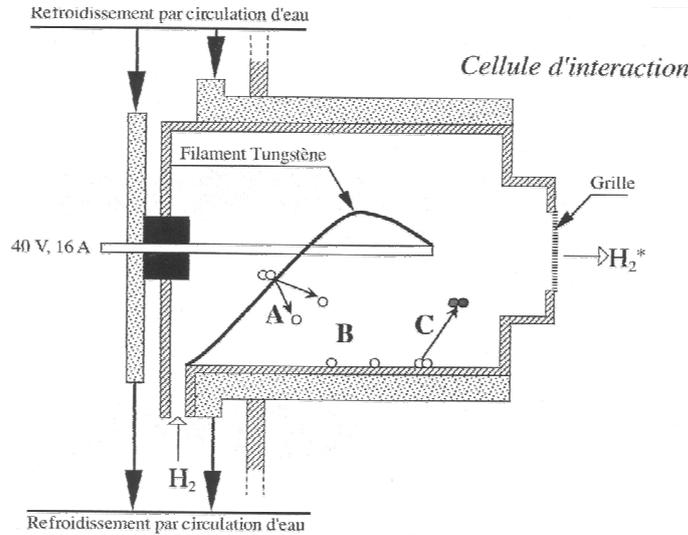


FIG. 2.9: Lampe à hydrogène moléculaire. Le filament de Tungstène est chauffé par effet Joule. Les molécules qui le heurtent sont soit excitée dans rovibrationnellement, soit dissociée. Les atomes ainsi formés se recombinent sur la paroi à 290 K et forment des molécules excitées. (Malmasson, 1994)

**Détermination des populations :** Les probabilités de transition multiphotoniques sont intrinsèquement quasi-identiques d'une raie à l'autre au sein d'une même branche Q (facteurs de Hönl-London  $\approx 1$ ) (Rinnen et al., 1991; Pozgainer et al., 1994). On peut donc obtenir la population relative de chaque niveau, à condition de corriger les amplitudes mesurées des variations de l'intensité laser d'une raie à l'autre. Cette correction est appliquée en divisant l'amplitude de chaque raie par  $I^n$  où  $I$  est l'intensité laser mesuré pendant l'enregistrement du spectre. L'ordre  $n \approx 1,5$  de la transition a été mesuré au maximum de chaque raie par des mesures systématiques en faisant varier l'intensité laser.

Si les molécules sondées sont à l'équilibre thermodynamique, la distribution de population est celle de Boltzmann

$$N(v, J) = \frac{g_n(2J + 1)e^{-E_{v,J}/kT}}{\sum_{v,J} N(v, J)}$$

où  $E_{v,J}$  est l'énergie du niveau  $(v, J)$

et  $g_n$  la dégénérescence nucléaire pour ce niveau

Il est alors possible d'attribuer une température en traçant un diagramme d'excitation; en portant  $\log [N(v, J) \sum N(v, J) / (g_n(2J + 1))]$  en fonction de  $E(v, J)$ , on obtient une droite de pente  $-E/kT$  (figure 2.11).

La température mesurée figure 2.11 peut sembler surprenante au premier abord car elle est proche de la température ambiante alors que les molécules

détectées sont dans l'état de vibration  $v=2$  qui correspond à une température d'excitation vibrationnelle supérieure à  $10^4$  K. Il faut garder à l'esprit que la lampe ne produit pas un gaz à l'équilibre thermodynamique. Nous observons sans doute la conséquence d'un mécanisme de désexcitation par collisions sur les parois froides de la lampe plus efficace pour la désexcitation rotationnelle que pour la désexcitation vibrationnelle. Nous ne nous attarderons pas d'avantage sur l'interprétation de la température rotationnelle mesurée pour le gaz issu de la lampe. Elle est utilisée ici uniquement en tant que source de molécules excitées pour ajuster la longueur d'onde du laser sur les transitions REMPI.

**Expérience test avec FORMOLISM : spectre REMPI  $E,F(0,J') \leftarrow X(0,J'')$ .** Les figures 2.10(a) et 2.10(b) présentent un second exemple de spectre obtenu dans l'expérience FORMOLISM, pour des molécules  $H_2$  et  $D_2$  introduites à température ambiante. On distingue à nouveau la branche Q caractéristique pour les premières valeurs de  $J$ . L'intérêt de cette mesure est de tester la limite de sensibilité de détection dans notre expérience. Ces mesures montre qu'il est possible de détecter les molécules sous forme de trace car la pression partielle est de  $3 \times 10^{-9}$  mbar. Néanmoins, on peut s'attendre à ce que la pression partielle des molécules formées soit encore plus faible. Afin de déterminer et caractériser l'état rovibrationnel des molécules formées sur notre échantillon et libérées en phase gazeuse, on devra donc procéder de la manière suivante :

1. caler la longueur d'onde laser sur une transition d'un niveau rovibrationnel excité à l'aide de la lampe,
2. focaliser le laser au centre de FORMOLISM, comptabiliser le nombre d'ions et l'intensité laser sur un grand nombre de tirs laser
3. recommencer la procédure pour chacune des raies accessibles.

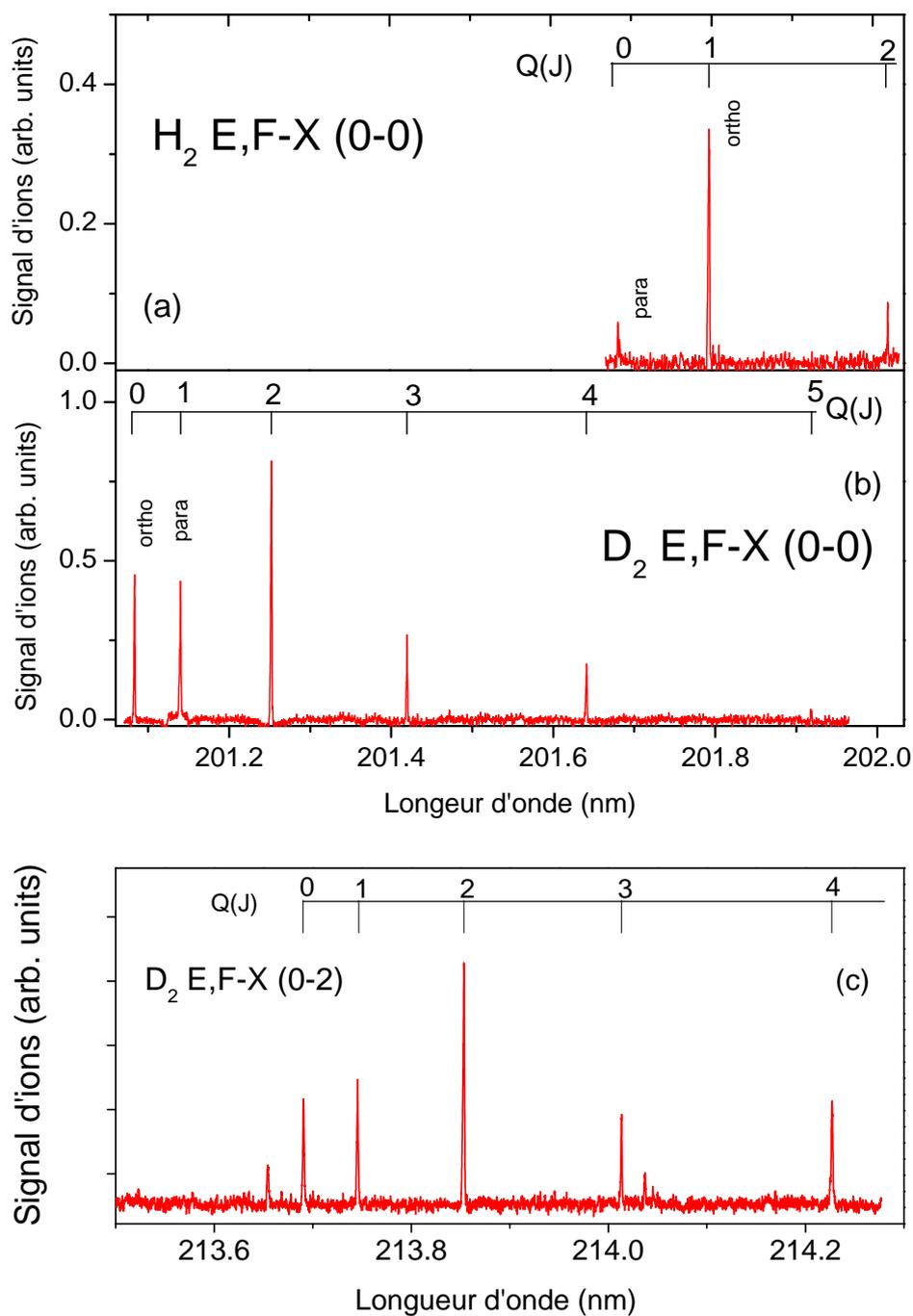


FIG. 2.10: Spectres REMPI d'hydrogène moléculaire. (a) : Spectre de  $H_2$  à 300 K dans FORMOLISM à  $3 \times 10^{-9}$  mbar. (b) : Spectre de  $D_2$  à 300 K dans FORMOLISM à  $3 \times 10^{-9}$  mbar. (c) Spectre de  $D_2$  obtenu avec la lampe à haute température à  $10^{-6}$  mbar.

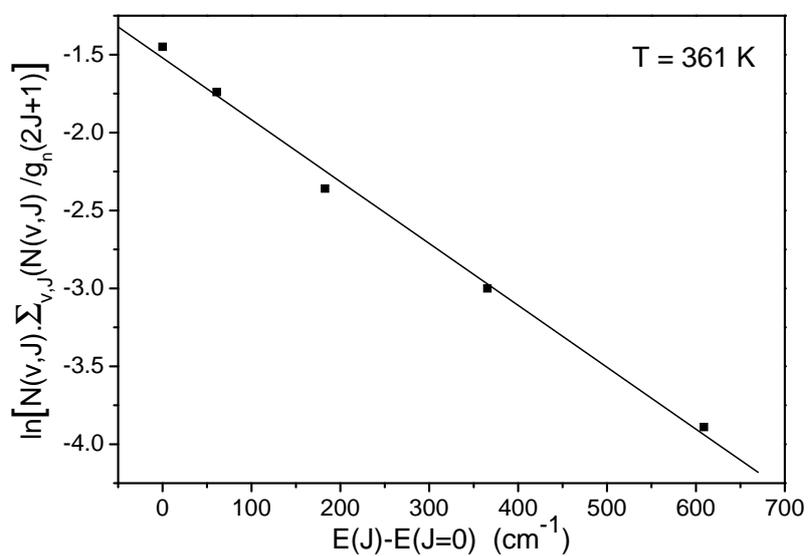


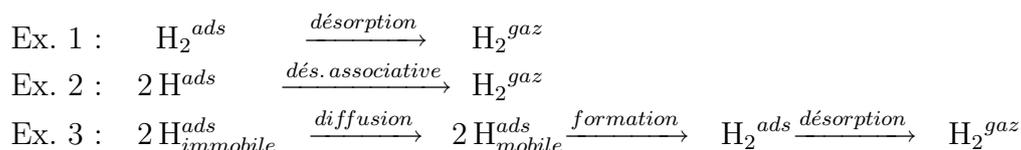
FIG. 2.11: Diagramme d'excitation pour  $D_2$ ,  $v=2$ . L'ajustement d'une fonction linéaire passant par les points de mesures donne une température rotationnelle de 361 K.

## Chapitre 3

# Expériences de Désorption Programmée en Température (TPD) et méthodes d'analyse

Les expériences TPD (Temperature Programmed Desorption) consistent à réchauffer une surface en imposant une montée de la température linéaire dans le temps tout en analysant de façon résolue en masse les espèces qui en désorbent. Le chauffage active les processus de désorption qui auraient lieu au bout d'un temps très long à basse température. L'expérience TPD peut impliquer des mécanismes de diffusion et de réaction entre les espèces ayant lieu avant la désorption elle-même, comme c'est le cas pour la formation d'hydrogène moléculaire sur les surfaces de glace.

Les exemples ci-dessous sont des équations de désorption de  $H_2$  pour trois voies différentes :



Le premier exemple est une désorption élémentaire, dans laquelle les molécules adsorbées sont libérées dans la phase gazeuse. Le deuxième exemple montre une désorption associative qui correspond à la réaction de formation de  $H_2$  sur la surface. Une telle réaction peut être composée de sous-processus détaillés dans l'exemple 3. Dans ce cas, le TPD induit alors un processus de diffusion qui rend les atomes mobiles sur la surface ou augmente leur mobilité ; il est suivi par une réaction entre atomes ; il s'achève par un processus de recapture des molécules pour lequel la désorption ne suit pas immédiatement la formation. Le TPD est donc un outil d'étude des mécanismes réactionnels complexes se produisant des surfaces.

Nous développons dans le présent chapitre les différentes méthodes d'interprétation des expériences TPD.

### 3.1 Désorption et TPD

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  $r$  :

$$r(N, E_{\text{ads}}, T) = -\frac{dN}{dt} = AN^n e^{-E_{\text{ads}}/kT} \quad (3.1.1)$$

les différents termes étant :

$E_{\text{ads}}$	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 d'efficacité de la désorption
$T$	la température de la surface
$k$	la constante de Boltzmann

Il est à noter que la grandeur  $r/N^n$  est une fréquence de désorption et représente donc l'inverse du temps de résidence  $\tau_{\text{res}}$  sur la surface. Les énergies sont ici comptées positivement vers le fond du puits d'adsorption, l'énergie nulle correspondant à celle d'une particule libre. Cette inversion de l'échelle est compensée par l'introduction d'un signe  $-$  devant les énergies dans les calculs.

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

$$T = T_0 + \beta t \quad \text{soit} \quad \beta = \frac{dT}{dt} \quad (3.1.2)$$

En pratique, les espèces qui désorbent sont détectées par le QMS. L'intensité du signal est proportionnelle à  $r$  car nous sommes en régime de pompage efficace ( $\frac{dN}{dt} \ll v_{\text{pomp}}$ ).<sup>1</sup> C'est donc directement le taux de désorption  $r$  qui est mesuré avec le QMS.

L'ordre  $n$  correspond au nombre de réactants nécessaires pour activer la désorption. Il correspond en général aux coefficients stoechiométriques dans les équations de désorption. Les figures 3.1(a), 3.1(b) et 3.1(c) montrent des TPD d'ordre 0, 1 et 2. L'ordre 0 traduit une cinétique de désorption indépendante de la quantité d'adsorbat disponible. Ce régime correspond à la désorption d'un adsorbat en multicouche, où le nombre d'éléments de surface prêts à désorber est constant pendant une durée relativement longue. La croissance exponentielle prédomine et permet d'atteindre des taux de désorption de plusieurs  $\text{ML.s}^{-1}$  avant d'atteindre la dernière couche. L'ordre 1 correspond à la désorption d'un adsorbat dont le taux de couverture est

<sup>1</sup>Voir également ci-après section 3.4.3

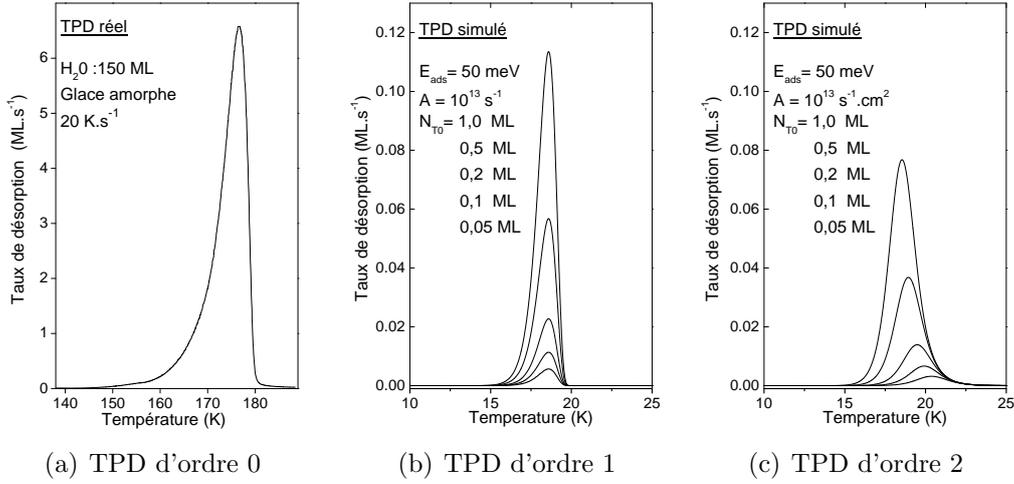


FIG. 3.1: Profils de désorption typiques de TPD d'ordre 0, 1 et 2.

inférieur ou égal à une monocouche. Les TPD d'ordre 1 de quantités adsorbées différentes présentent des maximum alignés sur la même température. L'ordre 2 correspond à une désorption associative. La désorption nécessite la rencontre de 2 espèces adsorbées. Cette rencontre a une probabilité qui dépend du carré du taux de couverture. Le maximum d'un TPD d'ordre 2 se déplace vers les basses températures quand la quantité d'adsorbat augmente. Cette propriété, qui provient 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 au cours de la désorption, peut être illustrée par le calcul. En remarquant qu'à la température  $T_m$  du maximum de désorption  $d^2N/dt^2 = 0$ , l'énergie d'adsorption  $E_{ads}$  est obtenue en différenciant l'équation 3.1.1 :

$$E_{ads} = kT_m^2 \frac{A}{\beta} n N^{n-1} e^{-E_{ads}/kT_m} \quad (3.1.3)$$

Pour une énergie d'adsorption  $E_{ads}$  unique et une cinétique d'ordre  $n = 2$ , l'augmentation de  $N$  implique donc une diminution de  $T_m$ .

Si le facteur d'efficacité  $A$  est connu, il est possible de remonter à l'énergie d'adsorption, si elle est unique, à partir de l'équation (3.1.3). L'énergie apparaît cependant dans les deux membres de l'égalité. Il est donc nécessaire de poser par hypothèse une valeur pour cette énergie et de rechercher la convergence vers une valeur vérifiant l'égalité par une méthode itérative (Attard & Collins, 1998).

Mais l'hypothèse d'une énergie unique n'est pas vérifiée en général. C'est en particulier le cas pour l'adsorption d'hydrogène moléculaire sur la glace où l'énergie dépend de la couverture. Il faut alors mettre en place des méthodes d'analyse plus complexes.

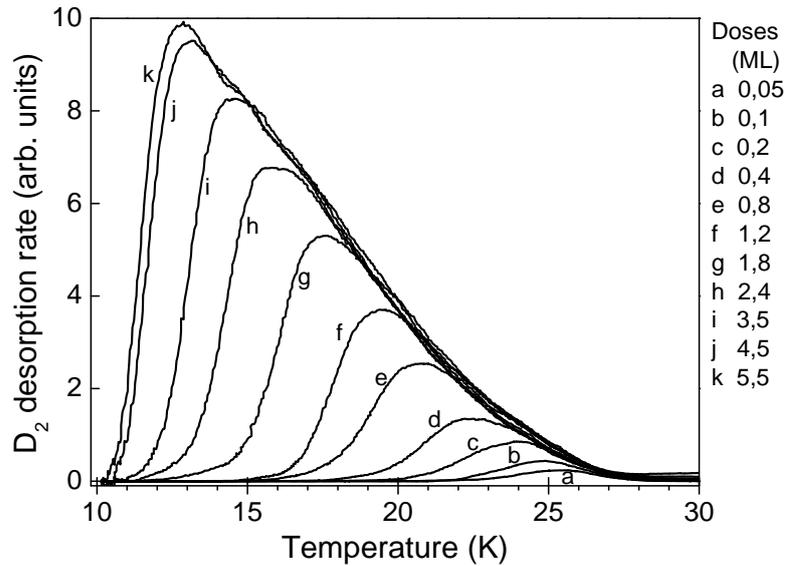


FIG. 3.2: TPD d'hydrogène moléculaire typique sur un film de glace d'eau amorphe poreuse de 10 ML préparée à 10 K. Désorption de doses de  $D_2$  croissantes de droite à gauche (0,05 – 4,5 ML)

### 3.2 Spécificité de la désorption d'hydrogène moléculaire sur la glace à basse température

La figure 3.2 montre une désorption d'hydrogène moléculaire depuis une glace amorphe poreuse effectuée pour des doses exposées croissantes sur la surface. La façon dont les courbes s'emboîtent avec un maximum de désorption qui se déplace vers les basses températures quand la couverture initiale augmente évoque une dynamique de désorption d'ordre 2. Il est cependant difficile de justifier un mécanisme de désorption d'ordre 2 pour la désorption de molécules qui ont été simplement adsorbées depuis la phase gazeuse. Il existe bien des mécanismes d'adsorption dissociatives de  $H_2$  sur du cuivre par exemple (Michelsen & Auerbach, 1991), qui conduisent alors à une désorption associative d'ordre 2, mais les énergies d'adsorption sont dans ce cas typiquement de l'ordre de l'énergie de liaison moléculaire, soit quelques eV, et impliquent alors une température  $> 900$  K. Une autre explication pour les courbes de la figure 3.2 doit alors être trouvée, qui fasse référence de façon plus réaliste à une désorption d'ordre 1.

La désorption d'ordre 1 est caractérisée par un pic étroit dont le maximum croît verticalement avec la dose. Pour interpréter les TPD d'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.

L'énergie de désorption  $E_{ads}$  et le facteur d'efficacité  $A$  dépendent alors de la quantité d'adsorbat  $N$  et l'équation 3.1.1 se réécrit sous la forme :

$$r(N, T) = -\frac{dN}{dt} = A(N)N e^{-\frac{E_{ads}(N)}{kT}} \quad (3.2.1)$$

C'est alors la forme de la fonction  $E_{ads}(N)$  qui détermine le profil général de la désorption. Nous observons à ce sujet que l'on peut distinguer deux régimes dans les courbes de désorption de l'hydrogène moléculaire sur la figure 3.2 : d'une part des fronts de départ de désorption dont la forme, spécifique à la dose adsorbée, est très raide à forte dose, tend vers une limite correspondant à une saturation, et devient très douce quand la dose diminue ; d'autre part des queues de désorption qui se superposent, dont la forme est indépendante de la dose et qui semblent donc caractériser la surface.

Le problème inverse qui consiste à retrouver la fonction de distribution des énergies d'adsorption  $E_{ads}(N)$  à partir d'un TPD n'est pas trivial. 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 3.2.1. Il existe dans la littérature de nombreuses méthodes d'inversion dont beaucoup sont comparées dans de Jong & Niemantsverdriet (1990) et Rudzinski et al. (2000a). La suite de ce chapitre illustre l'application de certaines d'entre elles.

### 3.3 Méthodes d'inversion

Les méthodes d'inversion présentées ici nécessitent un jeu de plusieurs expériences TPD réalisées sur la même surface. Le principe de ces méthodes repose en général sur l'exploitation des différences entre les courbes de désorption lorsque l'on fait varier un paramètre. Il s'agit le plus souvent de la dose initiale adsorbée, mais ce peut-être aussi la rampe de chauffage.

La première méthode présentée ici fait exception. Elle peut être appliquée sur une unique courbe TPD. Elle repose sur un principe de décomposition en TPD élémentaires. Les méthodes suivantes ne s'appuient pas sur ce principe mais exploitent l'équation 3.2.1.

Par la suite, nous aurons souvent besoin d'exprimer certaines quantités en fonction de la couverture. Il est possible de remonter à son évolution en fonction du temps par une simple intégration numérique du signal de désorption :

$$N(T) = \int_{T_0}^{\infty} r(T)\beta^{-1} dT - \int_{T_0}^T r(T)\beta^{-1} dT \quad (3.3.1)$$

où  $T_0$  est la température initiale de l'échantillon. Précisons également qu'il est courant dans la littérature d'exprimer la couverture en taux de couverture  $\theta$ . Il s'agit de la couverture normalisée par rapport à la couverture de la

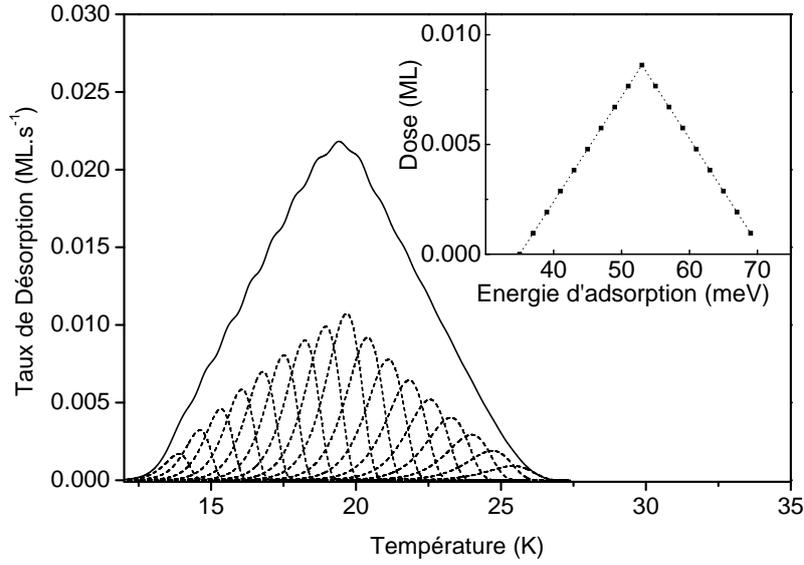


FIG. 3.3: Simulation d'une courbe de TPD d'ordre 1 pour une distribution d'énergie de forme arbitraire (triangle). La composante pour chaque niveau d'énergie est représentée en pointillés. Les poids pour chaque énergie sont représentés dans l'encart.

monocouche saturée  $N_{sat}$

$$\theta(T) = N(T)/N_{sat} \quad (3.3.2)$$

pour les surfaces régulières,  $N_{sat} \sim 1$  ML, cette valeur peut être beaucoup plus grande pour les surfaces poreuses.

### 3.3.1 Méthode par inversion d'un système d'équations linéaires surdéterminé

La figure 3.3 est une simulation qui montre comment une somme de TPD du premier ordre peut donner une courbe élargie. La méthode d'inversion est l'opération inverse de l'opération présentée sur cette figure. C'est-à-dire qu'elle consiste à considérer la courbe expérimentale comme une somme de TPD élémentaires. Dans cette approche, la valeur de  $A$  est préalablement figée. Chaque TPD élémentaire est associé à un niveau d'énergie  $E$ . Chaque niveau d'énergie est affecté d'une pondération  $p_E$  que l'on cherche à déterminer. Chaque mesure contient la contribution de l'ensemble des énergies possibles.

$$r(T) = \sum_E p_E r_E(T) \quad (3.3.3)$$

L'inversion du TPD est alors la projection du TPD dans la base des TPD élémentaires caractérisés par leurs énergies. En choisissant une telle base plus

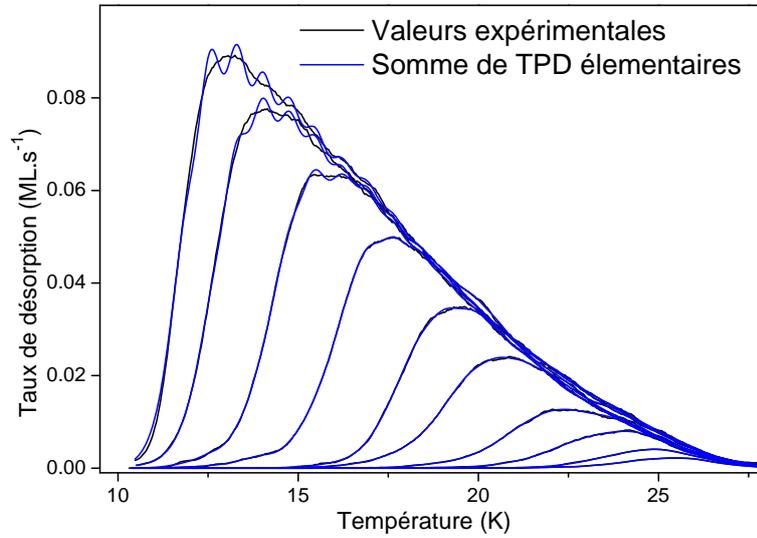


FIG. 3.4: **Méthode SEL** Courbes de TPD expérimentales et courbes synthétiques par somme de TPD élémentaires.

petite que le nombre de point de mesures, le système d'équations linéaires (SEL) est surdéterminé. Comme le signal réel est bruité et que cette description n'est pas idéale, il n'y a en général aucune solution au système. La méthode de résolution consiste à chercher les valeurs  $p_E$  qui reproduisent au mieux les données expérimentales selon le critère des moindres carrés. La littérature montre des améliorations pour cette approche, en y ajoutant par exemple un critère de forme afin de limiter les variations de la pondération qui apparaissent si on augmente le nombre de niveaux d'énergie dans la base (Koch et al., 1997). Nous avons pu constater que les courbes de désorption expérimentales peuvent être correctement décrites par cette méthode ainsi que le montre la figure 3.4, où un bon accord entre les courbes expérimentales et les courbes constituées d'une somme de TPD élémentaires peut être observé. Chaque courbe en bleu sur cette figure est une somme similaire à celle présentée sur la figure 3.3. Les énergies et les poids associés pour chaque TPD élémentaire sont montrés sur la figure 3.5. Nous retrouvons alors bien les caractéristiques observées pour le processus de désorption, notamment celle correspondant aux fronts montants des courbes de désorption qui nécessitent des poids distincts pour chaque expérience et celle correspondant aux queues de désorption qui partagent le même poids pour toutes les expériences.

Cette méthode permet de reproduire correctement les courbes de désorption et pourrait donc servir à décrire intégralement nos résultats expérimentaux. Cependant elle n'est pas satisfaisante pour deux raisons. Elle nécessite en premier lieu de fixer un facteur d'efficacité  $A$  arbitraire, alors qu'il a un rôle important dans la description du processus comme nous le verrons ultérieurement. En second lieu, la méthode est uniquement descriptive et n'ex-

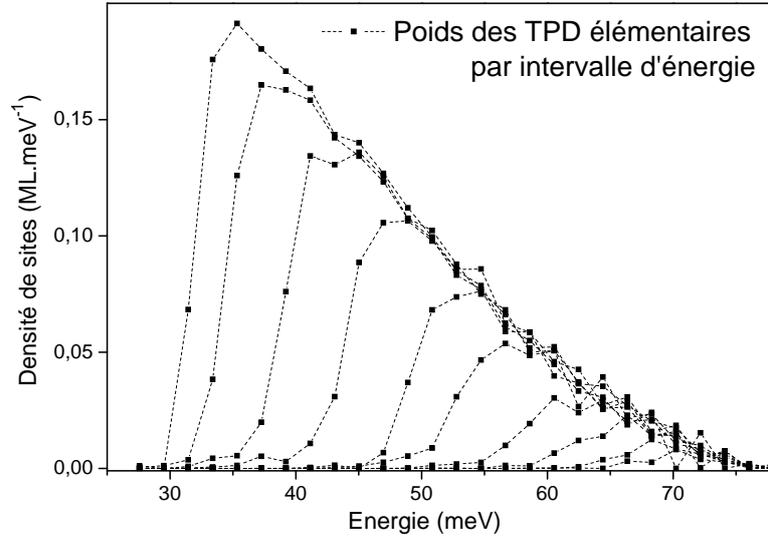


FIG. 3.5: **Méthode SEL** : Poids associés à chaque énergie obtenus par inversion d'un SEL.

plique pas la forme particulière des courbes et leur évolution en fonction de la dose adsorbée. Nous avons donc d'abord cherché dans la littérature d'autres méthodes, permettant de déterminer le facteur  $A$ . Nous avons par la suite développé notre propre modèle qui décrit la dépendance des énergies avec la dose adsorbée (voir paragraphe 3.4).

### 3.3.2 Méthode par optimisation du facteur d'efficacité $A$

Cette méthode n'a pas donné de résultats satisfaisants dans notre étude, mais elle a été utilisée dans d'autres travaux (Stirniman et al., 1996). Cette méthode fait l'hypothèse que  $E$  est une fonction continue de  $N$  et que le facteur d'efficacité  $A$  est une constante inconnue. En calculant  $N$  par intégration, chaque mesure  $r(N)$  est exprimée en fonction de  $E$  et  $A$ . En posant  $A$  constant, l'énergie de désorption  $E(N)$  est obtenue en inversant simplement l'équation 3.2.1.

$$E(N) = -kT \ln \left( \frac{r}{AN} \right) \quad (3.3.4)$$

Chaque courbe de désorption permet alors de calculer une fonction  $E(N)$ . La contrainte d'exprimer la même fonction  $E(N)$  quelle que soit la courbe utilisée, c'est-à-dire quelle que soit la dose initiale permet de rechercher  $A$ . La valeur de  $A$  retenue est celle qui minimise la différence entre les fonctions  $E(N)$  au sens des moindres carrés.

L'application de cette méthode sur les résultats expérimentaux de la figure 3.2 est illustrée par la fig. 3.6. Les courbes notées a, g et h dans la

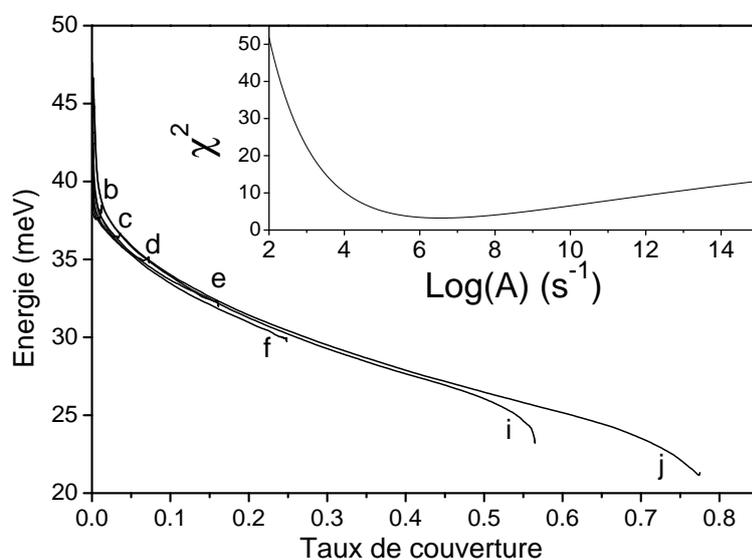


FIG. 3.6: **Méthode par optimisation du facteur  $A$**  : Le meilleur  $A$  est  $3,55 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Les fonctions  $E(N)$  sont montrées pour quelques doses correspondant aux TPD de la figure 3.2. Elles se recouvrent pour les faibles taux de couverture. Dans le cas idéal, ces courbes devraient se superposer en une courbe unique

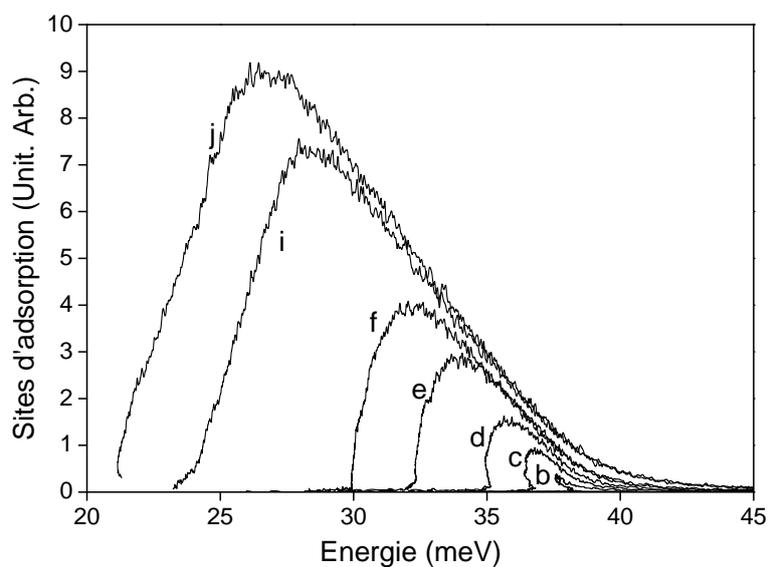


FIG. 3.7: **Méthode par optimisation du facteur  $A$**  : courbes de désorption tracées en fonction de l'énergie.

figure 3.2 ne sont pas représentées pour alléger le tracé et mettre en évidence le recouvrement imparfait des courbes. Une autre vision de ce résultat peut être obtenue en remarquant que, une fois la fonction  $E(N)$  connue, on peut faire correspondre les températures aux énergies et retracer ainsi les TPD en fonction de l'énergie (fig. 3.7). Cette figure a pour but de montrer la défaillance de la méthode. Le résultat obtenu est en effet inacceptable pour deux raisons. La première est que  $A$  est  $\sim 10^6 \text{ s}^{-1}$  alors que la valeur communément admise se situe autour de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ . La deuxième est que la variation de l'énergie durant la désorption n'est pas strictement croissante, comme on le remarque pour les faibles couvertures. Ce point n'est pas acceptable car les énergies les plus faibles doivent conduire en premier à la désorption. De plus, comme le taux de couverture varie très peu dans les premiers instants du processus TPD, l'énergie ne devrait pas non plus varier fortement aux très faibles taux de couverture.

L'exploitation de cette méthode nous enseigne qu'il est très difficile de remonter à la fois aux énergies d'adsorption  $E$  et au facteur d'efficacité  $A$  à partir de la seule équation 3.3.4.

### 3.3.3 Méthode de Habenschaden et Küppers

Présentée dans l'article de Habenschaden & Küppers (1984), cette méthode repose sur la propriété suivante :  $E$  et  $A$  sont constants au début de la désorption car  $N$  varie peu ( $N \sim N_0$ , où  $N_0$  est la dose initiale). Le pied du front montant de la courbe peut donc être reproduit par une simple loi de croissance exponentielle prenant  $A$  et  $E$  en paramètre,  $N$  étant fixé à  $N_0$ . Nous avons essayé par des méthodes d'ajustement par moindres carrés de retrouver le facteur  $A$  et l'énergie  $E$ . Nous avons tenté les approches  $A$  constant et  $A$  dépendant de  $N$ . Les résultats, qui ne sont pas présentés ici, ont abouti à des valeurs pour le facteur d'efficacité  $A$  beaucoup trop faibles ( $A \sim 10^6$ ) et cette méthode n'a pas été retenue non plus.

### 3.3.4 Méthode du graphe d'Arrhenius dite aussi méthode complète

Cette méthode permet dans son principe d'obtenir à la fois  $A(N)$  et  $E(N)$ . Elle utilise une propriété des courbes de TPD obtenues pour plusieurs taux de couverture initiaux. Nous avons déjà observé que les courbes de TPD se recouvrent toujours asymptotiquement du côté des hautes températures. Seules les zones étroites qui correspondent aux fronts montant sont séparées. Dans ces régions particulières, on peut repérer sur les différentes courbes des mesures de désorption qui ont lieu à un même taux de couverture mais à des températures différentes. Ces points, représentés sur un graphe d'Arrhenius  $\log(-dN/dT)$  en fonction de  $1/T$ , s'alignent sur des droites de pente  $E(N)$  et d'ordonnée à l'origine  $\log N + \log A(N)$ . Cette méthode est présentée comme

la plus efficace dans (de Jong & Niemantsverdriet, 1990), qui explore huit méthodes d'inversion en les testant sur des TPD simulés.

Nous avons effectués des tests sur nos propres simulations, dans les gammes d'énergie appropriées, qui reposent simplement sur un calcul de  $r(T)$  à partir de  $E(N)$ ,  $A(N)$  choisis par avance.

Les figures 3.8, 3.9 et 3.10 montrent les étapes de la mise en place de cette méthode sur des TPD simulés à partir de fonctions  $A(N)$  et  $E(N)$  données. La figure 3.8 montre les données simulées brutes dans le premier encart.  $Y$  sont distinguées en rouge deux mesures qui correspondent à un même taux de couverture. Elles ont été choisies à l'aide des courbes présentées dans le deuxième encart, qui représente l'évolution de la couverture avec la température pour chaque TPD. Les mesures sont ensuite reportées sur un graphe d'Arrhénius (figure 3.9). Les droites représentées permettent alors d'obtenir les valeurs de  $A$  et de  $E$  pour la valeur de  $N$  choisie.

La méthode complète permet de retrouver très efficacement les paramètres d'entrée, et est de plus robuste face à un bruit poissonnien de comptage ajouté aux simulations, même supérieur à notre bruit de comptage réel.

En pratique cependant, le bruit expérimental comporte des composantes non statistiques dues à de faibles sources de signaux parasites. La méthode se révèle alors très sensible à ces sources qui faussent l'évaluation de  $N$  par intégration du signal et par la suite le positionnement sur le graphe d'Arrhénius. Il faut en pratique retirer ces contributions pour pouvoir appliquer la méthode, et sélectionner les zones sur les courbes de désorption qui présentent les meilleurs rapports signal/bruit. Les résultats obtenus par cette méthode sont présentés dans le chapitre 5 sur la désorption de  $D_2$  depuis une glace poreuse. L'intérêt principal de cette méthode d'analyse est de ne pas fixer a priori de valeur pour  $A$ . Nous verrons que si elle permet de s'affranchir de variations importantes de  $A$  avec  $N$ , elle ne permet néanmoins pas d'obtenir sa valeur avec exactitude.

Cette analyse confirme la tendance que nous avons pu remarquer avec la méthode d'optimisation du facteur d'efficacité : il est très difficile de déterminer  $A$  et  $E$  en même temps. Les informations contenues dans les courbes TPD ne sont pas suffisantes pour pouvoir déterminer avec précision le facteur d'efficacité  $A$ .

### 3.3.5 Méthode de Rudzinski

Dans l'article Rudzinski et al. (2000a), Rudzinski décrit la nécessité de développer une nouvelle approche pour interpréter les processus de désorption. Il présente dans un second article (Rudzinski et al., 2000b) le formalisme de la SRTIT (Statistical Rate Theory of Interfacial Transport) ainsi que l'application à l'inversion des TPD du 1<sup>er</sup> ordre sur une surface hétérogène. C'est une méthode récente, encore peu reprise dans la littérature, qui utilise de petites différences entre les courbes de désorption effectuées

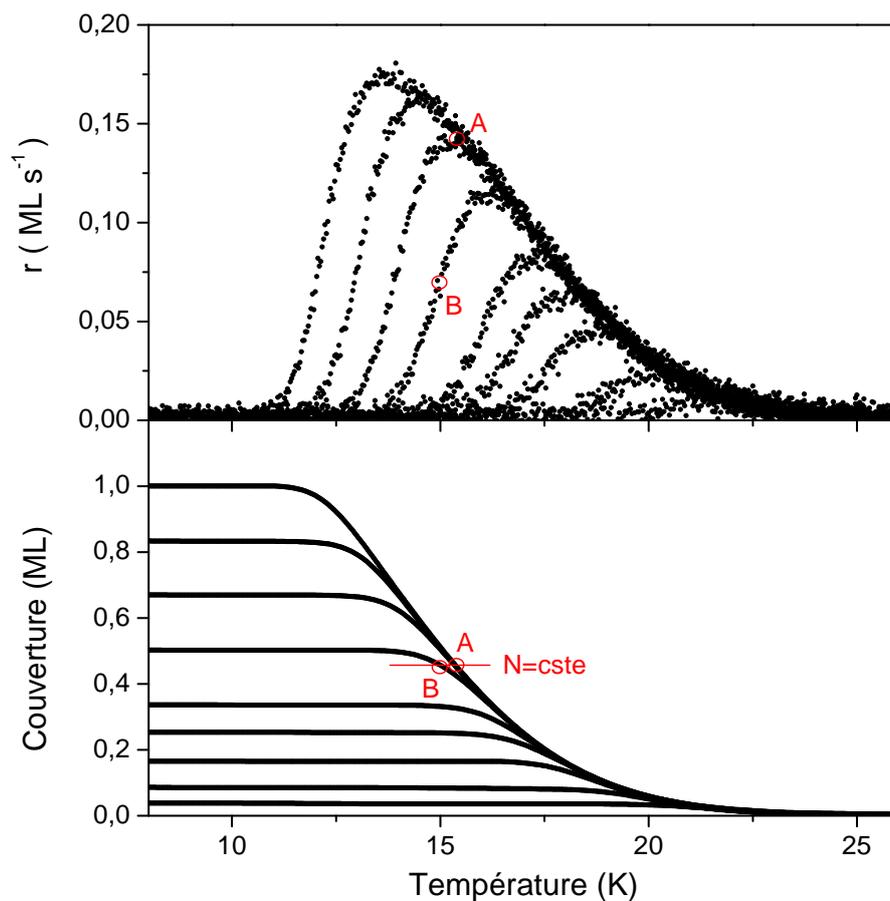


FIG. 3.8: **Méthode du graphe d'Arrhenius** : Courbes de TPD simulées pour des énergies et des facteurs d'efficacité donnés (haut). Courbes montrant l'évolution de la couverture en fonction de la température (bas). En rouge sont indiqués 2 points qui seront reportés dans le graphe d'Arrhénius (voir texte).

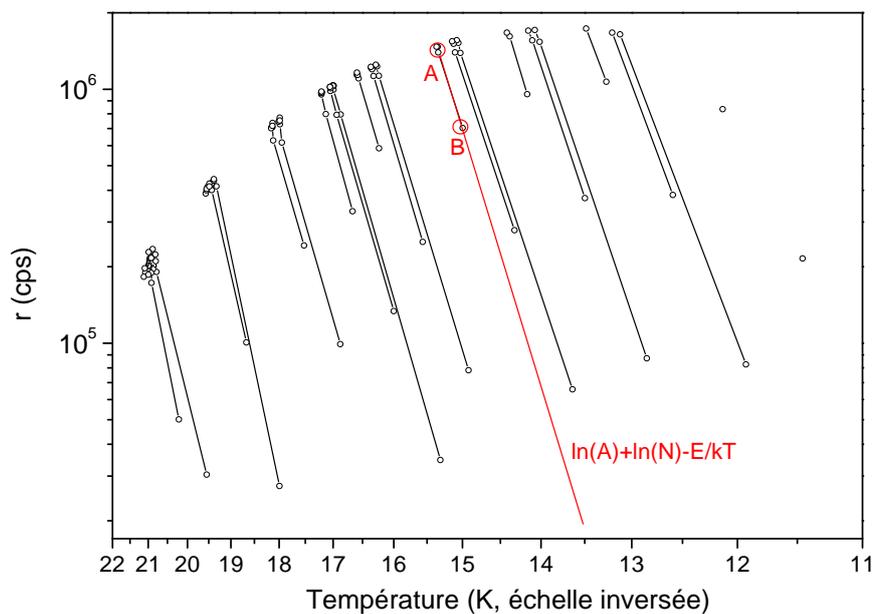


FIG. 3.9: **Méthode du graphe d'Arrhenius** : Graphe d'Arrhenius des TPD simulés. Le log du taux de désorption est tracé en fonction de la température en échelle inversée. Les valeurs sélectionnées figure 3.8 sont reportées en rouge.

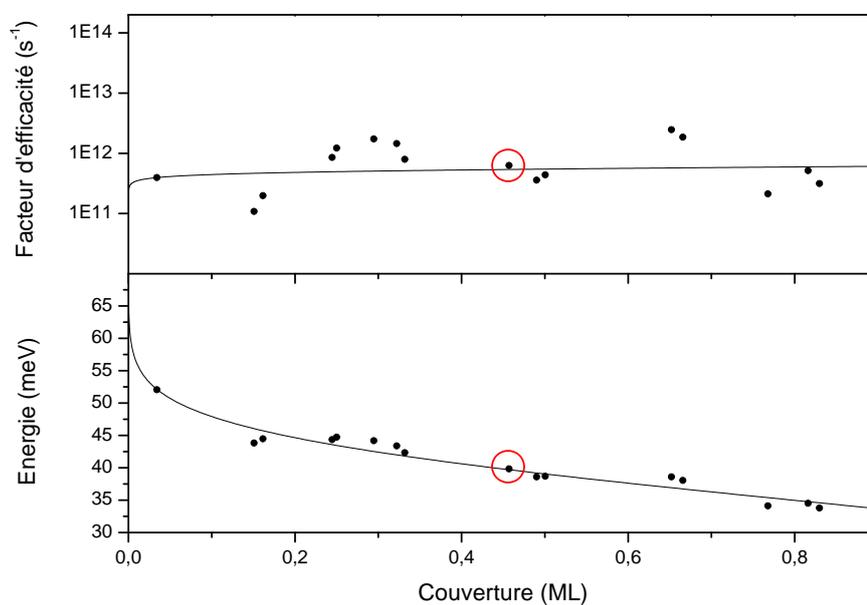


FIG. 3.10: **Méthode du graphe d'Arrhenius** : Comparaison des résultats de la méthode (points) avec les paramètres d'entrée des simulations (traits pleins). Les résultats obtenus à partir des valeurs mises en relief précédemment sont en rouge.

pour différentes rampes de chauffage. Dans notre cas, les différences entre les TPD, pour des rampes de chauffage de 0,1 à 100 K min<sup>-1</sup>, sont trop faibles pour être exploitables.

### 3.3.6 Commentaires

Il existe encore d'autres méthodes dans la littérature, comme l'approche originale par désorption intermittente (Gaillard et al., 2004) qui se rapproche de la méthode de Habenschaden et Küppers mais nous n'avons pas poursuivi au delà nos investigations. En effet, les difficultés rencontrées pour inverser les courbes TPD par les méthodes classiques proviennent de la particularité de nos courbes qui s'étendent sur une grande gamme de température et qui se recouvrent quasi-parfaitement pour les hautes températures d'une dose à l'autre. C'est vraisemblablement la nature fortement hétérogène de la surface qui conduit à une variation des énergies d'adsorption de plus d'un facteur 2. Cette large gamme d'énergie est ici une source de difficulté pour les méthodes d'analyse directe que nous avons présentées.

Nous avons vu que la technique SEL donne de bons résultats et permet de restituer dans la dynamique de désorption les barrières d'énergies franchies par les molécules.

Dans ce qui suit, nous proposons une autre approche qui permet de plus de décrire la distribution des molécules sur la surface à toute température (y compris avant la désorption) et à toute couverture. Nous verrons que cette description est décisive dans l'interprétation des mesures faites avec plusieurs isotopes.

## 3.4 Modélisation

Face aux difficultés rencontrées avec les méthodes classiques, une technique d'inversion consiste à modéliser la désorption par une simulation qui intègre les paramètres physiques importants et à ajuster ces paramètres pour obtenir l'accord entre modèle et expérience.

Dans la communauté astrophysique, cette méthode est notamment utilisée pour simuler la sublimation de l'eau par TPD (Fraser et al., 2001). La sublimation fait intervenir un processus de désorption en multicouche qui correspond à une dynamique d'ordre 0 pour laquelle l'énergie d'adsorption est invariante avec le taux de couverture. Le modèle développé dans cette étude n'est donc pas applicable dans notre cas.

Collings et al. (2003) ont repris le précédent modèle en l'aménageant pour simuler la désorption de CO sur un substrat d'eau. Le modèle reprend les bases développées dans le cas de la désorption de l'eau mais ajoute une contribution due à la désorption selon une cinétique d'ordre 1 pour la dernière couche de CO sur le substrat. Mais ce modèle considère une énergie unique

d'adsorption pour décrire la désorption depuis une surface de glace pourtant fortement hétérogène. Cette hypothèse simplifie le problème mais entraîne une description imparfaite de la désorption (second pic, dans la gamme de température 30-70 K, sur la figure 3.11, extraite de Collings et al. (2003)). Ce modèle n'est donc pas suffisant pour notre objectif de décrire correctement la désorption de l'hydrogène moléculaire sur les glaces.

Les expériences TPD de formation de HD sur des surfaces, réalisées par l'équipe de G. Vidali, ont été interprétées à l'aide de modèles qui reposent sur des équations de cinétique réactionnelle similaires à l'équation (3.1.1) (Biham et al., 1998; Katz et al., 1999). L'originalité de l'approche est de simuler l'ensemble de l'expérience TPD, depuis le début de l'exposition aux jets atomiques H et D jusqu'à la fin de la rampe de température du TPD. Dans ces modèles, le processus de collage, la diffusion et la désorption des réactifs sont pris en compte pour reproduire le taux de désorption de HD mesuré au cours du TPD. Leur utilisation a ensuite été étendue à l'étude de la formation de HD sur la glace (Manicò et al., 2001; Perets et al., 2005). Par ailleurs, Cazaux & Tielens (2004) présentent un modèle équivalent, plus complet cependant grâce à l'ajout d'un processus de diffusion par effet tunnel et la prise en compte de la chimisorption. Dans tous les cas, la désorption de l'hydrogène moléculaire depuis la glace est décrite par l'équation (3.1.1) en considérant une unique énergie d'adsorption de la molécule sur la glace [3 énergies d'adsorption dans Perets et al. (2005)]. Ces modèles ne prennent donc pas en compte la forte hétérogénéité de la surface et ne permettent pas une reproduction correcte des expériences d'adsorption-désorption simple de l'hydrogène moléculaire sur la glace. Ils permettent cependant de reproduire les courbes de TPD pour les expériences de formation d'hydrogène moléculaire sur la surface telles que nous les présentons dans les chapitres 9 et 10. Il faut pour cela ajuster les paramètres qui contrôlent les processus impliqués dans la formation : le collage, la diffusion et la désorption des atomes et des molécules. Mais nous verrons dans ces chapitres qu'une analyse attentive des expériences révèle que les courbes TPD pour la formation d'hydrogène moléculaire sur la glace sont les mêmes que les courbes de TPD dans les expériences d'adsorption-désorption simple de l'hydrogène moléculaire sur la glace. Elles ne nécessitent donc pas tous les processus pris en compte dans ces modèles pour être reproduites. Nous avons donc décidé d'écarter ces modèles pour le moment, pour développer un modèle propre à décrire les courbes de désorption de l'hydrogène moléculaire sur une surface de glace.

Nous avons développé une méthode d'inversion originale. Elle 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 dépendante de la température. L'idée de faire appel à un ensemble de sites d'adsorption est suggérée par la nature amorphe de la surface et du grand

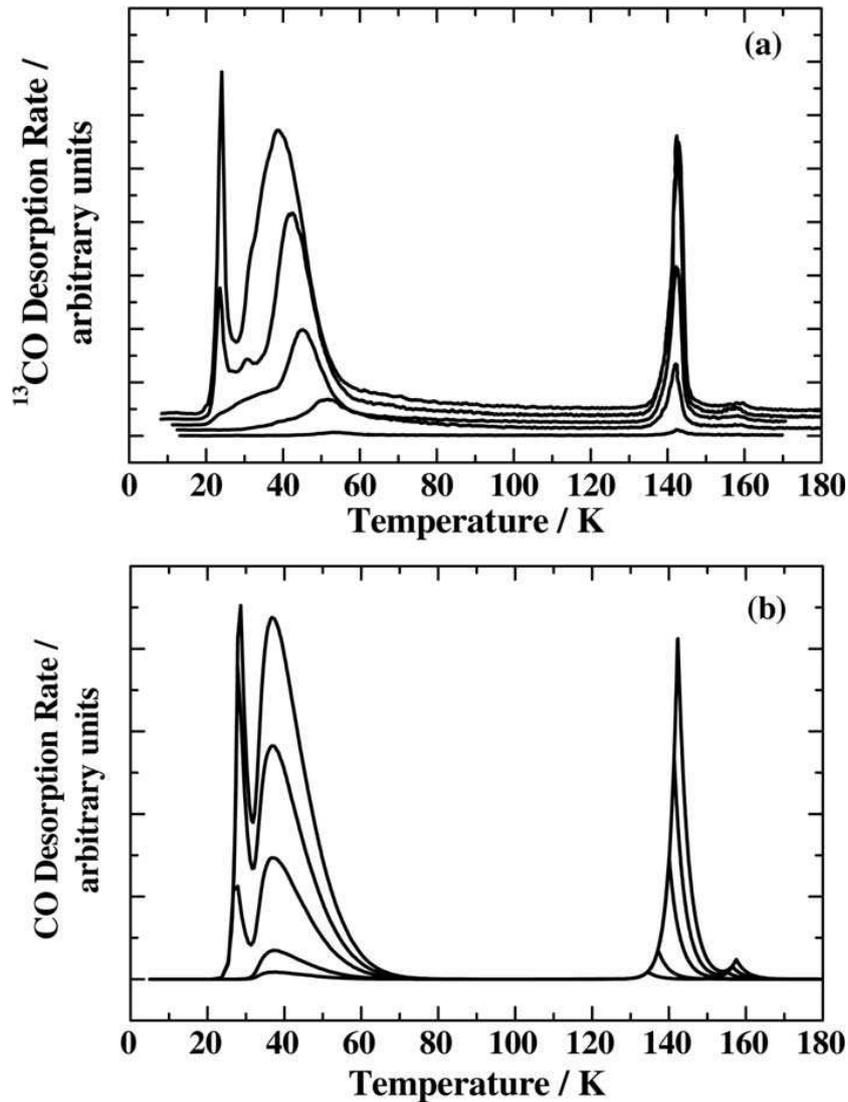


FIG. 3.11: Simulation de désorption de CO extraite de Collings et al. (2003). Les trois pics correspondent dans le sens des températures croissantes à la désorption en bicouche, à la désorption de la monocouche sur la glace et aux plus hautes températures à la désorption du CO emprisonné dans la glace, libéré lors de la cristallisation et la désorption de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Titre original : (a) TPD of  $^{13}\text{CO}$  ( $1.28, 5.13, 25.6, 51.3,$  and  $76.9 \times 10^{14}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$ ) adsorbed at 8 K on  $\text{H}_2\text{O}$  ( $5.7 \times 10^{17}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$ ) adsorbed at 8 K, at a heating rate of  $0.08 \text{ K s}^{-1}$ , offset for clarity. Reproduced from Collings et al. (2002); (b) Simulated TPD of CO ( $1.28, 5.13, 25.6, 51.3,$  and  $76.9 \times 10^{14}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$ ) from  $\text{H}_2\text{O}$  ( $5.7 \times 10^{17}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$ ) using the model with rate equations listed in Table II - heating rate =  $0.08 \text{ K s}^{-1}$ , initial populations of CO(i-p) are 1.28, 5.13, 20, 20, and  $20 \times 10^{14}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$  respectively, with the balance as CO(s).

nombre de géométries possibles pour les molécules d'eau en interaction avec leurs voisines à la surface de l'échantillon. La justification d'une description statistique réside dans l'importance de la diffusion des molécules. Celles-ci explorent systématiquement un grand nombre de sites sur la surface avant de désorber. Une estimation très simple du nombre de sauts de diffusion avant désorption peut en effet être faite de la manière suivante. Le temps de diffusion moyen est donné par une loi de Langmuir

$$\tau_{diff} = (C e^{-E_{diff}/kT})^{-1} \quad (3.4.1)$$

où  $C$  est un facteur d'efficacité et  $E_{diff}$  la barrière de diffusion. En faisant l'hypothèse que  $E_{diff} = E_{ads}/3$ , et que  $C = A$ , nous pouvons estimer que le nombre de sauts avant désorption vaut

$$n = \frac{\tau_{res}}{\tau_{diff}} = e^{2E_{ads}/3kT} \quad (3.4.2)$$

A  $T = 10$  K, en considérant  $E_{ads} = 30$  meV, le nombre de sauts est  $n = 10^9$ . Nous concluons donc à une grande mobilité des molécules sur la surface, et donc à une redistribution permanente de l'ensemble des molécules tout au long de la désorption.

La courbe de désorption issue du modèle peut alors être ajustée sur la courbe expérimentale par une méthode de moindres carrés, ce qui permet d'obtenir les grandeurs physiques qui décrivent nos résultats.

### 3.4.1 Distribution d'énergie

Plusieurs fonctions ont été testées pour représenter la distribution d'énergie d'adsorption sur la surface. La surface d'une glace amorphe étant supposée hétérogène et présentant un caractère aléatoire, des distributions de forme gaussienne ou lognormale semblaient appropriées. La forme qui a finalement permis les meilleurs ajustements est représentée par une loi de puissance :

$$g(E) = \begin{cases} a(E_0 - E)^b & \text{pour } E < E_0, \\ 0 & \text{pour } E > E_0. \end{cases} \quad (3.4.3)$$

Cette fonction, qui représente la densité de sites d'adsorption, soit le nombre  $g(E)$  de sites d'adsorption dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + dE$ , fait intervenir 3 paramètres :  $E_0$  l'énergie d'adsorption maximale,  $b$  un facteur de forme sans dimensions et  $a$  un facteur en  $nb. \text{ de sites} \times J^{-b-1}$ . Cette forme analytique a été choisie car elle rend bien compte de la partie décroissante commune des courbes de TPD aux températures élevées.

### 3.4.2 Population de Fermi-Dirac

Le nombre de molécules  $dn$  adsorbées sur des sites présentant une énergie d'adsorption comprise entre  $E$  et  $E + dE$  va dépendre de  $g(E)$ , de la dose totale  $N$  présente sur la surface et de la température de cette surface.

Les énergies d'adsorption typiques sont comprises entre 30 et 100 meV. L'hypothèse d'une diffusion efficace permet de considérer qu'à chaque étape de la désorption, les molécules sont réparties sur la surface selon l'équilibre thermodynamique statistique. Cette statistique correspond à celle d'un système en contact avec un thermostat et dont le nombre de particules peut varier. Elle correspond donc à une distribution grand-canonique. (Diu et al., 1989) Les sites d'adsorption peuvent être soit occupés par une seule particule, soit vides. La statistique correspond donc à une statistique de Fermi-Dirac :

$$P(E, T, \mu) = g(E) \left\{ 1 + \exp \left( -\frac{E - \mu}{kT} \right) \right\}^{-1} \quad (3.4.4)$$

où  $\mu$  est par définition le potentiel chimique dont la détermination est expliquée ci-dessous.

Le nombre de molécules  $dn$  adsorbées sur des sites d'énergie d'adsorption comprise entre  $E$  et  $E + dE$  est égal à

$$dn = P(E, T, \mu)dE \quad (3.4.5)$$

La relation de fermeture

$$\int_E P(E, T, \mu)dE = N \quad (3.4.6)$$

permet de déterminer par méthode numérique le potentiel chimique  $\mu$ .

La figure 3.12 montre les distributions typiques pour  $T = 10$  K, 20 K et 30 K, avec pour chacune une couverture  $N = 0,6$ , 0,1 et 0,007 ML respectivement. A 10 K, les molécules les plus faiblement liées ont un temps de résidence de  $\sim 1$  min. Elles sont en effet observées dès le début de la rampe de TPD quand la température d'exposition de la surface est 10 K, et que le temps séparant l'exposition et le début de la rampe de chauffage est d'1 min. Elles ne sont pas observées si le temps séparant l'exposition du début de la rampe de chauffage est plus grand. Cela correspond à des populations décrites par un potentiel chimique  $\mu = 30$  meV pour  $A = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , alors que  $\mu = 50$  meV à 20 K et 65 meV à 30 K. Sont ajoutés sur la figure les niveaux de Fermi  $\mu_0$ , c'est à dire les potentiels chimiques calculés pour les mêmes nombres de particules  $N$  à  $T = 0$  K, ainsi que les températures de Fermi correspondantes ( $T_F = \mu_0 / k$ ). Il est à noter que bien que nous soyons en présence d'un système de Fermi dégénéré ( $T \ll T_F$ ), l'approximation des basses températures  $\mu = \mu_0$  entraînerait une erreur sur la description de la population, surtout pour les doses faibles, ce qui justifie l'utilisation de la relation de fermeture (eq. 3.4.6) pour déterminer  $\mu$ .

### 3.4.3 Désorption

La désorption programmée en température est modélisée en intégrant sur les énergies par pas de temps  $\Delta t$  la variation du nombre de molécules sur la

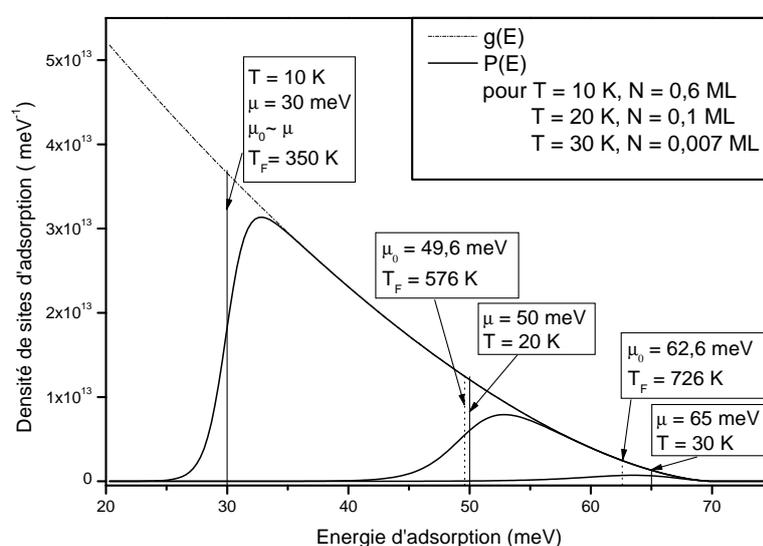


FIG. 3.12: Trois populations des sites selon la distribution de Fermi-Dirac. La distribution de site  $g(E)$  est une distribution typique ( $a = 10^{11}$ ,  $b = 1,6$  et  $E_0 = 70$  meV). Trois populations sont tracées pour trois doses  $N$  et températures  $T$  typiquement rencontrées au cours d'un TPD. Les potentiels chimiques  $\mu$  et les niveaux de Fermi  $\mu_0$  sont représentés pour justifier les hypothèses du modèle (voir texte).

surface. Son expression est donnée par :

$$\Delta N(T) = - \sum_E \min [P(E)\Delta E \times k_{des}\Delta t, P(E)\Delta E]$$

$$\text{où } k_{des} = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

La prise en compte du min est indispensable car pour les hautes températures le taux de désorption devient très important, tandis que les populations deviennent très petites. Il faut donc éviter de calculer une variation du nombre de molécules supérieure au nombre de molécules disponibles dans cet intervalle d'énergie. Cette sécurité ne serait pas nécessaire si l'intégration pouvait être calculée avec un pas de temps infiniment petit. Le signal de désorption est alors simulé pour chaque pas de temps par :

$$r_{sim}(T) = \Delta N(T)/\Delta t$$

A chaque pas, la répartition des molécules sur les sites d'adsorption est recalculée pour la nouvelle quantité  $N$  et la nouvelle température  $T$ .

Les travaux de Fraser et al. (2001) utilisent également la modélisation pour interpréter les courbes de désorption de l'eau. Des précautions y sont prises pour exprimer le signal simulé, qui est alors considéré comme proportionnel à la concentration de molécules dans l'enceinte. L'évolution de cette concentration est obtenue en considérant l'équilibre entre la désorption depuis la surface chauffée et le pompage des molécules hors de l'enceinte. Dans notre étude, nous avons omis le terme de pompage et considéré que le signal est directement proportionnel au taux de désorption. Deux raisons justifient cette approximation. La première est que le QMS est placé très proche de la surface qui est donc la première source de signal. La seconde est la grande vitesse de pompage de  $1000 \text{ l s}^{-1}$  par rapport au volume de l'enceinte  $< 200 \text{ l}$ . Le temps de résidence des molécules dans l'enceinte est donc très faible. La figure 3.13 montre en effet que la persistance d'un signal de  $10^6 \text{ cps}$  dans l'enceinte est inférieure à la seconde. Les intensités typiques des signaux de TPD sont 10 à 100 fois moindres, et les mesures s'y succèdent à une cadence de 200 ms. Elles peuvent donc être considérées comme indépendantes et la vitesse de pompage comme infinie.

### 3.4.4 Ajustement

La méthode d'ajustement par moindres carrés que nous utilisons est la méthode de Levenberg-Marquardt. Les paramètres ajustés sont les trois paramètres qui décrivent la distribution d'énergies de liaison ( $E_0$ ,  $a$  et  $b$ ) et le facteur d'efficacité  $A$ . Pour contraindre au mieux ces paramètres, l'ensemble des courbes d'un jeu de TPD sont simulées et ajustées en même temps.

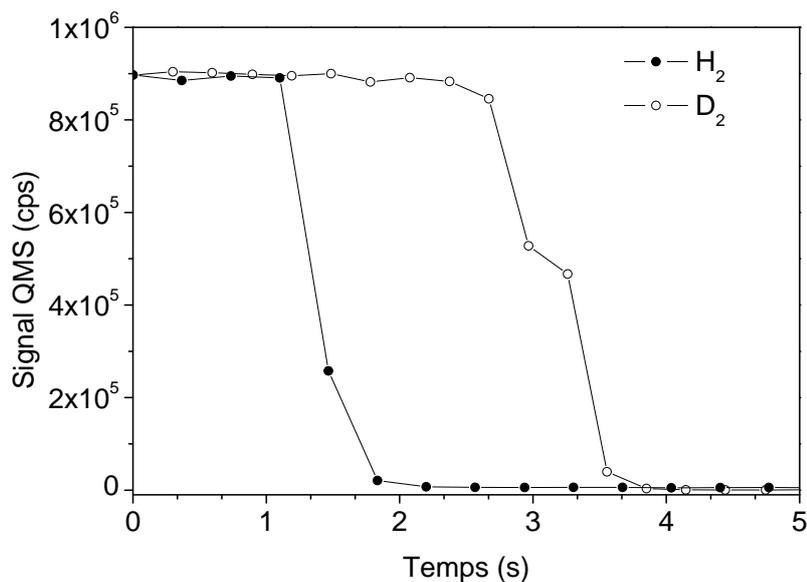


FIG. 3.13: Temps de résidence typique dans l'enceinte. Pour  $H_2$  et  $D_2$  le temps typique de décroissance d'une pression de quelques  $10^{-8}$  mbar est de 1 s, soit le temps de fermeture de la vanne.

### 3.5 Commentaires

La méthode par modélisation permet de décrire simplement le comportement d'un ensemble de molécules adsorbées tout au long de la désorption. Elle inclut en particulier la propriété révélée par la méthode d'inversion du système d'équations linéaires : une même dose peut occuper de multiples façons les sites disponibles selon la température atteinte. Cette plasticité de la population de molécules au cours de la désorption pourrait expliquer les difficultés à obtenir des résultats réalistes par les autres méthodes.

La mise en place d'une méthode d'ajustement du modèle sur les données expérimentales permet de plus de disposer du critère objectif des moindres carrés pour évaluer notre bonne compréhension de la désorption.



## Deuxième partie

### Interaction de l'hydrogène moléculaire avec la glace



## Chapitre 4

# La glace d'eau

*Ce chapitre présente les caractéristiques des surfaces de glaces d'eau. Il reprend en partie l'introduction de l'article Amiaud et al. (2006).*

La glace amorphe est obtenue sous ultravide par déposition lente de vapeur (typiquement  $< 0,5 \text{ MLs}^{-1}$ ) sur une surface froide. Cette glace amorphe peut présenter une structure poreuse si la température de la surface est inférieure à 130 K, cristalline cubique si elle se situe entre 130 K et 160 K et cristalline hexagonale au-dessus de 160 K. Ces transitions sont clairement visibles sur une courbe de TPD d'eau par l'apparition de paliers qui interrompent la croissance exponentielle de la désorption d'ordre 0 (fig. 4.1).

### 4.1 Croissance et porosité

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

La glace amorphe peut croître avec différentes porosités selon le flux de dépôt, la température du substrat et la technique de déposition (Mayer & Pletzer, 1986; Pletzer & Mayer, 1989; Martin et al., 2002b,a). 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 débouchent vers l'extérieur. La construction de ces cavités peut s'expliquer par le mécanisme suivant : lorsqu'une molécule d'eau s'ajoute à l'édifice soumis à une faible agitation thermique, son mouvement est rapidement entravé et elle ne peut alors pas quitter la zone d'impact pour combler les lacunes de l'édifice.

Cette description repose sur des expériences de TPD sur des glaces formées à l'aide d'un jet moléculaire dont la direction d'incidence est bien définie. En confrontant ces résultats avec des simulations balistiques, Kimmel et al. (2001a,b) montrent l'effet résultant de la variation de l'angle d'incidence. Une incidence normale favorise une répartition uniforme des molécules sur la surface et fabrique une glace non poreuse. Une incidence oblique favorise l'agglomération des molécules sur les reliefs de l'édifice. Ils se créent alors

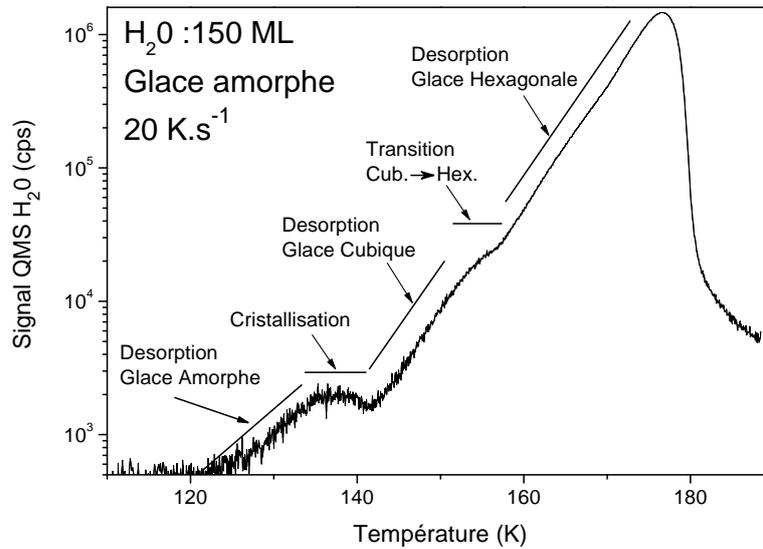


FIG. 4.1: TPD d'une glace amorphe poreuse en échelle logarithmique. La désorption est interrompue et marque un palier lors des transitions de phase

des piliers et des murs qui conduisent à la formation de cavités et donc à la croissance d'une glace poreuse.

En dessous de 90 K, Kimmel et al. (2001a,b) démontrent que la technique de dépôt par pression résiduelle, qui correspond à un ensemble de directions d'incidence aléatoires, construit une glace qui présente une porosité parmi les plus importantes. La porosité est d'autant plus grande que la température est faible. Elle est en particulier très grande vers 10 K et peut alors présenter une surface apparente aussi grande que quelques milliers de m<sup>2</sup> pour 1 g d'eau déposé sur 1 m<sup>2</sup>. Le dépôt par pression résiduelle est la technique que nous avons le plus souvent utilisée.

Le degré de porosité d'une glace initialement poreuse peut aussi être modifié. La surface apparente de la glace décroît quand la température de la surface croît. Cet effet est expliqué par un effondrement des pores et la diffusion des molécules d'eau. Il est possible également de préparer un film par dépôt à haute température (> 100 K), ce qui évite la formation de pores, puis redescendre à basse température (10 K) et obtenir ainsi une structure non poreuse. Néanmoins, les deux méthodes ne sont pas parfaitement équivalentes et les structures obtenues, bien que non poreuses, ne seront pas nécessairement identiques, car, à température identique, la diffusion des molécules est plus efficace lors de la construction de la glace qu'au coeur d'une structure déjà formée. Il a en effet été montré que des pores peuvent subsister dans une glace préparée à 20 K et recuite à 120 K (Kimmel et al., 2001a).

## 4.2 Densité en volume

**Mesures optiques :** La densité moyenne des glaces poreuses a été déduite de mesures d'interférences optiques (Dohnalek et al., 2003). Ces mesures confirment l'interprétation précédente en montrant que la densité moyenne diminue quand la surface effective d'interaction avec le gaz augmente, ce qui correspond à une augmentation de l'espace vide dans l'épaisseur de la glace.

**Mesures par diffraction X** En revanche des méthodes par diffraction d'électrons lents et de rayons X permettent de mesurer la densité suivant le critère d'écart moyen entre les plus proches atomes d'oxygène. Cette méthode mesure une densité que l'on peut qualifier de densité intrinsèque. Quand la vapeur d'eau est déposée à 70 K sur une surface inerte, la glace formée a une densité de  $0,94 \pm 0,003 \text{ g cm}^{-3}$  et est appelée glace basse densité (Narten et al., 1976; Mayer & Pletzer, 1986). Pour un dépôt effectué à  $T < 30 \text{ K}$ , la figure de diffraction révèle la présence d'un atome d'oxygène supplémentaire dans un interstice entre les atomes premier et second plus proches voisins. La glace a alors une densité de  $1,17 \text{ g cm}^{-3}$  et est appelée glace haute densité. Ces deux caractéristiques sont similaires à celles de la glace amorphe haute densité formée par compression de la glace hexagonale (Jenniskens et al., 1995). Ces glaces ne sont cependant pas équivalentes (Guillot & Guissani, 2003, 2004). Entre 38 K et 68 K, la glace amorphe haute densité subit une transition irréversible vers une forme dont la figure de diffraction est similaire à celle de la glace amorphe basse densité (Jenniskens et al., 1995).

**Dynamique moléculaire** Des calculs de dynamique moléculaire corroborent ces mesures par rayon X (Jenniskens et al., 1995; Guillot & Guissani, 2004). Ils décrivent la glace amorphe comme un réseau aléatoire de liaisons hydrogène, dont certaines restent pendantes, par opposition à la glace de structure cubique où 4 molécules d'eau s'arrangent par liaisons hydrogène en configuration tétraédrique. Ces calculs indiquent de plus qu'à très basse température, une 5<sup>ème</sup> molécule d'eau s'ajoute dans le voisinage proche et crée ainsi une distorsion supplémentaire et des fonctions OH pendantes supplémentaires.

## 4.3 Etat de surface

Les mesures par rayon X mentionnées plus haut ne sont sensibles qu'aux propriétés en volume de la glace. D'autres mesures ont été réalisées pour étudier les propriétés de surface par la technique PSD-NEXAFS (photon stimulated desorption-near-edge xray absorption fine structure). Elles indiquent une légère relaxation de la distance entre atomes d'oxygène près de la surface (Parent et al., 2002). Elles révèlent également un comportement

différent pour la surface et pour le coeur de la glace lors du recuit.

Des études alliant simulations de dynamique moléculaire sur des clusters d'eau et expériences en spectroscopie infrarouge permettent d'en apprendre plus sur l'état de la surface de la glace. Les agrégats d'eau simulés par dynamique moléculaire (Buch, 1992) reproduisent d'une part les propriétés intrinsèques énoncées plus haut. Ils révèlent d'autre part les propriétés de la surface. La structure d'un agrégat  $(\text{H}_2\text{O})_{450}$  simulée à 10 K montre une surface très irrégulière qui présente une proportion importante de molécules qui ne sont pas pleinement coordonnées. Les analyses en spectroscopie IR, sensibles aux liaisons OH pendantes en surface (Buch & Devlin, 1991; Devlin & Buch, 1995) renforcent cette vision. Réalisées à basse température sur des glaces saturées en  $\text{H}_2$  (Rowland et al., 1991; Hixson et al., 1992), elles révèlent une forte abondance de molécule di- ou tri-coordinées en surface. Dans ces expériences, la surface analysée est la surface effective d'interaction avec  $\text{H}_2$ , incluant les pores qui peuvent être accessibles par diffusion depuis la phase gazeuse.

## 4.4 Interaction avec la phase gazeuse

De nombreuses expériences de TPD ont montré que la glace peut adsorber et piéger une grande variété de gaz.<sup>1</sup> Les espèces les plus volatiles (Ar,  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) désorbent principalement en dessous de 60 K. Pourtant deux autres signatures de désorption sont observées, à des températures indépendantes du gaz considéré, l'une à 140 K et l'autre à 160 K. Ces signatures sont attribuées à la libération des poches de gaz emprisonnées dans les pores qui se sont fermés durant le recuit. A 140 K, la cristallisation provoque l'expulsion du gaz par un phénomène appelé *volcan moléculaire* (molecular volcano). A 160 K, le gaz restant est libéré pendant la désorption de la glace elle-même.

Cette capacité à piéger les gaz est grandement dépendante de la porosité et de l'intensité de la liaison d'adsorption des composants du gaz. Il est montré en particulier que l'hydrogène moléculaire est si légèrement adsorbé à la surface qu'il diffuse efficacement (Rowland et al., 1991) et qu'il désorbe avant 30 K. Il quitte ainsi presque totalement l'échantillon avant la fermeture des pores associée à la transition irréversible qui a lieu entre 38 et 68 K. Il n'entraîne pas durant le recuit de *volcan moléculaire* ni de co-désorption.

En conclusion, si les structures amorphes de la glace d'eau à basse température son souvent distinguées en deux catégories (improprement désignées par *basse* et *haute densité*), cette classification ne permet pas de caractériser précisément l'état de surface qui joue un rôle prépondérant dans nos études d'interaction avec le gaz. En particulier, la restructuration en volume

<sup>1</sup>Bar-nun et al. (1985); Bar-Nun et al. (1987); Laufer et al. (1987); Notesco & Bar-Nun (1997); Collings et al. (2003, 2004)

de la glace à partir de 35-40 K conduit naturellement à une restructuration continue de l'état de surface avec la température, jusqu'à sa cristallisation. Au dessous de 30 K, au contraire, la modification de l'état de surface devrait être beaucoup plus limitée. L'utilisation de l'hydrogène moléculaire, qui désorbe entièrement en dessous de 30 K constitue donc un outil de choix pour sonder la surface de la glace amorphe à très basse température par la technique TPD sans trop affecter la structure de l'échantillon obtenue à 10 K. Cette caractéristique a grandement motivé l'étude détaillée de la desorption de l'hydrogène moléculaire présentée aux chapitres 5 et 7.



## Chapitre 5

# Interaction de $D_2$ avec un film de glace de $H_2O$ poreuse à 10 K

L'étude de l'interaction de la molécule  $D_2$  avec une surface de glace poreuse est importante à plusieurs titres et constitue un préalable indispensable à l'étude de la formation de l'hydrogène en surface. Cette approche s'impose en premier lieu dès lors que l'étude de la réactivité s'appuie sur la technique TPD pour détecter des molécules produites par recombinaison d'atomes. Il est donc important de caractériser la desorption de ces molécules avant toute démarche expérimentale plus complexe.

Comme nous l'avons souligné dans le précédent chapitre, l'utilisation de l'hydrogène moléculaire constitue en second lieu une véritable sonde des propriétés de surface de la glace amorphe à 10 K et présente un intérêt en soi.

Nous avons choisi d'étudier une glace poreuse de 10 ML d'épaisseur. Ce choix a été motivé par les temps caractéristiques de croissance et d'exposition d'une telle glace, qui permettent d'atteindre des quantités précises dans des temps réduits. Ce chapitre reprend en grande partie le travail présenté dans Amiaud et al. (2006).

### 5.1 Préparation de 10 ML de glace poreuse

Le film de glace est déposé sous ultravide à  $10^{-10}$  mbar en deux étapes. La première étape consiste à déposer une glace non poreuse de  $\sim 150$  ML. Elle a pour but d'isoler le substrat de cuivre qui serait sinon accessible à la phase gazeuse puisque le film de glace que nous voulons étudier est poreux. La seconde étape est le dépôt du film de glace poreuse de 10 ML qui constitue le véritable échantillon.

Le film de glace non poreuse est préparé à 120 K, en plaçant le diffuseur d'eau à 2 cm face à la surface. De cette façon,  $\sim 150$  ML de glace non poreuse sont déposés en  $\sim 6$  min, tandis que la pression d'eau dans l'enceinte est limitée à  $2 \times 10^{-9}$  mbar. La vanne d'entrée est ensuite fermée et le diffuseur est retiré. Nous attendons que la pression redescende à  $10^{-10}$  mbar avant

d'abaisser la température à 10 K, afin d'éviter un dépôt non contrôlé de glace poreuse sur l'échantillon.

Le film de glace poreuse est ensuite préparé à 10 K par pression de vapeur résiduelle, le diffuseur d'eau étant loin de la surface (cf. section 4.1 page 75 et Kimmel et al. (2001a)). La surface est exposée à une pression d'environ  $10^{-8}$  mbar de vapeur d'eau durant environ 30 min. Ce temps est déterminé pour atteindre une quantité d'eau déposée de 10 ML, comme expliqué en section 2.3.2, le coefficient de collage des molécules d'eau étant estimé à 1 à cette température.

## 5.2 Expériences de TPD

La surface de glace, maintenue à 10 K, est exposée dans des expériences successives par la méthode de pression résiduelle, à des doses croissantes de D<sub>2</sub> à 300 K. La quantité déposée est connue comme dans le cas de la déposition d'eau, par intégration de la pression mesurée dans l'enceinte. Après chaque dépôt, le QMS est descendu et approché de la surface, opération qui demande  $\sim 1$  minute pendant laquelle la température est maintenue à 10 K. La surface est ensuite chauffée suivant une rampe de température linéaire de  $0,17 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  (10 K/min) jusqu'à 32 K. Pendant le chauffage, le signal de désorption pour la masse 4 uma est enregistré, à raison d'une mesure toutes les 200 ms. Pour s'assurer que toutes les expériences sont réalisées sur le même échantillon, un premier TPD est réalisé à blanc, afin de faire subir à la glace un premier recuit jusqu'à 32 K qui est susceptible de conduire à une très légère restructuration de l'échantillon. Aucune expérience ne dépasse par la suite 32 K, ce qui assure que l'échantillon conservera la même structure dans la succession des expériences.

Pour prendre en compte la persistance de D<sub>2</sub> dans l'enceinte et les désorption éventuelles depuis d'autres parties du cryostat (qui peuvent contribuer au gaz résiduel dans l'enceinte et ainsi ajouter une composante au signal de désorption), nous avons systématiquement réalisé à chaque fois les mêmes expériences avec le QMS loin de la surface. Ce signal est alors très peu sensible aux molécules provenant directement de la surface et mesure la pression de D<sub>2</sub> dans l'enceinte. Cette composante du signal est alors retranchée des premières mesures. L'effet de cette opération sur les profils de désorption est relativement faible. Cela signifie que les autres sources de désorption sont faibles et perturbent donc peu la mesure de désorption. La pression dans l'enceinte suit d'ailleurs un profil très proche du signal de désorption de la surface et dépend donc principalement du taux de désorption depuis l'échantillon.

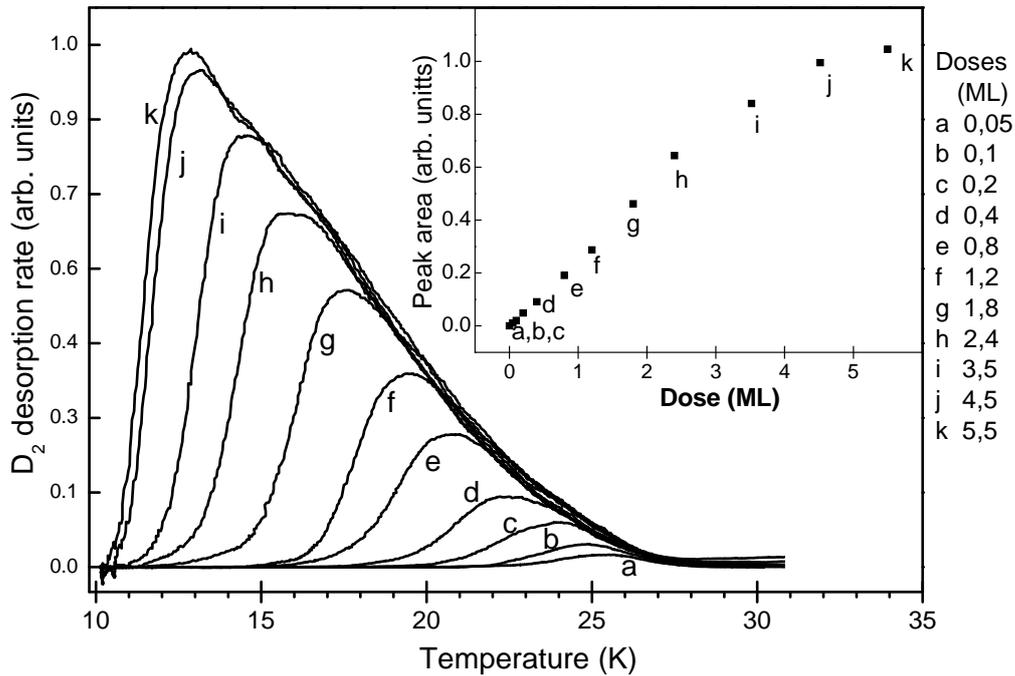


FIG. 5.1: TPD de  $D_2$  pour des doses exposées croissantes sur une glace d'eau amorphe poreuse. L'encart montre l'évolution de l'aire des TPD en fonction de la dose exposée.

## 5.3 Résultats

Les résultats sont montrés fig. 5.1. Les courbes ont subi un filtrage par filtre de Stavisky-Golay d'ordre 1 d'une largeur de 10 points<sup>1</sup>. A faible exposition, la désorption présente un maximum à 25 K. A plus forte exposition, le maximum se déplace vers 15 K tandis que les courbes s'élargissent et que les queues de désorption se superposent. Ce comportement a déjà été observé dans le cas de la désorption de  $N_2$  dans la gamme 20 – 45 K (Kimmel et al., 2001a). Il signifie qu'il y a une large gamme d'énergie de liaison possibles sur la surface et que les molécules sont capables de trouver les sites disponibles les plus fortement liants avant de désorber. L'emboîtement des courbes traduit en quelque sorte l'occupation de sites d'énergie d'adsorption plus petites quand les doses augmentent. La désorption de ces sites a lieu à

<sup>1</sup>Le filtre de Stavisky-Golay consiste à calculer en chaque point de mesure du signal un polynôme d'ordre  $p$  reproduisant au mieux un ensemble de  $n$  mesures centré autour de la mesure considérée, et de remplacer alors la mesure centrale par la valeur du polynôme en ce point. Il permet en particulier de retrouver de façon satisfaisante un signal qui subit des variations lentes par rapport à la fréquence d'échantillonnage mais sujet au bruit de mesure (variation lente du taux de désorption et bruit poissonien de comptage dans notre cas).

## 84 Interaction de D<sub>2</sub> avec un film de glace de H<sub>2</sub>O poreuse à 10 K

plus basse température. Cette large gamme d'énergie caractérise la désorption depuis des sites de physisorption sur une surface fortement hétérogène qui traduit l'important désordre de la surface. Ce comportement de recherche du meilleur site disponible avait déjà été décrit par Dissly et al. (1994) qui l'avaient cependant observé moins directement.

L'encart de la fig. 5.1 montre l'évolution de l'intégrale des courbes de TPD en fonction de la dose exposée. Les points sont alignés selon une droite jusqu'à des expositions de  $\sim 3$  ML. Ceci signifie que le coefficient de collage est constant jusqu'à cette dose. On observe ensuite un phénomène de saturation qui se traduit par l'infléchissement de l'intégrale des courbes de TPD. A 10 K, l'exposition à des doses supérieures à 4, 5 ML n'entraîne pas d'évolution du spectre TPD (doses j et k). Les courbes montrent alors un départ abrupt, indiquant que certaines molécules quittent la surface même à 10 K. Les sites d'énergie inférieure ne sont donc pas révélés car ils correspondraient à un temps de résidence sur la surface plus faible que le temps nécessaire pour mettre en place l'enregistrement du TPD. C'est en ce sens que la saturation de la surface est atteinte : on ne peut plus fixer de molécules pendant un temps assez long pour en enregistrer la désorption.

Il n'y a pas par ailleurs dans nos expériences de signature de régime de désorption en multicouche caractérisée par une croissance des courbes de TPD vers les hautes températures quand la dose augmente. La première et unique monocouche déposée ici n'est donc vraisemblablement pas complète. La formation d'une bicouche de D<sub>2</sub> est connue et se situe autour de 7 K (Schlichting & Menzel, 1993), mais la formation de cette bicouche, si elle a lieu dans les pores, pourrait avoir lieu au dessus de cette température, grâce à la courbure des pores qui, par effet de capillarité, abaisse la pression de vapeur saturante, comme il est décrit dans Kimmel et al. (2001a). L'observation de multicouches supplémentaires n'est pas attendue car elle se situerait aux alentours de 6 K, qui est la température de sublimation du D<sub>2</sub> (Schlichting & Menzel, 1993). Un pic à 9 K sur de la glace non poreuse a été attribué à de la désorption en multicouche (Hornekaer et al., 2005). Une telle signature serait alors attendue d'une glace poreuse à plus haute température, par analogie avec le comportement de N<sub>2</sub> sur ces deux types de glace (Kimmel et al., 2001a). Mais nous avons par ailleurs réalisé quelques expériences à 8 K sur notre glace poreuse sans pouvoir révéler cette signature. Nous en déduisons que la température de 10 K est assez élevée pour éviter la formation de multicouches, mais permet d'approcher la saturation de la première monocouche.

Les doses mentionnées dans la fig. 5.1 représentent le nombre de molécules de D<sub>2</sub> qui ont irradié la surface durant l'exposition. Les doses effectivement adsorbées sur la surface sont proportionnelles à ces quantités selon le coefficient de collage. En adoptant la valeur 0,6-1 (Hornekaer et al., 2005), la saturation correspond à une densité de surface effective de  $N = 2.7-4.5$  ML. La porosité de la surface peut alors être estimée. Elle est définie comme la

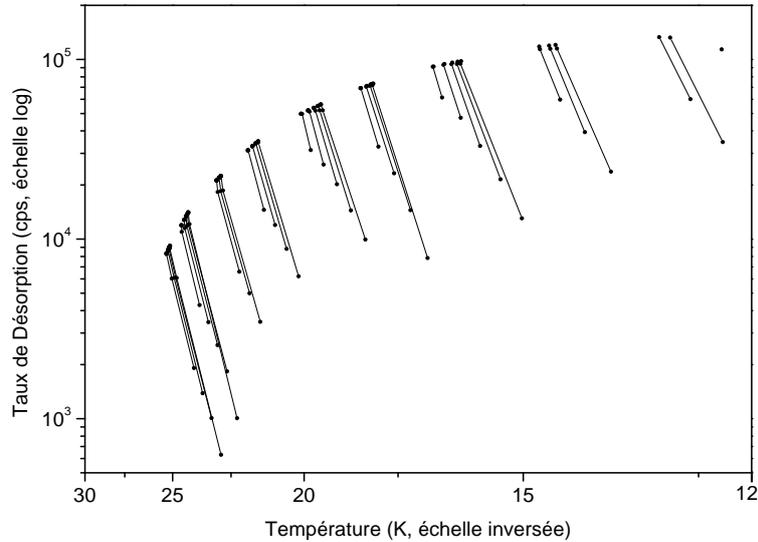


FIG. 5.2: Graphe d'Arrhenius pour la désorption de  $D_2$  sur la glace poreuse de 10 ML d'épaisseur. Les pentes donnent les énergies de désorption  $E$  tandis que les intersections avec l'axe des ordonnées (non présentés) donnent les facteurs d'efficacité.

fraction de surface interne par rapport à la surface externe (1 ML), rapportée à une monocouche :  $\chi = \frac{N-1}{N_{H_2O}}$ . En prenant ici  $N_{H_2O} = 10$  ML nous déduisons  $\chi = 0,26 \pm 0,09$ .

Enfin, notons que la dose minimale correspond à 1% de la saturation et que nous explorons une large gamme de taux de couverture, de 1% à  $\sim 100\%$ . Ceci permet d'étudier la dépendance de l'énergie de liaison sur la surface avec le taux de couverture. L'exploitation de ces mesures est l'objet de la section 5.4

## 5.4 Analyse

Nous avons utilisé deux des procédures d'inversion présentées au chapitre 3. La méthode du graphe d'Arrhenius dite méthode complète (section 3.3.4) et la méthode par modélisation (section 3.4).

### 5.4.1 Résultats par la méthode du graphe d'Arrhenius

Le graphe d'Arrhenius est montré fig. 5.2. Les grandeurs  $A(\theta)$  et  $E(\theta)$ , où  $\theta$  est le taux de couverture normalisé à 4,5 ML, obtenues à l'aide de ce graphe sont montrées figure 5.3. La méthode a été utilisée pour des taux de couverture voisins, et montre alors une importante dispersion des résultats, qui donne une estimation des barres d'erreur. Il existe une forte corrélation

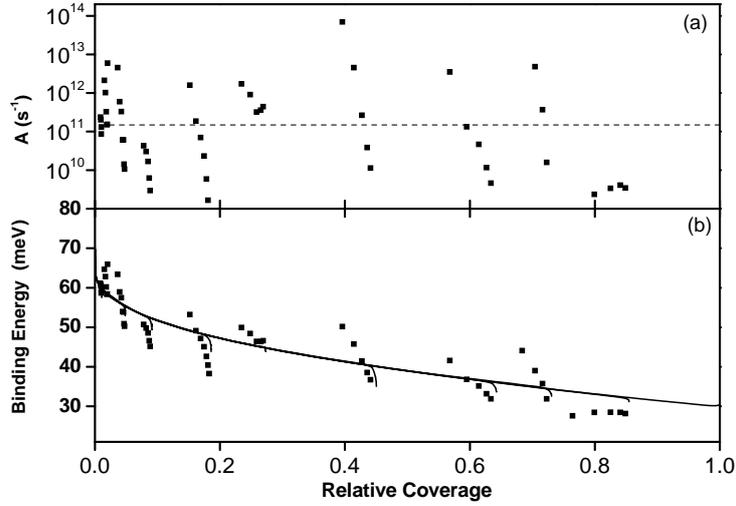


FIG. 5.3: Résultat issu du graphe d'Arrhenius (fig. 5.2). Le facteur d'efficacité  $A$  (a) et l'énergie  $E$  (b) sont représentés. La dispersion des points donne une estimation de l'erreur sur le résultat. La valeur  $A = 10^{11} \text{ s}^{-1}$  retenue (pointillés de(a)) permet d'obtenir les tracés en traits pleins, partiellement superposés sur le graphe (b).

entre le facteur d'efficacité et l'énergie d'adsorption, ce qui est compréhensible car une petite variation de la pente sur le graphe d'Arrhenius modifie ces valeurs dans le même sens. L'incertitude sur la valeur de  $A$  trouve son origine dans le recouvrement important des queues de désorption à haute température qui fait que ces régions des courbes présentent peu d'information exploitable par cette méthode. Seuls les fronts montants fournissent des données exploitables, dans une région restreinte où le signal est assez intense pour sortir clairement du bruit expérimental et loin de la région de recouvrement des courbes. Par exemple pour la courbe notée (g) de la figure 5.1, il s'agit de la gamme de température  $15 \text{ K} < T < 17 \text{ K}$ . Mais cette plage restreinte de température concentre les mesures sur le graphe d'Arrhenius et entraîne une incertitude sur les pentes mesurées. Devant la difficulté à trouver une variation significative de  $A$  avec  $\theta$ , nous posons  $A = 10^{11} \text{ s}^{-1}$  qui correspond à la valeur médiane.

Une fois le facteur d'efficacité  $A$  déterminé, il est possible d'inverser les TPD suivant l'équation 3.3.4. Le résultat est montré fig. 5.3. La qualité de la superposition des tracés est similaire pour  $A = 10^{11 \pm 2}$ , ce qui confirme la difficulté à trouver une valeur pour  $A$ . La connaissance de  $E(\theta)$  permet d'obtenir la distribution des molécules dans les sites d'adsorption. En exprimant la couverture dans les sites d'adsorption d'énergie supérieure à  $E$ , on obtient

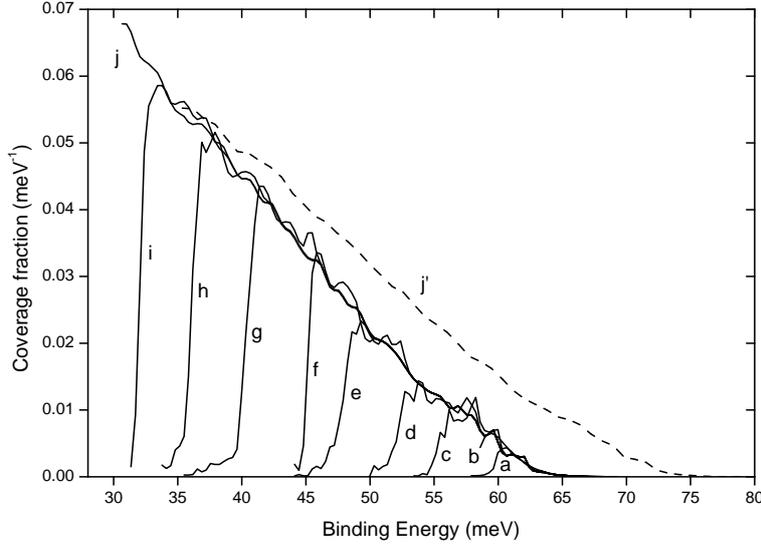


FIG. 5.4: Distribution des énergies d'adsorption dérivées des  $E(\theta)$  calculées pour les différents taux de couverture initiaux pour  $A = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Le résultat pour  $A = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  à saturation est aussi présenté ( $j'$ ).

la distribution des énergies de liaison  $P(E)$  :

$$\theta(E) = \int_E^{\infty} P(E) dE \quad (5.4.1)$$

$$\text{d'où } P(E) = -d\theta/dE \quad (5.4.2)$$

Les résultats de ce calcul sont présentés figure 5.4. Cette figure montre l'impact de la valeur du facteur  $A$  sur la détermination des énergies. On peut constater qu'à une augmentation de 2 ordres de grandeur ( $A = 10^{11} \text{ s}^{-1}$  à  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) est associée un décalage en énergie de 10 meV dans les grandes énergies d'adsorption. Dans le cas d'une désorption de premier ordre, le facteur d'efficacité  $A$  est relié à la fréquence de vibration  $\nu_0$  de la molécule sur la surface. Les valeurs estimées pour  $\nu_0$  sur une surface plane sont typiquement  $10^{12}$  et  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ . La valeur de  $A$  déterminée par la méthode d'Arrhenius apparaît donc faible au regard de ces valeurs. On peut donc légitimement s'interroger sur les causes éventuelles de cette valeur relativement faible et envisager les complications liées à la structure de notre échantillon. En effet la désorption de molécules adsorbées dans un film amorphe poreux est susceptible de se produire en plusieurs étapes, comprenant de multiples ré-adsorption successives avant d'atteindre la partie externe du film. Cet effet, que nous appellerons retard à la désorption, correspond à une baisse de l'efficacité du processus de désorption. Il peut être représenté en modifiant le facteur d'efficacité  $A$  en calculant un  $A$  effectif  $A_{eff}$ . La baisse du facteur  $A$  s'exprime alors en regard de la surface interne  $S_{in}$  d'adsorption dans les

pores et de la surface externe  $S_{ex}$  du film :

$$A_{eff} = A \frac{S_{ex}}{S_{ex} + S_{in}} \quad (5.4.3)$$

Dans notre cas cependant,  $S_{in} = N\xi$  soit seulement 2 ML pour une surface externe  $S_{ex} \sim 1$  ML, ce qui ne permet certainement pas de conduire à un effet de plusieurs ordres de grandeur sur le facteur  $A_{eff}$ . Le peu d'impact de cet effet de retard à la désorption est dû à la faible épaisseur de la glace. Une étude plus détaillée des effets d'épaisseur sera présentée au chapitre 6.

Il apparaît que cette méthode, dont l'intérêt principal était de révéler une éventuelle dépendance du facteur d'efficacité avec la couverture n'est pas satisfaisante de ce point de vue. Les valeurs déterminées semblent en effet trop faibles, même si l'on tient compte de la géométrie complexe du film. Par la suite, nous serons amenés à choisir des valeurs de  $A$  plus proches de celles communément admises dans la littérature. Nous utiliserons un modèle de désorption allié à une méthode de comparaison par critère des moindres carrés pour exploiter l'ensemble des données expérimentales.

### 5.4.2 Interprétation par modélisation

La méthode d'analyse utilisée ici est celle présentée en 3.4, qui repose sur un modèle pour la désorption associé à un ajustement aux courbes expérimentales par la méthode des moindres carrés (ou méthode du  $\chi^2$ ). Nous représentons la distribution d'énergie par la fonction suivante :

$$g(E) = a (E_0 - E)^b \quad \text{où } a, b \text{ et } E_0 \text{ sont des paramètres}$$

Cette représentation est choisie car elle nécessite un petit nombre de paramètres et permet un bon accord entre modèle et expériences. Cet accord est obtenu dans nos expériences pour  $E_0 = 78,9$  meV,  $a = 1,23 \times 10^{-4}$ ,  $b = 1,6$  et  $A = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Ce résultat est présenté figure 5.5. Les  $\chi^2$  obtenus pour différentes valeurs de  $A$  sont présentés en encart dans la même figure et montrent un optimum autour de la valeur  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur est incluse dans la barre d'erreur obtenue par la méthode du graphe d'Arrhenius. La distribution d'énergie  $g(E)$  est représentée figure 5.6.

## 5.5 Commentaires

La fonction  $g(E)$  obtenue de cette façon recouvre des énergies d'adsorption plus élevées que celles obtenues par la méthode du graphe d'Arrhenius, même en considérant le résultat extrême obtenu pour  $A = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . De telles différences de quelques meV vers les plus grandes énergies peut entraîner des variations de plus d'un ordre de grandeur dans les temps de résidence d'une molécule sur une surface à 30 K.

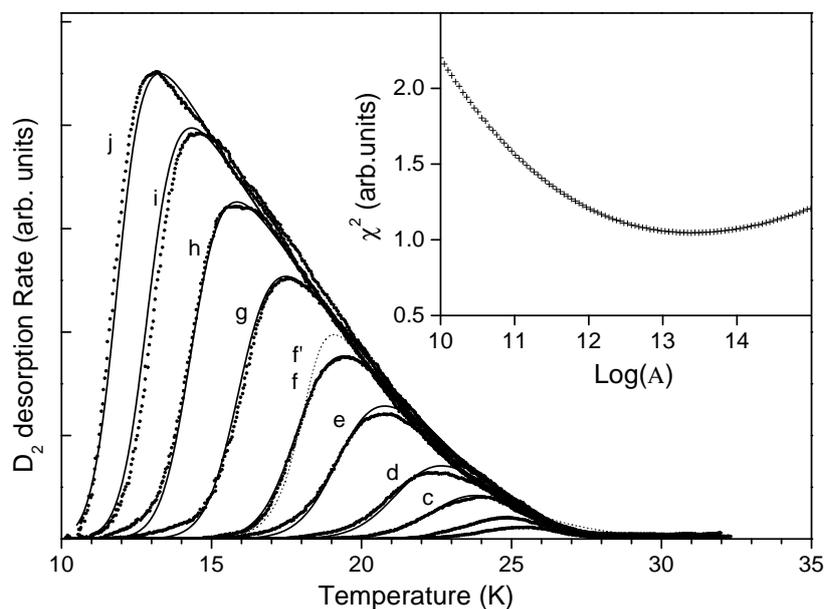


FIG. 5.5: Modélisation de  $D_2$  sur glace d'eau poreuse de 10 ML. Ajustement du modèle sur les courbes expérimentales. L'encart présente l'évolution du  $\chi^2$  en fonction du facteur d'efficacité  $A$ .

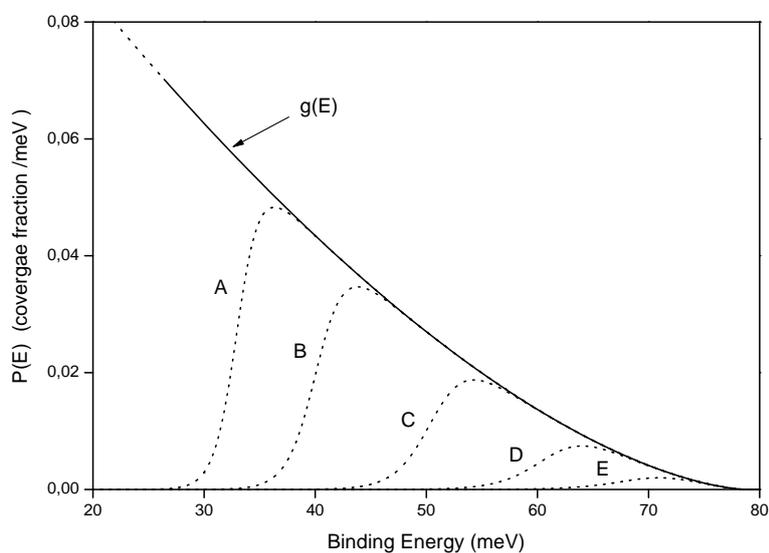


FIG. 5.6: Distribution d'énergie pour simuler l'interaction de  $D_2$  avec 10 ML glace d'eau. Les populations notées A, B, C, D et E sont celles atteintes respectivement à  $T = 10, 15, 18,5, 22$  et  $25$  K lors de la désorption de la dose de saturation 4.5 ML

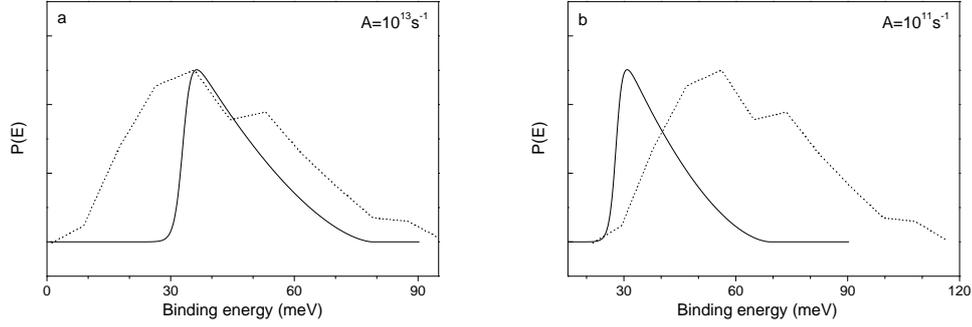


FIG. 5.7: Comparaisons entre simulation (Hixson et al., 1992) diminuées de l'énergie de point zéro  $\frac{1}{2}h \times \nu_0$  (traits pointillés) et populations de molécules à 10 K déduites des expériences (courbe A figure 5.6). Courbe a :  $A = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  b :  $A = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ .

Il est possible de comparer cette distribution d'énergie de physisorption sur la surface obtenue sur la base des expériences avec les résultats théoriques de Hixson et al. (1992) qui présentent des simulations pour des agrégats  $(\text{H}_2\text{O})_{450}$  à  $T = 10 \text{ K}$ . Ils donnent la répartition de 250 minima de potentiel d'interaction électronique  $(\text{H}_2\text{O})_{450}\text{-H}_2$ . Ces minima correspondent à la profondeur du puits de physisorption de  $\text{H}_2$ . En faisant l'hypothèse que les puits de potentiel sont identiques pour  $\text{H}_2$  et  $\text{D}_2$  et en retranchant à ces énergies l'énergie de point zéro  $\frac{1}{2}h\nu_0$ , où  $\nu_0 = 10^{13}\text{s}^{-1}$ , nous obtenons une distribution des énergies d'adsorption de  $\text{D}_2$  sur la surface de l'agrégat. Ces résultats sont comparés figure 5.7(a) avec une population de molécules déduite de la modélisation des expériences.

Il y a un bon accord entre ces deux résultats qui est cependant très dépendant de la valeur  $A$  choisie. L'utilisation de  $A = 10^{11} \text{ s}^{-1}$  par exemple produit des énergies beaucoup plus faibles pour celles issues de notre modèle, et plus élevées pour celles issues des travaux théoriques, et les deux courbes divergent alors de plus de 30 meV (figure 5.7(b)).

Il est à noter également que la distribution théorique présente un ensemble d'énergies d'adsorption inférieures à 30 meV qui n'apparaissent pas dans nos expériences. Ces énergies sont en effet inaccessibles dans nos expériences effectuées à 10 K. Quelques minima présentent des énergies de 90 meV. Nous n'avons pas de signature de telles énergies d'adsorption dans nos résultats, qui provoqueraient des désorptions au delà de 30 K. L'absence de signal à ces températures peut être due à une sensibilité de détection trop faible du QMS. Elle pourrait aussi être liée à une géométrie particulière de ces extrema de potentiel, qui présentent des puits si étroits que les molécules ne peuvent pas y être adsorbées. Ce cas est décrit par les simulations de Buch & Czerminski (1991) sur l'adsorption de H et D sur des clusters d'eau, où les minima de potentiels ne correspondent pas aux sites d'adsorption les plus forts car ils sont trop étroits. Le trop petit espace laissé à la molécule entraîne alors une

---

énergie de point zéro trop importante pour en faire un site d'adsorption. Pour comparer plus précisément ces résultats, il faudrait obtenir pour  $H_2$  et  $D_2$  des résultats théoriques où les énergies de point zéro seraient calculées indépendamment sur chaque site, comme cela il a été fait pour H et D.



## Chapitre 6

# Interaction de $D_2$ avec la glace d'eau amorphe à 10 K : des structures non-poreuses aux structures poreuses

Les expériences comme les calculs de dynamique moléculaire montrent que la glace d'eau déposée depuis la phase vapeur peut-être amorphe avec un degré de porosité plus ou moins grand suivant la température de la surface et l'angle d'incidence des molécules d'eau. Il est montré dans Kimmel et al. (2001a) que les courbes de TPD de  $N_2$  adsorbé à leur surface (fig. 6.1(a) et 6.1(b)) diffèrent suivant le type de glace.

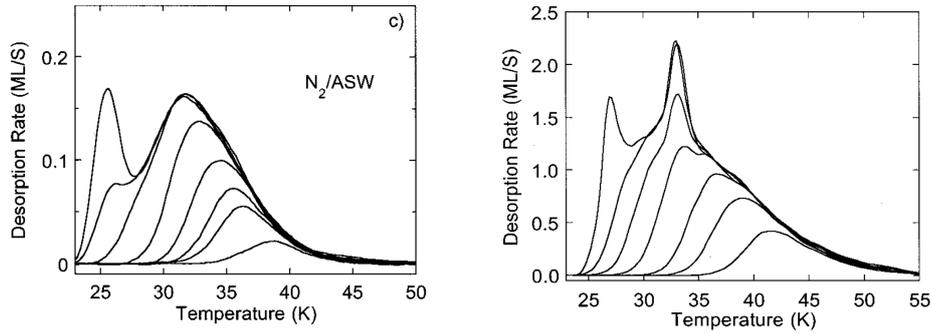
Ces différences peuvent avoir plusieurs origines :

**Effets microscopiques :** Le désordre moléculaire plus grand qui règne à la surface de la glace poreuse entraîne des énergies d'adsorption plus élevées sur la surface, notamment grâce à une plus grande abondance de liaisons pendantes. Ces énergies plus élevées ont pour conséquence une désorption retardée.

**Effets géométriques :** Le premier effet géométrique quand la glace est poreuse est une augmentation de la quantité de gaz qui peut être adsorbée sur la surface. Cet effet est dû à l'augmentation de la surface effective accessible à travers le réseau de pores.

Le second effet est lié à l'adsorption profonde de molécules dans la glace poreuse. Ces molécules ne peuvent pas désorber directement depuis le cœur de la glace, elles doivent atteindre la surface libre avant cela, suivant une série de processus d'adsorption-désorption. Cela entraîne un retard à la désorption qui se traduit par une diminution de l'efficacité de la désorption (Hornekaer et al., 2005). Cet effet n'est toutefois visible que pour des films épais ( $> 1000$  ML).

**Effet de courbure :** La surface des pores présente une courbure qui peut entraîner une baisse locale de la pression de vapeur saturante par



(a) TPD de N<sub>2</sub>/glace amorphe non poreuse (b) TPD de N<sub>2</sub>/glace amorphe poreuse

FIG. 6.1: Profils de désorption de N<sub>2</sub> sur différents types de glace amorphe. (Kimmel et al., 2001a)

effet de capillarité. Cela peut induire une hausse de la température de formation des multicouches par rapport aux surfaces planes. Ce dernier effet nécessite la présence effective de cavités, ce qui est peu vraisemblable en dessous de 20 ML d'épaisseur de film.

Dans cette étude, l'interaction de D<sub>2</sub> avec la surface de glace est utilisée pour sonder l'état de surface en fonction d'une épaisseur de glace croissante.

Le point de départ consiste à caractériser les distributions d'énergies pour une glace non poreuse et à les comparer aux énergies déterminées précédemment pour les films poreux. Ensuite, nous avons répété systématiquement les mesures pour une épaisseur croissante de glace poreuse, depuis 0.25 ML jusqu'à 10 ML.

L'utilisation de notre modèle permet d'obtenir une série de distributions de sites d'adsorption dont l'évolution avec l'épaisseur révèle les conséquences de l'apparition de nouveaux sites au fur et à mesure de la construction de la structure poreuse du film de glace.

## 6.1 Glace non poreuse

### 6.1.1 Expériences

La glace non poreuse est formée de la même façon que la sous-couche de glace dans l'étude du chapitre précédent. C'est-à-dire que 150 ML d'eau sont déposées à l'aide du diffuseur placé en face de la surface à 120 K.

Des expériences TPD sont ensuite réalisées pour des doses croissantes de D<sub>2</sub> (fig. 6.2), comme dans le chapitre précédent. Les courbes présentées sont filtrées par un filtre de Stavisky-Golay, mais dans la suite, les ajustements aux moindres  $\chi^2$  utilisent les courbes expérimentales brutes. Ces courbes de désorption montrent un comportement assez similaire à celui de la

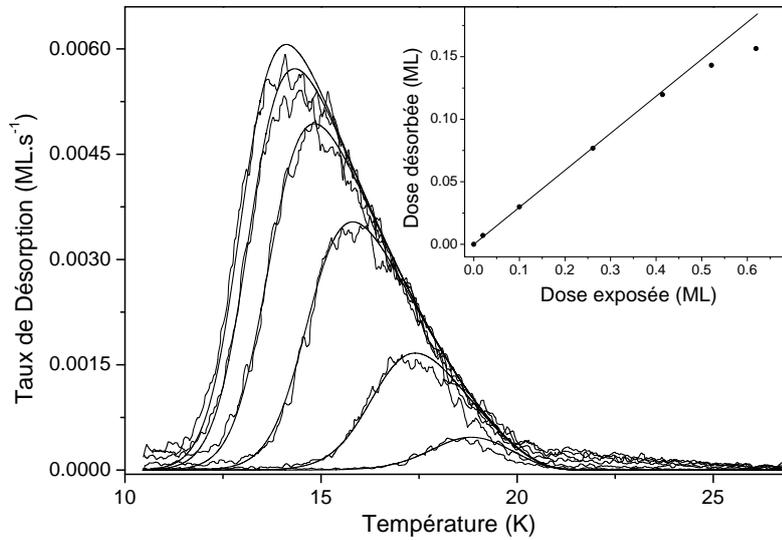


FIG. 6.2: TPD de  $D_2$  pour des doses exposées de 0,02 ; 0,1 ; 0,26 ; 0,41 ; 0,52 ; 0,62 ML et résultats de la simulation. L'encart montre l'évolution de l'aire des TPD en fonction de la dose exposée.

désorption sur de la glace poreuse, c'est-à-dire un empilement de courbes caractéristique d'un remplissage progressif des sites d'adsorption. Bien que non poreuse, la surface présente donc à nouveau une distribution en énergie des sites. L'encart sur la figure 6.2 montre comme précédemment que le coefficient de collage est constant jusqu'à une dose exposée de 0,4 ML. Les travaux de Govers et al. (1980) et Hornekaer et al. (2005) permettent de déduire un coefficient de collage de  $\sim 0,3$ . En adoptant ce coefficient, les doses équivalentes adsorbées sont déterminées, ce qui permet d'exprimer le taux de désorption en  $\text{ML}\cdot\text{s}^{-1}$  sur la figure 6.2.

Un certain nombre de différences avec les mesures obtenues sur un film poreux sont d'ores et déjà notables. Premièrement, la quantité adsorbée sur la glace à 10 K à saturation correspond à 0,15 ML adsorbées. Cette quantité est environ 25 fois plus faible que celle qui sature la glace poreuse de 10 ML ce qui révèle un nombre de sites d'adsorption réduit par rapport à la glace poreuse. Une autre différence plus subtile est l'absence de montée abrupte à 10 K pour les doses les plus grandes. Enfin, la désorption cesse pratiquement au delà de 22 K et de plus l'allure générale des courbes est différente. Cela traduit une distribution d'énergie différente du cas poreux que l'on va donc chercher à préciser par modélisation.

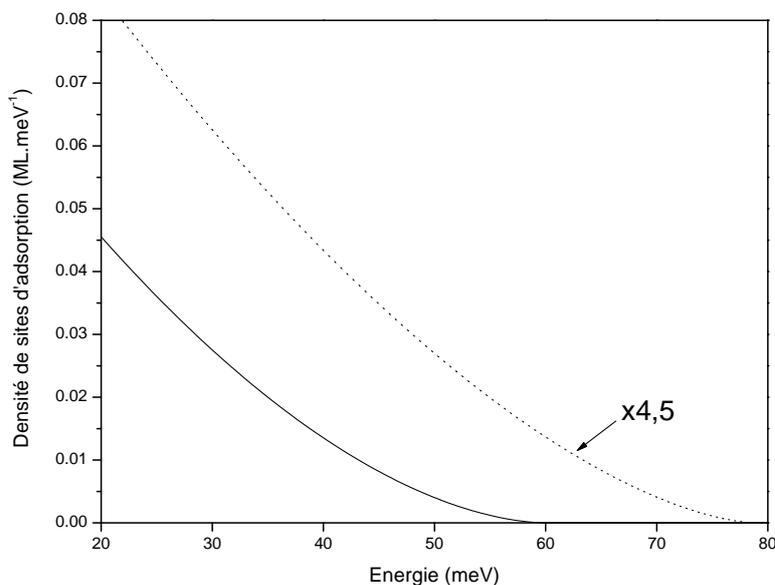


FIG. 6.3: Distribution d'énergie d'adsorption pour la glace non poreuse (trait plein). La distribution obtenue pour 10 ML de glace poreuse, montrée en trait pointillé à titre de comparaison, a été divisée par un facteur 4,5 pour une raison d'échelle.

### 6.1.2 Modélisation

La fonction  $g(E)$  utilisée pour décrire les énergies d'adsorption sur la glace amorphe non poreuse est de la même forme que celle utilisée précédemment :  $g(E) = a(E_0 - E)^b$ . A ces trois paramètres  $E_0$ ,  $a$  et  $b$  s'ajoute le facteur d'efficacité  $A$  pour décrire complètement la désorption. L'ajustement du modèle sur les courbes expérimentales ne permet pas de déterminer le paramètre  $A$  avec une précision meilleure que  $10^{12\pm 1}$  car le minimum du  $\chi^2$  est moins marqué que précédemment. Nous avons donc choisi de conserver la valeur  $10^{13}$  obtenue dans l'étude de la désorption depuis la glace poreuse. Les autres paramètres ajustés sont alors  $E_0 = 60,0$  meV,  $a = 5,24 \times 10^{-5}$ ,  $b = 1,75$ . Les résultats de l'ajustement sont présentés figure 6.2. La distribution d'énergie est montrée figure 6.3, où elle est comparée avec la distribution obtenue sur la glace poreuse. La forme de la distribution choisie ne permet pas de reproduire correctement le très faible signal persistant après 22 K. La présence de ce signal sera discutée dans la suite. Néanmoins, à ces températures, la courbe simulée est légèrement inférieure aux valeurs expérimentales. Cet écart se traduit également par un léger écart aux températures plus basses, visible principalement au pic de désorption. Ce phénomène est à attribuer au fait que la quantité  $N$  de molécules adsorbées au départ des simulations est prise comme la quantité totale de molécules qui désorbent durant le TPD expérimental. Les aires des TPD sont donc conservées entre modèles et expériences et la sous-estimation du signal par le modèle aux hautes températures

est compensée par une surestimation aux températures plus basses.

On observe que la distribution pour la glace amorphe non poreuse présente un décalage global de  $\sim 20$  meV par rapport à celle de la glace amorphe poreuse de 10 ML. Le nombre total de sites d'adsorption (aire de la distribution) est aussi notablement plus petit que pour la glace poreuse, reflétant ainsi l'écart entre les doses de saturation pour ces deux glaces.

Ces différences peuvent être interprétées suivant des arguments microscopiques. Selon Buch & Czerminski (1991), les énergies d'adsorption extrêmes correspondent à des petites cavités formées au cœur d'un ensemble de molécules d'eau qui peuvent présenter des liaisons pendantes. L'absence de sites d'énergie d'adsorption  $> 60$  meV peut donc être expliquée par une diminution du nombre de liaisons pendantes, due à une organisation des molécules d'eau entre elles qui se rapproche de la configuration tétraédrique "idéale" correspondant à un nombre de coordination de 4.

Une autre interprétation peut-être l'intervention d'effets géométriques. Nous pouvons considérer que la porosité de la glace de 10 ML étudiée au chapitre précédent entraîne un retard à la désorption suivant l'expression  $A_{eff} = A/(1 + N\xi)$ . Ce qui signifie que pour un facteur  $A_{eff} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  et  $\xi = 0,3$ , le véritable facteur d'efficacité est  $A = 4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Nous avons posé  $A = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  et déduit des énergies de liaison. Une sous-estimation de  $A$  entraîne une surestimation des énergies car ces grandeurs sont couplées, comme on l'a vu précédemment à travers l'équation de désorption. Si  $A$  est en réalité  $4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , les énergies sont augmentées d'au plus 2 meV. Nous voyons alors que cet effet est trop petit dans le cas des films fins pour expliquer la différence entre les courbes.

Afin de mieux comprendre les différences entre la glace poreuse et la glace non poreuse, nous avons par la suite réalisé des expériences et les simulations correspondantes pour une épaisseur croissante de glace poreuse déposée sur un substrat non poreux.

## 6.2 Glace poreuse d'épaisseur croissante

### 6.2.1 Expériences

A partir de la glace non poreuse de 150 ML, nous avons successivement déposé par pression résiduelle des épaisseurs croissantes de glace poreuse et obtenu des glaces d'épaisseurs 0,25 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 et 3,0 ML.

Chaque glace a été étudiée à l'aide de TPD pour différentes doses de  $D_2$ . Les résultats expérimentaux sont montrés dans l'ordre des épaisseurs croissantes de haut en bas dans la première colonne de la fig. 6.4 en notant que l'échelle de chaque figure est différente.

Deux observations peuvent être faites sur les courbes expérimentales :

- La quantité de molécules adsorbées augmente avec l'épaisseur de la couche de glace poreuse déposée. Cette propriété est liée à l'augmentation de la

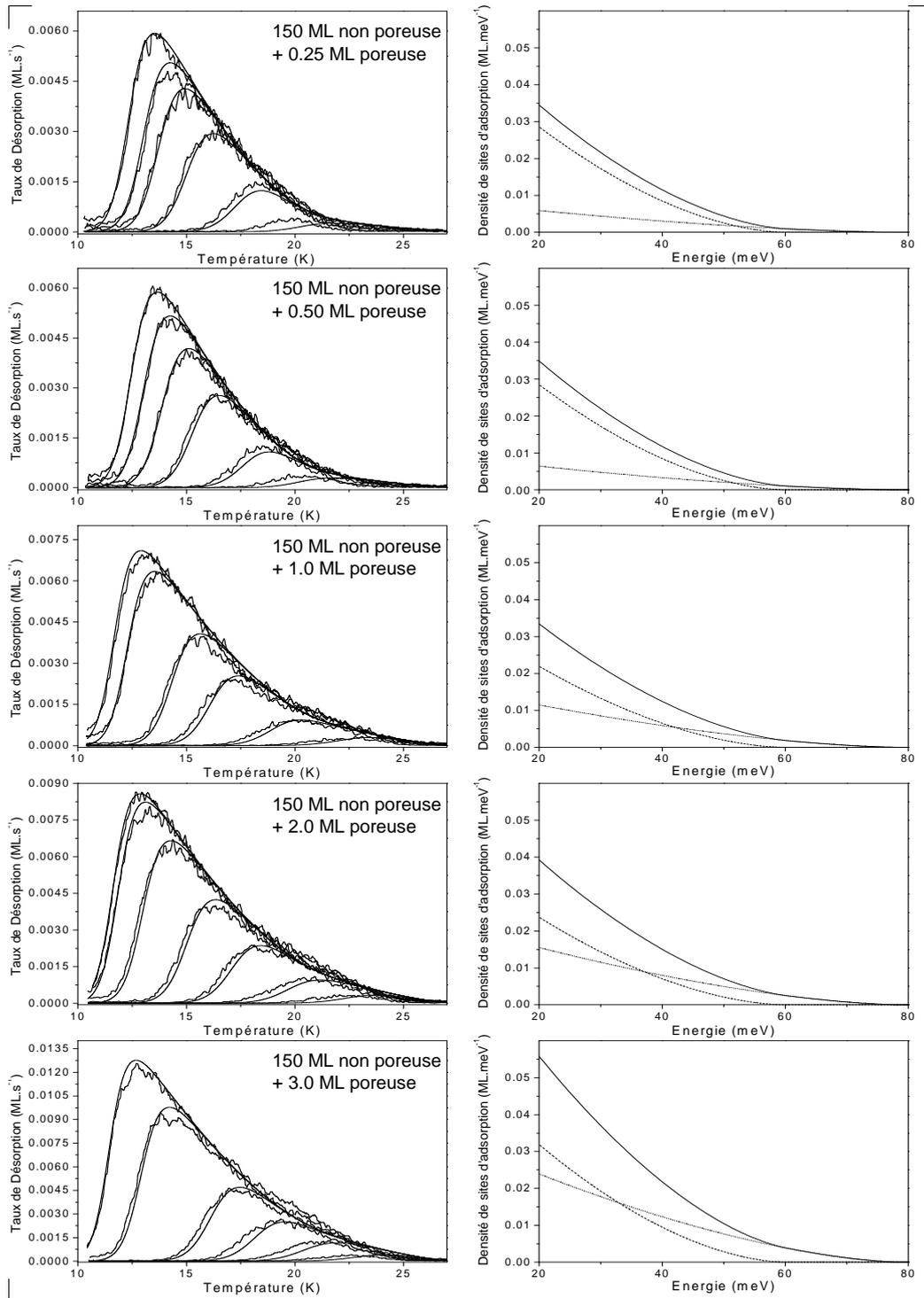


FIG. 6.4: TPD de  $D_2$  sur glace d'eau poreuse d'épaisseur croissante. La colonne de gauche montre les courbes expérimentales et leur ajustement par le modèle. L'échelle des ordonnées est différente pour toutes les courbes. Les distributions d'énergie correspondantes sont présentées en colonne de droite (trait plein). L'échelle des ordonnées est la même pour toutes les courbes. A chaque fois, la décomposition en distribution d'énergie de la glace non poreuse (pointillés) et poreuse (tirets) est indiquée.

surface de glace disponible pour l'adsorption quand la glace poreuse croît.

- L'augmentation du signal de désorption avec l'épaisseur de glace n'est pas uniforme dans la gamme de température. Les TPD changent de forme quand l'épaisseur augmente. Ils passent progressivement du profil de la glace non poreuse à celui de la glace poreuse. Les TPD d'épaisseur 0, 25 et 0, 5 ML, pour lesquels seule une fraction de la couche de glace non poreuse est couverte de molécules d'eau mélangent des caractéristiques de la glace poreuse et de la glace non poreuse. Les grandes doses désorbent suivant un profil qui est très similaire à celui de la glace non poreuse, c'est-à-dire un front descendant qui tombe à zéro à 22 K. Mais à ce front descendant s'ajoute un faible signal de désorption après 22 K qui correspond à de très petites doses et qui s'étend jusqu'à 25 K. L'intensité relative de ces queues de désorption augmente quand l'épaisseur de glace poreuse croît.

### 6.2.2 Interprétation

Ces observations sur la transition de la glace non poreuse vers la glace poreuse peuvent être interprétées de la façon suivante : il existe une figure de désorption et donc une distribution d'énergie caractéristique de la surface de la glace non poreuse. A ces sites d'adsorption s'ajoute un faible nombre de sites dont l'énergie est plus grande et qui sont révélés par un signal faible de désorption après 22 K.

La croissance de glace poreuse sur la glace non poreuse se fait par ajout de molécules d'eau à 10 K, une température pour laquelle il n'y a pas assez d'énergie thermique dans le système pour qu'elles puissent adopter la configuration de la glace non poreuse. La première étape de la formation de l'édifice désordonné de glace poreuse est l'ajout de molécules d'eau isolées sur la surface. Cet ajout est accompagné de l'apparition de nouveaux sites d'adsorption sur la surface. Ces sites correspondent à des interactions avec des molécules d'eau dont le nombre de coordination est différent de 4. On s'attend en particulier à ce que les atomes d'oxygène non impliqués dans des liaisons hydrogène soient à l'origine des énergies les plus grandes. Ces nouveaux sites s'ajoutent à ceux qui désorbent au delà de 22 K et déjà présents en très petit nombre sur la glace non poreuse. La croissance de la glace poreuse s'accompagne ensuite d'une augmentation du nombre de nouveaux sites d'adsorption et d'une évolution du profil caractéristique de désorption de la glace non poreuse vers celui de la glace poreuse. Simultanément, la surface effective d'interaction du gaz avec la glace d'eau augmente.

### 6.2.3 Modélisation

Le recours à la modélisation permet de caractériser plus en détail cette évolution. Connaissant les distributions d'énergie de la glace non poreuse et de la glace poreuse 10 ML, une distribution d'énergie peut être créée par une

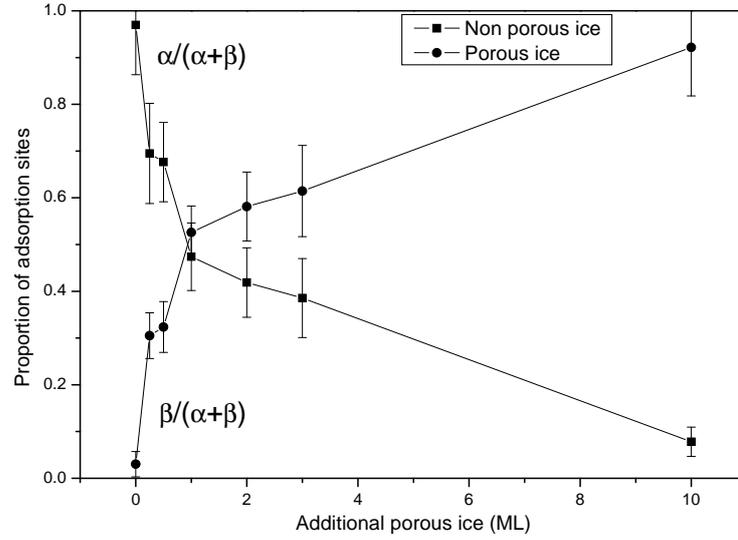


FIG. 6.5: Evolution de la glace non poreuse vers la glace poreuse. Poids relatifs des distributions d'énergie des glaces non poreuse et poreuse.

somme pondérée des ces deux distributions :

$$g(E) = \alpha g(E)_{np} + \beta g(E)_p \quad (6.2.1)$$

Les poids  $\alpha$  et  $\beta$  sont les paramètres qui seront déterminés par ajustement du modèle, les autres paramètres  $a$ ,  $b$  et  $E_0$  pour les deux distributions étant fixés. Les résultats sont présentés fig. 6.4. La première colonne présente l'accord entre modèle et expériences, la deuxième colonne les distributions d'énergie finales et celles correspondant aux deux composantes poreuse et non poreuse des glaces.

La représentation de nouveaux sites d'adsorption après 22 K nécessite bien d'augmenter la contribution de la distribution poreuse. Il est à noter que ce sont ces sites spécifiques à la distribution poreuse qui sont déterminants pour l'ajustement des paramètres car les deux distributions sont similaires dans leur description des énergies d'adsorption en dessous de 22 K. On peut aussi relever que les résultats des simulations sont systématiquement au dessus des valeurs réelles pour  $T > 23$  K. Cet écart est dû à la forme choisie pour  $g(E)$  qui ne permet pas de reproduire parfaitement la distribution réelle à la fois pour les basses énergies et pour les hautes énergies. L'ajustement est moins contraint dans les régions de hautes énergie car le signal y est plus faible et entraîne donc un écart à la courbe expérimentale dans ces régions. Cet écart se répercute sur l'ajustement général avec les courbes expérimentales qui sont sensiblement décalées vers les hautes température par rapport aux mesures, d'une façon particulièrement visible pour les faibles doses.

L'évolution des contributions relatives des deux distributions ( $\alpha/(\alpha+\beta)$  et

$\beta/(\alpha + \beta)$ ) en fonction de l'épaisseur est présentée figure 6.5. Aux épaisseurs montrées figure 6.4 ont été ajoutées les épaisseurs 0 et 10 ML, pour lesquelles des poids relatifs ont aussi été déterminés. On remarque à ce sujet que ces épaisseurs sont décrites par des couples  $(\alpha; \beta)$  qui ne correspondent pas aux valeurs évidentes  $(1; 0)$  et  $(0; 1)$ . Ceci est dû au fait que l'ajout d'un degré de liberté supplémentaire dans la procédure d'ajustement permet d'améliorer un résultat obtenu sans ce degré de liberté. La contribution de la glace poreuse pour la description de la glace strictement non poreuse par exemple apporte une amélioration notable dans l'ajustement du modèle sur le signal résiduel après 22 K, qui n'était pas correctement décrit.

La figure 6.5 montre que la transition entre les deux morphologies de glace se fait très rapidement, dès la première couche de glace poreuse. A cette épaisseur, des pores ne peuvent pas encore être formés. Ceci renforce l'interprétation selon laquelle les différences entre les deux distributions proviennent essentiellement d'effets microscopiques, comme l'apparition de liaisons pendantes supplémentaires en surface, et non d'effets géométriques comme un retard à la désorption provoqué par la porosité.

Nous verrons dans la partie III sur la formation des molécules d'hydrogène comment la présente étude peut nous renseigner sur les influences de la morphologie de la glace et de son épaisseur sur la réaction de formation. Cette étude pourrait permettre également de mieux décrire les interactions avec des glaces potentiellement présentes dans le MIS. Il est en effet possible que les couches externes des manteaux de glace se forment par accrétion de molécules d'eau. Si les températures auxquelles se produit l'accrétion se situent en dessous de 100 K, il est vraisemblable que les glaces formées soient poreuses. Mais d'un autre côté, les manteaux de glace sont soumis à des interactions directes ou indirectes avec les rayons cosmiques et le rayonnement d'étoiles voisines. Ils peuvent donc être soumis à des recuits, éventuellement locaux. Si leur température s'élève au dessus de 100–120 K, la glace redevient non poreuse. Les manteaux de glace réels peuvent donc être des mélanges de plusieurs types de glace. Une glace compacte recuite recouverte d'une fine couche de glace poreuse nouvellement déposée non recuite. Ce modèle simple ne prend évidemment pas en compte l'influence des autres constituants qui peuvent se mêler à la glace d'eau et former des manteaux aux propriétés plus complexes encore.



## Chapitre 7

# Etude de l'adsorption mixte d'isotopes de l'hydrogène moléculaire sur des glaces d'eau : effet de ségrégation isotopique

Les études de l'adsorption de  $D_2$  sur une surface de glace d'eau poreuse et pour des films d'épaisseurs variées ont mis en évidence plusieurs éléments déterminants pour la description des processus d'adsorption-désorption de l'hydrogène moléculaire sur la glace :

- Il existe une large gamme d'énergies de liaison. Elles sont fortement dépendantes de la température de la surface lors du dépôt des molécules d'eau qui constitueront la surface d'interaction avec la phase gazeuse.
- La quantité de molécules du gaz adsorbées et la température de la surface déterminent leur répartition dans les différents sites d'adsorption disponibles.
- La grande capacité des molécules à diffuser sur la surface permet la description de cette répartition suivant une loi de Fermi-Dirac.

Le choix initial de l'étude de  $D_2$  a été dicté principalement par le fait que ce gaz n'est pas un polluant, du fait de sa très faible concentration naturelle dans les éléments métalliques constituant de l'enceinte, contrairement à  $H_2$  qui est un gaz résiduel très difficile à éliminer en dépit d'un étuvage soigné. Il est bien évident que notre étude doit être poursuivie avec  $H_2$  et HD ainsi qu'avec des mélanges d'isotopes. Cette dernière étude est importante pour deux raisons :

La première est que puisque ces 3 isotopes ont été observés dans le MIS (même en très faible abondances pour  $D_2$  et HD), ils sont tous trois susceptibles d'interagir avec les grains. D'autres molécules sont également détectées sous différentes variétés deutérées et les mesures d'abondances relatives entre

ces variétés concluent à l'existence de processus d'enrichissement en deutérium (voir par exemple Ceccarelli, 2002; Roueff & Gerin, 2003). La compréhension de ces enrichissements passe par la modélisation des réseaux de réactions complexes à l'œuvre dans le MIS. Au sein de ces réseaux, les interactions gaz-grains sont toujours méconnues et notamment leur impact sur les équilibres isotopiques.

La seconde raison est que les études expérimentales de formation d'hydrogène moléculaire sur des surfaces d'intérêt astrophysique sont jusqu'à présent fondées uniquement sur l'observation de la désorption de HD depuis une surface exposée à des jets d'atomes H et D (cf. section 1.3). L'extension de ces résultats vers les autres variétés isotopiques  $D_2$  et  $H_2$  repose sur l'hypothèse que les mécanismes de formation et de désorption sont invariants par échange isotopique. Cependant, aucune étude expérimentale ne s'est pour le moment intéressée à une comparaison détaillée des adsorptions de variétés isotopiques de l'hydrogène moléculaire en mélange sur les échantillons étudiés.

Nous allons voir dans ce chapitre que les courbes de désorption des trois isotopes  $H_2$ , HD et  $D_2$  sont différentes lorsqu'ils sont adsorbés séparément sur une glace d'eau. Nous verrons que des écarts entre les énergies de liaison et entre les facteurs d'efficacité pour ces isotopes expliquent ces différences. Ces écarts ont un impact important sur la désorption des trois isotopes lorsqu'ils sont co-adsorbés. Ce phénomène pourrait jouer un rôle dans la deutération de certaines molécules observées dans le MIS.

## 7.1 Désorption de chaque isotope adsorbé séparément : différences des propriétés d'interaction avec la glace d'eau

### 7.1.1 Expériences

Une glace poreuse d'épaisseur 10 ML a été préparée selon le protocole décrit dans le chapitre 5. Des expériences de TPD pour les trois isotopes ont été réalisées.

La figure 7.1 montre les trois courbes de désorption correspondant à des expériences indépendantes de TPD de  $H_2$ , HD et  $D_2$ . Les doses exposées (2.8 ML pour  $H_2$ , 2.0 ML pour HD et  $D_2$ ) ont été choisies pour que les quantités intégrées mesurées durant la désorption soient proches. Les profils d'adsorption pour les trois isotopes sont très similaires, à la fois par leur forme et par la gamme de températures concernée. Ils sont quasiment identiques à une translation suivant l'axe des températures près.

La dose nécessaire pour obtenir la même quantité adsorbée est différente

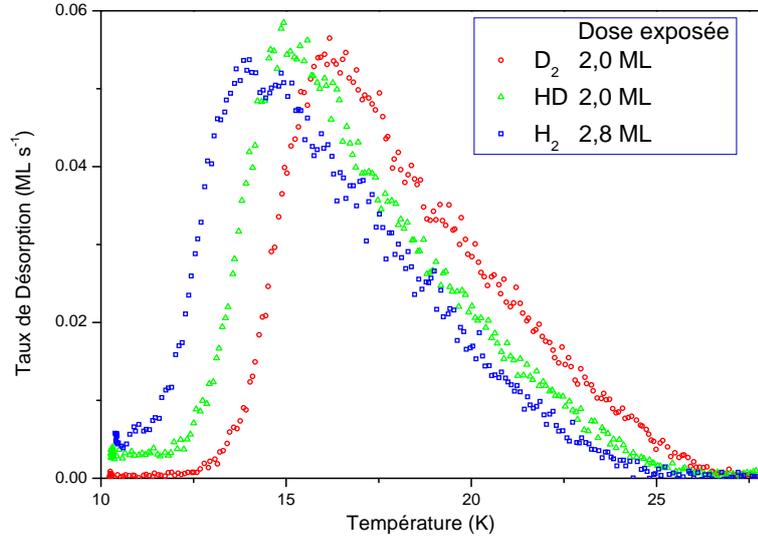


FIG. 7.1: TPD séparés de  $H_2$ , HD et  $D_2$  sur une surface de glace poreuse 10 ML. Les doses exposées sont choisies pour que les quantités adsorbées soient similaires.

d'un isotope à l'autre. Cela témoigne d'une variation d'efficacité de collage sur la glace. Le collage à 10 K de HD semble aussi efficace que celui de  $D_2$ , soit  $\sim 0,6 \pm 0,2$  d'après Hornekaer et al. (2005), tandis que l'efficacité de collage de  $H_2$  est réduite de 70%, soit  $\sim 0,4$ . Ces valeurs ne peuvent être déterminées avec plus de précision sans une étude détaillée des autres paramètres qui doivent être évalués avec soin, en particulier le rendement du QMS et celui de la jauge de pression qui varient selon l'espèce (donnés pour  $H_2$  et  $D_2$  par le constructeur pour la jauge : 0,44 pour  $H_2$  et 0,35 pour  $D_2$ ). Il n'est cependant pas étonnant que l'efficacité de collage soit différente selon l'isotope. Le processus de collage est très dépendant de l'efficacité de transfert par collision de l'énergie cinétique de la molécule incidente vers les modes de vibration de la surface. Ce transfert est d'autant moins efficace que les masses de la molécule incidente et de la cible (une molécule d'eau) sont différentes. C'est pourquoi les collages de  $D_2$  et HD sont favorisés par rapport à  $H_2$ . Ces considérations simples sur le coefficient de collage ne doivent pas dissimuler la complexité du problème. Des effets de l'angle d'incidence et des couplages avec des modes de vibration de la surface peuvent aussi intervenir (Steinbrüchel & Schmidt, 1974; Al-Halabi et al., 2002), de même que la morphologie de la surface comme nous l'avons montré en comparant la glace poreuse et la glace non poreuse. Pour s'affranchir de ce problème dans la suite de ce chapitre, le coefficient de collage est posé à 1 pour les trois isotopes. Cela permet de donner une échelle verticale en  $ML s^{-1}$  pour les courbes de désorption. Les valeurs seront donc en quantité exposée, et devront être multipliées par le coefficient de collage pour être exprimées en quantité adsorbée.

La désorption de  $H_2$  a lieu à plus basse température de celle de HD, qui a lieu elle-même à plus basse température que celle de  $D_2$ . La queue de désorption de  $H_2$  est décalée de 2,4 K par rapport à celle de  $D_2$  et celle de HD de 1,4 K par rapport à  $D_2$ . Les fronts de départ de désorption présentent un décalage du même ordre de grandeur mais avec des écarts de température légèrement différents. La forme de la queue de désorption est déterminée par la distribution des énergies d'adsorption et par le facteur d'efficacité de désorption. Il est donc certain que ces paramètres ne sont pas identiques pour les trois isotopes. Les fronts de départ sont aussi dépendants de ces paramètres, mais leur forme est de surcroît dépendante de la dose adsorbée qui est relativement imprécise, ce qui rend leur décalage moins significatif.

### 7.1.2 Modélisation

La modélisation nécessite de déterminer à la fois les distributions d'énergie  $g(E)$  et les facteurs d'efficacité  $A$  pour les trois isotopes. Comme nous l'avons vu auparavant, il est difficile de les déterminer simultanément par ajustement du modèle. L'approche choisie est de prendre par hypothèse des valeurs pour  $A_{H_2}$  et  $A_{HD}$  raisonnables et d'obtenir  $g(E_{H_2})$  et  $g(E_{HD})$  par ajustement du modèle avec 6 paramètres. Le facteur d'efficacité est souvent relié à la fréquence de vibration de l'espèce dans le puits d'adsorption. Dans le cas d'un puits de potentiel harmonique, cette fréquence est donnée par  $\nu = \sqrt{2E_p/\pi m a_0^2}$  où  $E_p$  est la profondeur du puits,  $m$  la masse de la particule et  $a_0$  la largeur typique du puits. En prenant  $A_{D_2} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , on déduit  $A_{H_2} = 1,414 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  et  $A_{HD} = 1,155 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

Les distributions d'énergies obtenues sont présentées figure 7.2. Les valeurs  $A$ ,  $a$ ,  $E_0$  et  $b$  pour l'efficacité de désorption et les distributions spectrales d'énergies d'adsorption  $g(E) = a(E_0 - E)^b$  sont présentées en table 7.1. Un décalage entre les distributions d'énergies d'adsorption est effectivement obtenu. Dans la gamme 35 – 80 meV où elles sont bien contraintes par les expériences, les énergies sont effectivement croissantes de  $H_2$  à HD puis  $D_2$ . Les valeurs  $\Delta E_0$  représentent les écarts de la plus grande énergie de liaison par rapport à celle de  $H_2$ .

Si aucun résultat théorique n'existe pour  $H_2$ ,  $D_2$  ou HD, des différences d'énergie d'adsorption sont prédites pour les atomes H et D sur la glace dans les travaux de Buch & Czerminski (1991). Ces différences peuvent être en partie expliquées par une différence d'énergie de point zéro dans le puits de physisorption. Dans le cas d'une particule piégée dans un puit de potentiel harmonique, l'énergie minimale à laquelle peut s'établir la particule est  $E_p - \frac{1}{2}h\nu$ . Des écarts typiques de fréquence de  $4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  conduisent alors à des écarts d'énergies de 8 meV. Ces considérations ne sont cependant pas suffisantes pour prévoir précisément les écarts qui varient ici avec l'énergie. Les puits de physisorption sur la glace amorphe ont une géométrie beaucoup plus complexe. Ils peuvent par exemple s'élargir très fortement en bordure et ainsi

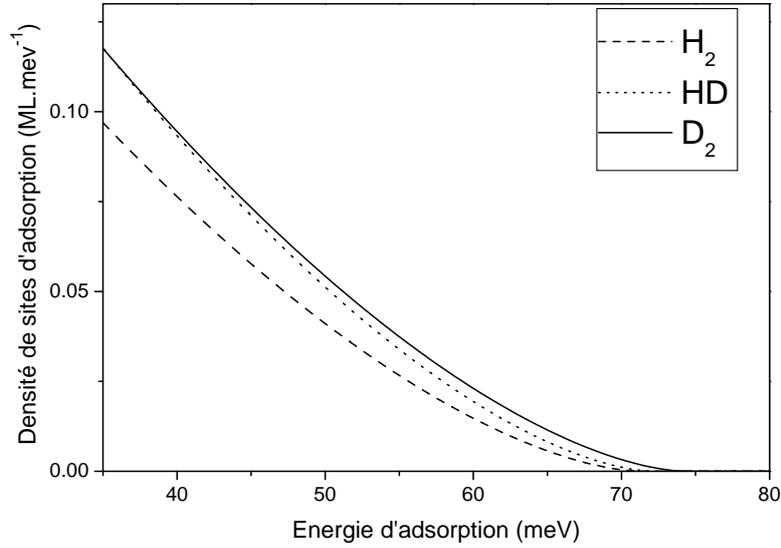


FIG. 7.2: Distribution d'énergies de liaisons pour  $H_2$ ,  $HD$  et  $D_2$  adsorbés sur 10 ML de glace poreuse. Elles correspondent aux paramètres donnés dans le tableau 7.1.

Espèce	$A$ ( $s^{-1}$ )	$a$	$b$	$E_0$ (meV)	$\Delta E_0$ (meV)
$H_2$	$1,414 \times 10^{13}$	$5,73 \times 10^{-4}$	1,6	71,1	0
$HD$	$1,155 \times 10^{13}$	$5,34 \times 10^{-4}$	1,6	72,0	0,9
$D_2$	$1,000 \times 10^{13}$	$5,55 \times 10^{-4}$	1,6	74,1	3,0

TAB. 7.1: Facteurs d'efficacité et distributions d'énergies d'adsorption pour  $H_2$ ,  $HD$  et  $D_2$ . L'écart  $\Delta E_0$  est donné par rapport à  $H_2$ .

présenter des propriétés très différentes de celles d'un potentiel harmonique (Buch & Czerminski, 1991). D'autre part, il est possible que certains puits de potentiel, très étroits, acceptent un seul niveau d'énergie pour une espèce ( $D_2$ ) mais aucun pour une autre espèce ( $H_2$ ). De façon générale, la forme de ces puits de potentiel joue un rôle dans les différences entre les distributions d'énergie.

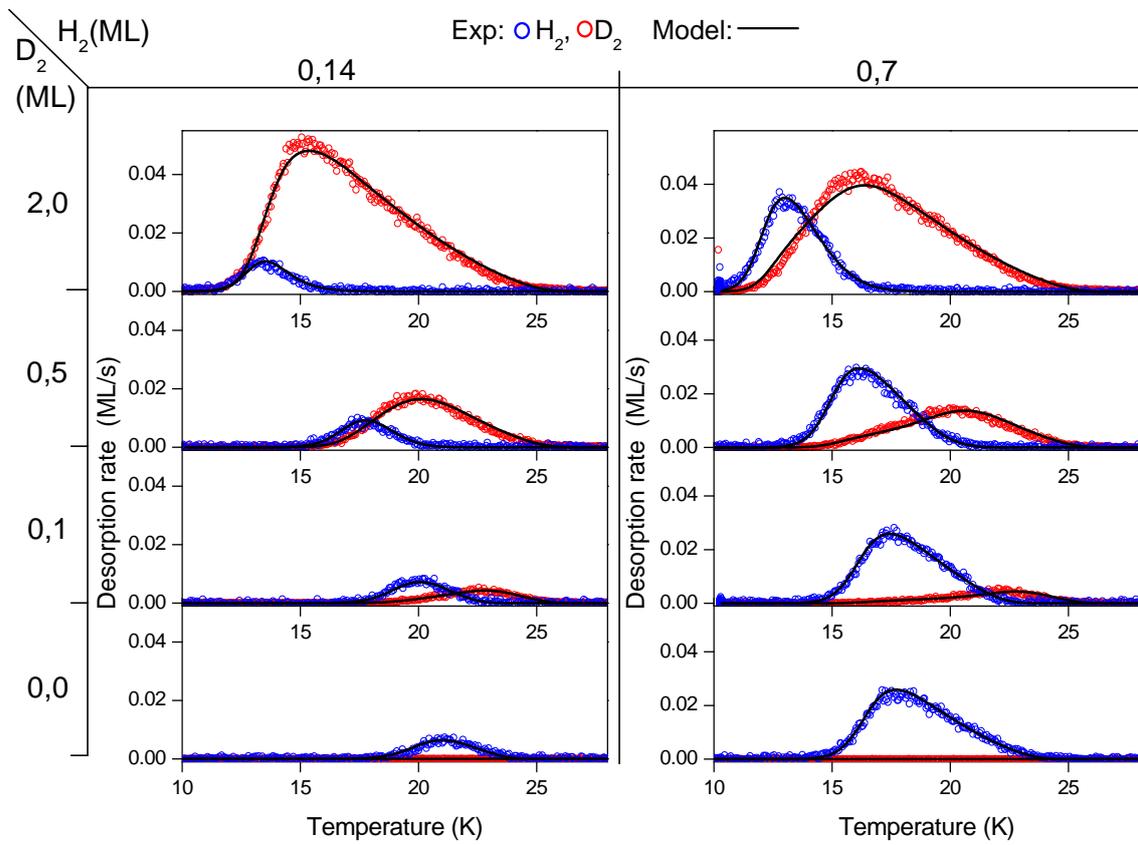


FIG. 7.3: TPD mesurés simultanément sur les masse 2 et 4 pour des doses de  $H_2$  (en bleu) et  $D_2$  (en rouge) initialement co-adsorbés sur l'échantillon. Les TPD obtenus par modélisation sont représentés en trait plein.

## 7.2 Adsorption et désorption de mélanges d'isotopologues

### 7.2.1 Adsorption mixte de $D_2$ : $H_2$

#### Expériences

Différentes doses de  $D_2$  et  $H_2$  ont été co-adsorbées sur une glace poreuse de 10 ML d'épaisseur. La figure 7.3 présente sous forme d'un tableau les résultats pour certaines doses de  $H_2$  et  $D_2$ . Différentes proportions ont été explorées. L'ordre dans lequel sont effectués les dépôts n'influe pas sur le résultat. Chaque colonne du tableau correspond à une quantité donnée de  $H_2$  adsorbée (0, 14 ou 0, 7 ML). On constate que, lorsque la quantité de  $D_2$  co-adsorbée augmente, elle provoque la désorption de  $H_2$  vers des températures plus basses. Cet effet est reproductible indépendamment de la dose initiale de  $H_2$ . L'étude à plus forte dose initiale de  $H_2$  (colonne de droite, figure 7.3) indique que même une proportion minoritaire de  $D_2$  de 10 à 20% provoque déjà un déplacement visible des courbes de désorption de  $H_2$ . L'expérience  $D_2$  :  $H_2$  en quantité 2, 0 : 0, 7 ML (en haut à droite figure 7.3) montre le cas extrême où le  $H_2$  adsorbé a été contraint d'occuper des sites d'énergie d'adsorption si faible qu'une partie de la dose déposée a quitté l'échantillon avant la mise en place de l'expérience TPD (1 min). Il en résulte une courbe de désorption dont la surface totale est réduite malgré une dose déposée équivalente à celle des 3 autres expériences de la colonne de droite.

Contrairement à  $H_2$ , les profils de désorption de  $D_2$  sont beaucoup moins modifiés en présence d'un co-adsorbant : l'essentiel de la désorption se produit aux mêmes températures que pour du  $D_2$  pur, c'est-à-dire vers les hautes températures, et ce quelle que soit la dose de  $H_2$  co-adsorbé et l'ordre des expositions. Nous pouvons néanmoins constater un effet de déformation des courbes de TPD de  $D_2$ , plus particulièrement du côté des basses températures où les courbes semblent s'étendre. Cet effet augmente avec la dose de  $H_2$ , comme le montre chaque ligne de la figure 7.3 qui représente des couples d'expériences à dose  $D_2$  constante mais pour 2 doses différentes de  $H_2$ .

Finalement, cette série d'expériences révèle des comportements bien différents pour la désorption de  $H_2$  et  $D_2$  initialement co-adsorbés sur l'échantillon. La co-adsorption induit en effet pour chaque gaz une désorption à plus basse température que pour un gaz pur. Cet effet est cependant beaucoup plus marqué pour  $H_2$  tandis que  $D_2$  est relativement peu perturbé. En terme d'énergie de liaison, nous pourrions dire, sans forcer le trait, que  $D_2$  repousse  $H_2$  vers les sites d'adsorption d'énergies plus faibles. Nous appellerons cet effet spectaculaire **effet de ségrégation isotopique**.

### Modélisations

Ce comportement peut être reproduit par le modèle de désorption à partir des distributions d'énergie de la figure 7.2. Il faut pour cela intégrer deux contraintes supplémentaires au modèle. La première est que chaque site peut-être occupé soit par  $H_2$ , soit par  $D_2$  ou bien rester vide. La seconde est que l'énergie d'adsorption associée à ce site dépendra de l'espèce qui l'occupe. La relation 3.4.4 qui décrit la population est modifiée pour prendre en compte la présence de l'autre isotope :

$$P_{H_2}(E_{H_2}, T, \mu_{H_2}, P_{D_2}) = \frac{g(E_{H_2}) - P_{D_2}(E_{D_2})}{1 + e^{-(E_{H_2} - \mu_{H_2})/kT}} \quad (7.2.1)$$

et

$$P_{D_2}(E_{D_2}, T, \mu_{D_2}, P_{H_2}) = \frac{g(E_{D_2}) - P_{H_2}(E_{H_2})}{1 + e^{-(E_{D_2} - \mu_{D_2})/kT}} \quad (7.2.2)$$

La résolution du problème nécessite une hypothèse supplémentaire. Il faut être capable, dans cette écriture, de faire la correspondance entre les énergies  $E_{H_2}$  et  $E_{D_2}$ . Cette correspondance est naturelle si on considère qu'elle reflète l'hypothèse selon laquelle  $H_2$  et  $D_2$  partagent les mêmes sites d'adsorption.

En pratique cela signifie que l'échantillonnage de la fonction  $g_D(E_{D_2})$ , nécessaire à la mise en place d'un calcul numérique, n'est pas constant dans toute la gamme d'énergie. La largeur de chaque intervalle  $\Delta E_{D_2}$  est calculée pour que les intervalles  $\Delta E_{D_2}$  et  $\Delta E_{H_2}$  représentent un à un le même nombre de sites. On obtient ainsi un échantillonnage des énergies  $E_{D_2}$  qui permet d'écrire, pour chaque intervalle,

$$g(E_{D_2}) = g(E_{H_2}) \quad (7.2.3)$$

En remplaçant dans cette équation chaque membre par leur expression obtenue à partir des équations (7.2.1) et (7.2.2), on déduit

$$\frac{P_{H_2}}{P_{D_2}} = \frac{e^{-(E_{D_2} - \mu_{D_2})/kT}}{e^{-(E_{H_2} - \mu_{H_2})/kT}} \quad (7.2.4)$$

On obtient une expression pour la description d'une population qui fait intervenir les différences d'énergie et de potentiel chimique entre les deux espèces :

$$P_{H_2}(E_{H_2}, T, \mu_{H_2}, \mu_{D_2}) = \frac{g(E_{H_2})}{1 + e^{-(E_{H_2} - \mu_{H_2})/kT} + e^{-(\Delta_{D_2H_2} - \Delta\mu_{D_2H_2})/kT}} \quad (7.2.5)$$

où

$$\Delta_{D_2H_2} = E_{H_2} - E_{D_2} \quad \text{et} \quad \Delta\mu_{D_2H_2} = \mu_{H_2} - \mu_{D_2}$$

on obtient  $P_{D_2}$  par permutation car les isotopes jouent un rôle symétrique dans les expressions.

Le résultat est ajouté en trait plein sur la figure 7.3. Le décalage des courbes de  $H_2$  vers les plus basses températures et la déformation des courbes de  $D_2$  sont correctement reproduits.

Deux mécanismes sont à l'œuvre pour produire la ségrégation isotopique, l'un statique qui a lieu à température constante et l'autre dynamique qui a lieu lors de la désorption :

**Mécanisme statique :** La figure 7.4 montre une simulation des populations de  $H_2$  et  $D_2$  pour des quantités adsorbées identiques à 10 K. Sur cette figure, une double échelle d'énergie est adoptée de manière à faire coïncider les distributions d'énergies pour  $H_2$  et  $D_2$  et aligner verticalement les populations de  $H_2$  et  $D_2$  qui partagent les mêmes sites.

A première vue, on peut constater que la répartition des sites se fait grossièrement à part égale entre chaque isotope. Du côté des hautes énergies cependant, il apparaît que la part attribuée à  $D_2$  est plus importante. En contrepartie, la population de  $H_2$  est légèrement supérieure du côté des faibles énergies. Cet écart trouve son origine dans la variation d'énergie de liaison d'un isotope à l'autre, car cette énergie intervient dans le calcul de la probabilité d'occupation d'un site en faveur de l'isotope le plus lourd. Finalement, à température constante, en situation de co-adsorption isotopique, la présence de  $D_2$  a tendance à faire basculer une partie de la population de  $H_2$  vers les faibles énergies.

Les différences entre les deux distributions présentées figure 7.4 peuvent sembler assez faibles en regard de l'effet spectaculaire que nous avons observé sur les courbes de désorption. C'est pourquoi il est également indispensable de considérer l'effet dynamique pour interpréter nos courbes de désorption.

**Mécanisme dynamique :** Ce mécanisme apparaît au cours d'un TPD. Les petites différences d'énergie d'adsorption ont pour conséquence un écart important dans le temps de résidence ce qui provoque un départ de désorption plus brusque pour  $H_2$  que pour  $D_2$ .  $H_2$  libère donc des sites d'adsorption avant que  $D_2$  ait atteint un taux de désorption important. Comme les populations se répartissent suivant la distribution de Fermi tout au long de la désorption, les sites libérés par  $H_2$  vont permettre une nouvelle répartition des molécules. A mesure que  $H_2$  désorbera, la population de  $D_2$  reculera en se redressant vers les énergies d'adsorption plus grandes. Cela aura pour effet de retarder le départ de désorption de  $D_2$ . Cette redistribution de la population de  $D_2$  dans des nouveaux sites libérés par  $H_2$  au cours de la désorption est à l'origine de la déformation (aplatissement) des profils TPD de  $D_2$  quand il est co-adsorbé.

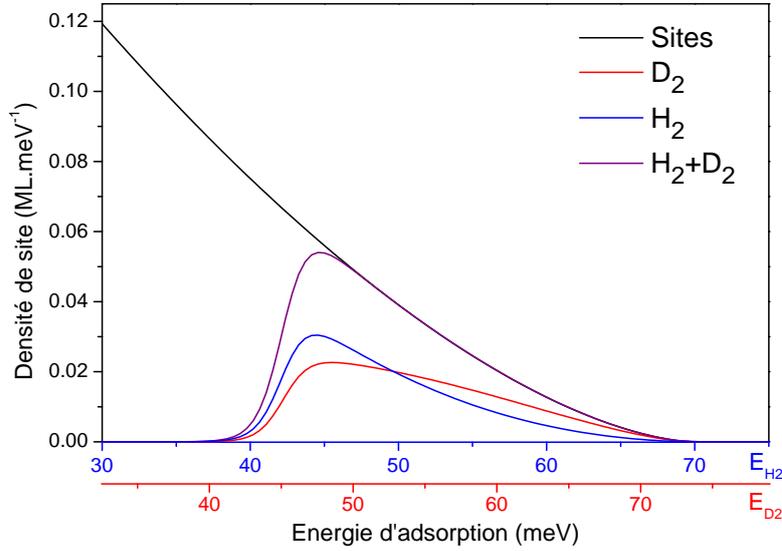


FIG. 7.4: Population de  $H_2$  (bleu) et  $D_2$  (rouge) co-adsorbés à 10 K sur une glace d'eau de 10 ML d'épaisseur. 2 échelles d'énergies d'adsorption, l'une pour  $H_2$ , l'autre pour  $D_2$  sont données.

Il est utile de rappeler ici l'impact considérable de l'énergie de liaison sur le temps de résidence des molécules sur la surface. A 10 K, le temps de résidence est de l'ordre de 100 jours à 40 meV alors qu'il est de l'ordre du milliard d'années à 60 meV. Le "déséquilibre" dans la répartition des molécules avec l'énergie que nous venons de simuler implique donc qu'une proportion importante de molécules légères aura un temps de résidence plus faible que les molécules lourdes. Autrement dit, nous sommes ici en présence d'un mécanisme susceptible de conduire à un enrichissement naturel en molécules lourdes. Il est important de remarquer ici que l'effet de ségrégation isotopique que nous venons de mettre en évidence provient d'une compétition subtile dans l'adsorption de molécules sur un ensemble de sites d'adsorption. L'impact de cet effet sur les temps de résidence est bien plus complexe et bien plus fort que celui que l'on peut déduire en considérant une énergie de liaison unique pour chaque espèce et légèrement différentes entre elles. Cet effet sera donc bien entendu fort intéressant à considérer plus en détail du point de vue astrophysique compte tenu de l'importance des espèces deutérées observées dans le milieu interstellaire.

Les effets isotopiques décrits pour la désorption du mélange  $H_2 :D_2$  se retrouvent dans les expériences de co-adsorption de  $H_2 :HD$  et  $HD :D_2$  (fig. 7.5(a) et 7.5(b)). Les déformations induites sur les courbes sont néanmoins plus petites, ce qui est en accord avec des écarts d'énergie d'adsorption  $HD/H_2$  et  $HD/D_2$  moins prononcés que celui de  $H_2/D_2$ . Dans le cas de  $H_2 :HD$ , la séparation des courbes des TPD est seulement un peu

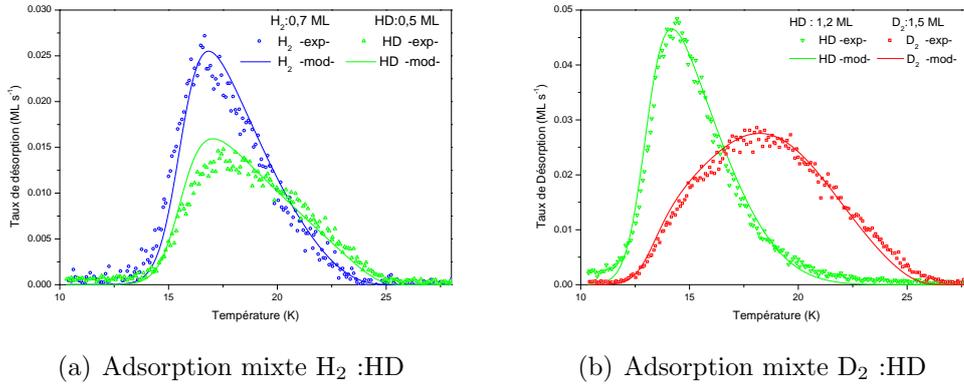


FIG. 7.5: Effets isotopiques pour des mélanges mixtes impliquants HD

supérieure à celle des courbes de désorption des gaz purs, et la courbe de HD présente une légère déformation. Les effets dans la désorption mixte HD :D<sub>2</sub> sont clairement visibles. Les paramètres utilisés pour simuler le phénomène sont ceux de la table 7.1

### 7.2.2 Adsorption mixte de trois isotopes

La figure 7.6 montre un exemple de désorption de H<sub>2</sub> :HD :D<sub>2</sub> co-adsorbés en quantités 0, 14 : 0, 1 : 0, 1 ML. Les effets de ségrégation isotopique sont à nouveau visibles dans cette expérience d'adsorption mixte à 3 isotopes. Comme il est apparu dans les expériences à 2 isotopes, H<sub>2</sub> et HD sont assez proches. Ils subissent dans une même mesure la présence de D<sub>2</sub>.

Les résultats obtenus par modélisation sont présentés en courbes pleines sur la figure 7.6. Pour reproduire les données, il faut modifier le modèle en introduisant la contrainte de la présence du troisième isotope. La démarche est la même que celle qui a conduit à l'équation 7.2.5 :

$$P_{H_2}(E_{H_2}) = \frac{g(E_{H_2}) - P_{D_2}(E_{D_2}) - P_{HD}(E_{HD})}{1 + e^{-(E_{H_2} - \mu_{H_2})/kT}} \quad (7.2.6)$$

et, à partir des expressions correspondantes pour  $P_{HD}$  et  $P_{D_2}$ , on exprime  $P_{H_2}$  :

$$P_{H_2} = \frac{g(E_{H_2})}{1 + e^{-\frac{E_{H_2} - \mu_{H_2}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta_{D_2 H_2} - \Delta \mu_{D_2 H_2}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta_{HD H_2} - \Delta \mu_{HD H_2}}{kT}}} \quad (7.2.7)$$

Les expressions correspondantes pour  $D_2$  et HD sont obtenues par permutation.

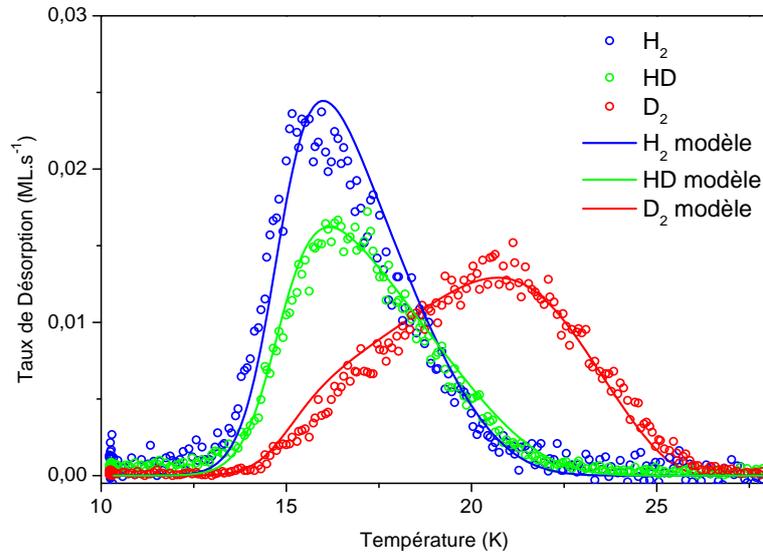


FIG. 7.6: TPD d'adsorption mixte de  $H_2:HD:D_2$  sur glace poreuse de 10 ML en quantité 0,14 : 0,1 : 0,1 ML. Les TPD obtenus par modélisation sont représentés en traits pleins.

### 7.2.3 Commentaires

L'adsorption mixte d'isotopes sur la surface de la glace conduit à des modifications importantes à la fois dans la position et dans la forme des TPD par rapport à celles qu'ils auraient en l'absence des autres isotopes.

Les expériences de formation d'hydrogène moléculaire sur des surfaces de glace qui reposent sur l'observation de HD formé après adsorption d'atome H et D sont des expériences relevant à l'évidence d'un mélange isotopique. Après exposition de H et D, trois espèces moléculaires sont adsorbées sur la surface,  $H_2$ , HD et  $D_2$ , qui sont issues soit de la formation soit des molécules résiduelles dans les jets non totalement dissociés. Cette méthode à deux jets a en principe pour but de s'affranchir des molécules résiduelles des jets et de la pollution par  $H_2$  en ne s'intéressant qu'à HD dont l'origine est entièrement due à la formation sur la surface. Mais les expériences de TPD nécessaires pour analyser la quantité de HD adsorbée sur la surface font en fait intervenir trois isotopes et donc le processus de ségrégation isotopique que nous avons mis en évidence. Les profils de désorption TPD ainsi produits dépendent de la présence des autres isotopes. Pour interpréter correctement ces expériences, il est nécessaire d'analyser l'ensemble des espèces qui désorbent de la surface et de prendre en compte le processus de ségrégation. Il apparaît alors que l'utilisation de deux jets atomiques, censée simplifier l'interprétation des expériences, est une source de complication, aussi bien expérimentale car elle nécessite de disposer de deux jets opérationnels que pour l'interprétation les résultats.

Nous avons donc décidé par la suite de débiter l'étude de la formation

de l'hydrogène moléculaire en utilisant un seul jet atomique D, dont la composante résiduelle en D<sub>2</sub> est soigneusement mesurée pour s'affranchir de sa contribution au signal.

Un autre point important soulevé par ces effets de ségrégation isotopique est une différence importante de temps de résidence pour les 3 variétés isotopiques. Cette différence est supérieure à celle attendue du simple écart des énergies d'adsorption observés pour les isotopes pris séparément. La surface a donc la propriété, quand les conditions de température et de morphologie de surface sont convenables, de s'enrichir en isotopes lourds dans des proportions différentes de celles de la phase gazeuse. Cette possibilité sera étudiée dans le chapitre suivant (Chap. 8)

### 7.3 Perspectives : différence d'énergie d'adsorption ortho-D<sub>2</sub>/para-D<sub>2</sub>

Les molécules H<sub>2</sub> (et D<sub>2</sub>) peuvent être différenciées en deux populations selon l'orientation des spins des noyaux : ortho et para <sup>1</sup>. Il est attendu que les énergies d'adsorption des molécules ortho et para soient différentes sur la surface de glace d'eau (Buch & Devlin, 1993).

En utilisant l'ionisation laser et le spectromètre de masse à temps de vol (REMPI-TOF), il est possible de faire des expériences de TPD résolues en état d'excitation rovibrationnelle. Les règles de symétrie impliquent que les niveaux de rotation pairs de D<sub>2</sub> sont associés aux états de spin ortho, et les niveaux impairs aux états para. L'ionisation REMPI(2+1) à l'aide du laser réglé sur les transitions à 2 photons de D<sub>2</sub> E,F(v'=0)←X(v''=0) Q(0) et Q(2) permettent donc de détecter des molécules dans l'état ortho, tandis que la transition Q(1) sonde les molécules dans l'état para.

**Expériences** Une surface de glace d'eau de 10 ML d'épaisseur est exposée à D<sub>2</sub> à une température de surface de 10 K puis chauffée pour effectuer un TPD. Durant la phase d'exposition et la phase de TPD, le laser est focalisé devant la surface et le signal de D<sub>2</sub><sup>+</sup> est enregistré sur le spectromètre de masse à temps de vol. Cette expérience est réalisée trois fois, une fois pour chacune des longueurs d'onde des transitions Q(0), Q(1) et Q(2).

L'intensité du signal mesuré durant la phase d'exposition dépend de nombreux paramètres. Elle est proportionnelle à l'efficacité d'ionisation des molécules à la longueur d'onde du laser et à la quantité de D<sub>2</sub> déposée. Elle est aussi dépendante de la proportion de molécules peuplant le niveau rotationnel sondé, qui suit une distribution de Boltzmann à 300 K. Ce signal,

<sup>1</sup>Pour H<sub>2</sub>, ortho correspond à des orientations (↑↑, spin nucléaire résultant pour la molécule T=1) et para(↑↓, T=0). Pour D<sub>2</sub>, ortho(↑↑ ou ↑↓, T=0 ou 2) et para(↑↘, T=1) où ↘ signifie un spin orienté à 60°. Les notations utilisées sont celles de Herzberg (1989)

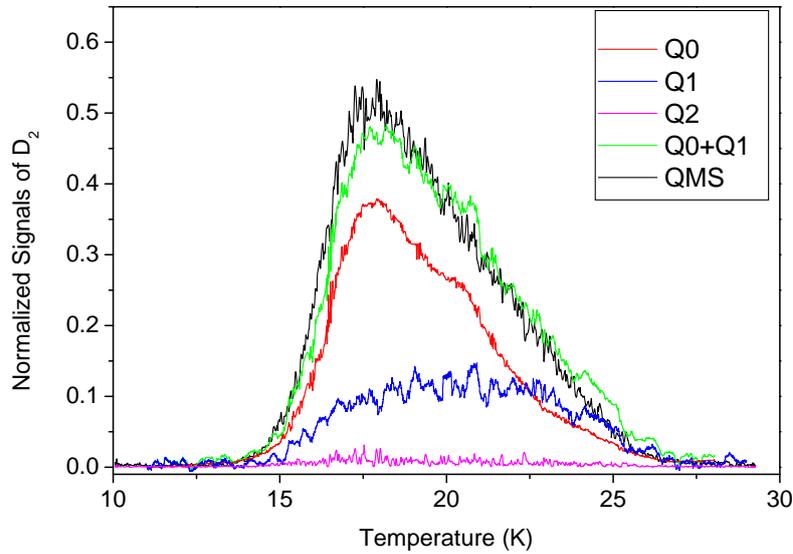


FIG. 7.7: TPD REMPI de  $D_2$ , ( $v' = 0 \leftarrow v'' = 0$ ),  $Q(0)$ ,  $Q(1)$  et  $Q(2)$ . Les signaux sont fortement lissés (moyenne glissante sur 30 points). Le signal enregistré à l'aide du QMS placé à l'écart de la surface montre l'évolution de la pression de  $D_2$  dans l'enceinte. Le signal  $Q(0)+Q(1)$  est la simple somme des signaux  $Q(0)$  et  $Q(1)$

mesuré pendant l'exposition, permet donc d'évaluer la sensibilité de détection pour la longueur d'onde considérée. Il permet alors de normaliser entre eux les signaux mesurés pendant le TPD pour tenir compte de l'efficacité de la détection à chaque longueur d'onde. La figure 7.7 montre les expériences de TPD pour une même quantité de  $D_2$  déposée sur une glace à 10 K. La détection est faite par REMPI pour les transitions  $Q(0)$ ,  $Q(1)$  et  $Q(2)$ . Le signal de pression de  $D_2$  dans l'enceinte au cours de la désorption est mesuré à l'aide du QMS situé bien à l'écart de l'échantillon.

**Interprétation** Les signaux obtenus montrent une désorption de molécules dans les niveaux d'excitation ro-vibrationnelle  $v=0$ ,  $J=0$ , 1 et 2. Les raies ont des forces d'oscillateurs équivalentes. Les intégrales des signaux donnent, après normalisation par la population initiale et par l'intensité laser, des proportions de molécules de  $\sim 1/3$  dans le niveau  $J=0$ ,  $\sim 2/3$  dans le niveau  $J=1$  et une très petite quantité dans  $J=2$ . Nous n'avons pas vu de signal significatif pour  $Q3$ ,  $Q4$  et  $Q5$  durant le TPD. Ces observations peuvent s'interpréter de la façon suivante. Les molécules incidentes suivent une distribution d'énergie rotationnelle qui suit une loi de Boltzmann à 300 K (figure 7.8 haut) et donc les niveaux sont sensiblement peuplés jusqu'à  $J=6$ . Les molécules adsorbées sont à une température de 10 K, et entre 10 K et 30 K durant la désorption. A 10 K, 99.9% des molécules peuplent le niveau  $J=0$  (figure 7.8 bas), 92% à 30 K. Les proportions observées pour les niveaux  $J=0$

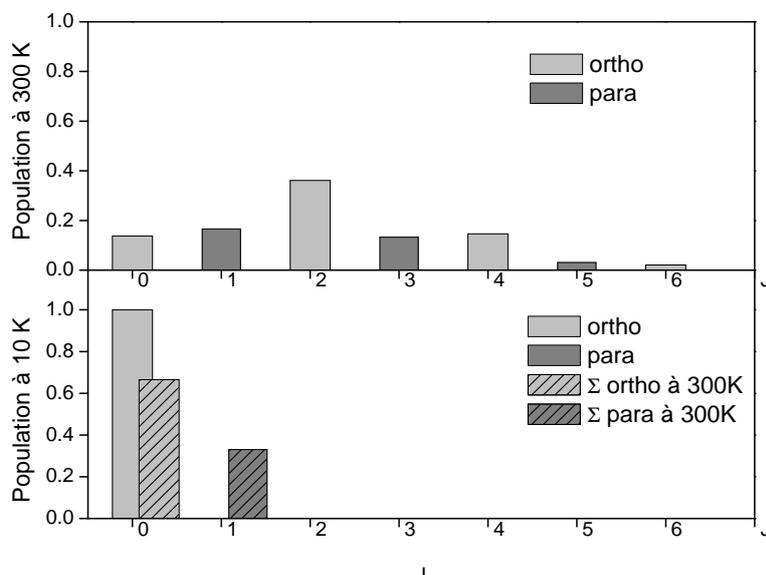


FIG. 7.8: Populations théoriques de ortho- $D_2$  et para- $D_2$  à 300 K (en haut) et 10 K (en bas) pour  $J=0-7$ . Les populations hachurées sont celle attendues à 10 K si le rapport ortho/para établi à 300 K est conservé.

et  $J=1$  lors de la désorption sont les proportions ortho et para des molécules à 300 K. On peut en conclure que la conversion ortho-para dans la glace n'a pas eu lieu et que les molécules sont restées dans leur configuration d'origine en peuplant le niveau rotationnel le plus bas permis (figure 7.8 bas, hachuré). Nous avons vérifié dans une autre expérience que la quantité de molécules dans le niveau  $J=1$  était sensiblement la même si la désorption est effectuée 30 min après l'exposition. La conversion ortho-para n'est donc pas efficace durant la dizaine de minutes nécessaires à la mise en place de l'expérience.

Le très faible signal observé pour le niveau  $J=2$  (figure 7.7 reproduit le profil du signal QMS (signal très bruité visible à condition d'augmenter l'échelle du graphe). Le signal QMS ne distingue pas les états quantiques et reflète donc la pression dans l'enceinte. Le signal sur la transition  $Q(2)$  provient donc probablement de molécules qui désorbent, subissent une excitation par collision sur les parois de l'enceinte et sont ensuite ionisées par le laser.

Les courbes de désorption observées par transition  $Q(0)$  et  $Q(1)$  montrent une déformation qui rappelle les effets isotopiques. Leur somme reproduit le signal du QMS qui ne fait pas de distinction ortho-para. Il est possible d'ajuster le modèle pour reproduire ces courbes expérimentales. Les résultats de ces ajustements sont montrés figure 7.9 et les paramètres ajustés dans la table 7.2.

Les résultats montrent que les molécules para- $D_2$  sont liées à la surface avec une énergie de 1,7 meV supérieure à celle des molécules ortho- $D_2$ . Cette différence est de l'ordre de celle calculée dans Buch & Devlin (1993) pour  $H_2$

Espèce	$A$ ( $s^{-1}$ )	$a$	$b$	$E_0$ (meV)
ortho-D <sub>2</sub> , Q(0)	$6,6 \times 10^{12}$	$5,8 \times 10^{-4}$	1,6	78,7
para-D <sub>2</sub> , Q(1)	$7,7 \times 10^{12}$	$5,8 \times 10^{-4}$	1,6	80,4

TAB. 7.2: Paramètres des distributions d'énergie d'adsorption pour ortho- et para-D<sub>2</sub>.

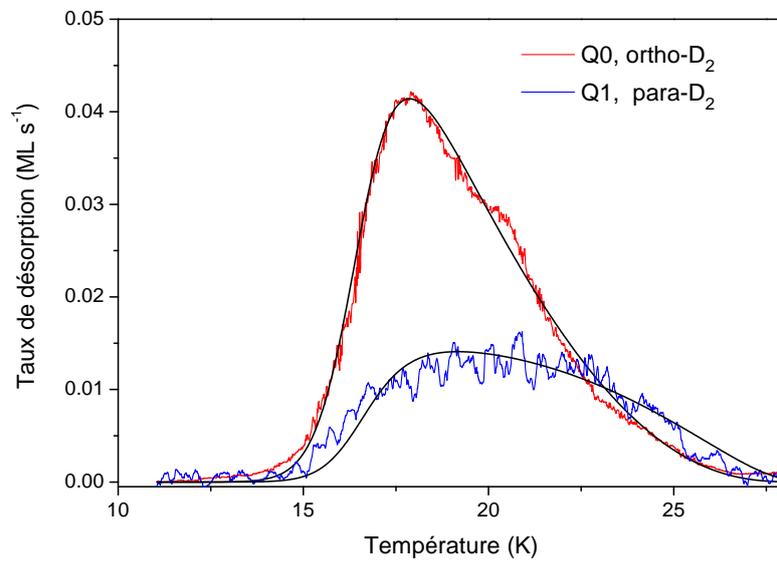


FIG. 7.9: Comparaison modèle-expérience pour les désorptions ortho-para.

sur un agrégat (H<sub>2</sub>O)<sub>450</sub>.

Ce résultat est prometteur et montre tout le potentiel de FORMOLISM pour étudier les interactions gaz-surface. Il faut cependant relever que les signaux d'ionisation laser sont très faibles et qu'il faut augmenter la sensibilité de détection ou effectuer plusieurs fois les mêmes expériences pour améliorer la qualité des données. Il sera alors possible de réaliser une telle mesure pour H<sub>2</sub> pour lequel les phénomènes liés à des différences ortho-para sont particulièrement intéressants pour l'interprétation des observations astrophysiques.



## Chapitre 8

# Etude de la quantité d'hydrogène moléculaire adsorbé sur des surfaces de glace d'eau dans les conditions de nuages moléculaires denses en régime stationnaire

L'étude détaillée de la désorption de l'hydrogène moléculaire révèle plusieurs éléments qui ont une importance pour la description du milieu interstellaire :

- Les énergies impliquées dans l'adsorption de l'hydrogène moléculaire sur la glace se répartissent sur une large gamme.
- Cette large gamme implique que l'hydrogène moléculaire peut-être adsorbé sur la glace avec des temps de résidence important pour des températures atteignant 30 K.
- L'hydrogène moléculaire est très mobile sur ces surfaces. Il peuple les sites d'adsorption suivant une distribution statistique.
- Les temps de résidence sur la glace sont très différents pour les 3 variétés isotopiques  $H_2$ , HD et  $D_2$ . Ces différences sont supérieures à celles attendues du simple écart entre les énergies d'adsorption observées pour les isotopes adsorbés séparément. Elles sont dues à la répartition des molécules dans les sites d'adsorption.

Il est possible d'évaluer l'impact de notre étude en terme de présence de l'hydrogène moléculaire sur les manteaux de glace. Les quantités adsorbées et les rapports isotopiques sont les points à examiner.

## 8.1 Régime stationnaire

Le régime stationnaire correspond à un équilibre entre accrétion (adsorption) et désorption de l'hydrogène moléculaire sur la surface. Les autres voies d'échanges qui pourraient entrer dans le bilan sont négligées. Cela se justifie pour les réactions de surface par la forte abondance de  $H_2$  en phase gazeuse. De plus, l'apport de la formation d'hydrogène moléculaire sur la surface est très faible ( $[H/H_2] \sim 10^{-5}$ ). La photo-désorption devrait être prise en compte pour une étude plus complète.

La variation du nombre de molécules adsorbées sur la surface est donnée par :

$$\frac{dN}{dt} = \theta^+ - \theta^- \quad (8.1.1)$$

où  $\theta^+$ , le taux d'accrétion de molécules sur la surface et  $\theta^-$  le taux de désorption s'écrivent :

$$\theta^+ = \frac{1}{4} n \bar{v} S \quad (8.1.2)$$

$n$  est la densité de molécules, leur vitesse moyenne  $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$ ,  $S$  le coefficient de collage sur la surface. Le facteur  $\frac{1}{4}$  est un facteur géométrique obtenu en considérant que seules les trajectoires incidentes dans un demi-espace vont atteindre la surface.

$$\theta^- = \int_{E_{ads}} P(E_{ads}) A e^{-E_{ads}/kT} dE_{ads} \quad (8.1.3)$$

où l'équation de désorption (3.1.1) est intégrée sur tous les sites d'adsorption d'énergies  $E_{ads}$  et de population  $P$ .

**Recherche des quantités adsorbées** Le régime stationnaire est atteint pour  $dN/dt = 0$ . Les quantités adsorbées recherchées sont donc celles qui correspondent à  $\theta^+ = \theta^-$  pour les trois isotopes. Le taux d'accrétion  $\theta^+$ , tel qu'il est exprimé, peut être calculé à partir des valeurs de la littérature. Le calcul du taux de désorption  $\theta^-$  est similaire à celui utilisé pour interpréter les TPD, la température étant ici constante. Les populations  $P(E_{ads})$  pour les trois espèces sont exprimées par des distributions de Fermi-Dirac dans un ensemble donné  $g(E_{ads})$  de sites d'adsorption. Pour  $g(E_{ads})$  fixé pour les trois espèces, les populations sont entièrement déterminées par les trois potentiels chimiques ( $\mu_{H_2}, \mu_{HD}, \mu_{D_2}$ ).<sup>1</sup> Dans le cas du modèle TPD, les quantités de molécules sur la surface étaient connues à chaque pas de température et le potentiel chimique était alors déterminé grâce à la contrainte de la relation de fermeture (3.4.6). Dans notre cas, les quantités de molécules adsorbées sont les grandeurs recherchées. Elles sont obtenues à l'aide de la contrainte  $\theta^- = \theta^+$ .

<sup>1</sup>(voir l'expression (7.2.7), page 113 et les détails du modèle section 3.4)

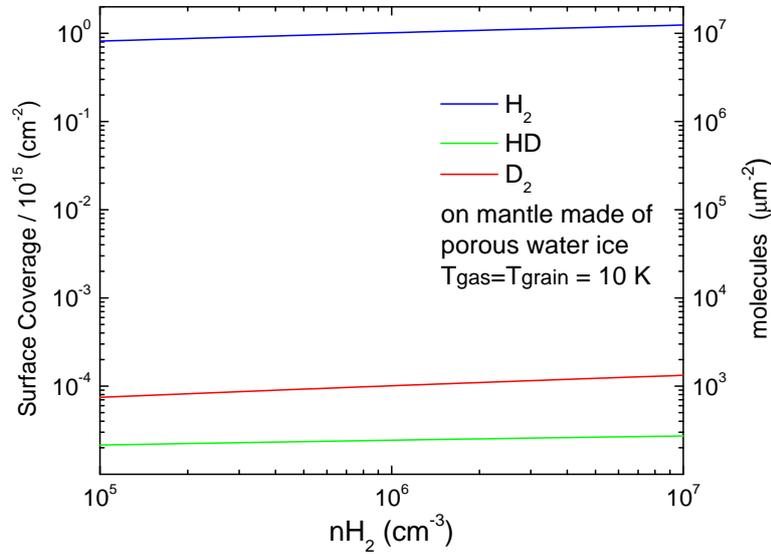


FIG. 8.1: Quantités d'hydrogène moléculaire sur une glace dans des conditions du MIS dense. L'échelle verticale est la densité surfacique (en  $ML \equiv 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ). La surface est 10 ML de glace de porosité 0.26 déposée sur une glace compacte

## 8.2 Exemple d'application

Nous appliquons maintenant le régime stationnaire au cas de nuages moléculaires denses, pour lesquels la phase gazeuse est principalement constituée d'hydrogène moléculaire et les grains sont recouverts de glaces composées majoritairement d'eau. Le calcul du taux d'accrétion est obtenu pour  $n_{H_2} = 10^5$  à  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  en utilisant les abondances en phase gazeuse de Flower et al. (2004). Elles sont reportées sur la figure 8.2. Elles correspondent à un milieu à 10 K. Le coefficient de collage est supposé égal à 1 pour les 3 isotopes.

La surface est dans cet exemple une surface de glace d'eau d'épaisseur 10 ML condensée à 10 K, d'une porosité  $\xi = 0,26$ , sur une surface de glace non poreuse. Les énergies d'adsorptions sont donc celles obtenues chap. 5 et 7. La surface effective d'interaction avec le gaz est de  $1 + 10 \times \xi = 3,6 \text{ cm}^2$  par  $\text{cm}^{-2}$ . La température de la surface est identique à la température du gaz.

Les quantités d'hydrogène moléculaire présentes sur la surface dans ces conditions sont montrées figure 8.1. Ces résultats sont exprimés en densité surfacique.

### 8.2.1 Quantité de $H_2$ en surface des grains

Selon nos résultats figure 8.1,  $H_2$  est présent sur les surfaces de glace à raison de 0,8 à 1,2 ML, soit environ 1/3 de la surface effective d'interaction avec le gaz. C'est une quantité qui peut avoir un effet sur certains processus. Les

espèces légères (principalement l'hydrogène atomique) peuvent être influencées par la présence d'hydrogène moléculaire sur la surface, qui peut modifier les processus de diffusion et d'accrétion (Govers et al., 1980; Tielens, 2005). La quantité totale est en revanche négligeable par rapport à l'abondance de  $H_2$  en phase gazeuse. En effet, les résultats montrent qu'à 10 K, il y a un ratio  $[H_2]/[H_2O]$  de 0,12 sur la surface. Etant donnée l'abondance de  $H_2O$  dans le milieu d'au mieux  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  (Stantcheva & Herbst, 2004), la quantité d'hydrogène moléculaire adsorbée sur les grains est toujours inférieure de 5 ordres de grandeur à celle de la phase gazeuse. L'étude expérimentale de la condensation mixte de  $H_2 : H_2O$  de Dissly et al. (1994) permettait aux auteurs de déduire des fractions typiques de 0,05 à 0,3 pour  $[H_2]/[H_2O]$ . Nos résultats sont en bon accord avec cette précédente étude. Parallèlement à Dissly et al. (1994), Buch & Devlin (1994) ont mené une étude théorique sur la fraction d'hydrogène moléculaire qui peut être présente sur les grains, dont il ressort des conclusions similaires.

## 8.2.2 Rapports isotopiques

En régime stationnaire, nous trouvons que HD et  $D_2$  sont présents sur les glaces à 10 K en quantité bien inférieures à  $H_2$ , ce qui est naturel compte tenu des écarts d'abondance en phase gazeuse. Le fait important est que  $D_2$  est plus présent en surface que HD. Ce résultat est représenté figure 8.2, où les abondances  $[HD]/[H_2]$  et  $[D_2]/[H_2]$  sur le grains sont comparées à celles de la phase gazeuse. Le rapport  $[HD]/[H_2]$  est pratiquement le même en surface que dans la phase gazeuse, avec un léger enrichissement, mais le rapport  $[D_2]/[H_2]$  est 20 fois supérieur à celui de la phase gazeuse. Il y a bien un enrichissement en deutérium sur la surface de la glace dans un rapport D/H 40 fois supérieur à celui de la phase gazeuse.

Si cet enrichissement isotopique a des conséquences dans la dynamique du milieu, il est important de connaître les temps typiques de mise en place de l'équilibre sur les grains. Pour une quantité de molécule adsorbée, le temps d'établissement de l'équilibre statistique est de l'ordre du temps nécessaire au processus de diffusion pour permettre l'exploration de plusieurs sites d'adsorption. Nous avons déjà dû considérer que ce temps est très court à l'échelle de nos mesures de laboratoire donc a fortiori à l'échelle astronomique. Une autre caractéristique est le temps typique de renouvellement de la population des molécules sur le grain. Il est indiqué pour les trois espèces isotopiques en figure 8.3. Nous constatons que, même pour le  $D_2$  qui est l'espèce la moins abondante en phase gazeuse, ce temps est inférieure à  $10^4$  ans, et est donc petit par rapport aux temps de vie des nuages moléculaires qui sont de  $10^6$ - $10^7$  ans.

L'approche stationnaire est donc légitime et le stockage d'hydrogène sur les grains, s'il existe, est donc susceptible de présenter des rapports isotopiques très différents de ceux mesurés en phase gazeuse.

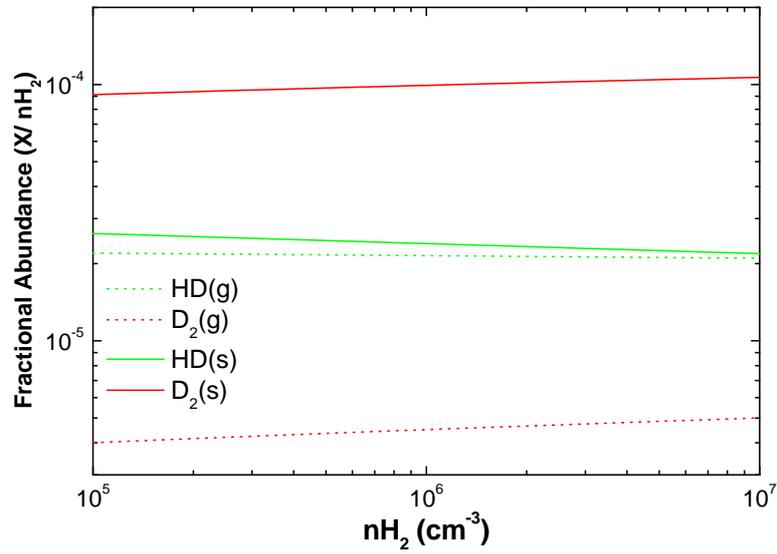


FIG. 8.2: Abondances isotopiques de l'hydrogène moléculaire en phase gazeuse et sur les glaces d'eau à 10 K dans des conditions du MIS dense.

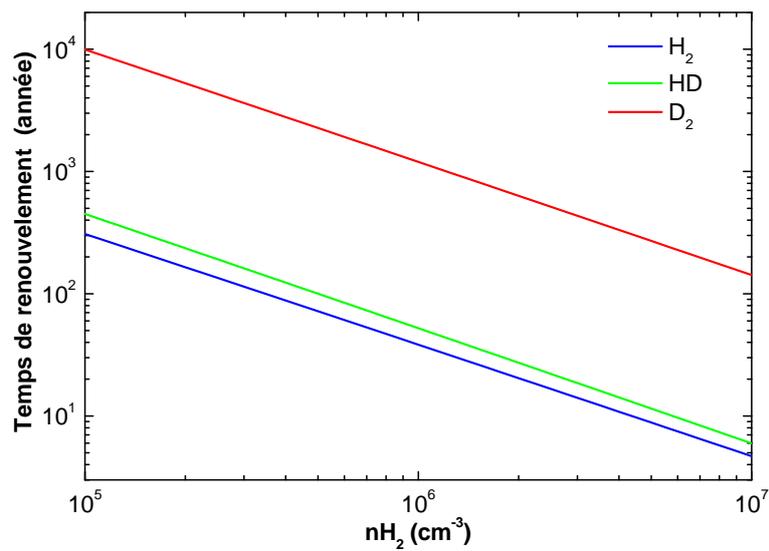


FIG. 8.3: Temps de renouvellement des populations.

### 8.2.3 Evolution avec la température

La figure 8.4 montre l'évolution de la quantité d'hydrogène moléculaire en fonction de la température des grains dont le manteau présente 10 ML de glace d'eau poreuse formée à 10 K. Du côté des hautes températures, H<sub>2</sub> est présent jusqu'à 20 K sur les plus gros grains de rayon typique 1  $\mu\text{m}$ , soit une surface de 10  $\mu\text{m}^2$ . Cette température limite descend aux alentours de 15 K pour le HD et D<sub>2</sub>. Du côté des basses températures, la couverture en D<sub>2</sub> augmente plus vite que HD, dû au processus déjà décrit de ségrégation isotopique. La zone hachurée représente l'occupation de sites d'adsorption par H<sub>2</sub> pour des énergies qui n'ont pas été observées au laboratoire. Les calculs de Hixson et al. (1992) suggèrent en effet une extrapolation possible de notre distribution d'énergie (3.4.3) pour  $E_{ads} < 30$  meV. Ces énergies correspondent à des temps de résidence à 10 K inférieurs à la minute et donc trop courts pour pouvoir être mesurés par nos expériences TPD. Sur le même graphique sont ajoutées les quantités présentes sur les glaces pour les valeurs typiques de la littérature,  $A = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  et  $E_{ads} = 450, 460$  et 480 K pour H<sub>2</sub>, HD et D<sub>2</sub> respectivement. La valeur pour H<sub>2</sub> est issue de Stantcheva & Herbst (2004). Les valeurs pour HD et D<sub>2</sub> sont déterminées à partir de cette valeur en ajoutant les écarts d'énergie de point zéro mesurés au chapitre 7. Il est important de noter que ces énergies de liaison sont indépendantes du taux de couverture, et donnent donc lieu à une croissance exponentielle de la couverture quand la température baisse. Cette croissance est stoppée à une couverture de 3,6 ML, soit un recouvrement unitaire de la surface d'interaction avec le gaz. L'ajout de molécules supplémentaires sur la surface nécessiterait la formation de multicouches, mode d'adsorption négligeable à ces températures. Pour  $T > 9$  K, les quantités qui correspondent à notre nouvelle description de la désorption sont nettement supérieures à celles que l'on pouvait déduire des descriptions précédentes (jusqu'à 5 ordres de grandeur). Cela provient d'une quantité importante de molécules qui ont des temps de résidence bien supérieurs aux temps de résidence usuels. Ces temps de résidence sont dus à l'existence non pas d'une unique énergie d'adsorption mais d'une vaste gamme qui s'étend jusqu'au double de la valeur considérée classiquement. Pour les températures inférieures à 9 K, au contraire, notre description prévoit des quantités modérées par rapport à celles que l'on peut déduire des énergies usuelles. Cela est à nouveau dû à la considération d'une distribution d'énergie d'adsorption. La dépendance des énergies avec la dose fait qu'à taux de couverture important, les énergies d'adsorption sont inférieures aux valeurs usuelles.

## 8.3 Discussion

Les grandeurs que nous venons de calculer dépendent fortement des propriétés des grains interstellaires.

Tout d'abord, il est important de préciser que nous faisons l'hypothèse

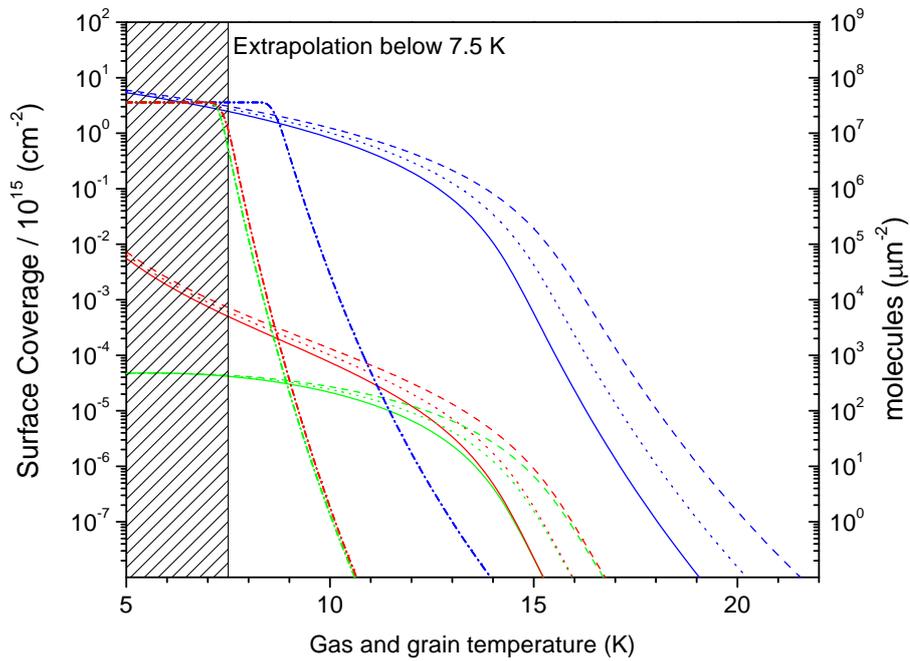


FIG. 8.4: Hydrogène moléculaire adsorbé sur les glaces à différentes températures.  $H_2$  bleu, HD vert,  $D_2$  rouge. Trois densités  $n_{H_2}$  en phase gazeuse sont représentées :  $10^{-5} \text{ cm}^{-3}$  (trait plein),  $10^{-6} \text{ cm}^{-3}$  (trait pointillé),  $10^{-7} \text{ cm}^{-3}$  (tirets). La zone hachurée correspond à l'extrapolation des résultats expérimentaux. (voir texte). Sont ajoutées les quantités pour les valeurs couramment utilisées pour  $H_2$  ( $E_{ads}=450 \text{ K}$ ,  $A = 10^{13}$ , Stantcheva & Herbst (2004)), HD et  $D_2$  (460 K et 480 K) (tirets pointés).

d'un coefficient de collage unitaire pour toutes les espèces, alors qu'un coefficient de collage inférieur à 1 est toujours possible dans les conditions du MIS. Un collage moins efficace revient à considérer nos résultats pour une densité effective plus faible. Or, on constate que l'écart entre les abondances calculées avec nos paramètres et celles calculées avec une énergie d'adsorption fixe est plus important pour les faibles densités. Ce paramètre n'affecte donc pas la validité des résultats obtenus, s'il ne présente pas de forte variation d'un isotope à l'autre. Si tel était le cas, il est probable que les isotopes lourds, de masses plus proches de celle des molécules d'eau présentes en surface, auraient un meilleur coefficient de collage, pour des raisons d'efficacité de transfert d'impulsion (cf. section 9.2.1). Dans ce cas, l'enrichissement en deutérium serait plus important. De manière moins simpliste, c'est la variation du coefficient de collage avec le taux de couverture de chaque isotope qui devrait être prise en compte si on veut introduire correctement ce paramètre.

En second lieu, les calculs ont été développés pour une couche de glace mince vis-à-vis de la taille typique d'un grain (50 Å pour une taille de 0,1 μm). Or l'épaisseur d'un manteau de glace "standard" est estimée du même ordre de grandeur que le diamètre de son noyau, soit 0,1 μm. Le nombre de sites d'adsorption étant proportionnel à l'épaisseur, les surfaces effectives d'interaction sont susceptibles d'être 10 fois plus importantes. Cela revient cette fois à modifier l'échelle des taux de couverture mais ne modifie en rien les évolutions avec la température déjà déterminées ni les rapports isotopiques. Une distribution en taille des grains serait sans doute nécessaire pour décrire de manière plus réaliste l'ensemble des grains du MIS.

Finalement, il ressort de cette approche stationnaire plusieurs points essentiels. En premier lieu, les surfaces de glaces sont susceptibles d'accueillir une grande quantité de molécules d'hydrogène. Ce résultat contraste avec l'idée communément admise que l'hydrogène moléculaire ne peut s'accumuler à la surface des grains interstellaires au dessus de  $\sim 4$  K (Température de sublimation). Ce n'est vrai que si l'on considère l'adsorption en multicouches (condensation). Jusqu'à présent, la présence d'hydrogène moléculaire dans la glace n'a été envisagée qu'en volume, par photodissociation de l'eau (Sandford et al., 1993). L'hypothèse de glaces poreuses offre une sérieuse alternative qui permettrait d'atteindre des quantités de  $H_2/H_2O$  de quelques dixièmes. Dans ce calcul, le rôle joué par la distribution d'énergie d'adsorption qui s'étend vers des énergies plus grandes que dans le cas d'une surface cristalline joue un rôle prépondérant.

De plus, l'effet de ségrégation isotopique conduit à un enrichissement en deutérium très fort. L'accumulation de molécules et l'enrichissement en isotopes lourds conduit à constituer une véritable réserve de Deutérium. Ces phénomènes sont étroitement liés à la porosité de la surface. En plus de l'évolution thermique, d'autres phénomènes comme le bombardement en proton et en photons UV sont à prendre en compte. Le bombardement de proton est susceptible de modifier profondément la structure de la glace ("densification")

de la glace) sur des échelles de temps courtes comparées à la durée de vie d'un nuage (Palumbo, 2005). De même, le rayonnement peut conduire à une cristallisation partielle du grain, limitant ainsi les effets liés à la porosité. Les réactions chimiques initiées par le bombardement de photons sont aussi à considérer. On observe en effet, dans des régions de formation d'étoiles, des molécules deutérées en abondance, dont l'origine, pour certaines, n'est pas encore comprise (Ceccarelli et al., 1998, 2006).

Enfin, l'observation de l'hydrogène moléculaire adsorbé sur les glaces (raie à  $2,415 \mu\text{m}$  pour  $\text{H}_2$  (Sandford et al., 1993)) dans les milieux denses pourrait constituer un outil de diagnostic de la température des grains dans ces milieux.

En conclusion, l'étude de l'accumulation d'hydrogène moléculaire à la surface de glaces poreuses en régime stationnaire montre l'importance du rôle de la distribution d'énergie caractéristique de la structure de la surface. La propriété de pouvoir stocker efficacement les molécules à basse température est mise en évidence. Un effet de ségrégation isotopique conduit à l'enrichissement en deutérium. Cette étude préliminaire devrait être suivie par une estimation des conditions (densités, température, morphologie des glaces) dans lesquelles  $\text{H}_2$  pourrait être observé sur les glaces.



## Troisième partie

### Formation de l'hydrogène moléculaire sur la glace d'eau



## Chapitre 9

# Formation d'hydrogène moléculaire sur la glace non poreuse

L'expérience FORMOLISM a été conçue initialement pour étudier la formation d'hydrogène moléculaire. Nous avons pu rapidement (dans les premiers mois de ma thèse) mener des expériences de formation de  $D_2$  par la méthode d'analyse TPD. En cherchant à les interpréter, il est apparu que ces expériences ne pouvaient être exploitées que sur la base d'une bonne compréhension des processus d'adsorption et désorption sur la surface, en particulier ceux qui concernent les molécules. C'est ce constat qui nous a conduit aux études présentées jusqu'ici dans cette thèse.

Le présent chapitre montre les résultats obtenus par la méthode TPD sur la formation à la surface de glaces non poreuses. Ces résultats invitent ensuite à la mise en place d'un autre type d'expériences dans lequel le signal de molécules issues de la surface est observé tout au long de l'exposition. Nous verrons ce que ces expériences peuvent nous apprendre sur les processus impliqués dans la formation et en particulier le diagnostic qu'elles apportent concernant l'énergie interne des molécules formées.

### 9.1 Formation de $D_2$ sur glace non poreuse : analyse TPD

#### 9.1.1 Expérience

Un film de glace non poreuse de  $\sim 150$  ML d'épaisseur est préparé à 120 K selon la procédure décrite en section 5.1. Il est refroidi à 10 K et maintenu à cette température durant l'exposition au jet n°1. Le QMS est ensuite approché de la surface et un TPD est effectué suivant une rampe de 10 K/min. La figure 9.1 montre les courbes obtenues pour 8 min de jet atomique (décharge *on*) et pour 2 et 8 min de jet moléculaire (décharge *off*).

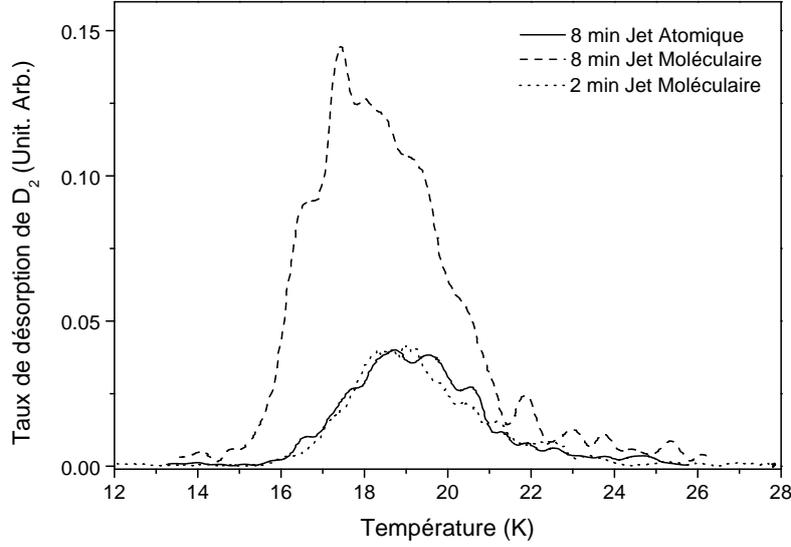


FIG. 9.1: Comparaison entre TPD de  $D_2$  sur une glace non poreuse exposée à 8 min de jet atomique (trait plein) et à 8 min et 2 min de jet moléculaire (tirets et pointillés).

Ces résultats peuvent-être interprétés en terme de formation de deutérium moléculaire sur la surface. Les atomes de deutérium qui s'adsorbent sur la surface peuvent former des molécules. L'efficacité totale du processus de formation, les atomes étant issus de la phase gazeuse, est notée  $\mathcal{R} = S_D \times R$ . Cette expression comprend l'efficacité  $R$  de recombinaison sur la surface et le coefficient de collage  $S_D$  des atomes. Cette recombinaison peut avoir lieu soit pendant l'exposition de la glace au jet (recombinaison instantanée d'efficacité  $R_i$ ), soit durant le TPD (recombinaison activée par la température, d'efficacité  $R_T$ ). La quantité  $N_{D_2,form}$  de molécules formées s'exprime en fonction de  $N_{D,ads}$  la quantité d'atomes adsorbés et de la fraction  $\alpha$  de ces atomes qui vont recombiner durant la montée en température par :

$$N_{D_2,form} = R \frac{N_{D,ads}}{2} = [\alpha R_T + (1 - \alpha) R_i] \frac{N_{D,ads}}{2} \quad (9.1.1)$$

La quantité  $N_{D_2,tpd}^{on}$  de molécules mesurée par TPD quand la décharge est allumée s'exprime en fonction de  $\mu$ , le coefficient de rétention par la surface des molécules formées, et de  $N_{D,ads}^{on}$  et  $N_{D_2,ads}^{on}$ , les quantités d'atomes et de molécules adsorbés durant l'exposition, par :

$$N_{D_2,tpd}^{on} = [\alpha R_T + \mu R_i (1 - \alpha)] \frac{N_{D,ads}^{on}}{2} + N_{D_2,ads}^{on} \quad (9.1.2)$$

Il est important aussi de tenir compte, dans l'interprétation des résultats, de la quantité résiduelle de molécules dans le jet atomique due à un taux

de dissociation  $\tau < 1$ . En faisant l'hypothèse que le flux de matière dans le jet est le même quand il est atomique ou moléculaire, cette quantité  $N_{D_2.ads}^{on}$  peut s'écrire :

$$N_{D_2.ads}^{on} = (1 - \tau)N_{D_2.tpd}^{off} \quad (9.1.3)$$

où  $N_{D_2.tpd}^{off}$  est la quantité mesurée par TPD après une exposition au jet pour la même durée, décharge éteinte.

La quantité  $N_{D.ads}^{on}$  d'atomes adsorbés sur la surface peut aussi être exprimée en se référant à  $N_{D_2.tpd}^{off}$ , mais il faut alors inclure des différences de coefficients de collage entre atomes et molécules :

$$N_{D.ads}^{on} = 2\tau \frac{S_D}{S_{D_2}} N_{D_2.out}^{off} \quad (9.1.4)$$

où  $S_D$  et  $S_{D_2}$  sont les coefficients de collage de D et D<sub>2</sub>.

On peut alors déduire une expression pour  $R$  qui inclut des quantités directement mesurables. On préférera alors à  $R$  l'efficacité notée  $R^*$  :

$$R^* = \frac{S_D}{S_{D_2}} [\alpha R_T + \mu R_i (1 - \alpha)] = \left( \frac{N_{D_2}^{on}}{N_{D_2}^{off}} - (1 - \tau) \right) \tau^{-1} \quad (9.1.5)$$

Cette expression montre que  $R^*$  s'écrit simplement comme la quantité de molécules qui désorbent de la surface après exposition au jet atomique par rapport la quantité de molécules qui désorbent de la surface après exposition au jet moléculaire pour la même durée, en incluant la correction nécessaire due à la dissociation incomplète du jet atomique.

Dans nos expériences, le taux de dissociation dans le jet est de  $71 \pm 1\%$ . Les aires des TPD, qui sont directement proportionnelles aux quantités désorbées, donnent un rapport  $N_{D_2}^{on}/N_{D_2}^{off} = 0,285$ . Il en résulte que le taux de recombinaison mesurable est de  $0 \pm 2\%$ . Cela signifie que la quantité de D<sub>2</sub> observée correspond exactement à la partie non dissociée du jet qui s'est adsorbée sur la glace. Il n'y a donc aucun signal de recombinaison mesurable par cette méthode sur la glace non poreuse. Nous avons répété cette expérience plusieurs fois avec d'autres quantités déposées depuis cette première mesure. Nous avons toujours observé une quantité de molécules sur la glace au plus égale à la quantité de molécules non dissociées du jet. Une autre façon de se convaincre de ce résultat est de réaliser un TPD de D<sub>2</sub> décharge *off* d'une durée d'exposition égale à la durée d'exposition décharge *on* multipliée par  $(1 - \tau)$  (ici, 2 min *off* pour 8 min *on*). La courbe ainsi produite correspond bien à la courbe de TPD de l'expérience de formation (fig. 9.1). La seule différence entre les courbes TPD décharge *on* et décharge *off* de même durée d'exposition est donc la différence qui est bien comprise maintenant et qui est seulement due aux quantités inégales de molécules adsorbées. Aucune signature de formation n'est en particulier visible durant la désorption. Les ondulations observées sur les spectres TPD sont dues au

faible rapport signal/bruit et ne sont pas significatives.

Trois hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer une efficacité de formation nulle, mais deux peuvent-être rapidement écartées :

- Le coefficient de collage  $S_D$  pour les atomes pourrait être nul. Cela empêcherait toute formation d'hydrogène moléculaire sur des surfaces de glace non poreuses. Ce serait pourtant difficile à justifier car cela serait en contradiction avec des études théoriques sur le collage.
- Une autre hypothèse serait que les atomes désorbent en grande quantité durant le TPD avant de former des molécules. Nous avons cherché à observer ces atomes en sondant la masse 2 uma durant les TPD. Nous n'avons vu aucun signal en dehors du signal de fond de  $H_2$ .
- La seule interprétation valable reste  $\alpha$  et  $\mu$  tous deux nuls. C'est-à-dire que les atomes qui s'adsorbent sur la surface vont tous vers un mécanisme de formation rapide à 10 K, qui, quelle que soit son efficacité  $R_i$ , se termine par une désorption immédiate des molécules formées. Nous pouvons d'ores et déjà constater que si l'efficacité  $R_i$  n'est pas 100%, cela signifie que même à 10 K des atomes échappent à la formation en quittant la surface avant de se recombinaer.

Cette vision est différente de celle avancée jusqu'ici par l'équipe de Vidali (dont des revues des publications sont disponibles dans Vidali et al., 2005; Perets et al., 2005). Ils considèrent que les atomes sont adsorbés et immobiles sur la glace à 10 K, et que le chauffage au cours du TPD induit une mobilité permettant alors la formation révélée par la libération de molécules. Notre interprétation est en contradiction avec cette vision mais rejoint celle avancée par Hornekaer et al. (2003). Ces derniers montrent en effet que des expositions non-simultanées d'atomes H et D sur une glace non poreuse ne provoquent aucune signature de désorption de HD lors de l'expérience TPD. Ceci montre que les atomes H et D ne forment pas de molécules au cours du TPD car ils se sont déjà recombinaés pendant l'exposition.

Récemment, Creighan et al. (2006) ont observé la formation de  $H_2$  et HD sur une surface de graphite à 15 K. Ces mesures sont faites pendant l'exposition à des jets de H et D, et donc conforte l'interprétation que la diffusion des atomes peut être assez efficace à basse température pour permettre la formation.

Nous considérons donc que la formation de  $H_2$  sur la glace non poreuse ne peut pas être observée par des méthodes TPD. Nous avons donc dû mettre en place des expériences dans lesquelles les molécules formées sont observées tout au long de l'exposition.

## 9.2 Formation de $D_2$ sur glace non poreuse : exposition et analyse simultanée

Des mesures peuvent être réalisées pendant l'exposition aux jets si le QMS est en position haute et n'encombre pas le trajet du faisceau vers la surface. Une conséquence de cette position éloignée de la surface est que le signal des espèces qui ont interagi avec la surface n'est plus la contribution dominante au signal mesuré. Les autres sources, principalement les molécules diffusées vers l'enceinte principale depuis la 3<sup>ème</sup> chambre des jets, mais aussi le gaz résiduel de l'enceinte, deviennent importantes. Il est tout de même possible d'observer les interactions avec la surface en prenant des précautions lors de l'analyse. Nous avons débuté par l'observation de l'interaction du jet moléculaire avec la surface. Cela nous a conduit à une mesure d'un coefficient de collage de  $D_2$  sur la surface. Nous avons ensuite observé la formation de  $D_2$ , étudié l'influence de la température et de la couverture en molécules de la glace sur l'efficacité de formation et enfin détecté des molécules formées dans un état excité.

Ces expériences ont été réalisées avec le jet n°2, construit dans ce but, qui présente le plus grand flux et permet donc d'obtenir des signaux de meilleure qualité en terme de signal/bruit.

### 9.2.1 Mesure du coefficient de collage $D_2$ /glace d'eau non poreuse

Nous mesurons un coefficient de collage de façon indirecte par la méthode dite de King & Wells (1972). Le film de glace non poreuse est maintenu à 10 K et exposé au jet de  $D_2$ . Durant l'exposition, le signal de  $D_2$  dans l'enceinte principale est mesuré à l'aide du QMS. Le signal est la somme d'une composante continue et d'une composante dynamique qui correspond à l'interaction du jet avec la surface. La figure 9.2 montre un résultat typique d'une telle mesure.

Pendant les  $\sim 40$  premières secondes d'exposition, le signal de  $D_2$  dans l'enceinte décroît linéairement. Il présente ensuite une montée pour atteindre un plateau au bout de  $\sim 80$  s. Ce plateau reste ensuite inchangé tant que le flux du jet est maintenu, ce qui montre qu'un régime stationnaire est atteint. L'intensité du signal en régime stationnaire est la même que celle mesurée quand la surface est à  $T_S = 30$  K ou qu'un écran, placé sur le trajet du faisceau dans l'enceinte principale, empêche les molécules du jet d'atteindre directement la surface. Nous pouvons donc interpréter ce plateau comme un régime dans lequel, bien que le jet atteigne la surface, aucune molécule ne s'y accumule. Il correspond donc à un régime de coefficient de collage nul. Il s'agit plus précisément d'un régime dans lequel le taux de molécules qui touchent la surface est le même que le taux de molécules qui

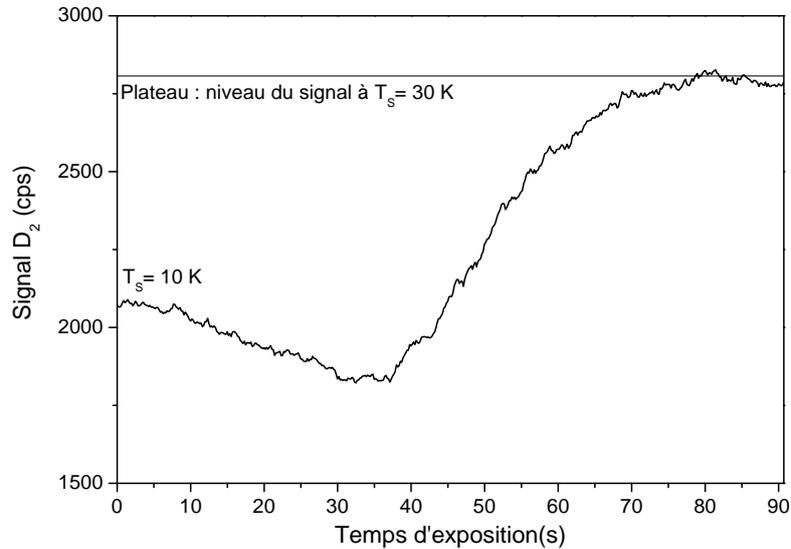


FIG. 9.2: Signal de  $D_2$  dans l'enceinte durant l'exposition de la glace non poreuse à 10 K. Le signal est lissé par moyenne glissante d'une largeur de 2 s. Le niveau de signal qui correspond à la surface à 30 K est représenté par une droite.

s'en échappent. Nous pouvons donc en déduire que le défaut de signal par rapport à ce plateau, observé dans les 80 premières secondes, est la signature du collage de molécules sur la surface.

La région de la courbe où le signal décroît, entre 0 et 40 s, montre un coefficient de collage croissant. Un tel comportement a déjà été observé lors d'expériences utilisant des bolomètres pour mesurer les échanges d'énergie gaz-surface par Govers et al. (1980). Les auteurs ont alors conclu que l'augmentation du coefficient de collage est due à l'augmentation de la quantité de molécules déjà adsorbées sur la surface. Ils soulignent que la masse des corps est importante pour l'efficacité de transfert d'énergie cinétique par collisions lors du processus d'adsorption. En particulier, quand une molécule  $D_2$  du jet heurte une molécule  $D_2$  adsorbée sur la glace, le transfert d'énergie est amélioré. Le collage est de cette façon plus efficace en présence de molécules déjà adsorbées.

Après 40 s, le coefficient de collage cesse de croître et le signal augmente. Cette augmentation est due à des molécules qui commencent à désorber de la surface après y avoir été collées, leur temps de résidence étant trop court à 10 K. Nous avons en effet montré que le temps de résidence des molécules sur la glace décroît quand la quantité de molécules adsorbées augmente. La dose de saturation sur une glace non poreuse à 10 K se situe autour de 0,45 ML (voir fig. 6.2 page 95). Cette dose est atteinte en 40 s pour un jet de  $1,1 \times 10^{13}$  mol.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Cette valeur est en bon accord avec notre estimation du flux du jet, de  $10^{13}$  mol.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> ( $\pm 30\%$ ) obtenue indépendamment par des mesures

de pression. En effectuant une expérience TPD après 40 s d'exposition, la courbe TPD correspond bien à une exposition saturée de 0,45 ML. La montée du signal entre 40 et 80 s montre une transition depuis une quantité infime de molécules qui désorbent de la surface après avoir été collées à une quantité qui compense exactement celle de molécules qui collent sur la surface. Il y a alors un nombre de molécules constant sur la surface et le régime stationnaire est atteint.

Nous avons opéré plusieurs vérifications pour appuyer cette interprétation. Si une fois le régime stationnaire atteint, la vanne d'entrée du jet est fermée pendant quelques dizaines de secondes, le signal de D<sub>2</sub> dans l'enceinte chute suivant une décroissance exponentielle caractéristique d'une désorption de molécules depuis la surface. Si à ce stade de l'expérience le jet est à nouveau ouvert, le signal reprend à un niveau autour de celui qui correspond à 40 s et reproduit immédiatement la remontée jusqu'au plateau. La zone de montée du signal correspond donc bien au collage de molécules dont le temps de résidence est de  $\sim 10$  s.

Nous avons aussi vérifié qu'en réalisant les mêmes expériences en faisant varier le flux du jet (en modifiant la pression en amont de la chambre 1) le même comportement était reproduit. L'échelle de temps des expériences et les valeurs de signal obtenues varient dans les mêmes proportions.

La courbe figure (9.2) peut être transformée en terme de coefficient de collage absolu. Le signal  $Y(t)$  de D<sub>2</sub> est composé d'un signal  $r_f$  de molécules réfléchies par la surface et un terme de pression résiduelle dans l'enceinte  $B$ .

$$Y(t) = B + r_f(t) \quad (9.2.1)$$

Le coefficient de collage est alors égal au rapport entre la part non réfléchie et le flux incident  $F$  du jet :

$$S(t) = (F - r_f(t))/F \quad (9.2.2)$$

En régime stationnaire ( $t = \infty$ ), le collage est nul et le flux incident est égal à la part de molécules réfléchies :  $F = r_f(\infty)$ . Le coefficient de collage ainsi obtenu est :

$$S(t) = \frac{Y(\infty) - Y(t)}{Y(\infty) - B} \quad (9.2.3)$$

Il est donc nécessaire de connaître la contribution  $B$  du signal de pression résiduelle. Cette contribution est principalement due à la diffusion depuis la chambre 3 à travers le dernier diaphragme. Pour la mesurer, nous avons fait monter la pression dans la chambre 3 à un niveau égal à celui mesuré quand le jet fonctionne. La mesure de cette contribution au signal est la principale source d'incertitude dans l'estimation de  $S(t)$ . Les résultats sont montrés figure 9.3. L'incertitude, due à l'imprécision de la mesure de  $B$ , est représentée autour de la valeur médiane. Sont ajoutées les mesures de Govers et al. (1980) restreintes à la gamme de couverture en D<sub>2</sub> considérée ici.

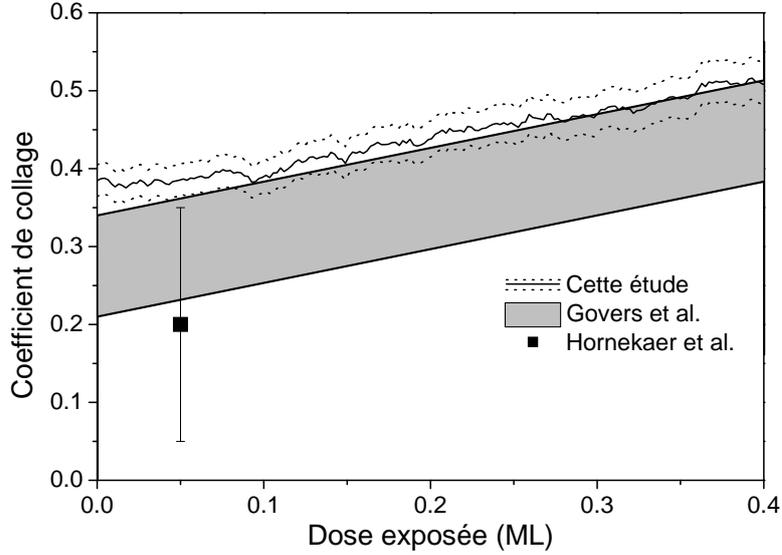


FIG. 9.3: Evolution du coefficient de collage de  $D_2$  sur une surface de glace non poreuse. Notre mesure (trait plein) est montrée au centre d'une bande de confiance (trait pointillés). Les résultats de Govers et al. (1980) et Hornekaer et al. (2005) sont ajoutés.

Leurs mesures s'étendent en réalité jusqu'à des couvertures bien supérieures grâce à un cryostat refroidi jusqu'à 3 K. Hornekaer et al. (2005) présentent une mesure que nous avons placée arbitrairement à faible couverture. Il est possible de remplacer notre mesure par une relation linéaire, où  $\theta_{exp}$  est la dose exposée, en restant dans la marge d'incertitude :

$$S(\theta_{exp}) = 0,37 + 0,35\theta_{exp} \quad (9.2.4)$$

Nos résultats sont très proches de ceux de Govers et al. (1980). Ils montrent notamment une croissance linéaire du coefficient de collage avec le taux de couverture. La zone de recouvrement avec nos mesures est tout de même assez petite. Il est possible que nous ayons surestimé la contribution au signal due au gaz diffusé. Toutefois il faut aussi considérer que nos échantillons respectifs sont différents. Le "cryodeposit" étudié par nos prédécesseurs est formé par condensation lente sur plusieurs heures à partir de la pression résiduelle, probablement dominée par la molécule d'eau, présente dans l'enceinte au moment de la descente en température de leur porte-échantillon. La présence d'eau résulte de l'utilisation de pompe à diffusion d'huile d'usage courant à cette époque. Ajoutons à cela que leur angle de déposition est proche de  $90^\circ$  (contraint par les nombreux écrans du cryostat) et que la condensation débute à haute température ( $\sim 200$  K), le "cryodeposit" est probablement non poreux mais il peut être partiellement polycristallin. Comme il est attendu que le coefficient de collage sur la glace cristalline soit

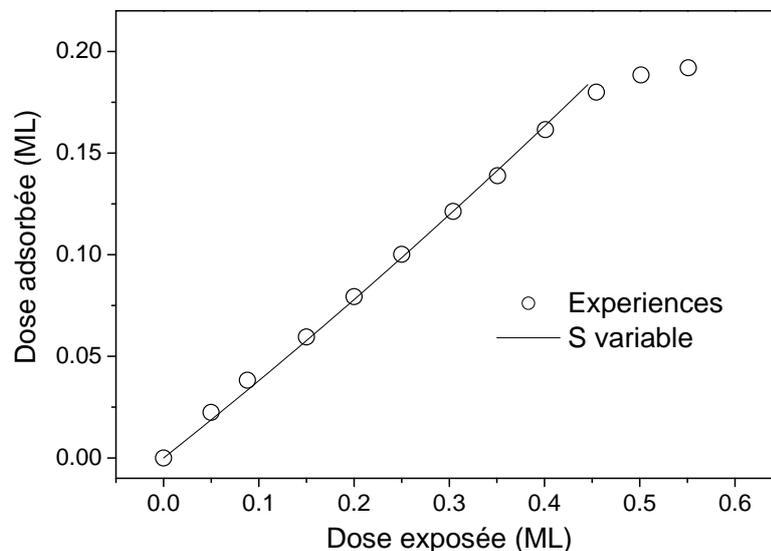


FIG. 9.4: Evolution de la dose adsorbée de  $D_2$  sur une glace non poreuse avec la dose exposée. Mesures (cercles) et déduction de l'équation (9.2.1)

plus petit que sur la glace amorphe, il est possible que nos écarts de mesure soient provoqués par ces différences de morphologies entre les échantillons.

Le coefficient de collage obtenu par Hornekaer et al. (2005) est bien inférieur au nôtre. Mais il faut noter que dans leur expérience le jet est à incidence normale sur la surface, tandis que le nôtre a une incidence de  $39^\circ$ . Ici encore, les mesures ne sont pas parfaitement comparables, l'angle d'incidence pouvant jouer un rôle dans le collage.

La courbe de Langmuir, encart de la figure (6.2), issue de l'étude TPD sur la glace non poreuse est reprise figure (9.4). Nous avons alors conclu que le coefficient de collage semblait constant dans la gamme de taux de couverture explorée, ce qui semble en contradiction avec nos présentes conclusions. Le trait plein représente l'évolution de la dose adsorbée en fonction de l'exposition déterminée à partir de la relation (9.2.1). Nous voyons que cette variation du coefficient de collage n'a que peu d'incidence sur la quantité adsorbée au total sur la glace et qu'il est difficile de la distinguer d'un coefficient de collage constant.

Une autre remarque importante concerne la définition même du coefficient de collage. Nous avons mesuré ici un coefficient de collage défini par rapport à la quantité de molécules qui restent collées sur la surface pendant un temps long par rapport à la durée de l'expérience. Govers et al. (1980) emploient une définition différente : les molécules qui collent sont celles qui se mettent en équilibre thermodynamique avec la surface (se *thermalisent*). Ils sont en effet capables de mesurer au moyen d'un bolomètre le transfert d'énergie entre le jet et la surface lors de l'impact des molécules sur l'échan-

tillon. Ils font ainsi la différence entre les molécules qui rebondissent sur la surface et celle qui s'adsorbent (et donc collent). Mais la désorption peut néanmoins se produire immédiatement après l'adsorption, la différence entre les molécules qui rebondissent et celles qui suivent un processus d'adsorption-désorption est établie à travers la quantité d'énergie transférée à la surface. Les molécules qui auront donné lieu à une adsorption-désorption se seront *thermalisées* avec la surface. Il ne nous est pas possible ici de faire une telle distinction car nous ne pouvons pas mesurer les transferts d'énergie entre jet et surface. Il faut de plus noter que cette distinction n'est pas bien nette, car les molécules qui rebondissent peuvent tout de même transférer une certaine part de leur énergie cinétique à la surface, dont la quantité moyenne est donnée par un coefficient dit d'accommodation. Il n'est pas évident qu'il y ait une discontinuité entre les molécules qui transfèrent une grande part de leur énergie par rebond sur la surface et les molécules qui collent et cèdent l'essentiel de leur énergie cinétique initiale.

### 9.2.2 Formation de $D_2$ mesurée durant l'exposition au jet d'atomes D

Nous avons mesuré le signal de  $D_2$  pendant que la glace non poreuse à 10 K était exposée au jet atomique. Le résultat est montré figure 9.5. Le signal est lissé par un filtre par transformée de Fourier qui élimine les structures rapides ( $< 1$  s). La composante qui correspond à la partie non dissociée du jet (20%) est ajoutée en tirets. Elle est déduite des mesures précédentes. Il s'agit de la courbe de la figure 9.2 qui a été multipliée par 20% et dont l'échelle de temps a été dilatée d'un facteur 5. La composante du signal uniquement due aux molécules formées est alors obtenue par soustraction des courbes précédentes (tirets pointés).

Nous pouvons distinguer trois régimes dans l'évolution de la quantité de molécules formées au cours du temps ; une croissance rapide les premières secondes, une montée linéaire durant 200 s puis un plateau dont l'intensité est conservée tant que l'expérience est poursuivie.

La montée rapide ( $< 5$  s) peut être interprétée comme la signature de la formation de molécules dont l'efficacité croissante est gouvernée par une augmentation de la densité des atomes sur la glace. Le signal de formation est néanmoins observé dès la première seconde de l'expérience. Après 5 s, la croissance ne suit plus le même rythme, la densité en atome étant alors limitée par le taux de formation des molécules devenu important. La surface est alors en quelque sorte "*auto-nettoyante*" en atomes. Lors de cette montée, sans doute moins de 2% de la surface est couverte par les atomes D, si on pose en première approximation un coefficient de collage pour les atomes de l'ordre de 0,3. Dans ces conditions, un mécanisme de formation directe de type Eley-Rideal est assez improbable. En considérant que la surface efficace de collision associative d'un atome du jet sur un atome adsorbé est de

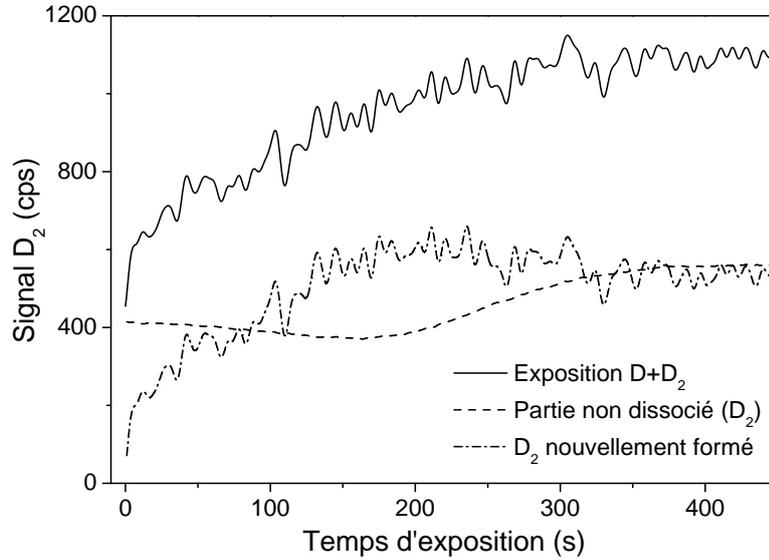


FIG. 9.5: Signal de formation de  $D_2$  sur une glace non poreuse à 10 K. Signal mesuré (trait plein), composante non dissociée du jet (tiret), signal de molécules formées (tiret pointés).

l'ordre de  $10 \text{ \AA}^2$  (travaux de simulation sur le graphite de Jackson & Lemoine, 2001), seules 2% des collisions des atomes avec la surface peuvent donner lieu à formation. Nous sommes donc vraisemblablement en présence d'un mécanisme de formation indirect du type Langmuir-Hinshelwood, dont l'efficacité dépend du carré de la densité surfacique en atome. Il est nécessaire pour ce mécanisme que les atomes soient mobiles sur la surface. La mobilité peut être due à l'effet tunnel ou à la diffusion thermique par saut entre sites d'adsorption. Elle peut aussi être induite par un mécanisme de Harris-Kasemo, dit mécanisme de l'atome-chaud. Ce mécanisme repose sur l'exploration d'une certaine fraction de la surface au cours du mouvement qu'un atome incident effectue quand il perd son énergie cinétique par des collisions multiples avec la surface. La condition imposée par un taux de couverture de 2% est que les atomes puissent visiter  $\sim 100$  sites d'adsorption pour rencontrer un autre atome adsorbé avant de quitter la surface. Cette distance peut sembler un peu trop longue pour dépendre du processus d'atome chaud. Les calculs de Masuda et al. (1998) montrent en effet que le mouvement parcouru par un atome H à 350 K durant le collage sur une glace à 10 K est long de 14 à  $158 \text{ \AA}$ , soit 3 à 35 sites d'adsorption espacés de  $5 \text{ \AA}$ . En revanche, le processus de diffusion thermique peut être très efficace si la barrière de diffusion représente seulement  $\frac{2}{3}$  de la barrière de désorption et si cette dernière est inférieure à celles mesurées pour les molécules. C'est sur cette question de la mobilité que les points de vue de l'équipe danoise (Hornekaer et al., 2003) et de l'équipe américaine (Perets et al., 2005) divergent. Ces derniers avaient en effet déduit de leur expérience des énergies d'adsorption pour les atomes

supérieures à celles des molécules conformément à leur interprétation selon laquelle la diffusion est inefficace avant le TPD. L'atome d'hydrogène peut en effet être considéré comme un radical est donc être plus fortement lié à la surface qu'une molécule d'hydrogène qui a ses liaisons covalentes passivées. Mais d'un autre côté, une molécule d'hydrogène a une polarisabilité plus importante qu'un atome et peut donc être plus sensible aux interactions de Van der Waals qui sont prépondérantes dans les processus de physisorption. C'est bien ce dernier fait que notre expérience menée à 10 K suggère fortement. Les barrières de diffusion des atomes, et donc leur énergie d'adsorption, sont vraisemblablement inférieures à celles des molécules, en accord avec les calculs menés sur des agrégats d'eau.

Nous revenons maintenant au second régime, entre 2 et 200 s, qui présente une augmentation lente de l'efficacité de formation de molécules. L'efficacité de formation suit alors la même évolution que celle observée pour l'exposition à un jet moléculaire pur. Autrement dit, ce régime de formation est gouverné par le taux de couverture en molécules de façon similaire à ce que nous avons vu pour le collage des molécules. C'est donc probablement la variation de l'efficacité du collage des atomes avec la couverture qui induit une variation de l'efficacité de formation.

Enfin, quand la quantité de molécules collées devient constante (le mécanisme de saturation est le même que celui présenté dans l'étude précédente sur le collage), l'efficacité de formation atteint un plateau.

Ainsi on constate que la quantité de molécules déjà présentes sur la surface joue un rôle fondamental dans ces régimes. Nous avons réalisé des expériences pour vérifier que le paramètre déterminant pour l'efficacité de formation est bien la quantité de molécules adsorbées. Nous avons déposé une quantité connue de molécules sur la surface avant de l'exposer au jet atomique. Le signal de molécules formées montre alors une montée rapide vers l'intensité correspondant à cette couverture en molécules. Par exemple, après 10 min d'exposition au jet moléculaire, qui correspond à 50 s d'exposition au jet dissocié pour ce qui concerne le taux de couverture en molécules, le signal de formation est de  $700 \pm 25$  cps après 5 s d'exposition aux atomes. En comparaison, il n'est que de  $600 \pm 25$  sur une surface vierge de molécules. Après 40 s d'exposition au jet moléculaire, soit la saturation de la surface en molécules, le signal de formation présente une intensité égale à celle du plateau.

**En résumé**, nous interprétons l'évolution du signal mesuré de la manière suivante : dès la première seconde, une densité surfacique suffisante en atome est atteinte pour permettre la formation. La couverture en atomes est  $< 1\%$  et leur mobilité suffisante pour une formation suivant un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. En moins de 5 s, la formation est assez efficace pour que la surface devienne autonettoyante en atome. Les molécules formées sont libérées dans la phase gazeuse et s'ajoutent au signal de molécules dé-

tectées. L'efficacité de formation est augmentée par la présence de molécules adsorbées sur la glace qui induit vraisemblablement une augmentation du coefficient de collage. Cette analyse est en accord avec celle présentée dans Govers (2005).

### 9.2.3 Efficacité de formation : dépendance avec la température

La même expérience peut être répétée pour différentes températures de la surface. On s'attend à ce que l'efficacité de formation dépende de la température car les paramètres physiques importants que sont le temps de résidence des espèces, le temps de diffusion et le taux de couverture en dépendent fortement. Dans cette partie, nous discuterons de résultats obtenus en régime de saturation, c'est-à-dire quand le signal mesuré est stabilisé et que la surface est partiellement recouverte de molécules.

Il est possible d'exprimer l'efficacité de formation de molécules à partir d'atomes de la phase gazeuse  $\mathcal{R}_{sat}$  quand la surface est saturée en molécules. La démarche est similaire à celle suivie pour obtenir le coefficient de collage. Il est à nouveau nécessaire de distinguer les grandeurs mesurées *décharge on* et *décharge off*, qui seront respectivement notées  $X^{on}$  et  $X^{off}$ . Le signal  $Y^{on}(t)$  de molécules dans l'enceinte inclut la pression résiduelle de molécules dans l'enceinte  $B^{on}$ , les molécules formées sur la surface  $D_2^{on}(t)$  et les molécules réfléchies par la surface  $r_f^{on}(t)$  :

$$Y^{on}(t) = B^{on} + D_2^{on}(t) + r_f^{on}(t) \quad (9.2.5)$$

$r_f^{on}(t)$  peut s'exprimer en fonction de la mesure réalisée avec le jet purement moléculaire :

$$r_f^{on}(t) = (1 - \tau)r_f^{off}(t') \quad (9.2.6)$$

où on a pris soin de modifier l'échelle de temps en  $t' = t/(1 - \tau)$  pour tenir compte des flux de molécules différents *décharge on* et *décharge off*.

En régime stationnaire ( $t = \infty$ )  $\mathcal{R}_{sat}$  peut s'écrire :

$$\mathcal{R}_{sat} = \frac{D_2^{on}(\infty)}{\tau \times r_f^{off}(\infty)} = \left[ \frac{Y^{on}(\infty) - B^{on}}{Y^{off}(\infty) - B^{off}}(1 - \tau) \right] \tau^{-1} \quad (9.2.7)$$

Il est donc nécessaire d'estimer la contribution  $B^{on}$ . En première approximation,  $B^{on} = (1 - \tau)B^{off}$ , comme nous l'avons considéré en effectuant la soustraction sur la figure 9.5. Cette valeur doit être proche du signal mesuré quand la surface est exposée au jet atomique à  $T_S = 30$  K. La formation est alors nulle sur la surface car le temps de résidence des atomes est trop faible pour permettre la recombinaison. Une autre façon de l'estimer est d'intercepter le jet avec un écran. Mais ces deux méthodes d'évaluation subissent un biais dû à la recombinaison des atomes sur les parois de l'enceinte

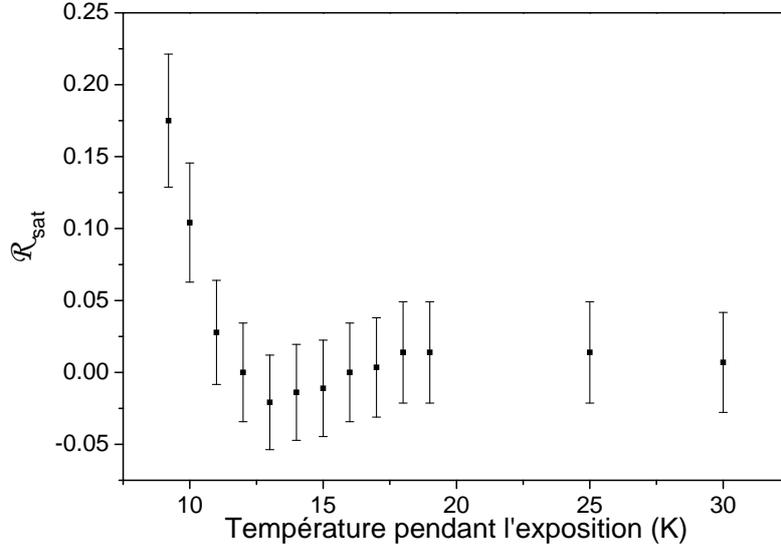


FIG. 9.6: Efficacité de recombinaison  $\mathcal{R}_{sat}$  sur une glace non poreuse en fonction de la température de la surface.

ou sur l'écran qu'il est difficile d'estimer. Nous utilisons la valeur  $(1 - \tau)B^{off}$ .

L'efficacité de formation en fonction de la température de la surface est présentée figure 9.6. L'incertitude est assez importante car le calcul implique un rapport de valeurs faibles soumises à de grandes incertitudes. Nous observons une diminution de  $\mathcal{R}_{sat}$  avec la température. A 13 K, aucune formation de  $D_2$  n'est plus observée, la valeur de l'efficacité est nulle dans les barres d'erreur. La décroissance rapide de l'efficacité peut-être due à deux effets :

Le premier est lié au temps de résidence des atomes sur la surface. Il est probable qu'à 13 K, un atome ne reste pas sur la surface assez longtemps pour pouvoir rencontrer un second atome. Comme nous l'avons vu, la formation est observée dès la première seconde de l'expérience. Cela signifie que le temps de résidence doit être inférieur à 1 s pour empêcher la formation. Cette contrainte permet de déduire une limite supérieure pour l'énergie d'adsorption des atomes D sur la glace non poreuse. En considérant que la désorption s'écrit selon une loi d'Arrhenius, le temps de résidence s'écrit  $\tau_{res} = exp(E/kT)/A$ . En prenant  $A = 10^{13} s^{-1}$  et un flux de molécules de  $10^{13} cm^{-2}s^{-1}$ , un temps de résidence inférieure à 1 s à 13 K correspond à une énergie de 33 meV. Cette valeur est en accord avec les calculs de Buch & Czerminski (1991) qui prévoient des énergies d'adsorption entre 24 et 41 meV pour les atomes sur des agrégats d'eau. Aucune autre simulation ne donne des énergies pour les atomes D sur la glace. De nombreuses études traitent en revanche des atomes H. Il est attendu que l'énergie de point zéro pour H soit plus élevée que pour D et que H soit en conséquence moins lié à la surface. Hollenbach & Salpeter (1970) estiment  $E = 38,8$  meV (450 K) et Al-Halabi

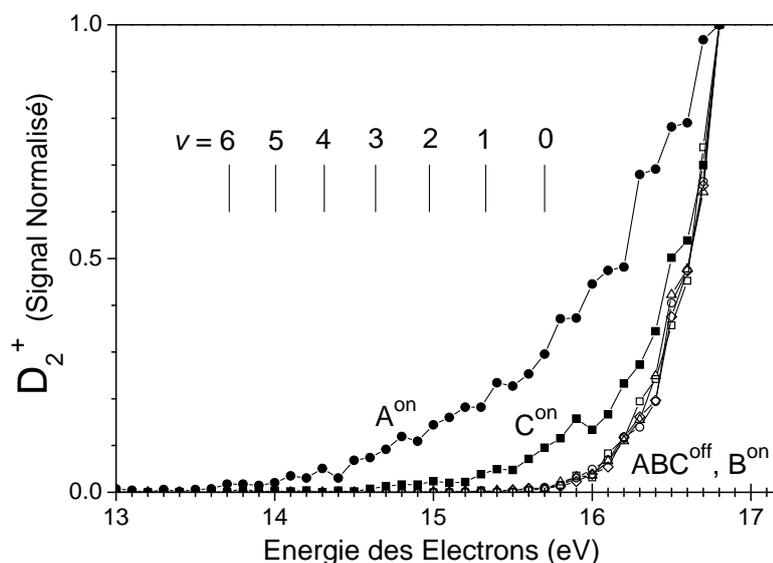


FIG. 9.7: Seuil d'ionisation des molécules de  $D_2$  détectées. Les détails des différentes expériences sont donnés dans le texte. Les seuils d'ionisation pour les différents niveaux de vibration  $v=1-6$  sont ajoutés.

et al. (2002) calculent  $34,5 \pm 4,3$  meV ( $400 \pm 50$  K). Notre mesure est proche de ces résultats.

Le second effet augmente le taux de formation quand la température diminue. Il est lié à l'augmentation de la couverture en molécules à saturation quand la température baisse. Le coefficient de collage des atomes est ainsi augmenté et donc l'efficacité de formation améliorée. Mais entre 10 et 13 K, le taux de couverture en molécules à saturation est diminué d'un facteur 2, ce qui est donc la limite de variation de l'efficacité de formation que peut induire cet effet. Il n'est donc pas le facteur déterminant pour la chute à 13 K.

## 9.2.4 Energie interne des molécules formées

### Expériences

Pour être détectées dans le QMS, les molécules  $D_2$  sont ionisées par impact électronique dans la tête d'ionisation de l'appareil. En faisant varier l'énergie cinétique des électrons émis dans la zone d'ionisation, il est possible de détecter des molécules dans un état vibrationnel excité. Les molécules de l'état fondamental ont un seuil d'ionisation de 15,42 eV. Les molécules excitées ont un seuil diminué de leur énergie interne.

Nous avons balayé la gamme d'énergie d'ionisation 13-17 eV par pas de 0,1 eV, la valeur de ce pas étant le minimum autorisé par l'électronique du QMS. La figure 9.7 montre les résultats pour 6 mesures réalisées dans des conditions expérimentales différentes. Les différentes courbes qui résultent de

ces expériences sont des moyennes sur 5 à 20 minutes d'acquisition, normalisées par rapports à la valeur 16,8 eV. Les deux premières expériences, notées  $A^{on}$  et  $A^{off}$  sont des expériences réalisées sur une surface à 8 K exposée au jet atomique (*décharge on*) et moléculaire (*décharge off*). Le QMS est loin de la surface. Les expériences  $B^{on}$  et  $B^{off}$  sont faites dans les mêmes conditions mais avec la surface à 30 K. Les dernières expériences,  $C^{on}$  et  $C^{off}$  sont réalisées en plaçant le QMS au centre de l'enceinte et le jet est dirigé directement dans la tête d'ionisation. La surface, qui n'est alors plus atteinte directement par le jet, est à 10 K.

Pour les expériences réalisées avec le jet moléculaire (A,B et C), les efficacités d'ionisation sont les mêmes, quelle que soit la température de la surface. Il est probable que des molécules qui heurtent la surface perdent une partie de leur excitation interne en descendant vers des niveaux de rotations inférieurs mais le dispositif n'est pas sensible à de si faibles écarts en énergie. Toutes les molécules dans l'état de vibration  $v=0$  sont détectées avec la même efficacité, quelle que soit leur excitation rotationnelle. L'état de vibration  $v=1$  est trop énergétique pour être peuplé à 300 K. Nous remarquons que le seuil apparent d'ionisation se situe autour de 15,6 eV. Il y a un décalage par rapport au seuil théorique. En conservant ce décalage, nous pouvons reporter sur la figure les seuils d'ionisation attendus pour les niveaux de vibration supérieurs (Herzberg, 1989).

Quand le jet est atomique et que la surface de glace exposée est à 30 K (expérience B), aucune molécule excitée n'est détectée. Le profil d'ionisation est le même que lorsque le jet est moléculaire. Ce résultat est celui attendu au regard des expériences précédentes, puisqu'il n'y a pas de formation dans ces conditions et que le coefficient de collage est nul.

Quand la surface, maintenue à 8 K, est exposée au jet atomique (expérience  $A^{on}$ ), la courbe d'ionisation est fortement modifiée. Un seuil apparaît sans ambiguïté à 14,3 eV, ou peut-être sensiblement moins. Des molécules excitées formées sur la glace non poreuse à 8 K sont donc détectées.

Dans les expériences  $C^{on}$  et  $C^{off}$ , le QMS sonde directement le jet. Le seuil d'ionisation est abaissé de 0,6 eV quand le jet est atomique. Il y a donc des molécules excitées dans les états  $v=1$  et 2 dans le jet atomique incident, à moins que ces molécules ne soient formées dans la tête du QMS ou sur d'autres surfaces de l'enceinte principale. Le signal de molécules excitées mesuré est en tout cas beaucoup plus faible que celui de l'expérience  $A^{on}$ .

Il est peut être surprenant que les molécules excitées observées dans l'expérience  $C^{on}$  ne se retrouvent pas dans l'expérience  $B^{on}$ . Il est possible que dans l'expérience  $B^{on}$ , les molécules se désexcitent en interagissant avec la surface. Le temps typique de résidence d'une molécule  $D_2$  sur une surface de glace amorphe à 30 K est de l'ordre de 1 ms pour une énergie d'adsorption correspondant à une surface vierge de molécules adsorbée ( $E_{ads} \approx 60$  meV). Ce temps permet sans doute la désexcitation des molécules.

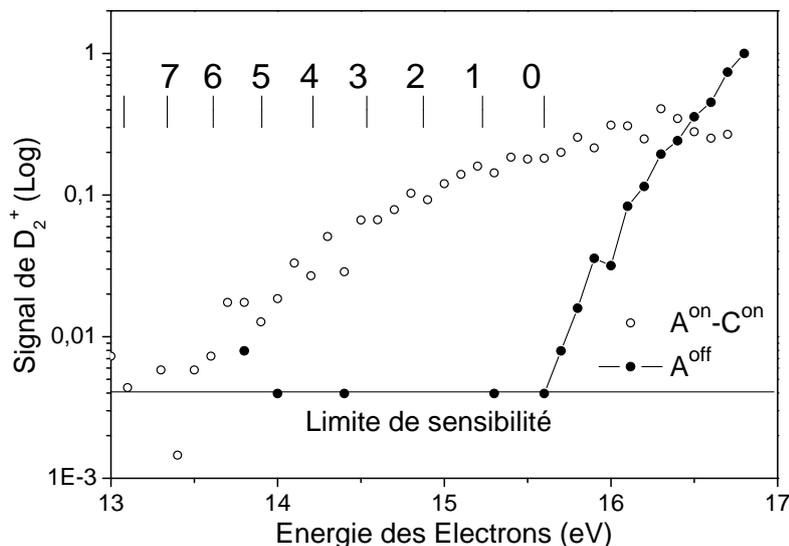


FIG. 9.8: Seuils d'ionisation des molécules formées sur la surface. Expérience C<sup>on</sup> - A<sup>on</sup> (cercles clairs), expérience A<sup>off</sup> (cercles pleins)

### Population de molécules excitées

La figure 9.8 montre la différence entre les courbes de seuil d'ionisation des expériences A<sup>on</sup> et C<sup>on</sup>. L'échelle logarithmique révèle la présence de molécules excitées jusque dans les états  $v=6-7$ . Le seuil de sensibilité du dispositif est représenté par la mesure A<sup>off</sup> reportée sur le graphe. Un nombre non négligeable de détections sont réalisées autour de la valeur 13,6 eV. Il semble même que le signal persiste sous 13,4 eV et donc dans des niveaux correspondant à  $v=7$ .

Il est malheureusement impossible de réaliser une analyse quantitative des populations excitées. La sensibilité du détecteur est en effet très variable avec l'énergie des électrons produits dans la zone d'ionisation. Les contributions de chaque niveau vont donc varier avec cette énergie. Le diagnostic REMPI pourra nous permettre de sonder les niveaux d'excitation indépendamment et donc nous donnera accès à une analyse plus fine.

### Application astrophysique

La détection en laboratoire de molécules excitées formées sur la glace d'eau est, à notre connaissance, une première expérimentale. Elle peut avoir des implications dans les régions de formation d'étoile, où la formation d'hydrogène peut grandement influencer le bilan thermique du nuage en effondrement. La formation de molécules excitées permet au nuage de libérer une partie de l'énergie de formation sous forme de rayonnement par désexcitation radiative. Cette lumière peut alors quitter le nuage et permet donc au milieu de se refroidir.

D'un autre côté, le processus de formation est immédiatement suivi de la désorption des molécules formées. Il est donc probable qu'une partie de la chaleur de la réaction est emportée aussi sous forme d'énergie cinétique. L'énergie ainsi produite entraînerait à terme un chauffage du milieu interstellaire, en étant transférée aux autres composants du milieu par collisions. Il ne nous est pour l'instant pas possible de réaliser une mesure de l'énergie cinétique des molécules qui désorbent de la surface car la résolution temporelle du système laser-spectromètre de masse est trop faible. L'équipe travaille sur le développement d'un spectromètre de masse qui pourrait réaliser une telle mesure. Un prototype sous vide secondaire est en test.

Il est important de noter que, dans ces milieux où l'hydrogène moléculaire est l'espèce majoritaire, sa présence sur les grains joue à nouveau un rôle fondamental. Dans le cas présent, la présence de molécules influe sur l'efficacité de collage des atomes et donc directement sur le taux de formation. La présence d'hydrogène moléculaire à la surface des grains apparaît donc comme un paramètre crucial dans le contexte astrophysique et pour lequel aucune preuve observationnelle n'est pour le moment disponible.

## Chapitre 10

# Formation d'hydrogène moléculaire sur des films de glace d'eau poreuse à basse température

Nous avons vu que la réaction de formation d'hydrogène sur la glace non poreuse avait lieu très rapidement à basse température et que les molécules formées quittaient spontanément la surface après leur formation. C'est la faible barrière de diffusion des atomes qui permet un mécanisme de réaction rapide, même à 8 K. La diffusion est assez efficace pour permettre aux atomes de se rencontrer avant la désorption. La structure compacte de la glace laisse dans ce cas la possibilité d'une désorption immédiate des molécules formées qui emporte alors une partie de l'énergie sous forme d'excitation interne et peut-être également sous forme d'énergie cinétique.

Dans le cas de la glace poreuse, nous avons vu que les énergies d'adsorption des molécules se distribuent sur des valeurs plus grandes par rapport à une surface non poreuse. Les temps de résidence et de diffusion sont alors très différents. Il peut en être de même pour les atomes. Il serait donc également possible que les temps de diffusion et de désorption des atomes soient aussi changés et impliquent alors une efficacité de formation très différente de celle mesurée sur la glace compacte.

Il est possible que dans le milieu interstellaire, les glaces soient recouvertes d'une couche de glace poreuse. Nous avons donc débuté une étude de la formation d'hydrogène moléculaire sur la glace poreuse. Pour nous affranchir du phénomène de ségrégation isotopique, nous nous sommes concentrés sur la formation de  $D_2$ .

Ce chapitre est un recueil des expériences réalisées mais reste assez prospectif. Un travail important d'interprétation des données reste à effectuer, qui nécessitera sans doute de nouvelles mesures et l'élaboration d'un nouveau modèle pour la formation à partir de ceux proposés dans la littérature.

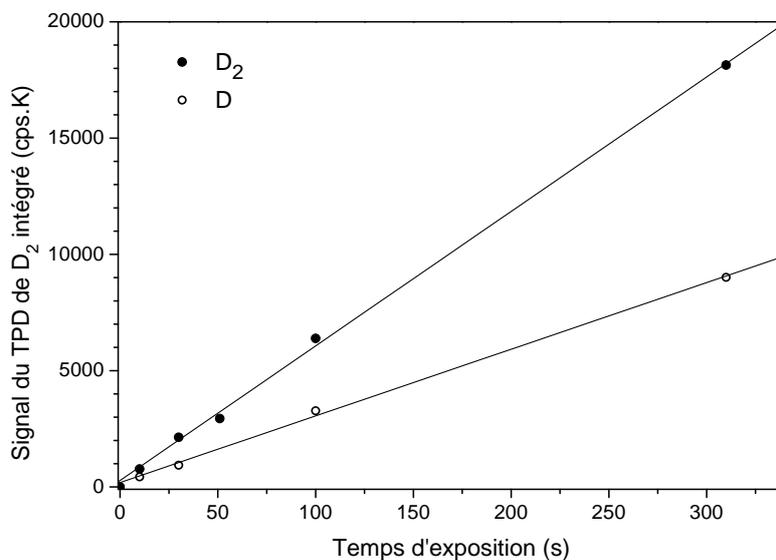


FIG. 10.1: Quantité de D<sub>2</sub> détectée sur une glace poreuse par TPD après une exposition au deuterium atomique ou moléculaire.

## 10.1 Mesure de l'efficacité de recombinaison des atomes D sur une glace poreuse à 10 K

### 10.1.1 Expériences

L'échantillon étudié est un film de glace non poreux préparé à 120 K de  $\sim 150$  ML d'épaisseur recouvert de  $\sim 250$  ML de glace poreuse déposée à 10 K au moyen du diffuseur placé à 1 cm de la surface. Le film de glace maintenu à 10 K est ensuite exposé à un jet d'hydrogène (D et/ou D<sub>2</sub>) au moyen du jet n°1. Différents temps d'exposition, dans les configurations atomique ou moléculaire (*décharge on* ou *off*), sont analysés par la méthode TPD.

### 10.1.2 Résultats et interprétation

La figure 10.1 montre les quantités de D<sub>2</sub> détectées pour des expériences en jet moléculaire (courbe supérieure) ou en jet atomique (courbe inférieure). On se souvient que, plus la couverture augmente, plus la désorption débute à faible T. Le temps d'exposition le plus long utilisé ici (300 s) conduit à une courbe TPD dont la montée débute à environ 20 K. En comparant avec les courbes de désorption typiques de la glace poreuse, on peut estimer que 5% de la capacité de la surface en terme d'adsorption de D<sub>2</sub> a été atteinte au maximum. Les taux de couverture explorés resteront donc très faibles,  $\sim 0,1 \rightarrow 5\%$ , dans toute cette étude.

La formation peut de nouveau être analysée suivant l'équation (9.1.1), c'est à dire :

$$R^* = \frac{S_D}{S_{D_2}} [\alpha R_T + \mu R_i (1 - \alpha)] = \left( \frac{N_{D_2}^{on}}{N_{D_2}^{off}} - (1 - \tau) \right) \tau^{-1} \quad (10.1.1)$$

Les droites de régression linéaire tracées sur la figure 10.1 donnent un rapport  $N_{D_2}^{on} / N_{D_2}^{off}$  de  $0,50 \pm 0,01$ . Le coefficient de dissociation du jet est de  $0,72 \pm 0,01$ . L'efficacité de recombinaison calculée à partir de l'équation (10.1.1) donne :  $R^* = 0,31 \pm 0,05$ . La contribution du jet en  $D_2$  n'est donc pas la source du  $D_2$  observé après exposition au jet atomique, contrairement à ce qui était observé sur la glace non poreuse. Des molécules formées sur la glace sont donc cette fois détectées par TPD. L'origine de ces molécules peut être double. Soit la formation est très efficace à 10 K et donc les molécules se sont formées durant l'exposition au jet avec une efficacité  $R_i$  et une recapture de probabilité  $\mu$ , soit la formation n'est pas efficace à 10 K et les molécules se forment durant l'expérience TPD avec une efficacité de formation  $R_T$ . Une combinaison de ces deux possibilités est toujours possible compte tenu de la diversité des énergies d'adsorption et des temps de diffusion.

Comme nous l'avons vu dans le cas de la glace non poreuse, l'orientation vers l'une ou l'autre des voies est gouvernée par la mobilité des atomes à 10 K. Les mesures nous avaient permis de conclure que l'hypothèse de formation au cours du TPD n'était pas valide car il n'y avait pas de molécules formées détectées durant le TPD. Nous ne pouvons pas avoir une telle certitude dans le cas de la glace poreuse car nous détectons cette fois par TPD des molécules formées sur la surface. Il est probable que les énergies de physisorption des atomes sur la glace poreuse soient plus grandes que sur la glace non poreuse comme c'est le cas pour les molécules. Mais nous pouvons avancer que le mécanisme est très probablement un processus de formation durant l'exposition suivie d'une recapture très efficace par le réseau de pores de la surface. Cette interprétation est fondée sur les arguments suivants :

La figure 10.2 montre que les profils de désorption des molécules adsorbées directement ou formées sur la surface sont identiques. Cela suggère plutôt une formation avant désorption car si les processus avaient lieu de manière simultanée pendant la montée de température, on s'attendrait à obtenir des courbes TPD de formes différentes. Les molécules seraient donc formées avant que la surface n'atteigne 20 K (température de départ de désorption pour la plus longue exposition que nous ayons réalisée avec le jet atomique). La gamme de température dans laquelle la mobilité des atomes est activée serait donc restreinte de 10 à 20 K.

De plus, on peut estimer que le processus de recapture par le réseau de pores est sans doute assez efficace. Si nous posons que la porosité  $\xi$  de la glace est 0,2, la surface interne du réseau par rapport à la surface externe correspond à  $N\xi / (1 + N\xi) = 98\%$ . La plupart des tentatives de désorption auraient donc lieu au coeur du réseau et la probabilité de recapture serait

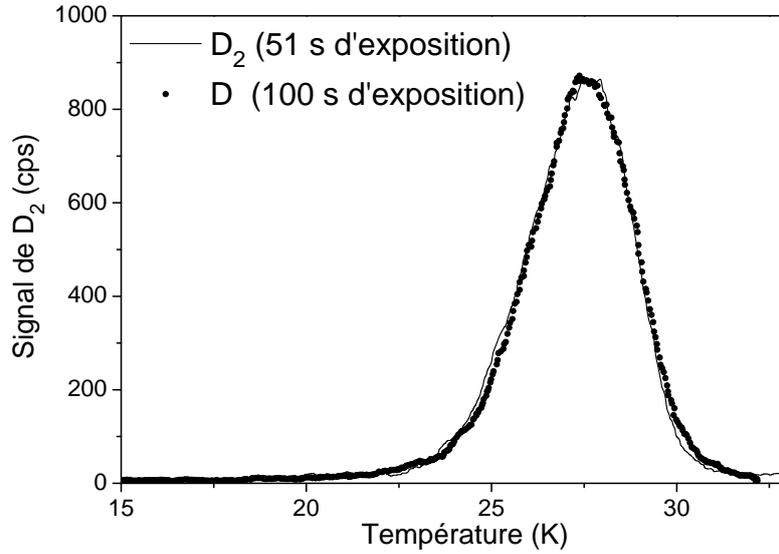


FIG. 10.2: Comparaison des profils de désorption de  $D_2$  après exposition au jet atomique (point) et moléculaire (trait). Les temps d'exposition sont ajustés pour que les quantités désorbées soient équivalentes. Les courbes sont lissées suivant une moyenne glissante sur 20 points.

importante. Par ailleurs nous ne détectons pas, au cours de l'exposition, de signal de désorption comme nous l'avons obtenu sur la glace non poreuse, ce qui est bien cohérent avec un effet de recapture important.

En résumé, la forme des courbes de TPD et la prise en compte d'une possibilité de recapture des molécules dans la glace nous conduit à proposer une interprétation basée sur une approche séquentielle des processus : la diffusion des atomes est efficace entre 10 et 20 K et conduit à la formation de molécules dont la désorption a lieu entre 20 et 30 K.

De toute évidence, la forme des courbes de désorption n'est ici pas exploitable pour tirer des informations sur la dynamique de formation des molécules. Pour pouvoir confirmer notre analyse, il est nécessaire de faire varier d'autres paramètres. Dans un premier temps, nous avons répété l'expérience pour d'autres épaisseurs de film poreux, c'est-à-dire en réduisant progressivement cette épaisseur de manière à tester l'efficacité du processus de recapture. Les résultats sont présentés figure 10.3. Les points montrent la valeur du coefficient de recombinaison  $R^*$  défini dans le chapitre 8. Ces premières mesures montrent un évolution rapide de l'efficacité de formation, qui atteint 0,3 dès les premières couches de glace. Cet effet montre que les sites d'adsorption spécifiques à la glace poreuse, que nous savons apparaître dès la première couche de glace, jouent un rôle prépondérant dans l'évolution de l'efficacité du processus de formation. En multipliant la valeur limite mesurée à grande épaisseur par le facteur géométrique décrivant la recapture  $\mu = N\xi/(1 + N\xi)$ ,

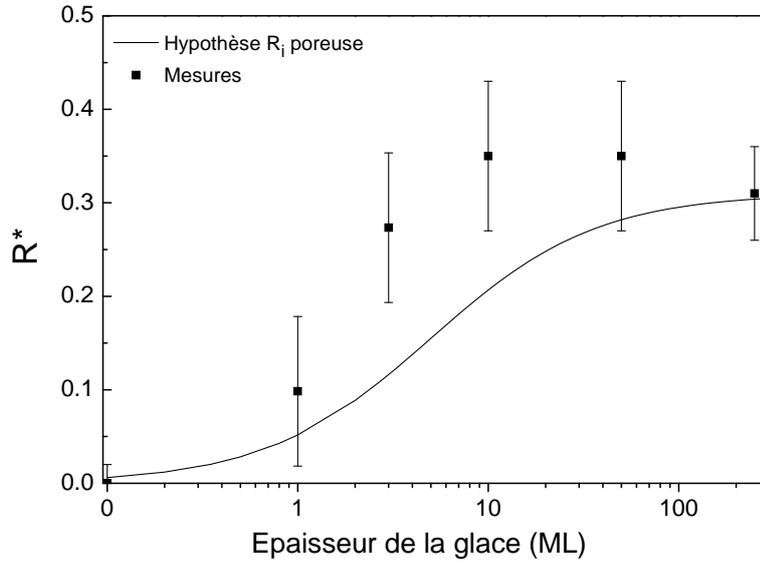


FIG. 10.3: Efficacité de recombinaison en fonction de l'épaisseur de glace poreuse. Carrés : mesures. Trait : efficacité établie selon la relation 10.1.2 normalisée pour que  $R^*(250ML) = 0,31$

on peut estimer l'évolution théorique de l'efficacité de recapture à plus faible épaisseur. Dans cette hypothèse, l'équation de formation 9.1.1 devient alors :

$$R^* = \frac{S_D}{S_{D_2}} \mu R_i \quad (10.1.2)$$

Le coefficient  $\alpha$  de l'équation initiale est pris ici égal à 0, traduisant l'hypothèse d'une absence de formation de  $D_2$  au cours du TPD.

Les résultats sont montrés en trait plein sur la figure 10.3. On constate que le calcul sous-estime toujours l'augmentation mesurée. La formation semble par exemple deux fois plus efficace que celle calculée sur un film de 2 ML. Pour obtenir l'effet mesuré à 2 ML, il faudrait un film de porosité 0,5, bien trop supérieure à la valeur estimée, même en tenant compte des incertitudes. Le processus de recapture ne pouvant à lui seul expliquer nos mesures, il reste deux paramètres pouvant jouer un rôle important : le coefficient de collage des atomes d'une part et leur énergie d'adsorption d'autre part. Afin de tenter d'obtenir des informations supplémentaires sur ces paramètres, nous avons entrepris de répéter l'expérience à différentes températures.

Nous avons mesuré  $R^*$  pour différentes températures de surface entre 10 et 20 K. L'épaisseur de la glace poreuse déposée à 10 K était alors  $\sim 50$  ML, le diffuseur étant placé 1 cm face à la surface. Les temps d'exposition sont de 2 min, soit le temps nécessaire pour exposer la surface sur  $\sim 2\%$  de la surface effective.

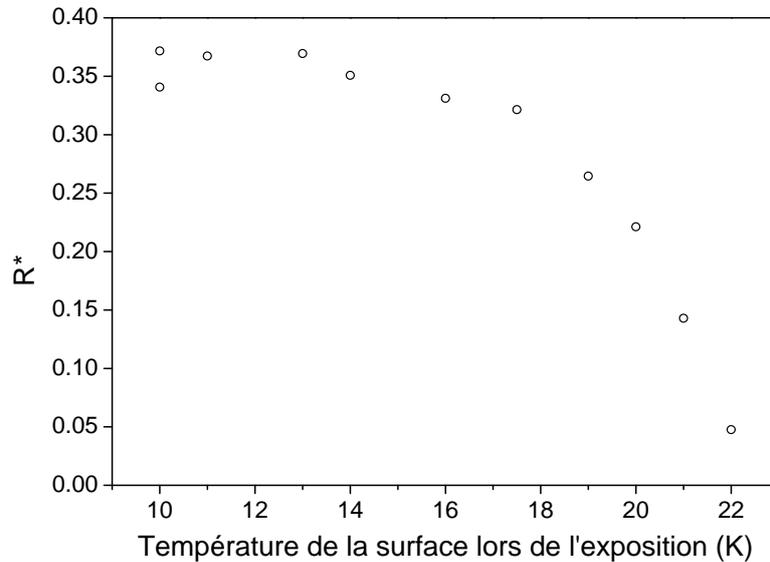


FIG. 10.4: Efficacité de recombinaison de  $D_2$  sur une glace poreuse en fonction de la température de la surface.

Pour chaque température de la surface étudiée, l'efficacité  $R^*$  est montrée figure 10.4. Nous observons un plateau pour  $T < 18$  K puis une chute de l'efficacité de recombinaison pour les températures plus hautes qui devient alors nulle pour  $T > 22$  K. Ces résultats sont légèrement différents de ceux présentés dans (Manicò et al., 2001) qui montrent une décroissance irrégulière de 0,3 à 0,2 entre 10 et 18 K. Ils sont en revanche très similaires à ceux de Hornekaer et al. (2003). Le fait le plus marquant est que la recombinaison est efficace dans une gamme de température beaucoup plus large que dans le cas de la glace non poreuse. Elle reste ici efficace jusqu'à 20 K alors qu'elle chutait rapidement à 13 K sur la glace non poreuse. Cette efficacité reflète sans doute à la fois un collage plus efficace et un temps de résidence plus long des atomes sur la glace poreuse par rapport à la glace non poreuse. Il est par contre difficile de pouvoir discerner l'influence des deux effets avec cette seule courbe.

Les processus de diffusion, de désorption, et même de collage dans une moindre mesure, dépendent tous de la température de la surface entre 10 et 30 K. Si, comme nous le pensons, les courbes de TPD ne présentent aucune signature du processus de formation en tant que tel, alors la seule information disponible sur la réaction sur la glace poreuse est la variation de l'efficacité avec les différentes conditions expérimentales. Température de la surface, flux et température du jet d'atomes et épaisseur de la glace seront les paramètres à explorer. Il faudra alors sans doute utiliser la modélisation pour extraire les grandeurs non mesurables. Le modèle de Katz et al. (1999) et aussi de Cazaux & Tielens (2004) pourront être utilisés. Il faudra cependant les mo-

difier pour tenir compte de la variation de l'énergie de liaison sur la surface en fonction du taux de couverture des espèces. Ces modèles ne considèrent qu'une énergie d'adsorption et une barrière de diffusion par espèce. Ce travail est déjà commencé au sein de l'équipe de Cergy mais fait également l'objet de collaborations avec les deux équipes citées pour développer ces modèles. L'objectif final est une compréhension de la recombinaison qui permette de prévoir l'efficacité attendue pour un ensemble donné de paramètres.



# Conclusion

Les échelles de temps et les conditions du milieu interstellaire sont différentes de celles du laboratoire. L'activité expérimentale permet pourtant d'identifier les processus qui seront indispensables à la compréhension de la physico-chimie du milieu interstellaire et d'en mesurer les paramètres clés.

Cette thèse est articulée autour de l'expérience FORMOLISM dont le développement s'est poursuivi tout au long des trois années, aussi bien sur le plan instrumental que sur celui de la mise au point des protocoles expérimentaux. Outre l'effort nécessaire pour maintenir le système complet au mieux de ses performances, des améliorations ont été apportées. Un deuxième jet atomique a été développé. Des modifications du porte-échantillon ont permis d'abaisser sa température limite. La mesure et le contrôle de températures très basses ont également été améliorés. Un système d'introduction de l'eau a été mis en place ainsi qu'un protocole de dépôts contrôlés de films de glace. Les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention de courbes de TPD fiables et reproductibles ont été réunies. Parallèlement à ces expériences, le développement du diagnostic REMPI des espèces quittant la surface a été développé et les premiers résultats obtenus.

L'étude détaillée de la désorption de l'hydrogène moléculaire révèle que, la surface de glace étant fortement hétérogène, les énergies d'adsorption s'étendent sur une large gamme et 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. Cette propriété a conduit à une recherche des méthodes d'analyses spécifiques à ces expériences disponibles dans la littérature. Ces méthodes d'analyses s'étant révélées peu appropriées au cas de surfaces très hétérogènes, nous avons proposé une méthode spécifique. Notre modèle de désorption repose sur l'hypothèse d'une mobilité des molécules adsorbées sur la surface suffisamment efficace pour que ces dernières se répartissent dans les sites d'adsorption selon une distribution statistique de Fermi-Dirac. En comparant simulations et ensembles d'expériences réalisées de façon systématique sur un même film, les paramètres du modèle ont été ajustés. Le facteur d'efficacité de désorption a été évalué dans le cas spécifique d'une glace poreuse de 10 ML formée à 10 K par dépôt depuis une pression résiduelle dans la phase gazeuse. La valeur obtenue,  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , conduit à la détermination des énergies d'adsorption dans une gamme comprise entre 30 et 80 meV. La densité de sites d'adsorption en

fonction de l'énergie a également été déterminée, cette donnée caractérisant en quelque sorte l'hétérogénéité de la surface.

Cette étude de l'interaction de l'hydrogène moléculaire avec une glace poreuse de 10 ML a ensuite servi de référence pour caractériser des surfaces de morphologies différentes. L'étude de surfaces non poreuses (formées à 120 K) révèle tout d'abord la disparition des sites d'adsorption les plus énergétiques. Cela nous a conduit à une étude plus détaillée des distributions d'énergie pour des films extrêmement fins. Le dépôt progressif de glace poreuse sur cette surface montre que l'ajout de fractions de monocouche d'eau à 10 K permet de basculer rapidement vers une distribution d'énergies d'adsorption typique de la glace poreuse, et ce dès la première monocouche. Cette évolution prouve que les différences d'énergies sont dues à la conformation des molécules d'eau à la surface de l'échantillon. L'apparition de nouveaux sites d'adsorption peut s'expliquer par une augmentation du nombre d'atomes O et H "pendants" en surface, plutôt que par la formation de véritables pores à l'échelle microscopique. Cette interprétation semble être confirmée par un bon accord entre nos distributions expérimentales et les calculs quantiques menés dans d'autres groupes sur des agrégats d'eau.

Un second volet de notre étude de l'interaction de l'hydrogène moléculaire avec des glaces d'eau concerne les effets isotopiques. L'étude des effets de ségrégation isotopique pour les isotopes  $H_2$ , HD et  $D_2$  qui privilégie l'adsorption des isotopes lourds au détriment des isotopes légers. Cet effet est correctement décrit à l'aide de notre modèle et se présente comme une conséquence de la représentation selon l'équilibre statistique de Fermi-Dirac où les différences d'énergie d'adsorption pour les trois isotopes induisent des déséquilibres dans les distributions de populations de molécules dans leurs sites d'adsorption. Cet effet est pressenti comme une source potentielle d'enrichissement en isotopes lourds pour les glaces interstellaires. Afin d'estimer l'importance de ce processus dans les conditions du MIS, nous avons calculé l'abondance en surface de glace des trois isotopes à partir des énergies que nous avons caractérisées et pour les densités typiques du MIS. Cette détermination est faite dans l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et les glaces et pour des manteaux de glaces peu épais (10 ML). Les abondances des trois isotopes en fonction de la température et de la densité du milieu ont été calculées. Cette étude montre que l'hydrogène moléculaire peut être présent à la surface des grains pour des températures aussi hautes que 20 K. Elle montre aussi que la deutération de l'hydrogène moléculaire adsorbé sur les grains peut être 40 fois supérieure à celle de la phase gazeuse. Ce processus pourrait en particulier participer aux équilibres isotopiques dans ces milieux où les observations révèlent un enrichissement dans la forme deutérée de certaines espèces jusqu'à 5 ordres de grandeurs supérieurs aux valeurs mesurées dans le MIS local.

On peut souligner à nouveau ici à quel point l'hétérogénéité de la surface

est primordiale pour comprendre les effets liés à l'interaction entre un gaz moléculaire et une surface de glace d'eau. Nous avons vu que seule la prise en compte de manière détaillée de l'ensemble de la distribution d'énergie, caractéristique de cette hétérogénéité peut permettre d'expliquer pourquoi les courbes de désorption moléculaire varient si fortement avec la dose. Nous avons aussi vu comment la structure de la glace pouvait modifier sensiblement ces distributions. Enfin, la redistribution permanente des molécules sur l'ensemble de leurs sites d'adsorption est à la base d'un effet extrêmement sélectif dans la dynamique de désorption.

Les résultats précédemment établis sur la désorption de l'hydrogène moléculaire nous servent de base pour entreprendre l'étude de processus réactifs à la surface de nos échantillons. Ainsi, la seconde partie de ma thèse a été consacrée à l'étude de l'interaction atome-surface, conduisant à la formation de l'hydrogène moléculaire. Dans cette problématique, la structure de la surface joue là encore un rôle primordial. Nos études distinguent donc les surfaces amorphes non poreuses des autres structures étudiées jusqu'à présent.

Dans le cas des surfaces non poreuses, l'efficacité de recombinaison des atomes D est typiquement de 0,2 à 10 K. Mais cette efficacité varie fortement avec le taux de couverture de la surface en molécules. Leur présence facilite en effet le collage des atomes sur la surface. La totalité des molécules formées sont rapidement libérées dans la phase gazeuse. Elles sont détectées dans des états rovibrationnels excités jusqu'à  $v=7$ , les états de vibration supérieurs étant hors de la gamme de travail de notre instrument. Ces réactions ne sont efficaces que sur une faible gamme de température de surface. L'efficacité de formation chute en effet rapidement à 13 K, le temps de résidence des atomes sur la surface étant insuffisant au dessus de cette température.

La formation sur la glace poreuse conduit à une recombinaison plus efficace que sur la glace non poreuse, de l'ordre de 0,3. Cette efficacité dépend de l'épaisseur de la glace poreuse et une seule couche de glace suffit pour l'augmenter. Pour les glaces plus épaisses, les molécules formées ne sont plus observées directement dans la phase gazeuse comme dans le cas de surfaces non poreuses, mais uniquement par TPD. Cette différence provient du fait que la grande hétérogénéité de la surface permet difficilement aux molécules de désorber sans percuter à nouveau la surface. Une conséquence directe est que les molécules sont à l'équilibre thermodynamique avec la surface, suggérant ainsi que l'énergie de la réaction est entièrement dissipée à la surface du grain. Enfin, la dépendance en température est elle aussi modifiée, puisque l'efficacité de formation est importante jusqu'à 20 K.

En conclusion, les études expérimentales menées dans cette thèse avec l'expérience FORMOLISM ont permis d'explorer certaines propriétés fondamentales de l'interaction gaz-surface. Les échantillons étudiés ici, entre 10 et 30 K, sont des films de glace d'eau pure, considérés comme représentatifs des manteaux de glaces sur les grains de poussière interstellaires. Ce travail

met en exergue le rôle essentiel de l'hétérogénéité de la surface, tant pour les atomes que pour les molécules. La structure "poreuse" de la glace permet le stockage de l'hydrogène sur de longues échelles de temps et conduit également à un enrichissement en deutérium moléculaire. Notre modèle de désorption reproduit bien l'ensemble de ces comportements. De plus, la recombinaison d'atomes d'hydrogène à la surface de ces échantillons est efficace à basse température. La dynamique des processus mis en jeu dépend directement de la structure de la surface à l'échelle moléculaire. Ainsi, les films de glaces non poreux libèrent en phase gazeuse des molécules fortement excitées, alors que les surfaces plus hétérogènes peuvent capturer les molécules formées et absorber l'énergie libérée par la réaction. Il serait évidemment fort intéressant de pouvoir obtenir des informations observationnelles qui s'appuieraient sur les caractéristiques ainsi obtenues en laboratoire. La présence d'hydrogène moléculaire en abondance au sein de glaces interstellaires poreuses est l'une des pistes intéressantes à poursuivre. L'étude de l'interaction de l'hydrogène atomique et moléculaire sur ces films peut servir de modèle pour comprendre, plus généralement, le comportement d'espèces physisorbées sur des surfaces complexes et hétérogènes. Il reste néanmoins évident que les glaces interstellaires ne sont pas pures et comportent d'autres espèces, qui peuvent même parfois recouvrir l'eau, ce qui modifie très certainement le comportement de ces surfaces. De même, d'autres espèces moléculaires autres que  $H_2$  doivent être formées par hydrogénation. Ces aspects pourront sans nul doute être également explorés à l'aide du dispositif FORMOLISM.

# Bibliographie

- Al-Halabi, A., Kleyn, A., van Dishoeck, E., & Kroes, G. (2002). Sticking of hydrogen atoms to crystalline ice surfaces : Dependence on incidence energy and surface temperature. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**(25), 6515–6522.
- Amiaud, L., Fillion, J. H., Baouche, S., Dulieu, F., Momeni, A., & Lemaire, J. L. (2006). Interaction of  $d_2$  with  $h_2$  amorphous ice studied by temperature-programed desorption experiments. *J. Chem. Phys.*, **124**(9), 094702.
- Attard, G. & Collins, B. (1998). *Surfaces*. Oxford University Press.
- Baouche, S. (2004). *Formation d'hydrogène moléculaire sur des surfaces d'intérêt astrophysique : premiers résultats sur des glaces d'eau à très basse température et sur le graphite à haute température*. Ph.D. thesis, Université Paris VI, LERMA, Observatoire de Paris.
- Bar-nun, A., Herman, G., Laufer, D., & Rappaport, M. L. (1985). Trapping and release of gases by water ice and implications for icy bodies. *Icarus*, **63**, 317–332.
- Bar-Nun, A., Dror, J., Kochavi, E., & Laufer, D. (1987). Amorphous water ice and its ability to trap gases. *Physical Review B*, **35**(5), 2427–2435.
- Biham, O., Furman, I., Katz, N., Pirronello, V., & Vidali, G. (1998).  $H_2$  formation on interstellar grains in different physical regimes. *MNRAS*, **296**, 869–872.
- Buch, V. (1992). Growth and structure of amorphous ice condensates : A computational study. ii). *J. Chem. Phys.*, **96**(5), 3814–3823.
- Buch, V. & Czerninski, R. (1991). Eigenstates of a quantum-mechanical particle on a topologically disordered surface : H(d) atom physisorbed on an amorphous ice cluster  $[h_2o]_{115}$ . *J. Chem. Phys.*, **95**(8), 6026–6038.
- Buch, V. & Devlin, J. P. (1991). Spectra of dangling oh bonds in amorphous ice : Assignment to 2- and 3-coordinated surface molecules. *J. Chem. Phys.*, **94**(5), 4091–4092.

- Buch, V. & Devlin, J. P. (1993). Preferential adsorption of ortho-h<sub>2</sub> with respect to para-h<sub>2</sub> on the amorphous ice surface. *J. Chem. Phys.*, **98**(5), 4195–4206.
- Buch, V. & Devlin, J. P. (1994). Interpretation of the 4141 inverse centimeters (2.415 microns) interstellar infrared absorption feature. *ApJ*, **431**, L135–L138.
- Buch, V. & Zhang, Q. (1991). Sticking probability of h and d atoms on amorphous ice - a computational study. *ApJ*, **379**, 647–652.
- Cazaux, S. (2004). *Grain surface chemistry in Astrophysical objects From H<sub>2</sub> to complex molecules*. Ph.D. thesis, Rijksuniversiteit Groningen.
- Cazaux, S. & Tielens, A. G. G. M. (2004). H<sub>2</sub> formation on grain surfaces. *ApJ*, **604**, 222–237.
- Ceccarelli, C. (2002). Millimeter and infrared observations of deuterated molecules. *Planetary and Space Science*, **50**, 1267–1273.
- Ceccarelli, C., Castets, A., Loinard, L., Caux, E., & Tielens, A. G. G. M. (1998). Detection of doubly deuterated formaldehyde towards the low-luminosity protostar IRAS 16293-2422. *A&A*, **338**, L43–L46.
- Ceccarelli, C., Caselli, P., Herbst, E., Tielens, X., & Caux, E. (2006). Extreme Deuteration and Hot Corinos : the Earliest Chemical Signatures of Low-Mass Star Formation. *ArXiv Astrophysics e-prints*.
- Collings, M. P., Dever, J. W., Fraser, H. J., & McCoustra, M. R. S. (2003). Laboratory studies of the interaction of carbon monoxide with water ice. *Astrophysics and Space Science*, **285**, 633–659. doi :10.1023/A :1026144806831.
- Collings, M. P., Anderson, M. A., Chen, R., Dever, J. W., Viti, S., Williams, D. A., & McCoustra, M. R. S. (2004). A laboratory survey of the thermal desorption of astrophysically relevant molecules. *MNRAS*, **354**(4), 1133–1140.
- Combes, F. & Pineau des Forêts, G., editors (2000). *Molecular Hydrogen in Space*.
- Creighan, S. C., Perry, J. S. A., & Price, S. D. (2006). The rovibrational distribution of h<sub>2</sub> and hd formed on a graphite surface at 15–50 k. *J. Chem. Phys.*, **124**(11), 114701.
- de Jong, A. M. & Niemantsverdriet, J. W. (1990). Thermal desorption analysis : Comparative test of ten commonly applied procedures. *Surface Science*, **233**, 355–365.

- Devlin, J. & Buch, V. (1995). Surface of ice as viewed from combined spectroscopic and computer modeling studies. *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 16534–16548.
- Dissly, R. W., Allen, M., & Anicich, V. G. (1994). H<sub>2</sub>-rich interstellar grain mantles : an equilibrium description. *ApJ*, **435**, 685–692.
- Diu, B., Guthmann, C., Lederer, D., & Roulet, B. (1989). *Physique Statistique*. Hermann, 293 rue Lecourbe, 75015 Paris, France.
- Dohnalek, Z., Kimmel, G. A., Ayotte, P., Smith, R. S., & Kay, B. D. (2003). The deposition angle-dependent density of amorphous solid water films. *J. Chem. Phys.*, **118**(1), 364–372.
- Draine, B. T. (2003). Interstellar dust grains. *ARA&A*, **41**, 241–289.
- Duley, W. W., Jones, A. P., Taylor, S. D., & Williams, D. A. (1993). Infra-red emission from hydrogenated amorphous carbon and amorphous carbon grains in the interstellar medium. *MNRAS*, **260**, 415–419.
- Dulieu, F. (1997). *Microscope à photodetachement*. Ph.D. thesis, Laboratoire Aime Cotton.
- Field, D. (2000). H<sub>2</sub> formation in space : a negative ion route? *A&A*, **362**, 774–779.
- Flower, D. R. & Pineau Des Forêts, G. (1990). Thermal and Chemical Evolution of Interstellar Clouds. *MNRAS*, **247**, 500–+.
- Flower, D. R., Pineau des Forêts, G., & Walmsley, C. M. (2004). Multiply-deuterated species in prestellar cores. *A&A*, **427**, 887–893.
- Fraser, H. J., Collings, M. P., McCoustra, M. R. S., & Williams, D. A. (2001). Thermal desorption of water ice in the interstellar medium. *MNRAS*, **327**, 1165–1172.
- Fukugita, M. & Peebles, P. J. E. (2004). The Cosmic Energy Inventory. *ApJ*, **616**, 643–668.
- Gaillard, F., Abdat, M., Joly, J. P., & Perrard, A. (2004). An intermittent temperature-programmed desorption method for studying kinetics of desorption from heterogeneous surfaces. *Applied Surface Science*, **238**, 91–96.
- Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Schutte, W. A., Boogert, A. C. A., Chiar, J. E., Ehrenfreund, P., Gerakines, P. A., Keane, J. V., Tielens, A. G. G. M., van Dishoeck, E. F., & Kerkhof, O. (2000). An Inventory of Interstellar Ices toward the Embedded Protostar W33A. *ApJ*, **536**, 347–356.
- Gould, R. J. & Salpeter, E. E. (1963). The Interstellar Abundance of the Hydrogen Molecule. I. Basic Processes. *ApJ*, **138**, 393–+.

- Govers, T. R. (2005). Recombination of atomic hydrogen physisorbed on low-temperature surfaces. <http://hal.ccsd.cnrs.fr/ccsd-00004273/en/>.
- Govers, T. R., Mattera, L., & Scoles, G. (1980). Molecular beam experiments on the sticking and accommodation of molecular hydrogen on a low-temperature substrate. *J. Chem. Phys.*, **72**(10), 5446–5455.
- Guillot, B. & Guissani, Y. (2003). Polyamorphism in low temperature water : A simulation study. *J. Chem. Phys.*, **119**(22), 11740–11752.
- Guillot, B. & Guissani, Y. (2004). Investigation of vapor-deposited amorphous ice and irradiated ice by molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, **120**(9), 4366–4382.
- Habart, E., Verstraete, L., Boulanger, F., Pineau des Forêts, G., Le Peintre, F., & Bernard, J. P. (2001). Photoelectric effect on dust grains across the L1721 cloud in the rho Ophiuchi molecular complex. *A&A*, **373**, 702–713.
- Habenschaden, E. & Küppers, J. (1984). Evaluation of flash desorption spectra. *Surface Science*, **138**, L147–L150.
- Herzberg, G. (1989). *Molecular spectra and molecular structure. Vol.1 : Spectra of diatomic molecules*. New York : Van Nostrand Reinhold, 1989, 2nd ed.
- Hixson, H. G., Wojcik, M. J., Devlin, M. S., Devlin, J. P., & Buch, V. (1992). Experimental and simulated vibrational spectra of h<sub>2</sub> absorbed in amorphous ice : Surface structures, energetics, and relaxations. *J. Chem. Phys.*, **97**(2), 753–767.
- Hollenbach, D. & Salpeter, E. E. (1970). Surface adsorption of light gas atoms. *J. Chem. Phys.*, **53**(1), 79–86.
- Hollenbach, D. & Salpeter, E. E. (1971). Surface Recombination of Hydrogen Molecules. *ApJ*, **163**, 155–+.
- Hornekaer, L., Baurichter, A., Petrunin, V. V., Field, D., & Luntz, A. C. (2003). Importance of Surface Morphology in Interstellar H<sub>2</sub> Formation. *Science*, **302**(5652), 1943–1946.
- Hornekaer, L., Baurichter, A., Petrunin, V. V., Luntz, A. C., Kay, B. D., & Al-Halabi, A. (2005). Influence of surface morphology on d<sub>2</sub> desorption kinetics from amorphous solid water. *J. Chem. Phys.*, **122**(12), 124701.
- Hornekaer, L., Slijivancanin, Z., Xu, W., Otero, R., Rauls, E., Stensgaard, I., Laegsgaard, E., Hammer, B., & Besenbacher, F. (2006). Metastable structures and recombination pathways for atomic hydrogen on the graphite (0001) surface. *Physical Review Letters*, **96**(15), 156104.

- Jackson, B. & Lemoine, D. (2001). Eley–rideal reactions between h atoms on metal and graphite surfaces : The variation of reactivity with substrate. *J. Chem. Phys.*, **114**(1), 474–482.
- Jenniskens, P., Blake, D. F., Wilson, M. A., & Pohorille, A. (1995). High-Density Amorphous Ice, the Frost on Interstellar Grains. *ApJ*, **455**, 389.
- Jones, A. P. (2001). Interstellar and circumstellar grain formation and survival. *Royal Society of London Philosophical Transactions Series A*, **359**, 1961–+.
- Jura, M. (1975). Interstellar clouds containing optically thin H<sub>2</sub>. *ApJ*, **197**, 575–580.
- Katz, N., Furman, I., Biham, O., Pirronello, V., & Vidali, G. (1999). Molecular Hydrogen Formation on Astrophysically Relevant Surfaces. *ApJ*, **522**, 305–312.
- Kimmel, G. A., Stevenson, K. P., Dohnalek, Z., Smith, R. S., & Kay, B. D. (2001a). Control of amorphous solid water morphology using molecular beams. i.) experimental results. *J. Chem. Phys.*, **114**(12), 5284–5294.
- Kimmel, G. A., Dohnalek, Z., Stevenson, K. P., Smith, R. S., & Kay, B. D. (2001b). Control of amorphous solid water morphology using molecular beams. ii.) ballistic deposition simulations. *J. Chem. Phys.*, **114**(12), 5295–5303.
- King, D. A. & Wells, M. G. (1972). Molecular beam investigation of adsorption kinetics on bulk metal targets : Nitrogen on tungsten. *Surface Science*, **29**, 454–482.
- Koch, K., Hunger, B., Klepel, O., & Heuchel, M. (1997). A new method of analysing temperature-programmed desorption (tpd) profiles using an extended integral equation. *JOURNAL OF CATALYSIS*, **172**, 187–193.
- Koch, N. & Steffens, E. (1999). High intensity source for cold atomic hydrogen and deuterium beams. *Review of Scientific Instruments*, **70**, 1631–1639.
- Laufer, D., Kochavi, E., & Bar-Nun, A. (1987). Structure and dynamics of amorphous water ice. *Phys. Rev. B*, **36**(17), 9219–9227.
- Malmasson, D. (1994). *Utilisation d'un Laser VUV en Spectroscopie Moléculaire à Haute Résolution. Application à CO et H<sub>2</sub>*. Ph.D. thesis, Laboratoire Atomes et Molécules en Astrophysique, Observatoire de Paris-Meudon.
- Manicò, G., Ragunì, G., Pirronello, V., Roser, J. E., & Vidali, G. (2001). Laboratory Measurements of Molecular Hydrogen Formation on Amorphous Water Ice. *ApJ*, **548**, L253–L256.

- Martin, C., Manca, C., & Roubin, P. (2002a). Adsorption of small molecules on amorphous ice : volumetric and ftir isotherm co-measurements : Part i. different probe molecules. *Surface Science*, **502-503**, 275–279.
- Martin, C., Manca, C., & Roubin, P. (2002b). Adsorption of small molecules on amorphous ice : volumetric and FTIR isotherm co-measurements : Part II. The case of CO. *Surface Science*, **502-503**, 280–284.
- Masuda, K., Takahashi, J., & Mukai, T. (1998). Sticking probability and mobility of a hydrogen atom on icy mantle of dust grains. *Astronomy and Astrophysics*, **330**, 773–781.
- Mayer, E. & Pletzer, R. (1986). Astrophysical implications of amorphous ice / a microporous solid. *Nature*, **319**, 298–301.
- Michelsen, H. A. & Auerbach, D. J. (1991). A critical examination of data on the dissociative adsorption and associative desorption of hydrogen at copper surfaces. *J. Chem. Phys.*, **94**, 7502–7520.
- Molster, F. J., Yamamura, I., Waters, L. B. F. M., Tielens, A. G. G. M., de Graauw, T., de Jong, T., de Koter, A., Malfait, K., van den Ancker, M. E., Van Winckel, H., Voors, R. H. M., & Waelkens, C. (1999). Low-temperature crystallization of silicate dust in circumstellar disks. *Nature*, **401**, 563–+.
- Morisset, S., Aguillon, F., Sizun, M., & Sidis, V. (2005). Wave-packet study of  $H_2$  formation on a graphite surface through the Langmuir-Hinshelwood mechanism. *J. Chem. Phys.*, **122**, 4702.
- Narten, A. H., Venkatesh, C. G., & Rice, S. A. (1976). Diffraction pattern and structure of amorphous solid water at 10 and 77 K. *J. Chem. Phys.*, **64**, 1106–1121.
- Notesco, G. & Bar-Nun, A. (1997). Trapping of methanol, hydrogen cyanide, and n-hexane in water ice, above its transformation temperature to the crystalline form. *Icarus*, **126**, 336–341.
- Palla, F., Salpeter, E. E., & Stahler, S. W. (1983). Primordial star formation - The role of molecular hydrogen. *ApJ*, **271**, 632–641.
- Palumbo, M. E. (2005). The morphology of interstellar water ice. *Journal of Physics Conference Series*, **6**, 211–216.
- Parent, P., Laffon, C., Mangeney, C., Bournel, F., & Tronc, M. (2002). Structure of the water ice surface studied by x-ray absorption spectroscopy at the O K-edge. *J. Chem. Phys.*, **117**(23), 10842–10851.

- Perets, H. B., Biham, O., Manicó, G., Pirronello, V., Roser, J., Swords, S., & Vidali, G. (2005). Molecular Hydrogen Formation on Ice Under Interstellar Conditions. *ApJ*, **627**, 850–860.
- Perry, J. S. A. & Price, S. D. (2003). Detection of rovibrationally excited H<sub>2</sub> formed through the heterogeneous recombination of H atoms on a cold HOPG surface. *Ap&SS*, **285**, 769–776.
- Pirronello, V., Biham, O., Liu, C., Shen, L., & Vidali, G. (1997a). Efficiency of Molecular Hydrogen Formation on Silicates. *ApJ*, **483**, L131+.
- Pirronello, V., Liu, C., Shen, L., & Vidali, G. (1997b). Laboratory Synthesis of Molecular Hydrogen on Surfaces of Astrophysical Interest. *ApJ*, **475**, L69+.
- Pirronello, V., Liu, C., Roser, J. E., & Vidali, G. (1999). Measurements of molecular hydrogen formation on carbonaceous grains. *A&A*, **344**, 681–686.
- Pletzer, R. & Mayer, E. (1989). Type I isotherms for N<sub>2</sub> adsorption on vapor deposited amorphous solid water. *J. Chem. Phys.*, **90**(9), 5207–5208.
- Pontoppidan, K. M., Fraser, H. J., Dartois, E., Thi, W.-F., van Dishoeck, E. F., Boogert, A. C. A., d’Hendecourt, L., Tielens, A. G. G. M., & Bischoff, S. E. (2003). A 3–5 μm VLT spectroscopic survey of embedded young low mass stars I. Structure of the CO ice. *A&A*, **408**, 981–1007.
- Pozgainer, G., Windholz, L., & Winkler, A. (1994). Rovibrational state-specific detection of desorbing hydrogen molecules using multiphoton ionization (REMPI). *Measurement Science and Technology*, **5**, 947–953.
- Rinnen, K.-D., Buntine, M. A., Kliner, D. A. V., Zare, R. N., & Huo, W. M. (1991). Quantitative determination of H<sub>2</sub>, HD, and D<sub>2</sub> internal-state distributions by (2+1) resonance-enhanced multiphoton ionization. *Journal of Chemical Physics*, **95**, 214–225.
- Roser, J. E., Manicò, G., Pirronello, V., & Vidali, G. (2002). Formation of Molecular Hydrogen on Amorphous Water Ice : Influence of Morphology and Ultraviolet Exposure. *ApJ*, **581**, 276–284.
- Roueff, E. & Gerin, M. (2003). Deuterium in molecules of the interstellar medium. *Space Science Reviews*, **106**, 61–72. doi :10.1023/A :1024625301807.
- Roueff, E., Abgrall, H., Liu, X., & Shemansky, D. (2000). Radiative and Electronic Excitation of Lyman and Werner Transitions in H<sub>2</sub>. In F. Combes and G. Pineau Des Forets, editors, *Molecular hydrogen in space*, page 13.

- Rowland, B., Fisher, M., & Devlin, J. P. (1991). Probing icy surfaces with the dangling-oh-mode absorption : Large ice clusters and microporous amorphous ice. *J. Chem. Phys.*, **95**(2), 1378–1384.
- Rudzinski, W., Borowiecki, T., Panczyk, T., & Dominko, A. (2000a). On the applicability of arrhenius plot methods to determine surface energetic heterogeneity of adsorbents and catalysts surfaces from experimental TPD spectra. *Advances in Colloid and Interface Science*, **84**, 1–26.
- Rudzinski, W., Borowiecki, T., Panczyk, T., & Dominko, A. (2000b). Theory of thermodesorption from energetically heterogeneous surfaces : Combined effects of surface heterogeneity, readsorption, and interactions between the adsorbed molecules. *Langmuir*, **16**(21), 8037–8049.
- Sandford, S. A., Allamandola, L. J., & Geballe, T. R. (1993). Spectroscopic detection of molecular hydrogen frozen in interstellar ices. *Science*, **262**, 400–402.
- Schlichting, H. & Menzel, D. (1993). Techniques for attainment, control, and calibration of cryogenic temperatures at small single-crystal samples under ultrahigh vacuum. *Review of Scientific Instruments*, **64**(7), 2013–2022.
- Sha, X., Jackson, B., & Lemoine, D. (2002). Quantum studies of Eley-Rideal reactions between H atoms on a graphite surface. *J. Chem. Phys.*, **116**, 7158–7169.
- Sha, X., Jackson, B., Lemoine, D., & Lepetit, B. (2005). Quantum studies of H atom trapping on a graphite surface. *J. Chem. Phys.*, **122**, 4709–+.
- Stantcheva, T. & Herbst, E. (2004). Models of gas-grain chemistry in interstellar cloud cores with a stochastic approach to surface chemistry. *A&A*, **423**, 241–251.
- Stecher, T. P. & Williams, D. A. (1967). Photodestruction of Hydrogen Molecules in H I Regions. *ApJ*, **149**, L29+.
- Steinbrüchel, C. & Schmidt, L. D. (1974). Energy transfer in adsorption. i. experiments. *Phys. Rev. B*, **10**(10), 4209–4214.
- Stirniman, M. J., Huang, C., Smith, R. S., Joyce, S. A., & Kay, B. D. (1996). The adsorption and desorption of water on single crystal MgO(100) : The role of surface defects. *J. Chem. Phys.*, **105**(3), 1295–1298.
- Takahashi, J. (2001). The Ortho/Para Ratio of H<sub>2</sub> Newly Formed on Dust Grains. *ApJ*, **561**, 254–263.
- Tielens, A. G. G. M. (2005). *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*. The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium, by

- A. G. G. M. Tielens, pp. . ISBN 0521826349. Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2005.
- Tissue, B. M. (2000). The Chemistry Hypermedia Project : Quadrupole Mass Spectrometry. <http://www.chem.vt.edu/chem-ed/ms/quadrupo.html>.
- Toennies, J. P., Welz, W., & Wolf, G. (1979). Molecular beam scattering studies of orbiting resonances and the determination of van der Waals potentials for H-Ne, Ar, Kr, and Xe and for H<sub>2</sub>-Ar, Kr, and Xe. *Journal of Chemical Physics*, **71**, 614–642.
- van Broekhuizen, F. A. (2005). *A Laboratory Route to Interstellar Ice*. Ph.D. thesis, Universiteit Leiden.
- Vidali, G., Roser, J. E., Manicò, G., & Pirronello, V. (2004). Experimental study of the formation of molecular hydrogen and carbon dioxide on dust grain analogues. *Advances in Space Research*, **33**, 6–13.
- Vidali, G., Roser, J., Manicó, G., Pirronello, V., Perets, H. B., & Biham, O. (2005). Formation of molecular hydrogen on analogues of interstellar dust grains : experiments and modelling. *Journal of Physics Conference Series*, **6**, 36–58.
- Walraven, J. T. M. & Silvera, I. F. (1982). Helium-temperature beam source of atomic hydrogen. *Review of Scientific Instruments*, **53**, 1167–1181.
- Whittet, D. C. B., Bode, M. F., Longmore, A. J., Adamson, A. J., McFadzean, A. D., Aitken, D. K., & Roche, P. F. (1988). Infrared spectroscopy of dust in the Taurus dark clouds - Ice and silicates. *MNRAS*, **233**, 321–336.
- Whittet, D. C. B., Adamson, A. J., Duley, W. W., Geballe, T. R., & McFadzean, A. D. (1989). Infrared spectroscopy of dust in the Taurus dark clouds - Solid carbon monoxide. *MNRAS*, **241**, 707–720.
- Wiley, W. C. & McLaren, I. H. (1955). Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Review of Scientific Instruments*, **26**(12), 1150–1157.



# Annexe A

## Publications

### Articles dans des revues à comité de lecture :

L. Amiaud, J. H. Fillion, S. Baouche, F. Dulieu, A. Momeni, and J. L. Lemaire  
"Interaction of D<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O amorphous ice studied by temperature programmed desorption experiments"  
Journal of Chemical Physics, Volume 124, 9, mars. 2006.

F. Dulieu, L. Amiaud, S. Baouche, A. Momeni, J.-H. Fillion and J.L. Lemaire  
"Isotopic segregation of molecular hydrogen on water ice surface at low temperature"  
Chemical Physics Letters, Volume 404, 187, 2005

L. Amiaud, F. Dulieu, J.-H. Fillion, A. Momeni, J. L. Lemaire,  
"Interaction of atomic and molecular deuterium on non porous amorphous water ice surface between 8 and 30 K"  
Soumis

### Communications à des Congrès/Workshop :

**L. Amiaud**, F. Dulieu, S. Baouche, J.H. Fillion, A. Momeni, J.L. Lemaire  
"Interaction et formation de l'hydrogène moléculaire sur des surfaces de glace d'eau à très basse température : expérience FORMOLISM."  
Colloque interdisciplinaire "interaction de l'hydrogène avec des surfaces"  
Paris 2005.

**L. Amiaud**, F. Dulieu, S. Baouche, J.H. Fillion, A. Momeni, J.L. Lemaire  
"Isotopic segregation of molecular hydrogen on water ice surface at low temperature : importance for interstellar grain chemistry".  
Interstellar Reactions : from gas phase to solids, Dresden, Allemagne, 2005.

**L. Amiaud**, A. Momeni, F. Dulieu, S. Baouche, J.-H. Fillion, J.-L. Lemaire  
"Interaction of molecular hydrogen with Amorphous Solid Water (ASW)"  
Colloque de la Société Française d'Astronomie et d'Astrophysique SF2A-2005, Strasbourg

L. Amiaud, F. Dulieu, S. Baouche, J.H. Fillion, A. Momeni, **J.L. Lemaire**  
"Interaction of molecular hydrogen with amorphous solid water and isotopic segregation"

Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaiï, USA 15-2 Déc 2005.

**Séminaire :** "Formation et interaction de l'hydrogène moléculaire sur des glaces d'eau." Institut d'Astrophysique Spatiale, Orsay avril 2006.

## Interaction of D<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O amorphous ice studied by temperature-programed desorption experiments

L. Amiaud, J. H. Fillion,<sup>a)</sup> S. Baouche, F. Dulieu, A. Momeni, and J. L. Lemaire  
*LERMA-LAMAp, CNRS UMR 8112, Université de Cergy-Pontoise et Observatoire de Paris,  
5 Mail Gay-Lussac, F-95031 Cergy-Pontoise Cedex, France*

(Received 17 November 2005; accepted 23 December 2005; published online 1 March 2006)

The gas-surface interaction of molecular hydrogen D<sub>2</sub> with a thin film of porous amorphous solid water (ASW) grown at 10 K by slow vapor deposition has been studied by temperature-programed-desorption (TPD) experiments. Molecular hydrogen diffuses rapidly into the porous network of the ice. The D<sub>2</sub> desorption occurring between 10 and 30 K is considered here as a good probe of the effective surface of ASW interacting with the gas. The desorption kinetics have been systematically measured at various coverages. A careful analysis based on the Arrhenius plot method has provided the D<sub>2</sub> binding energies as a function of the coverage. Asymmetric and broad distributions of binding energies were found, with a maximum population peaking at low energy. We propose a model for the desorption kinetics that assumes a complete thermal equilibrium of the molecules with the ice film. The sample is characterized by a distribution of adsorption sites that are filled according to a Fermi-Dirac statistic law. The TPD curves can be simulated and fitted to provide the parameters describing the distribution of the molecules as a function of their binding energy. This approach contributes to a correct description of the interaction of molecular hydrogen with the surface of possibly porous grain mantles in the interstellar medium. © 2006 American Institute of Physics. [DOI: [10.1063/1.2168446](https://doi.org/10.1063/1.2168446)]

Cet article reprend les résultats présentés au chapitre 5.



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)



Chemical Physics Letters 404 (2005) 187–191

CHEMICAL  
PHYSICS  
LETTERS

[www.elsevier.com/locate/cplett](http://www.elsevier.com/locate/cplett)

## Isotopic segregation of molecular hydrogen on water ice surface at low temperature

F. Dulieu \*, L. Amiaud, S. Baouche, A. Momeni, J.-H. Fillion, J.L. Lemaire

*Laboratoire d'Etude du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique, UMR 8112 du CNRS, Observatoire de Paris et Université de Cergy Pontoise, Neuville II, 5 mail Gay Lussac, FR-95031 Cergy Pontoise Cedex, France*

Received 25 November 2004; in final form 13 January 2005

---

### Abstract

Experimental studies of adsorption and desorption of molecular hydrogen on an amorphous porous solid water ice surface between 10 and 35 K reveal a very efficient isotopic segregation process. A statistical model, which take into account thermodynamic aspects of adsorption sites and isotopic competition, is proposed to understand the enhancement of deuterium fractionation. This mechanism could play a key role in chemistry at the surface of interstellar dust grains.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

---

Cet article est une lettre présentant les premières expériences sur les mélanges isotopiques et la possibilité d'une description du phénomène à l'aide de notre modèle.

## Interaction of atomic and molecular deuterium on non porous amorphous water ice surface between 8 and 30 K

L. Amiaud, F. Dulieu , J-H. Fillion, A. Momeni, J. L. Lemaire,

LERMA, UMR8112 du CNRS, Observatoire de Paris et Université de Cergy Pontoise, 5 mail Gay Lussac, 95031 Cergy Pontoise Cedex

### **Abstract :**

Molecular and atomic interaction of hydrogen on dust grains covered with ice at low temperature is a key mechanism in dark interstellar cloud. We have experimentally studied the interaction of atomic and molecular deuterium on non porous amorphous water ice surface between 8 and 30 K, in conditions compatible with an extrapolation to astrophysical context. The adsorption energy of D<sub>2</sub> presents a large distribution, as already observed on porous water ice surface. Sticking coefficient of D<sub>2</sub> increases linearly with the number of already adsorbed deuterium molecules on the surface. Formation occurs via a prompt reaction that releases molecules in gas phase. At least a part of the newly formed molecules are in a vibrationnaly excited state ( $v = 1 - 7$ ). The formation efficiency increases with the presence of already adsorbed molecules, probably because the sticking coefficient of the atoms also increases. We have measured the formation efficiency of the molecules in the presence of absorbed molecules as it is expected to occur in the interstellar medium. The formation efficiency decreases rapidly with the temperature and is already zero at 13 K. This allows to estimate an upper value limit of the atom adsorption energy  $E_a \approx 33$  meV, in agreement with previous calculations.

Soumis

Cet article reprend les résultats présentés au chapitre 9



## RÉSUMÉ

La physico-chimie et l'évolution des différents milieux qui constituent le milieu interstellaire dépendent étroitement de  $\text{H}_2$ , son principal constituant moléculaire. En particulier, la connaissance incomplète du bilan énergétique et de l'efficacité de la réaction de formation d'hydrogène moléculaire par catalyse hétérogène sur les grains de poussière est une source importante d'incertitude dans la description de la dynamique du milieu, notamment lors de la formation d'étoiles. L'étude de cette réaction et de ses sous-processus (collage et diffusion sur les grains, désorption) est abordée théoriquement et expérimentalement depuis plus de 40 ans.

Cette thèse vise par une approche expérimentale à caractériser la réaction de formation d'hydrogène moléculaire à la surface des glaces d'eau. Elle s'articule autour du dispositif FORMOLISM. Ultravide, cryogénie, jets atomiques, spectrométrie de masse et spectroscopie UV sont réunis pour étudier en particulier les effets de l'hétérogénéité et de la porosité de la surface. L'étude de la désorption de l'hydrogène moléculaire s'est révélée indispensable à l'interprétation des expériences de formation. Nous avons mesuré les distributions d'énergies d'adsorption de  $\text{H}_2$ , HD et  $\text{D}_2$ . Ces mesures permettent d'estimer la quantité d'hydrogène moléculaire en surface des grains interstellaires. La présence d'hydrogène moléculaire modifie l'efficacité de la réaction. Un mécanisme de ségrégation isotopique a été mis en évidence et son importance pour la deutération de l'hydrogène moléculaire en surface des manteaux de glace a été étudiée. Les expériences sur la formation révèlent que sur les glaces poreuses l'énergie dégagée par la réaction est transmise à la surface par la rétention des molécules formées. La réaction reste efficace à des températures plus élevées (20 K) que sur les glaces non poreuses (13 K). Sur ces dernières, les molécules formées sont directement libérées en phase gazeuse où elles sont détectées dans des états rovibrationnellement excités.

## ABSTRACT

The molecular hydrogen, a major component of the interstellar medium (ISM) is formed on dust grains through surface catalysis. This key reaction is a source of uncertainty in the description of the dynamic of the ISM, as well for the reaction efficiency and for its energy budget. This reaction and its sub-processes (sticking and diffusion on the grain surface, desorption) are studied here experimentally in the case of molecular hydrogen formation on water ice surfaces similar to those covering dust in the cold dense ISM.

Ultra-high vacuum, cryogenics, atomic beams, mass spectrometry and UV spectroscopy are combined in the experimental setup named FORMOLISM. We have studied the effects of surface heterogeneity and porosity on the reaction. We have focused on molecular hydrogen desorption to improve the interpretation of formation experiments and because the molecular hydrogen adsorbed on grains modify the formation efficiency. Adsorption energies of  $\text{H}_2$ , HD and  $\text{D}_2$  on these ices are obtained. A mechanism of isotopic segregation is highlighted and the deuteration of molecular hydrogen on ice mantles is quantified. The study of molecular formation reveals that on porous ices the reaction energy is released to the surface because of the efficient recapture of the formed molecules, and that the reaction is effective up to temperatures higher (20 K) than for nonporous ices (13 K). For these latter, the formed molecules are directly released into the gas phase where they are detected in rovibrationally excited states.