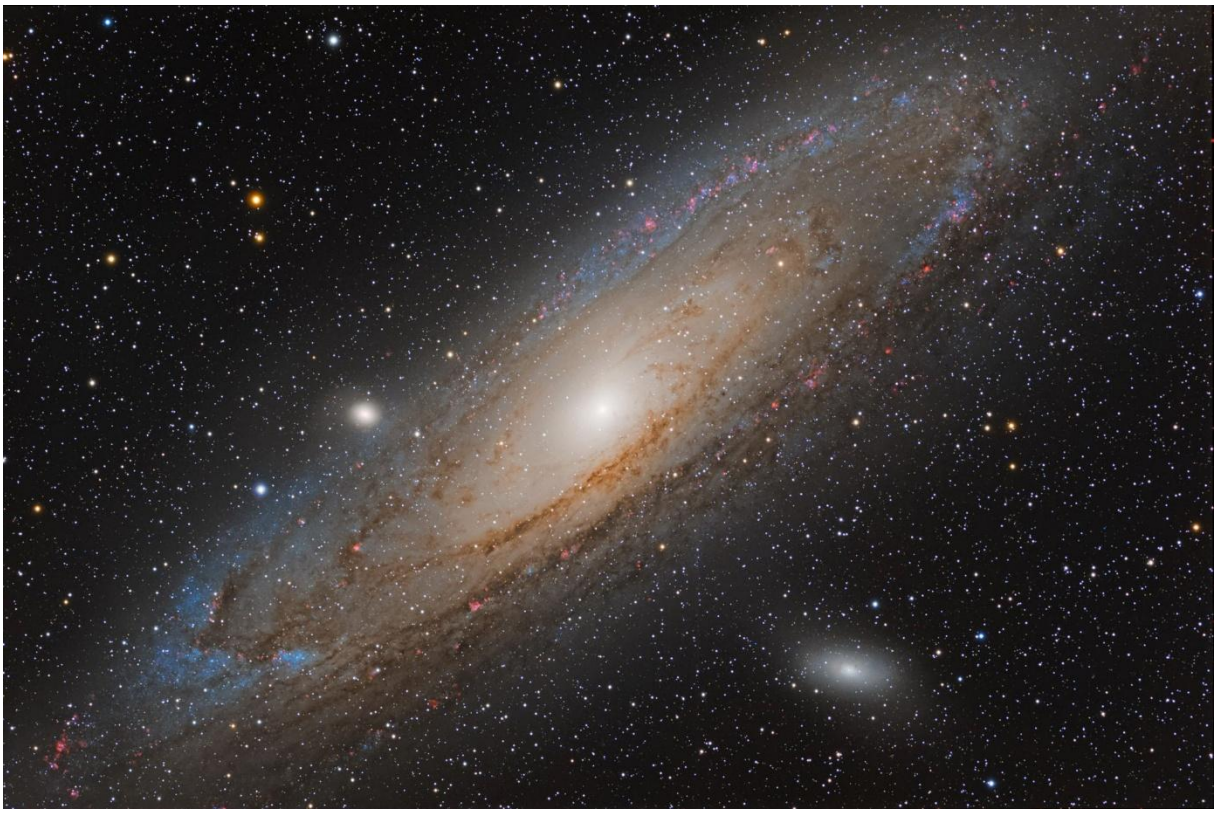
Rapport de stage

Du 28/04/2025 au 25/06/2025

Etude expérimentale des processus de désorption programmée (TPD) et des échanges isotopiques en milieu ultravide, dans le but de mieux comprendre la formation des molécules et les mécanismes d'échange dans la condition du milieu interstellaire



RAPPORT DE STAGE

Stage effectué à LIRA

5 Mail Gay Lussac 95000 NEUVILLE-SUR-OISE France
Tél : 01 34 25 65 56

Durée de stage : Du 28/04/2025 au 25/06/2025

Stagiaire : AZIN HOSSEINPOUR
M1 Physique 2024/2025

Tuteur de stage : FRANCOIS DULIEU
Professeur des universités et directeur de laboratoire LIRA

Tuteur pédagogique : Guy TRAMBLY DE LAISSADIERE

Remerciements

Je souhaite exprimer ma sincère gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué au succès de ce stage et à l'enrichissement de cette expérience professionnelle.

Avant tout, je remercie Monsieur François Dulieu, professeur des universités et directeur du laboratoire LIRA, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe. J'ai eu la chance d'évoluer dans un cadre où la rigueur scientifique s'accompagne toujours de bienveillance. Je lui suis également reconnaissante de nous avoir permis d'assister à divers séminaires et workshops, qui ont enrichi ma compréhension du monde de la recherche.

Un grand merci à toute l'équipe du LIRA : Monsieur Saoud Baouche, Monsieur Stéphane Diana, Monsieur Emanuele Congiu, Madame Julie Vitorino, Madame Valeriia Sokolova et Madame Henda Chaabouni. Travailler à leurs côtés m'a beaucoup appris, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Leur accompagnement au quotidien, leur soutien technique, leur patience face à mes nombreuses questions, ainsi que leurs explications et retours constructifs ont rendu cette expérience d'autant plus enrichissante. Leur accueil chaleureux et leur disponibilité ont transformé cette expérience professionnelle en une véritable aventure d'apprentissage.

Je remercie également Monsieur Guy Trambly de Laissardière, responsable du master Physique, pour son suivi et ses conseils tout au long de cette période.

Cette expérience a été particulièrement enrichissante. Je remercie sincèrement toutes les personnes qui ont contribué au cours de ce stage.

SOMMAIRES

Présentation de laboratoire…….….……5

Introduction…….....5

Présentation de VENUS……..6

Introduction d'analyse TPD……7

Présentation de logiciel d'analyse TPD……..……8

Analyse des données expérimentale et des fichier TPD……...….10

Analyse TPD H2S seule…….…….…..10

Analyse TPD ND3 seule……...…11

Analyse TPD NH3 seule……...12

Analyse TPD D2S seule……....13

Analyse TPD des mélanges……..……...…15

Analyse TPD de mélange H2S + NH3……..……15

Analyse TPD de mélange H2S +ND3…….……..17

Analyse TPD de mélange D2S + NH3…….….22

Conclusion……...…….24

Bibliographie…….25

Présentation du laboratoire d'accueil

Mon stage s'est déroulé au sein du LIRA (Laboratoire d'Instrumentation et de Recherche en Astrophysique), situé à CY Cergy Paris Université. Ce laboratoire, anciennement connu sous le nom de LERMA (Laboratoire d'Études du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et atmosphères), est aujourd'hui une unité de recherche reconnue internationalement et étroitement liée à l'Observatoire de Paris (UMR 8254).

LIRA s'intéresse à la chimie et à la physique du milieu interstellaire, un environnement où se forment et évoluent des molécules à très basse température, sur des grains de poussière ou dans des gaz dilués. Pour mieux comprendre ces processus, le laboratoire combine plusieurs approches complémentaires : observation astronomique, développement instrumental, expérimentation en laboratoire et interprétation des données.

Les expériences sont rendues possibles grâce à des dispositifs uniques comme FORMOLISM (spécialisé dans l'étude des interactions moléculaires en conditions interstellaires) et VENUS, une chambre ultravide équipée de jets moléculaires, de spectromètres de masse et d'outils de spectroscopie permettant de reproduire et d'analyser avec précision les réactions qui ont lieu dans l'espace.

En rejoignant ce laboratoire dans le cadre de mon stage de Master 1 en Physique, j'ai eu l'opportunité de participer à des recherches de pointe visant à mieux comprendre la formation des molécules dans l'univers.

Introduction

Le milieu interstellaire (ISM) est un environnement d'une extrême richesse des espèces chimiques. On y trouve des grains de poussières, des atomes et des molécules à température basse tel que 10 K. Dans ce milieu, il existe des réactions chimiques dont certaines pourraient expliquer l'origine des molécules et de la vie sur la terre.

Le rapport de deutérium/hydrogène (D/H) est un outil précieux pour comprendre l'évolution de la matière dans l'univers. En générale, les rapports isotopiques permettent de retracer l'histoire, que ce soit celle de la terre. Par exemple dans le cas de l'hydrogène, qui est l'atome le plus abondant, le rapport D/H n'a pas la même valeur partout. Ce rapport change selon les molécules ou les combinaisons dans lesquels elles se trouvent. Chaque molécule possède ses propres conditions de formation, comme la température, ce qui conduit à des valeurs différentes du rapport D/H. Ces variations ne surviennent pas que dans des conditions très particulières, comme dans les nuages interstellaire (très froide). C'est pourquoi le rapport de D/H est important, c'est un indicateur des procès chimiques et nous permet de connaitre l'histoire des

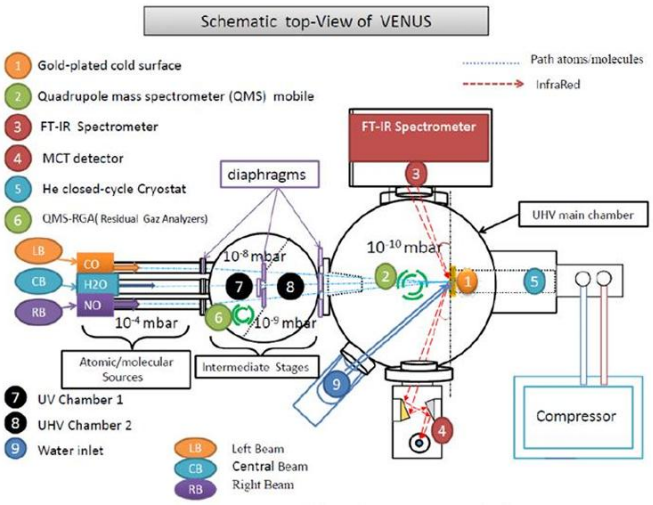
molécules et les espèces chimiques depuis leurs formations jusqu'à leurs évolutions dans l'espace.

L'un des plus grandes questions est de savoir **comment les molécules se modifient au cours des étapes de réactions, depuis les nuages interstellaires jusqu'à la formation des atmosphères et sur la terre**. Répondre à ces questions est essentiel pour mieux comprendre la composition de la terre au moment de l'apparition de la vie.

C'est dans ce contexte que s'inscrit mon stage, réalisé au LIRA. L'objectif général était de comprendre l'abondance et l'origine des espaces chimiques dans l'espace, en reproduisant ces conditions extrêmes au laboratoire. Mon stage a consisté à analyser des données numériques et à étudier les spectres de TPD. Ces analyses permettent d'étudier l'abondance des isotopes et des mécanismes à l'origine de la distribution isotopique observée dans l'espace.

VENUS

Pour cela, au LIRA, un dispositif expérimental a été développé. VENUS a été développé pour étudier le comportement des espèces chimiques dans le milieu interstellaire en simulant les conditions extrêmes de basse température et pression. VENUS est équipé d'une série d'instrument avancés qui permettent de reproduire ces conditions extrêmes et d'analyser les réactions physico-chimiques qui se produisent.



<u>Figure1</u> Schématique de VENUS

VENUS est équipé d'un spectromètre de masse (QMS), qui est situé à l'intérieur de la chambre principale pour analyser les composés chimiques présents. Les molécules désorbés et en phase gazeuse sont ionisées et ces ions créés sont accélérés vers une zone de quatre électrodes métalliques. Pendant les mesures, on obtient la quantité de

chaque espèce chimique détectée par le QMS en cps (counts per second). Cela peut correspondre soit à des molécules complètes, soit à des fragments.

Introduction d'analyse TPD (temperature programmed desorption)

Lorsqu'une molécule se dépose sur la surface d'or de l'expérience VENUS, elle recherche des emplacements spécifiques où l'énergie d'adsorption est la plus favorable. La désorption programmée en température (TPD) est une technique qui permet d'étudier les molécules formées sur une surface froides dans la chambre principale de VENUS. A environ 10 K les réactions chimiques peuvent avoir lieu, mais pour libérer les molécules, il faut augmenter la température de la surface. Les atomes et molécules adsorbés occupent différents types de sites, chacun nécessite une énergie particulière (énergie de liaison) pour provoquer leur désorption. Cette énergie est apportée par l'augmentation progressive de la température. L'analyse TPD est accompagnée avec un spectromètre de masse qui enregistre les molécules désorbées. La surface est chauffée de manière contrôlée, en générale entre 2 et 10 K/min, et l'intensité des signaux correspondants aux masses désorbées est mesurée en fonction de la température, ce qui produit un spectre TPD.

Ces spectres présentent des pics caractéristiques qui indiquent à quelles températures, différentes espèces moléculaires se désorbent. L'étude de ces spectres nous permet de déterminer les énergies de liaison et aussi la quantité des espèces sur la surface froide.

La quantité de ces molécules est exprimées en mono couche (ML), une couche de molécules couvrant entièrement la surface sans recouvrement.

Le taux de désorption en fonction de la température suit la loi d'ARREHENIUS :

$$r(N, Eads, T) = -\frac{dN}{dt} = AN^n e^{-\frac{Eads}{KbT}}$$

r : taux de désorption des molécules en ML/s
Eads : énergie de désorption en J
Kb : la constante de Boltzmann Kb=$1{,}38\ \times 10^{-23} J.K^{-1}$
N : le nombre total de molécules adsorbés sur la surface en ML
n : l'ordre cinétique de la désorption
A : facteur pré exponentiel de la désorption en s−1.
T : la température de désorption en K

Logiciel d'analyse des spectres TPD :

Durant mon stage, j'ai eu l'occasion de travailler avec un logiciel d'analyse des données expérimentales TPD qui a été développé directement au LIRA. Ce logiciel a été fait pour traiter et interpréter des spectres TPD.

Chargement des données expérimentales :

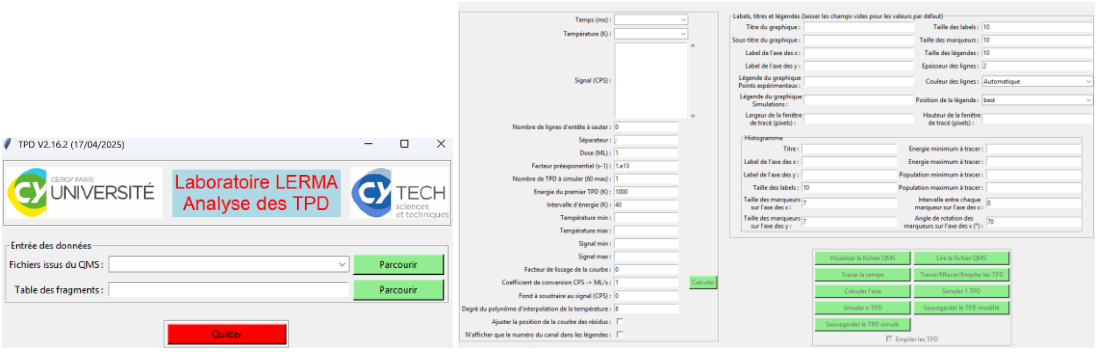


Figure 2 Interface du logiciel d'analyse TPD développé au LIRA

Pour commencer, on importe le fichier TPD qu'on a récupéré dans la base des données de LIRA, dans ces fichier TPD, on retrouve l'intensité du signal que spectromètre de masse a mesurée, pour différentes masses m/z en fonction du temps (en ms) ou de la température (en K). À cette étape, on peut choisir d'afficher nos courbes selon l'unité qui nous arrange le mieux. Le logiciel fait automatiquement la conversion temps-température grâce à la rampe de chauffage qu'on connait déjà.

Sélection des masses à analyser :

Une fois qu'on a chargé le fichier, on peut sélectionner à la main les masses m/z qui nous intéressent. Ces masses correspondent aux fragments qu'on attend de nos molécules injectées ou aux produits de réaction qui pourraient se former.

Intégration du tableau de fragmentation :

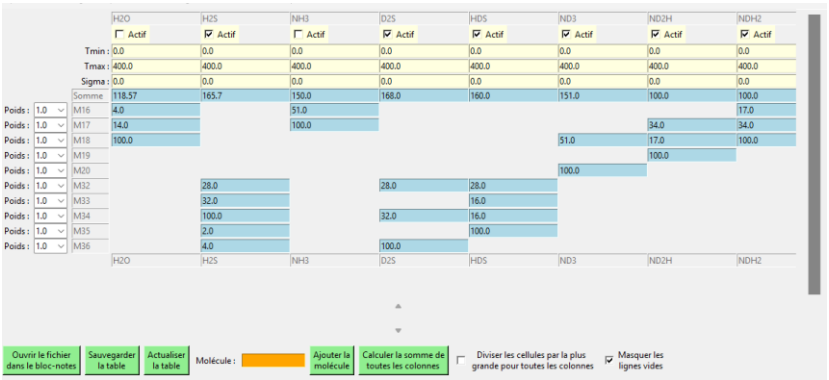
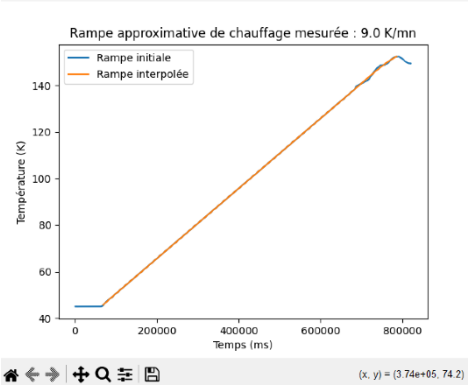


Figure 3 Tableau de fragmentation intégré au logiciel TPD

La vraie piste du logiciel, c'est le tableau de cracking pattern. Ce tableau rassemble les masses caractéristiques de chaque molécule, avec les pourcentages relatifs de fragmentation. Sans ce tableau, impossible de simuler ce que le logiciel devrait détecter les molécules présentes dans notre échantillon.

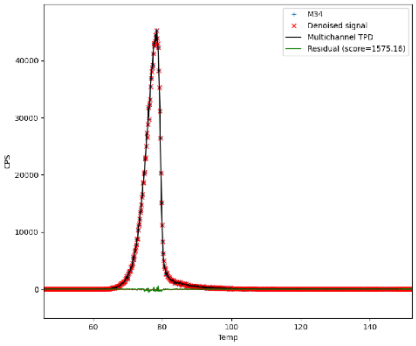


<u>Figure 4</u> Calibration de la rampe de chauffage

La rampe de chauffage appliquée pendant l'expérience est mesurée puis interpolée par le logiciel.

<u>Simulation des patterns attendus :</u>

Quand on sélectionne une molécule, le logiciel se sert du tableau de fragmentation pour créer une courbe « théorique » pour chaque masse m/z liée à cette molécule.



<u>Figure 5</u> un spectre TPD expérimental avec la courbe simulée par le logiciel

<u>Superposition et comparaison avec les données réelles :</u>

Une fois qu'on a nos courbes simulées affichées, on peut les comparer ces courbes expérimentales, cela nous permet d'identifier les fragments qui collent bien à notre modèle, les fragments qu'on n'attendait pas ou les signaux qui manquent à l'appel.

Ces courbes peuvent nous révéler qu'il y a d'autre espèces présentes (réaction chimique, contamination et ...) ou des isotopes jouent un rôle qu'on n'avait pas pris en compte dans notre modèle.

Calculs de l'air

Le logiciel nous propose aussi un petit outil pratique pour calculer l'aire sous les courbes. Ça nous permet d'estimer la quantité de molécule qui a été désorbé pour une masse donnée. Cet outil est vraiment utile quand on veut comparer comment certains fragments évoluent selon la nature du mélange qu'on étudie.

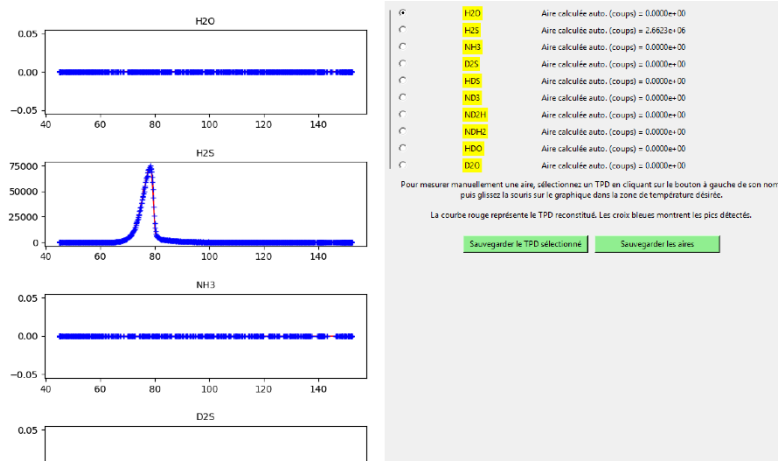


Figure 6 **Exemple de calcul d'aire sous les pics TPD pour estimer la quantité désorbée**

Analyse des données expérimentale et des fichier TPD :

Pour interpréter les données TPD obtenues au laboratoire, on suit une démarche progressive. Avant d'étudier les mélanges complexes, on commence par des cas simples, avec des molécules pures comme H2S et NH3 et leurs isotopes. Cela permet de bien identifier les pics caractéristiques de chaque molécule, de comprendre comment elles se désorbent seuls.

Analyse du spectre de H2S pur

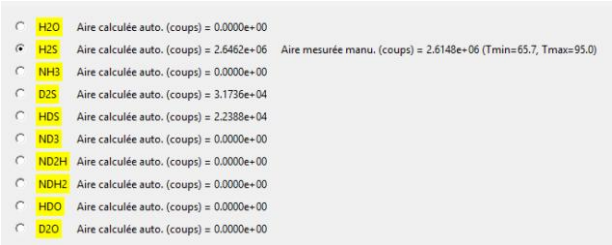


Figure 7 Aires calculées pour chaque fragment m/z, utilisées pour quantifier l'importance relative des espèces détectées.

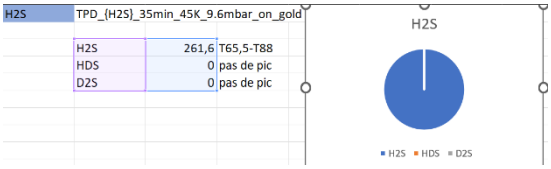


Figure 8 Répartition isotopique détectée, confirmant la prédominance du H_2S .

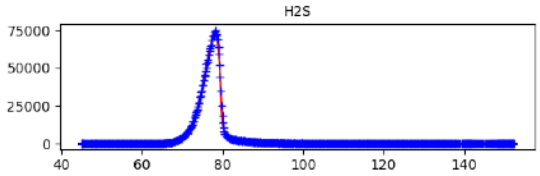


Figure 9 Spectre TPD du H_2S pur montrant un pic net de désorption autour de 65,5 K.

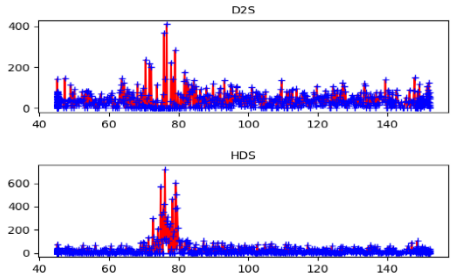


Figure 10 Intensité des fragments caractéristiques comparés au signal principal du H_2S (m/z 34). Les signaux faibles des masses 35 et 36 confirment une faible contribution isotopique (HDS, D_2S)

Dans ces spectres, on observe un pic net pour H2S autour de T = 65.5 K, avec une intensité importante. Ce pic correspond à la désorption thermique du H2S adsorbé sur la surface froide.

Pour la masse 34 (H2S), on observe un pic principal entre 65.5K à 88 K et pour les masses 33 (HDS) et 36 (D2S), intensité des pics est très faible, pas de pic détecté, cela confirme que l'échantillon contient principalement H2S sans interaction isotopique importante.

Analyse de spectre de ND3 seul :

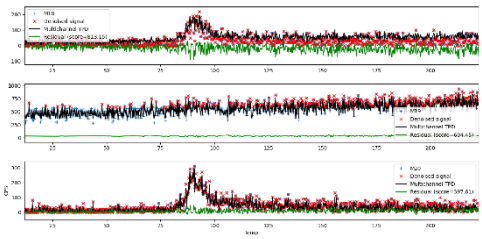


Figure 11 spectres TPD multicanaux du ND_3 pur

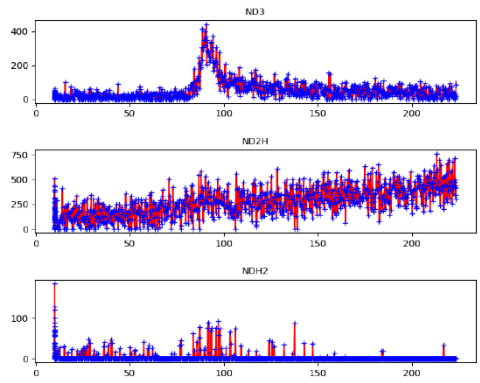


Figure 12 spectres de désorption et fragments caractéristiques

ND3	TPD_{ND3}_20min_10K_0.08scccm.txt			vert
	ND3	2,00E+05	pic [T81-T104]	
	ND2H	3,00E+01	pas de pic	
	NDH2	5,20E+03	pas de pic	

Figure 13 Aires mesurées pour ND_3 et comparaison avec ND_2H/NDH_2

Le spectre de ND3 montre un pic net de désorption entre 81K et 104K, ce qui confirme la désorption d'ammoniac deutéré pur. Les deux masses principales observées (m/z =20 et m/z=18) correspondent parfaitement aux fragments connus de ND3 selon le cracking pattern. Les autres signaux observés sur ND2H et NDH2 n'ont pas de pic caractéristique, ces signaux faibles observés pour ND2H et NDH2 ne présentent aucune forme de pic thermique (désorption). Ils sont probablement dus au bruit de l'instrument. Le signal est donc représentatif d'un échantillon ND3 majoritairement pur avec une désorption thermique cohérent.

Analyse de spectre de NH3 seul

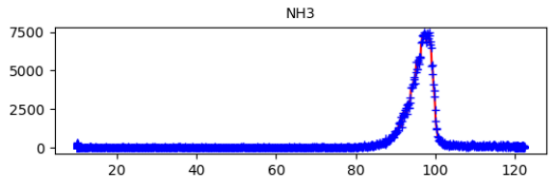


Figure 14 désorption nette de NH_3, avec un maximum intense vers 100 K

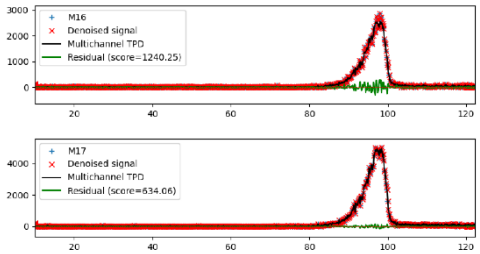


Figure 15 signaux TPD multicanaux caractéristiques du NH_3 détectés

H2O	Aire calculée auto. (coups) = 2.7810e+04	
H2S	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	
NH3	Aire calculée auto. (coups) = 2.7143e+05	Aire mesurée manu. (coups) = 2.4574e+05 (Tmin=81.1, Tmax=118.7)
D2S	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	
HDS	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	
ND3	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	
ND2H	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	
NDH2	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	
HDO	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	
D2O	Aire calculée auto. (coups) = 1.8781e+05	

Figure 16 Tableau des aires

Dans le cas de NH3 seul, un pic clair est observé entre 81.1 K à 118 K. Le spectre montre une désorption large qui s'étend sur une gamme de température d'environ 37K, qui indique une désorption progressive.

L'aire mesurée manuellement confirme la présence d'une quantité significative de NH3. Cette large gamme de désorption suggère que NH_3 interagit de manière variable avec la surface de glace selon les sites d'adsorption disponibles.

Analyse de spectre de D2S seul

H2O	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	
H2S	Aire calculée auto. (coups) = 1.0705e+04	Aire mesurée manu. (coups) = 5.9026e+03 (Tmin=71.3, Tmax=89.2)
NH3	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	
D2S	Aire calculée auto. (coups) = 8.5847e+04	Aire mesurée manu. (coups) = 7.7874e+04 (Tmin=68.0, Tmax=101.7)
HDS	Aire calculée auto. (coups) = 6.7914e+03	Aire mesurée manu. (coups) = 4.4668e+03 (Tmin=71.3, Tmax=89.7)
ND3	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	
ND2H	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	
NDH2	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	
HDO	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	
D2O	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	

Figure 17 Aires calculées pour les fragments caractéristiques du D_2S

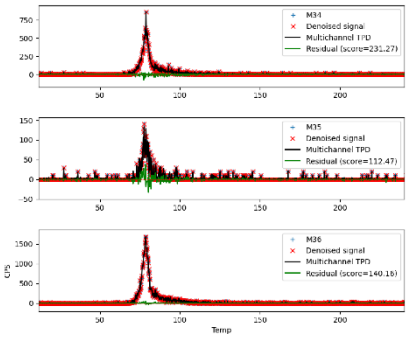


Figure 19 Spectres TPD multicanaux du D_2S pur

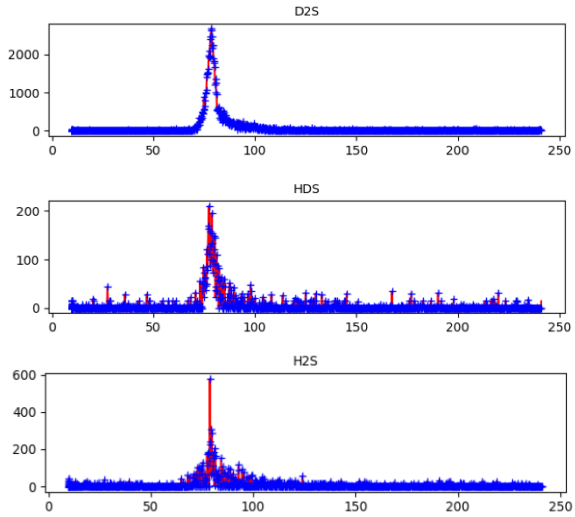


Figure 18 Courbes expérimentales montrant la désorption du D_2S (pic intense autour de 90 K), accompagnée de signaux faibles de HDS et H_2S.

Le spectre de D2S montre un pic bien net à haute température, indiquant sa désorption. Le pic principal de D2S apparait à environ 101.7, ce qui est plus élevé que celui de H2S (88 K). Ce décalage est attendu, car le deutérium est plus lourd, ce qui augmente la température de désorption. On observe également de faibles signaux pour m/z = 34 (H2S) et m/z=35(HDS), mais leurs intensités sont très faibles.

Ces deux petits signaux peuvent s'expliquer de deux façons :

Cracking pattern : Il est possible qu'une petite partie de D2S se fragmente en HDS ou H2S.

Contamination : Des traces de H2S ou HDS résiduels dans la chambre peuvent expliquer ces signaux.

Le pic net à m/z = 36 confirme la présence de D2S, les faibles signaux secondaires ne mettent pas en cause la pureté dominante de l'échantillon, Ils peuvent également être liés à des parasites générés par l'instrument.

Après avoir étudié les spectres TPD des composés purs (H2S, NH3, D2S, ND3), nous pouvons désormais nous intéresser à l'analyse de mélanges. Ainsi que les éventuelles interactions de surface, réactions chimiques ou échanges isotopiques qui pourraient se produire.

Analyse des spectres TPD des mélanges

Après avoir étudié les spectres TPD des molécules pures et identifié leurs profils caractéristiques, il est possible d'analyser ceux des mélanges. En comparant les spectres des mélanges avec ceux des molécules seules, on peut reconnaître les nouvelles espèces formées et mettre en évidence les interactions présentes dans le système.

Analyse du mélange NH3 + H2S

Débit 0.15sccm

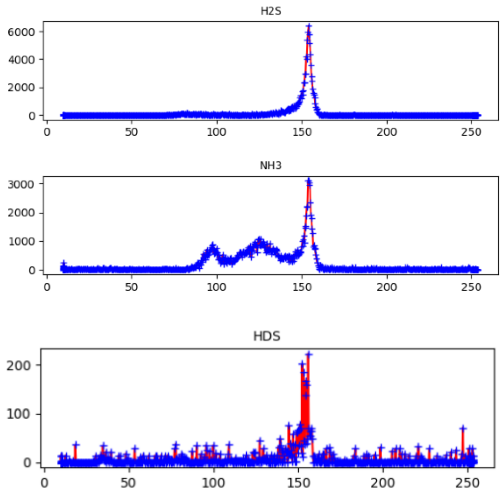


Figure 19 Spectres TPD du mélange NH_3 + H_2S (débit 0,15 sccm)

Désorptions principales de H_2S et NH_3, accompagnées d'un signal attribué à HDS autour de 150 K.

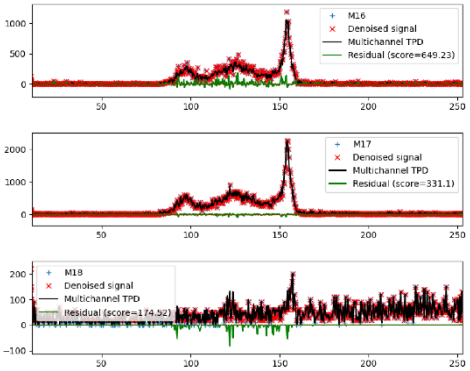


Figure 20 Comparaison des spectres expérimentaux et simulés pour le mélange NH_3 + H_2S (0,15 sccm)

H2O	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00		
H2S	Aire calculée auto. (coups) = 1.8564e+05	Aire mesurée manu. (coups) = 1.5928e+05 (Tmin=140.7, Tmax=162.5)	
NH3	Aire calculée auto. (coups) = 2.5577e+05	Aire mesurée manu. (coups) = 9.3247e+04 (Tmin=140.6, Tmax=162.9)	
D2S	Aire calculée auto. (coups) = 5.3737e+03		
HDS	Aire calculée auto. (coups) = 9.3918e+03	Aire mesurée manu. (coups) = 4.6555e+03 (Tmin=140.6, Tmax=160.1)	
ND3	Aire calculée auto. (coups) = 9.6262e+04		
ND2H	Aire calculée auto. (coups) = 1.1045e+05		
NDH2	Aire calculée auto. (coups) = 1.3637e+04		
HDO	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00		
D2O	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00		

Figure 21 Tableau des aires intégrées confirmant la présence de H_2S et NH_3, ainsi que de HDS, produit probable d'un échange H/D ou d'une interaction chimique.

Débit 0.05 sccm

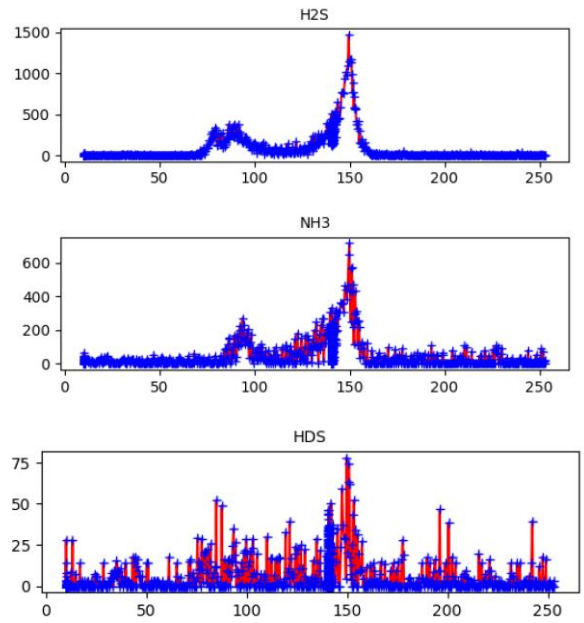


Figure 22 Spectres TPD du mélange NH_3 + H_2S (débit 0,05 sccm)

Les désorptions de H_2S et NH_3 apparaissent avec un décalage vers des températures plus élevées (150–160 K).

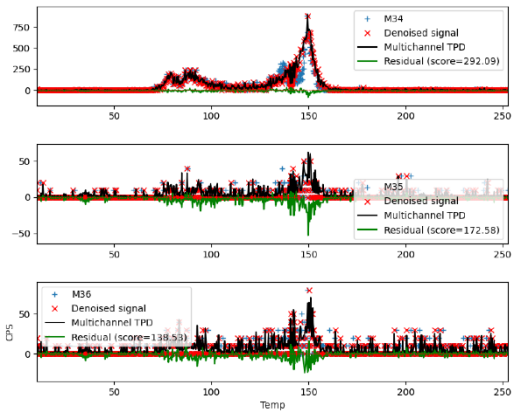
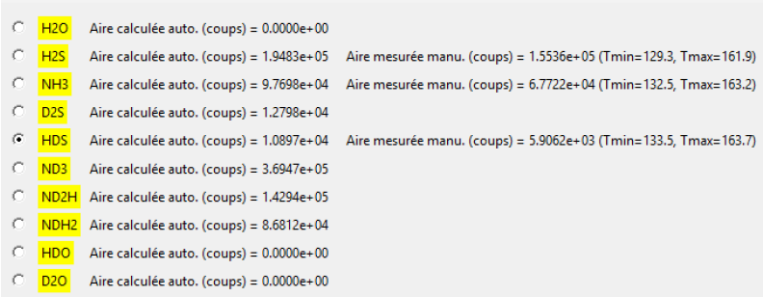


Figure 23 Comparaison spectres expérimentaux et simulés pour NH_3 + H_2S (0,05 sccm)



H2O	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	
H2S	Aire calculée auto. (coups) = 1.9483e+05	Aire mesurée manu. (coups) = 1.5536e+05 (Tmin=129.3, Tmax=161.9)
NH3	Aire calculée auto. (coups) = 9.7698e+04	Aire mesurée manu. (coups) = 6.7722e+04 (Tmin=132.5, Tmax=163.2)
D2S	Aire calculée auto. (coups) = 1.2798e+04	
HDS	Aire calculée auto. (coups) = 1.0897e+04	Aire mesurée manu. (coups) = 5.9062e+03 (Tmin=133.5, Tmax=163.7)
ND3	Aire calculée auto. (coups) = 3.6947e+05	
ND2H	Aire calculée auto. (coups) = 1.4294e+05	
NDH2	Aire calculée auto. (coups) = 8.6812e+04	
HDO	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	
D2O	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	

Figure 24 Aires calculées pour le mélange NH_3 + H_2S (0,05 sccm**)**

L'injection simultanée de NH3 et H2S à 10 K entraine une désorption combinée de ces deux espèces autour de 76 k pour H2S et 100K pour NH3, qui est en cohérence avec

leurs spectres individuels. Cette désorption est bien reproduite dans les deux expériences, que le débit soit de 0.05 sccm ou 0.15 sccm. Mais un nouveau signal apparait autour de 150K-160K, qui est absent dans les spectres des molécules pures, qui peut indiquer la formation d'un nouveau produit.

Dans les deux cas de débit, on observe un pic autour de 150 K, ce qui suggère une interaction entre NH3 et H2S. Ce signal peut correspondre à la formation d'un produit tel que l'ammonium hydrosulfure (NH4SH).

NH3 + H2S → NH4SH

La désorption à 150-160K correspond à la stabilité d'un sel ionique.

Ces résultats montrent que NH3 et H2S ne font pas que coexister, ils réagissent pour former un sel stable. Ce comportement est lié à leurs propriétés complémentaires. NH3 est basique grâce à son doublet libre et H2S peut céder un proton(acide).

Les spectres TPD confirment clairement la présence de H2S et NH3 dans le mélange, aussi l'existence d'une interaction entre ces deux molécules.

L'analyse a été effectuée pour deux débits différents de dépôt, le fait que le même comportement soit observé dans les deux cas rend l'interprétation plus fiable.

Analyse TPD de ND3 + H2S

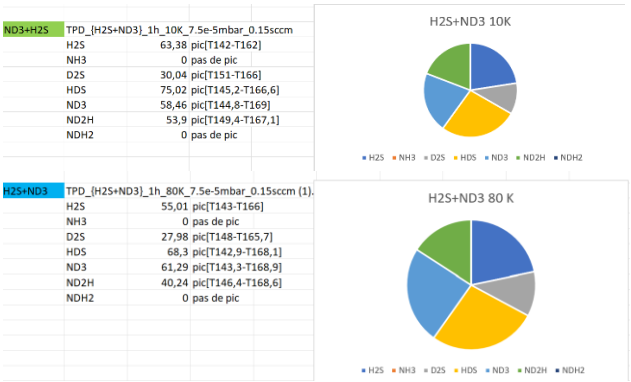


Figure 25 Répartition des espèces détectées pour le mélange ND_3 + H_2S

Camemberts montrant les proportions relatives des différentes espèces (H_2S, ND_3, HDS, ND_2H, NDH_2, D_2S) pour deux conditions expérimentales (10 K et 80 K).

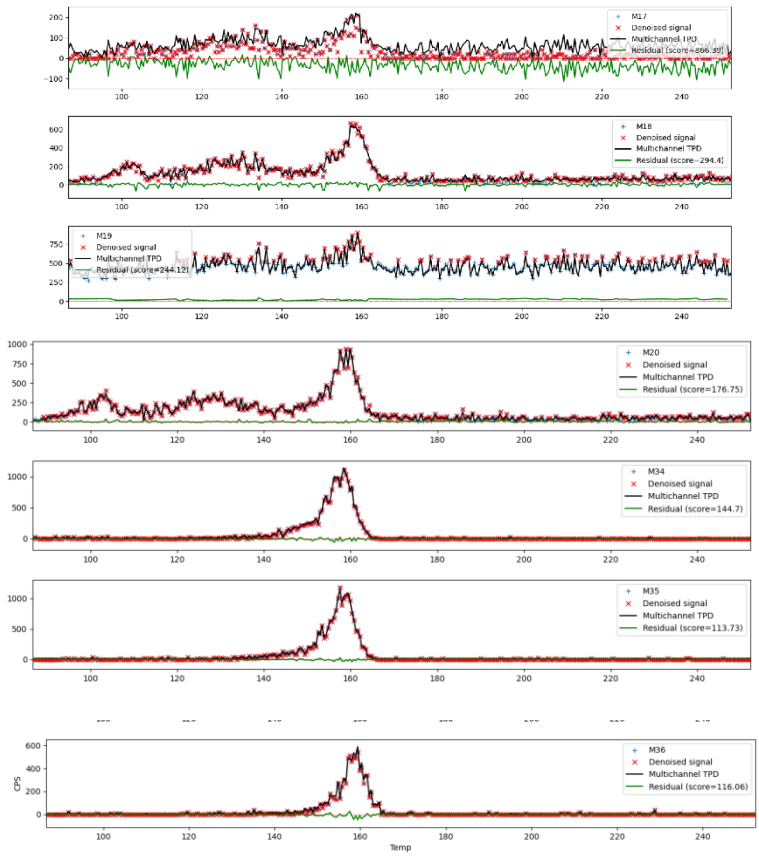


Figure 26 Superposition des spectres expérimentaux et simulés pour $ND_3 + H_2S$

H2O	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	
H2S	Aire calculée auto. (coups) = 6.2328e+04	Aire mesurée manu. (coups) = 5.5018e+04 (Tmin=143.3, Tmax=166.1)
NH3	Aire calculée auto. (coups) = 3.9364e+03	
D2S	Aire calculée auto. (coups) = 3.1802e+04	Aire mesurée manu. (coups) = 2.7988e+04 (Tmin=148.1, Tmax=165.7)
HDS	Aire calculée auto. (coups) = 7.4177e+04	Aire mesurée manu. (coups) = 6.8304e+04 (Tmin=142.9, Tmax=168.1)
ND3	Aire calculée auto. (coups) = 1.5634e+05	Aire mesurée manu. (coups) = 6.1297e+04 (Tmin=143.3, Tmax=168.9)
ND2H	Aire calculée auto. (coups) = 2.1528e+05	Aire mesurée manu. (coups) = 4.0249e+04 (Tmin=146.4, Tmax=168.6)
NDH2	Aire calculée auto. (coups) = 2.8004e+04	
HDO	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	
D2O	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00	

Figure 27 Aires intégrées des signaux TPD pour le mélange $ND_3 + H_2S$

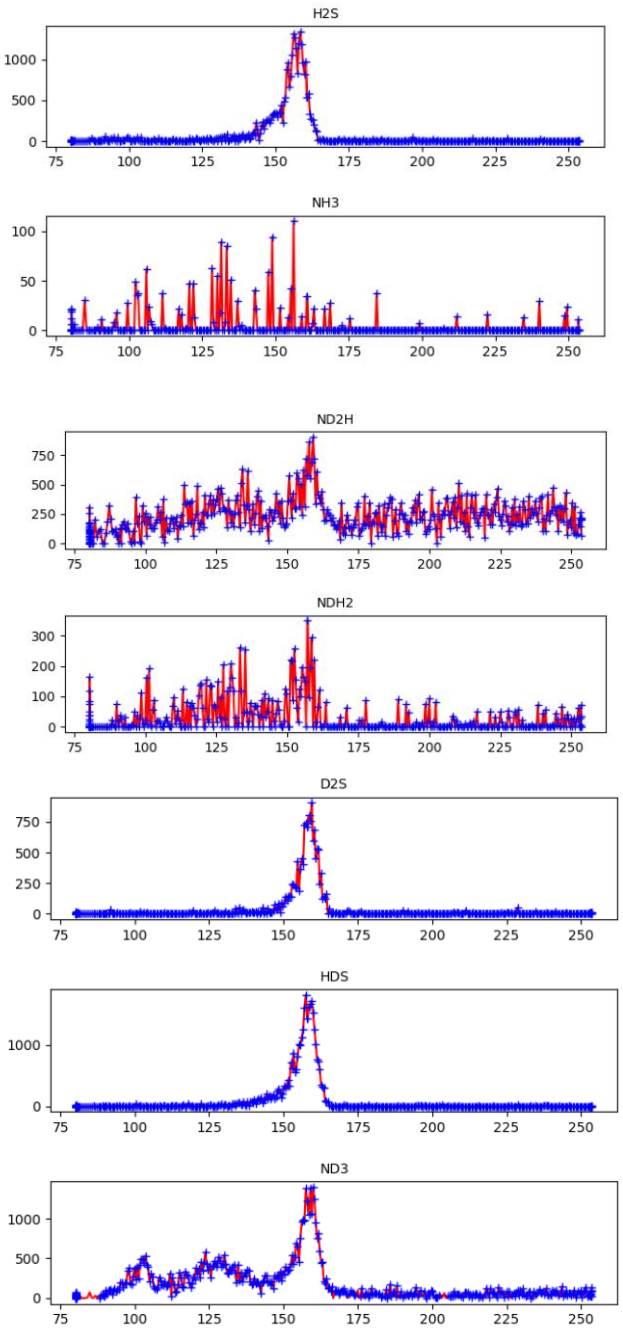


Figure 28 Spectres TPD individuels des fragments pour le mélange ND_3 + H_2S

Désorptions observées pour H_2S, NH_3, ND_2H, NDH_2, D_2S, HDS et ND_3.

L'analyse TPD du mélange ND3 + H2S montre des différences par rapport aux spectres des molécules pures étudiées. Le spectre montre l'apparition de nouveaux signaux qui n'étaient pas présents dans les analyses de ND3 et H2S seul. Le signal le plus remarquable apparait vers 150 K, une température où aucune désorption n'était observée pour les composés purs. Cette observation suggère qu'une interaction a eu lieu entre les deux molécules pendant le dépôt ou le chauffage, conduisant à la formation de nouvelles espèces.

L'interprétation de ces observations s'appuie sur la formation d'un sel selon la réaction acide – base :

ND3 + H2S → ND4SH

Cette hypothèse explique l'apparition de signaux à des températures plus élevées. ND3 agit comme une base grâce au doublet libre sur l'azote, tandis que H2S conserve son caractère acide faible.

Analyse quantitative d'échanges isotopique :

L'analyse quantitative des aires mesurées révèle également des preuves significatives d'échanges isotopiques H/D en parallèles à la formation de sel.

L'analyse du tableau des fragments permet d'identifier les masses détectées et leurs intensités relatives. Le logiciel détecte un pic important à la masse 35. Selon le tableau de fragmentation, la masse 35 pourrait être soit H_2S (avec S33) soit HDS avec S32. On observe sur le tableau de fragment que la proportion de H_2S à m/z=35 est de 2,0 sur 165,7 (soit environ 1,2%), tandis que la proportion de HDS à m/z=35 est de 100,0 sur 160,0 (soit 62,5%). Cette différence d'intensité relative suggère fortement que le signal observé correspond majoritairement à la formation de HDS, résultat d'un échange isotopique H/D entre ND3 et H2S.

Les pics de NDH2 et ND2H montre que les molécules d'ammoniac ont subi des échanges partiels de leurs atomes d'hydrogène et deutérium.

Les résultats obtenus montrent qu'une interaction se produit lorsque ND_3 et H_2S sont déposés sur la surface de glace. Les données du tableau démontrent que les molécules échangent leurs atomes d'hydrogène et de deutérium de manière efficace.

L'analyse du mélange ND3 + H2S révèle un système réactionnel où coexistent la formation d'un sel hydrosulfure deutéré (ND4SH) et des échanges isotopiques H/D.

Analyse statistique des fractions H/D pour le mélange ND3 + H2S à 80K :

L'étude statistique des fractions H/D permet de comparer la composition isotopique initiale du mélange avec celle observée après les expériences TPD. Le but est de vérifier si des échanges isotopiques ou des réactions chimiques ont modifié l'équilibre attendu. Dans ce cas, le mélange déposé est équimolaire en ND_3 et H_2S, ce qui nous permet de déterminer les fractions théoriques initiales de H et D.

Fraction (H) initial = $\frac{2}{2+3} = 0.4$

Fraction (D) initial = $\frac{3}{2+5} = 0.6$

Aires mesurées expérimentalement :

H2S : 55.01 e+3 cps
NH3 :27.9 e+3 cps
HDS :68.3 e+3 cps
ND3 :61.2 e+3 cps
NDH2 :40.5 e+3 cps

	Contribution Hydrogène	Contribution Deutérium
H2S	110.02 e+3	-
NH3	83.7 e+3	-
HDS	68.3 e+3	68.3 e+3
NDH2	81 e+3	40.5 e+3
ND3	-	183.3 e+3
Total	343 000	292 000

Fraction isotopiques finales :

Total atomes H+D détectés :636 000
Fraction (H) final = 343 000/636 000 = 0.54
Fraction (D) final = 292 000/636 000 = 0.46
Comparaison entre la fraction initiale et finale :
Initial D/H = 1.5
Final D/H = 0.85
Le rapport D/H diminue de 1,50 à 0,85, soit une réduction de 43%.

Les résultats montre qu'un échange isotopique a eu lieu entre ND3 et H2S. La fraction d'hydrogène augmente, tandis que celle du deutérium diminue. Ce changement montre la formation de nouvelles molécules.
On observe la formation de beaucoup de HDS (qui prouve l'échange direct entre H_2S et ND_3), du NH_3 (montrant qu'une partie de ND_3 s'est transformée), et du NDH_2 (indiquant des échanges partiels).

Conservation de la matière :

La vérification de la conservation de la matière est compliquée par la coexistence de deux mécanismes de formation du sel et échange isotopique. Ces deux processus modifient les fractions H/D.

Analyse TPD de D2S +NH3

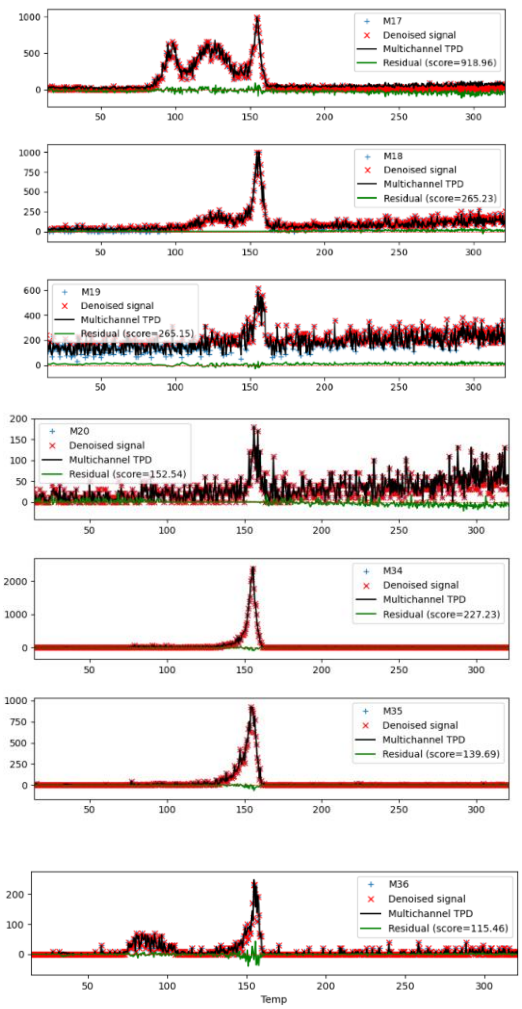


Figure 29 Spectres TPD du mélange D_2S + NH_3 pour différentes masses m/z.

H2O	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00		
H2S	Aire calculée auto. (coups) = 1.1974e+05	Aire mesurée manu. (coups) = 1.0900e+05	(Tmin=137.0, Tmax=167.5)
NH3	Aire calculée auto. (coups) = 1.7972e+05	Aire mesurée manu. (coups) = 3.5634e+04	(Tmin=138.5, Tmax=161.7)
D2S	Aire calculée auto. (coups) = 2.4097e+04	Aire mesurée manu. (coups) = 8.6097e+03	(Tmin=137.8, Tmax=164.6)
HDS	Aire calculée auto. (coups) = 7.0552e+04	Aire mesurée manu. (coups) = 6.2736e+04	(Tmin=136.3, Tmax=163.1)
ND3	Aire calculée auto. (coups) = 8.0936e+04	Aire mesurée manu. (coups) = 9.9823e+03	(Tmin=139.9, Tmax=167.5)
ND2H	Aire calculée auto. (coups) = 2.6415e+05	Aire mesurée manu. (coups) = 3.6293e+04	(Tmin=139.2, Tmax=163.1)
NDH2	Aire calculée auto. (coups) = 1.5569e+05	Aire mesurée manu. (coups) = 4.8812e+04	(Tmin=138.5, Tmax=164.6)
HDO	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00		
D2O	Aire calculée auto. (coups) = 0.0000e+00		

Figure 30 Tableau des aires intégrées pour les différentes espèces détectées dans le mélange D_2S + NH_3

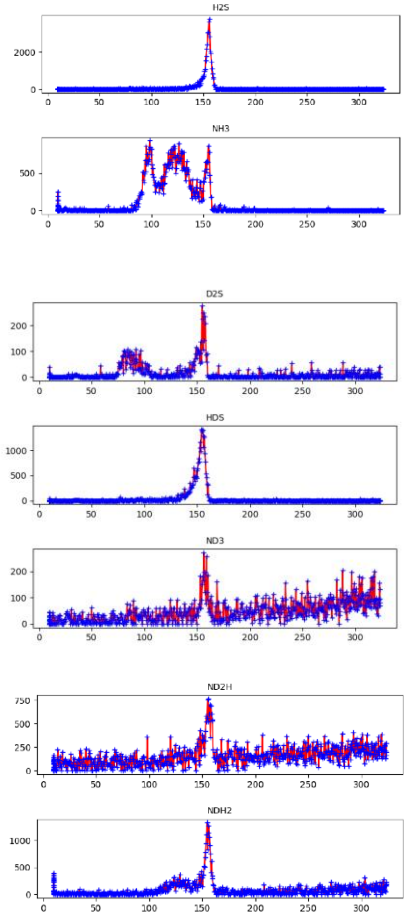


Figure 31 Spectres TPD du mélange D_2S + NH_3 montrant les désorptions des molécules pures (D_2S et NH_3) et de nouvelles espèces formées.

L'analyse TPD du mélange D2S + NH3 montre d'abord les désorptions des molécules pures, D2S vers 80K et NH3 en dessous de 100 K. Ces signaux confirment la présence des espèces initiales dans le dépôt.

Le mélange révèle également un nouveau pic vers 150-160K, qui est absent dans des spectres individuels. Cette température élevée suggère la formation d'une espèce plus stable, probablement un sel résultant de la réaction acide base entre NH3 et D2S (NH3 + D2S → NH4DS).

On observe une apparition massive de H2S et les spectres montres que H2S devient même l'espace majoritaire. La présence dominante de H_2S suggère une contamination du gaz D_2S utilisé. Cette contamination peut provenir d'impuretés dans la bouteille de gaz ou de résidus d'expériences précédentes dans le système. Le même résultat apparaît dans les trois tests des fichier TPD, ce qui prouve que ce n'est pas accidentel.

L'observation des espèces partiellement échangées (ND2H, NDH2), indiquant des échanges isotopiques entre NH3 et D2S.

Bien que le pic à 150-160K indique probablement la formation d'un sel (NH_4DS ou NH_4SH selon l'espèce soufrée impliquée), la contamination rend impossible une analyse quantitative fiable des mécanismes réactionnels.

Conclusion :

Au cours de ce stage, nous avons étudié les processus de désorption programmée TPD et les échanges isotopiques entre les différentes molécules simples (H2S, D2S, NH3, ND3). Ces expériences réalisées en milieu ultravide et à basse température (VENUS), aident à mieux comprendre les mécanismes qui peuvent se produire dans les conditions extrêmes du milieu interstellaire.

Les résultats montrent que ;

- Les spectres des molécules pures présentent des pics caractéristiques permettant de valider nos conditions expérimentales et d'identifier clairement chaque espèce.
- Dans les mélanges (NH_3 + H_2S, ND_3 + H_2S, D_2S + NH_3), de nouveaux signaux apparaissent, révélant la formation de sels stables, comme NH_4SH ou NH_3DSH, issus de réactions acido-basiques entre les molécules.
- Des espèces partiellement échangées (HDS, ND_2H, NDH_2) apparaissent également, ce qui confirme l'existence d'échanges isotopiques H/D sur les surfaces glacées.
- Ces processus (formation de sels et échanges isotopiques) modifient fortement la répartition des isotopes H et D, et montrent que la chimie interstellaire peut transformer des molécules simples en composés plus stables et plus complexes.
- Certaines anomalies expérimentales, comme la détection inattendue de H_2S dans le mélange D_2S + NH_3, suggèrent des contaminations ou des incertitudes expérimentales, limitant l'interprétation quantitative.

Ces résultats montrent que, dans des conditions proches des nuages interstellaires, les molécules interagissent pour former de nouvelles espèces par réactions chimiques (sels) et par échanges isotopiques. Cela confirme que les surfaces glacées des grains interstellaires jouent un rôle clé dans la chimie de l'espace et dans l'évolution du rapport D/H.

Bibliographie :

- Sulphur storage in cold molecular clouds: the case of the NHSH salt on interstellar dust grains
- LIRA - Unité de Recherche | CY Cergy Paris Université
- Deuteration as a tracer of the molecular history in astrophysics