

**“FORMATION DE MOLECULES SUR DES SURFACES FROIDES DANS LES
CONDITIONS INTERSTELLAIRES”**

RAPPORT DE STAGE

02 MAI / 02 JUIN 2017



MAÎTRE DE STAGE: FRANÇOIS DULIEU

THARMAKULASINGAM Pahira
Licence 3^{ème} Année Physique-Chimie

TABLE DES MATIERES:

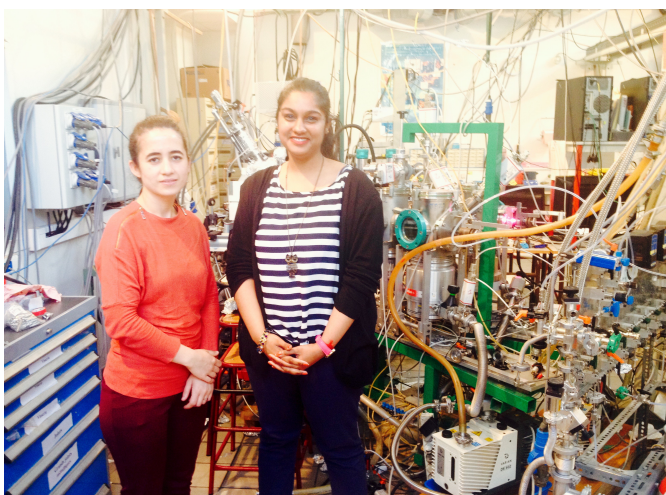
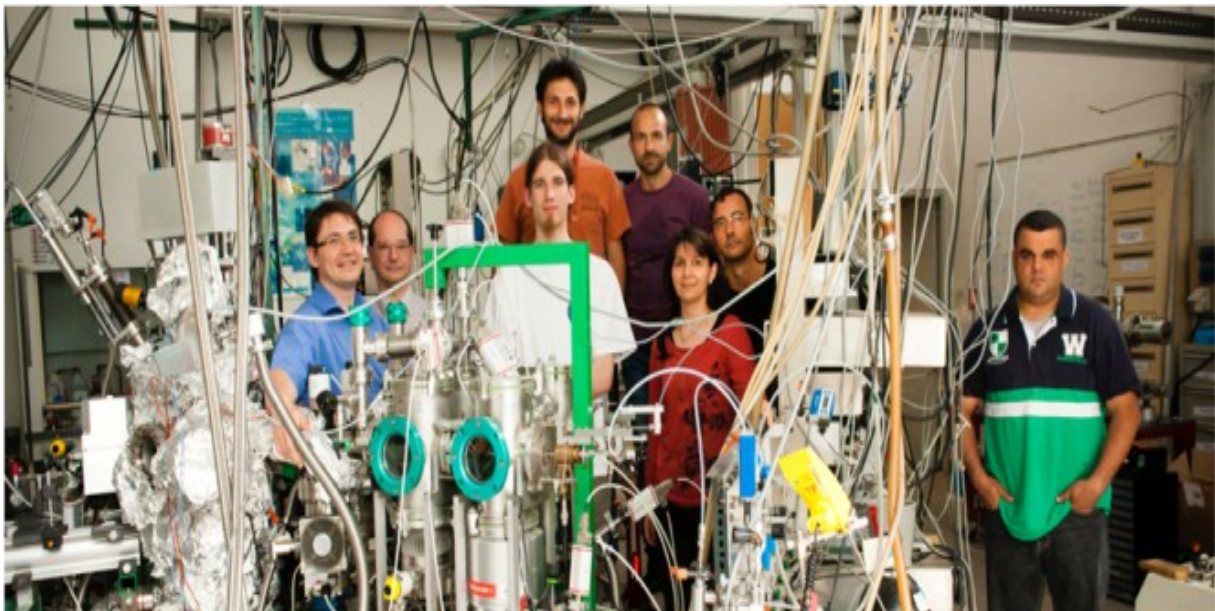
REMERCIEMENTS.....	3
AVANT PROPOS.....	4
A] Présentation générale.....	4
1. Présentation du laboratoire Lerma.....	4
2. Présentation du stage	4
I] INTRODUCTION.....	5
I] Le contexte.....	5
II] EXPERIENCE FORMOLISM DU LERMA.....	6
2.1 Présentation du dispositif experimental.....	6
2.1.1 L'enceinte de FORMOLISM.....	6
2.1.2 Le porte – echantillon.....	7
2.1.3 Les jets moleculaires.....	7
2.1.4 Technique de dissociation des molecules.....	8
2.1.5 Appareil de mesure: le QMS.....	8
2.1.6 Le diagnostic de desorption programmee en temperature (TPD).....	9
2.1.7 Les logiciels de manipulation.....	9
III]DEUTERATION DU DIOXYGENE (O2) SUR UNE SURFACE GRAPHITE A	
15K.....	10
3.1.1Expérience.....	10
3.1.2 Taux de dissociation du deutérium.....	10
3.1.3 Analyses et exploitations des courbes.....	11
IV]DEUTERATION DU ETHYLENE (C2H4) SUR UNE SURFACE GRAPHITE A 15	
K.....	15
4.1.1 Expérience.....	15
4.1.2 Analyses et exploitations des courbes.....	15
4.1.3 Taux décroissance d'O2 et C2H4.....	18
V] ETUDE DE LA FORMATION DE LA MOLECULE FORMAMIDE.....	19
5.1.1 Présentation de la molécule.....	19
5.1.2 Dispositif VENUS.....	19
5.1.3 Structure de VENUS.....	19
5.1.4 Mecanismes de formations de NH2CHO.....	20
5.1.5 Definition de la monocouche.....	20
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	27
BILAN PERSONNEL.....	28
BIBLIOGRAPHIE.....	29

REMERCIEMENTS:

Mes principaux remerciements vont à François DULIEU, professeur et directeur de LERMA, pour avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire, de me suivre tout au long de mon stage.

Je tiens à remercier Saoud BAUCHE, ingénieur de recherche, Emmanuele CONGIU et Henda CHABOUNI, maîtres de conférences, Stephan DIANA, ingénieur en informatique, les Doctorantes et Katia SOUFIT, stagiaire en master 2, de m'avoir épaulée durant un mois.

Enfin, ma reconnaissance va également au reste de l'équipe du laboratoire avec qui j'ai pu partager des moments enrichissants grâce à leur convivialité.



Avant -Propos

A/ PRESENTATION GÉNÉRALE

1- Présentation du laboratoire LERMA

Le LERMA est une unité mixte de recherche (UMR 8112) reliée du Centre National pour la Recherche Scientifique (CNRS), Université de Cergy-Pontoise, université Paris VI et École Normale Supérieure) LERMA fait partie de l'Observatoire de PARIS et MEUDON: un observatoire qui regroupe sept laboratoires (LERMA, la station de Radioastronomie de Nançay , Laboratoire Univers et Théories, Laboratoire d'Études Spatiales et d'Instrumentation en Astrophysique) et qui a trois missions:

- Une de recherche: celle qui se fait dans les laboratoires et celles qui ont des collaborations entre ces laboratoires.
- Une de formation: L'Observatoire de Paris à une école interne (un département ou une UFR).
- Une d'observation: L'Observatoire de Paris est aussi un outil de l'Institut de Mécanique Céleste et de Calcul des éphémérides), l'un des instituts qui structure le CNRS.

Dans le laboratoire de Cergy- Pontoise, celui-ci est équipé deux dispositifs fondamentaux:

- FORMOLISM (Formation des molécules dans les milieux interstellaires)
- VENUS (Vers de nouvelles synthèses de molécules dans l'univers)

2- Présentation du stage:

Le laboratoire où s'est déroulé mon stage se situe sur le site de Neuville sur Oise.

Le stage a été réalisé du 2 mai au 2 juin au LERMA du Cergy-Pontoise sous la direction de François DULIEU .

Ce laboratoire s'intéresse de manière générale à la recherche des mécanismes de formation des molécules sur des surfaces froides.

L'objectif de ce stage est étudier des molécules avec l'expérience de FORMOLISM, plus précisément l'interaction des molécules sur des surfaces froides du graphite. De plus, étudier un réseau de réactions chimiques à partir de trois molécules qui sont dans ce cas H₂CO , NO, H avec le dispositif Vénus.

Problématique: Comment les molécules réagissent -t-elle sur la surface froide ? Comment les molécules se forment-t -elle?

Dans un premier temps, nous allons voir l'expérience FORMOLISM du LERMA.

Dans un second temps, nous nous intéressons sur la deutération du dioxygène et éthylène sur une surface graphite avec le dispositif FORMOLISM..

Enfin, nous aborderons, la formation de formamide avec le dispositif VENUS.

Introduction

I] Le contexte

L'univers actuel est composé de milliards de galaxies elle mêmes composées de milliards d'étoiles. L'astrophysique (du grec **astro** = **astre** et **physiqui** = **physique**) comme l'astrochimie sont des branches interdisciplinaires de l'astronomie qui concernent principalement la physique et l'étude des propriétés des objets de l'univers (étoiles, planètes, galaxies, milieu interstellaire).

En astronomie, le milieu interstellaire désigne la matière raréfiée qui, dans une galaxie, existe entre les étoiles et leur environnement proche.

Cette matière est composée de poussière interstellaire (phase solide) en plus du gaz majoritaire (99% en masse). La poussière représente donc environ 1% de la masse totale de milieu interstellaire.

La poussière interstellaire se présente sous la forme de grains extrêmement petits, dont la taille typique est de l'ordre d'une fraction de micron.

La composition chimique des grains de poussière interstellaire est variée: on y trouve du graphite, des silicates, des carbonates, etc.

Le milieu interstellaire est assez hétérogène. En effet, il est principalement constitué de gaz : d'hydrogène (70% du gaz) sous différentes formes (neutre atomique, moléculaire ou ionisé), d'hélium (28%) et d'éléments lourds (2%) . De plus, il contient également des poussières constituées essentiellement de silicates (1% de la masse totale). Il peut être enrichi par les vents stellaires et restes de supernovæ, son taux de ionisation varie selon la proximité et l'âge des étoiles environnantes, et il comporte des zones plus ou moins denses et froides, et n'est pas à l'équilibre thermodynamique.

Des molécules sont également observées dans le milieu interstellaire (dans ce qu'on appelle les nuages moléculaires), les plus abondantes sont H₂ et CO. Ont également été observé(e)s OH, H₂O, CN, CS, HCN, H₂CO et NH₂CHO (environ 200 molécules différentes).

II] EXPERIENCE FORMOLISM DU LERMA-LAMAP

Nous allons maintenant présenter le principe de FORMOLISM ainsi que le schéma et quelques détails techniques concernant l'expérience.

La deuxième partie consiste en une série d'expériences sur le dispositif Formolism.

Les expériences sont réalisées dans les conditions du milieu interstellaire sous basses pressions (10^{-10} mbar) et à basse température (température de la surface = 15 K).

2.1 Présentation du dispositif expérimental

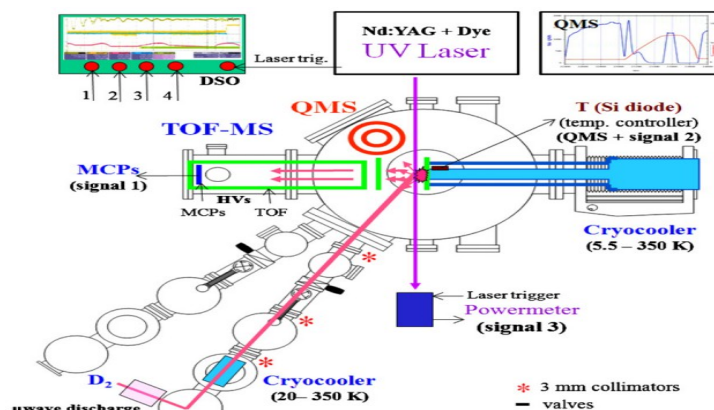


FIGURE 1: Schéma de l'appareillage de l'expérience FORMOLISM

L'expérience FORMOLISM a pour objectif principal de confirmer la possibilité de formation des molécules à la surface de grains pour une densité d'environ 10^{12} atomes par cm^3 et pour une gamme de températures variant de 15 à 150 K.

2.1.1 L'enceinte de FORMOLISM

L'enceinte de FORMOLISM doit recréer au mieux les conditions de température et de pression du milieu interstellaire. C'est pourquoi elle est placée sous ultravide, la pression courante dans la chambre principale est de l'ordre de 10^{-10} mbar, ce qui représente encore une densité à peu près celle estimée dans les régions les plus denses de l'espace. Le vide dans cette chambre est ainsi assuré par une pompe turbo-moléculaire et une pompe à sublimation de titane. Il est limité par le dégazage permanent de molécules absorbées sur les parois. La chambre principale est reliée à deux jets, servant à faire entrer les atomes et ou molécules devant réagir dans l'enceinte. Les jets traversent chacun trois chambres qui sont pompées différemment, afin que, lorsque les jets sont en route, la pression dans la chambre principale ne dépasse pas 10^{-7} mbar. (Fig 1). Notons que la température de la chambre principale elle-même n'est pas une grandeur importante. En effet, on néglige toute réactivité par chocs efficaces en phase gazeuse, les seules réactions considérées sont celles se produisant à la surface d'un échantillon simulant une poussière interstellaire. La température est donc contrôlée au niveau du jet 1 et de l'échantillon, qui doit lui reproduire la température typique d'un grain de poussière interstellaire. La chambre elle-même est à température ambiante.

2.1.2 Le porte - échantillon

Le porte – échantillon en cuivre est recouvert d'une couche de graphite. Le graphite est un minéral gris constitué d'un empilement de plan d'atomes de carbones, chaque plan étant constitué d'un pavage régulier d'hexagone en nid d'abeille.

Le porte- échantillon est mobile horizontalement, on l'avance vers le centre de l'enceinte face aux jets de matière. Il est refroidi à l'aide d'un cryostat fonctionnant avec une circulation d'hélium gazeux permettant d'atteindre la température de 6 K. Des capteurs sont reliés à un ordinateur permettant de contrôler la température de l'échantillon.

Une résistance chauffante placée sur le substrat permet de faire évoluer la température pour faire désorber les molécules qui ont pu se former sur la surface. Deux diodes sont situées sur le substrat et le dessus de la chambre pour pouvoir mesurer la température. Le fait que le substrat soit refroidi extrêmement retarde la désorption des molécules qui se forment à sa surface.

Dans nos expériences , nous fixons la température à 15K car c'est une température que l'on trouve dans le milieu interstellaire.



FIGURE 2: Porte-échantillon. L'échantillon en graphite se trouve au centre du disque

2.1.3 Les jets moléculaires

Les espèces chimiques que nous voulons déposer sur la surface du porte-échantillon sont stockées dans des bonbonnes connectées aux chambres à vide par l'intermédiaire de vannes de contrôle. Ces vannes permettent d'introduire les espèces chimiques à l'intérieur des chambres à vide afin qu'elles puissent se déposer sur l'échantillon dans l'enceinte principale.

FORMOLISM est équipé de deux jets fonctionnant suivant le principe évoqué à l'instant. Aussi nous pouvons déposer jusqu'à deux réactifs différents sur la surface du porte-échantillon.

Dans notre première expérience, le jet 2 servira à déposer l'O₂ et le jet 1 servira donc à introduire des atomes D. Dans notre deuxième expérience, le jet 2 servira à déposer le C₂H₄ et le jet 1 il servira aussi à introduire des atomes D.

2.1.4 Technique de dissociation des molécules

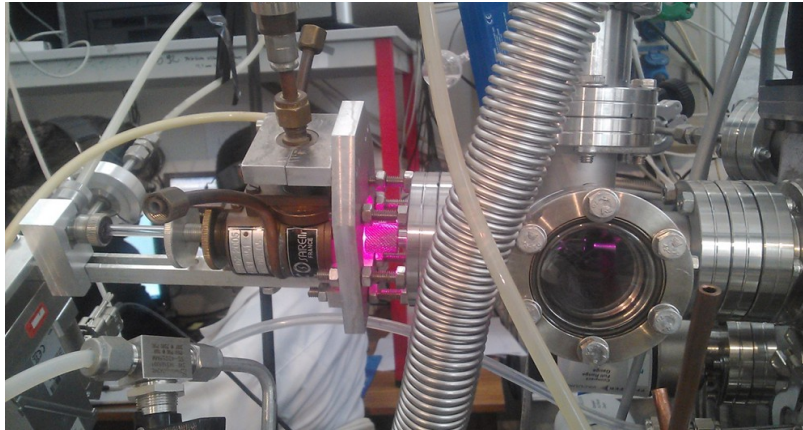


FIGURE 3: Technique de dissociation

La dissociation est produite dans un tube de quartz inséré coaxialement dans une cavité micro-onde accordable appelée «sulfatron ». La puissance micro-onde à 2,45 GHz est délivrée par un magnétron. La pression dans l'écoulement moléculaire est comprise entre 0.3 à 2 mbar. Elle est ajustée de façon à optimiser la dissociation.

Cette optimisation est également faite en ajustant les deux réglages de la cavité micro-onde(couplage de l'antenne du coaxial et longueur de cavité) de façon à minimiser l'onde réfléchi. La décharge doit être amorcée par une étincelle basse fréquence haute tension créer par un allume-gaz.

2.1.5 Appareil de mesure: le QMS

Le QMS ou Spectromètre de Masse Quadripolaire est utilisé afin de détecter les espèces chimiques qui désorbent de la surface dans l'enceinte ultra vide, et les classer selon leurs masses. L'énergie des électrons du quadripôle est de 32 eV. Une différence de potentiel permet d'attirer les fragments ionisés positifs dans un détecteur.

Les ions une fois créés sont caractérisés par leurs masses en appliquant une gamme de radiofréquences. Nous mesurons un signal en coups/seconde (cps)

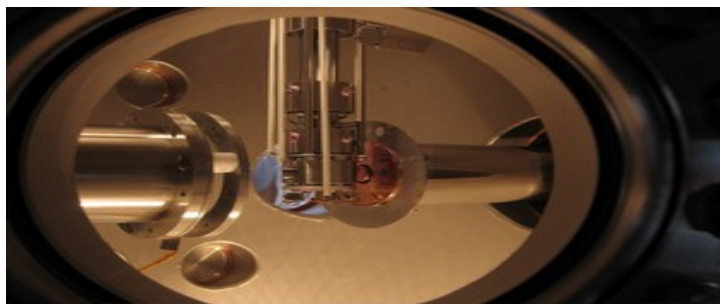


FIGURE 4: Le QMS est orienté verticalement dans l'enceinte ultra-vide

2.1.6 Le diagnostic de désorption programmée en température (TPD)

Le TPD (Désorption Programmée en Température) consiste à réchauffer une surface en imposant une montée de la température linéaire à 15K/minute 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. Pour effectuer un TPD, il faut positionner le QMS au centre de l'enceinte ultra vide et en face de la surface en graphite. Les résistances chauffantes placées au niveau du porte échantillon permettent de contrôler la température.

La dynamique de désorption depuis une surface obéit à une loi Arrhenius. Elle est décrite par l'équation de Polanyi-Wigner qui exprime le taux de désorption r :

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

Les différents termes étant :

E_{ads} l'énergie d'adsorption, appelée aussi barrière d'activation

N le nombre total d'adsorption sur la surface

n l'ordre de la cinétique de désorption (n est de l'ordre 0 pour une multicouche)

A le facteur d'efficacité de la désorption

T la température de la surface

k la constante de Boltzmann

2.1.7 Les logiciels de manipulation

- **MASSOFT**: Développé par Hiden Analytical, c'est le logiciel permettant le pilotage du spectromètre de masse.
Ce logiciel permet ainsi d'enregistrer les données du TPD.
- **ORIGIN**: Origin 8 est un logiciel d'analyse et de traitement des données obtenues avec MASSOFT. De prime abord, il s'apparente aux tableurs que l'on a l'habitude de manipuler.
- **-LAKESHORE 340**: permet de contrôler la température de la surface de l'échantillon.

III] DEUTERATION DU DIOXYGENE (O2) SUR UNE SURFACE GRAPHITE A 15K:

La troisième partie consiste en une série d'expériences sur le dispositif FORMOLISM..

En effet, les expériences sont réalisées dans les conditions du milieu interstellaire sous basse pression (10^{-6} mbar) et à basse température (température de la surface = 15 K).

Cette expérience consiste à couvrir la surface froide de graphite par une mono couche de solide O₂ et d'irradier le film obtenu par les atomes de deutérium D jusqu'à la destruction des molécules d'oxygènes.

Nous étudierons cette réaction ainsi que les produits formés au moyen dans un premier QMS et dans un second temps au moyen TPD.

3.1.1 Expérience :

Les premières étapes avant de commencer toutes tâches sont les suivantes :

- Allumer les ordinateurs
- Allumer le QMS
- Allumer le Lakeshore
- Ouvrir le robinet d'eau
- Allumer le compresseur pour évacuer l'eau chaude.
- Mesurer les masses résiduelles présentes dans la chambre principale à l'aide d'un bar ou mid mode (MASsoft)
- Test des jets

3.1.2 Taux de dissociation du deutérium

Déterminons, le taux de dissociation des molécules de D₂. Pour ce faire, nous utilisons le spectromètre de masse à quadripôles (QMS) situé également dans l'enceinte à ultravide, orienté dans la direction du jet atomique. On se base sur le signal masse 4 (D₂) par le QMS lorsque la décharge fonctionne (S_{on}) et lorsque la décharge est éteinte (S_{off}) pour les mêmes conditions de pression dans le jet d'atomes. Ce dernier, mesure la proportion de D₂ sous forme de pression partielle.

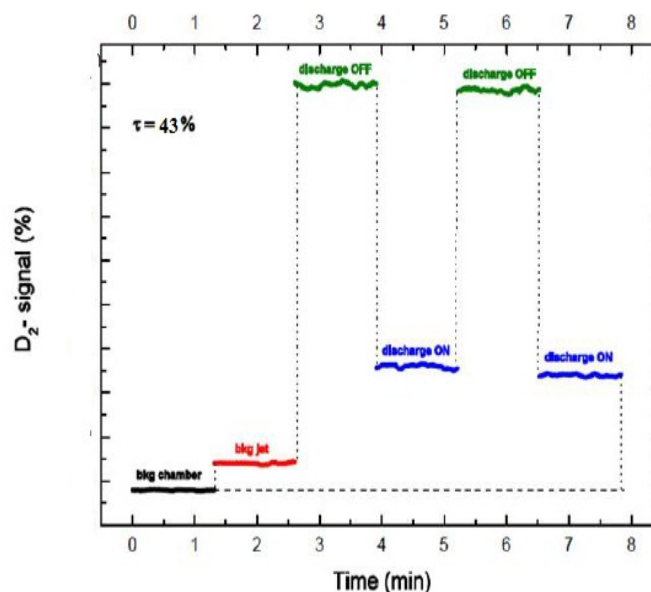


FIGURE 5: Signal de D₂ détecté dans la chambre principale par le QMS

Le taux de dissociation se calcule avec la formule suivante:

$$\mathcal{T} = \frac{(S_{\text{off}} - S_{\text{bg}}) - (S_{\text{on}} - S_{\text{bg}})}{(S_{\text{off}} - S_{\text{bg}})}$$

Où S_{bg} représente le signal de pression résiduelle, mesuré en obturant le faisceau de molécules D₂, de sorte qu'elles n'atteignent pas le QMS.

Dans certains cas la pression résiduelle est assez faible pour être négligée. On peut alors écrire $S_{\text{bg}} = 0$, donc :

$$\mathcal{T} = 1 - \frac{S_{\text{on}} - S_{\text{bg}}}{S_{\text{off}} - S_{\text{bg}}} = 1 - \frac{S_{\text{on}}}{S_{\text{off}}}$$

AN: $\mathcal{T} = 1 - \frac{5125}{9125} = 43\%$. Donc le taux de dissociation de D₂ est 43 % et il est constant.

Protocole expérimental :

On commence par déposer l'O₂ pendant 6 min sur la surface de graphite à 15 K. Un chronomètre est utilisé pour connaître précisément le temps d'exposition de l'échantillon au jet de matière. Nous effectuons ainsi plusieurs dépôts de O₂ pendant 6 minutes puis nous déposons du deutérium pendant des temps successifs de 5,10,15,20,25 et 30 minutes. Nous procédons ensuite à des TPD après dépôt de D pour chaque temps. Il est à noter que nous effectuons aussi un TPD pour un seul dépôt de O₂ mais sans déposer de deutérium. Nous effectuons aussi un TPD dans l'enceinte sans effectuer le moindre dépôt de réactifs. Cela nous servira de cas de référence pour l'interprétation des résultats.

3.1.3 Analyses et exploitations des courbes :

Parmi les résultats fournis par le QMS, des produits particuliers se distinguent. En effet le QMS détecte une formation d'un produit masse moléculaire M 20 , M 18 et d'un autre de masse 19 après dépôt de D sur le porte-échantillon. Nous nous intéresserons également à l'évolution du réactif principal à savoir O₂ de masse moléculaire 32. Voici les résultats obtenus après traitement informatique :

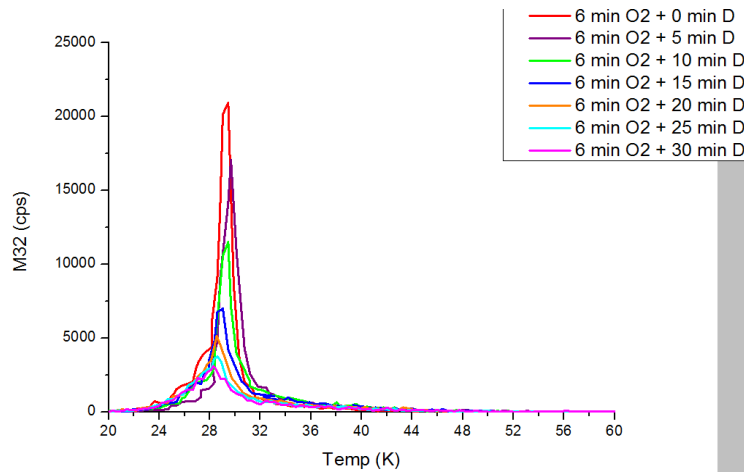


FIGURE 6: TPD Dépôt 6 min de O2 +X min de D

Observation : Nous observons tout d'abord que les espèces chimiques présentes sur la surface du porte-échantillon désorbent vers une température de plus ou moins 30K. La température de désorption d'O2 est de 30 K. L'aire sous la courbe des différents tracés est proportionnelle à la quantité de matière du réactif O2 (M32) après différents dépôts de D. Nous pouvons alors calculer cette aire et voir comment elle évolue en fonction des dépôts de D.

Voici le résultat après traitement informatique :

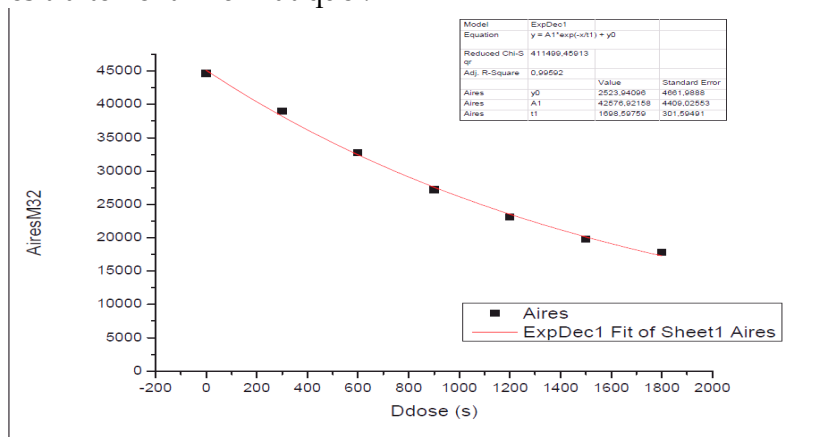
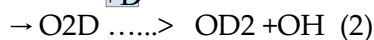
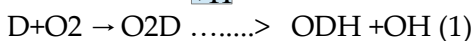


FIGURE 7: Représentant la dispersion des aires de O2 pour différents temps de dépôt

Remarque : Plus, O2 diminue plus le temps de dépôt de D est long. Cela prouve qu'il y a consommation d' O2 et que des produits sont certainement générés par cette réaction. En effet, le QMS détecte également des espèces chimiques de masse moléculaire 19 et 17 après TPD.

Mais que sont ces espèces ?

On est en mesure de supposer que O2 réagit avec D selon les réactions suivantes :



La réaction (1) fournit ODH comme produit principal. Or, sa masse moléculaire vaut justement 19. Nous faisons donc l'hypothèse que ODH correspond au produit formé de masse moléculaire 19. De même, la réaction (2) fournit D2O comme produit et sa masse moléculaire vaut 20. Nous supposons donc qu'il s'agit aussi d'un produit formé lors de la réaction.

L'autre information que nous pouvons déduire au vu de la courbe exponentielle de consommation du réactif O₂(M32) est que la cinétique de cette réaction est d'ordre 1. La vitesse de la réaction peut donc se mettre sous la forme $v = k [O_2]$ où k est une constante ne dépendant que de la température et qui se calcule par la loi d'Arrhenius.

Nous nous intéresserons à la formation de ODH en fonction de la durée d'exposition :

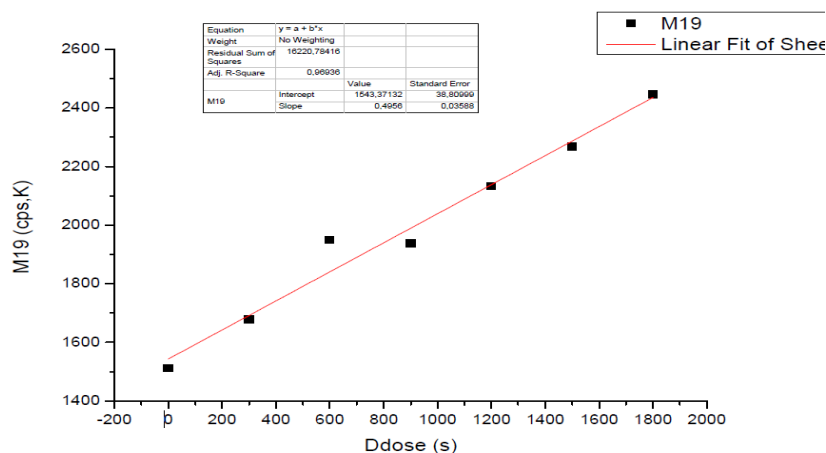


FIGURE 8: Représentant la dispersion des aires de ODH pour différents temps de dépôt

Remarque : Nous remarquons qu'il y a une croissance exponentielle de DHO formé. Plus le temps d'exposition d' O₂ aux atomes de D augmente et plus le DHO se forme. Donc, nous pouvons conclure que le DHO constitue bien un produit de la réaction étudiée. Nous remarquons que la courbe semble diverger à l'infini, cela peut s'expliquer par la présence initiale de DHO dans notre enceinte qui n'est pas évacué correctement et qui peut s'accumuler dans l'enceinte.

Vérifions en calculant les enthalpies standards que la réaction est possible :

Réaction : $O_2 + D \rightarrow ODH + OH$

L'enthalpie standard de réaction est :



$$\Delta_f H^\ominus 426,87 \quad \Delta_f H^\ominus -245,37 + 38,99$$

L'enthalpie standard de réaction est positive la réaction entre O₂ et D est donc exothermique ($\Delta_f H^\ominus = -206,38 < 0$), elle n'a pas besoin de chaleur pour se produire.

Tableau récapitulatif des enthalpie standards de formation :

<u>DONNEES:</u>	ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION (kJ/mol)
	$\Delta H^{\circ}f$ (O ₂)= 205,15
	$\Delta H^{\circ}f$ (D)= 221,72
	$\Delta H^{\circ}f$ (DHO)= -245,37
	$\Delta H^{\circ}f$ (OD)= 36,60
	$\Delta H^{\circ}f$ (OH)= 38,99
	$\Delta H^{\circ}f$ (O)= 249,18

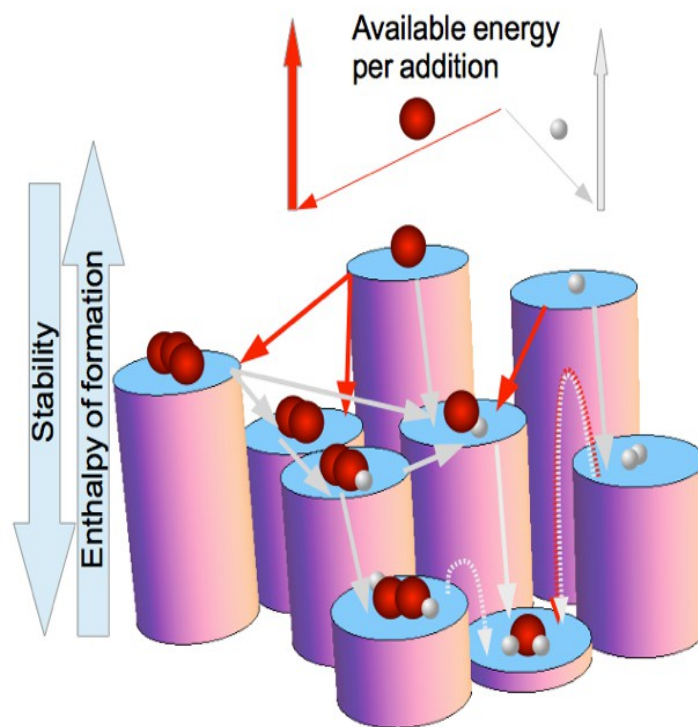


FIGURE 9: Représentant le diagramme d'énergie

IV]DEUTERATION DU ETHYLENE (C2H4) SUR UNE SURFACE GRAPHITE A 15 K

La chimie du carbone dans les milieux interstellaires et cométaires se déroule suivant des chaînes de réactions initiées par les petits radicaux tels que C2, C2H ou CH. Or pendant longtemps, les scientifiques n'ont pas pu identifier les étapes photochimiques qui produisent ces espèces réactives. Le rôle des petits hydrocarbures stables (acétylène, éthylène.) comme sources de radicaux ne laisse plus trop de doutes maintenant.

Nous faisons les mêmes méthodes de manipulation pour la molécule C2H4.

4.1.1 Expérience :

On commence par déposer C2H4 pendant 3 min sur la surface de graphite à 15 K. Un chronomètre est utilisé pour connaître précisément le temps d'exposition de l'échantillon au jet de matière.

Nous effectuons ainsi plusieurs dépôts de C2H4 pendant 3 minutes puis nous déposons du deutérium pendant des temps successifs de 0,15,30,45 minutes. Nous procédons ensuite à des TPD après dépôt de D pour chaque temps. Il est à noter que nous effectuons aussi une TPD pour un seul dépôt de C2H4 mais sans déposer de deutérium. Nous effectuons aussi une TPD dans l'enceinte sans effectuer le moindre dépôt de réactifs. Cela nous servira de cas de référence pour l'interprétation des résultats.

4.1.2 Analyses et exploitations des courbes

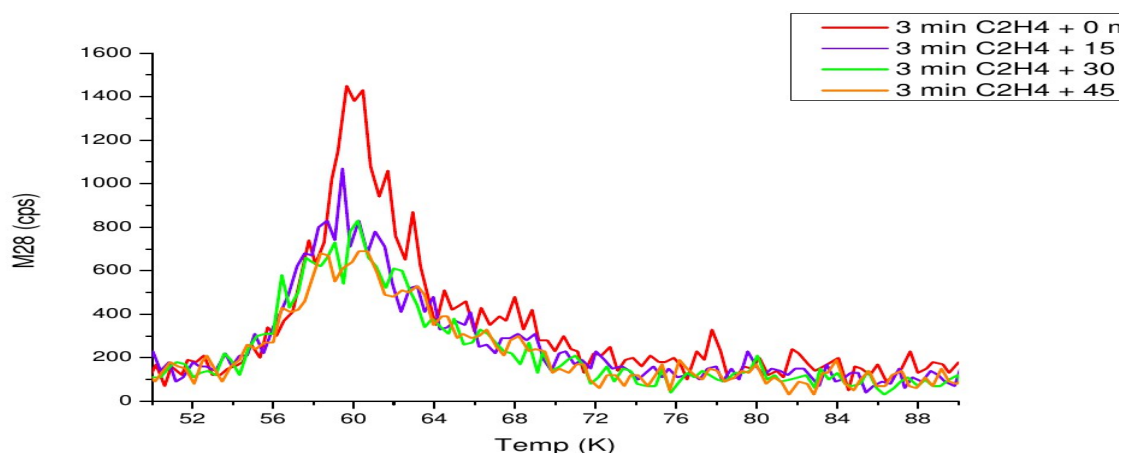


FIGURE 10: TPD Dépôt 3 min de C2H4 +X min de D

Observation : Nous observons tout d'abord que les espèces chimiques présentes sur la surface du porte-échantillon désorbent vers une température de plus ou moins 60K. La température de désorption de C2H4 est de 60 K. L'aire sous la courbe des différents tracés est proportionnelle à la quantité de matière du réactif C2H4 (M28) après différents dépôts de D. Nous pouvons alors calculer cette aire et voir comment elle évolue en fonction des dépôts de D. Voici le résultat après traitement informatique :

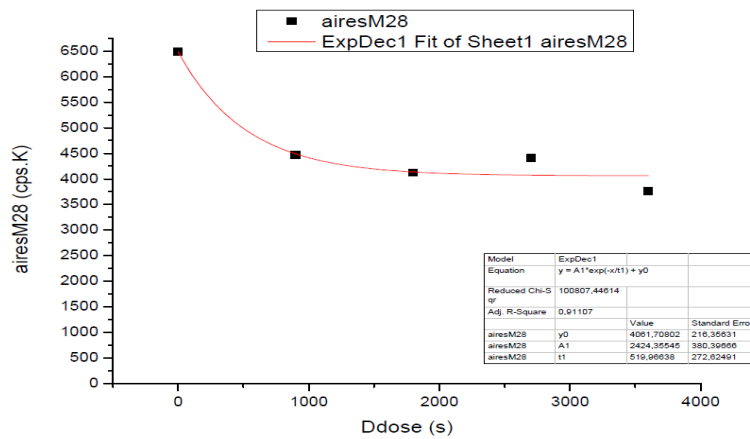
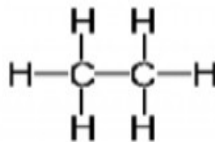


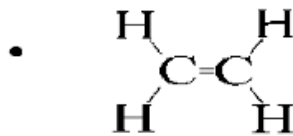
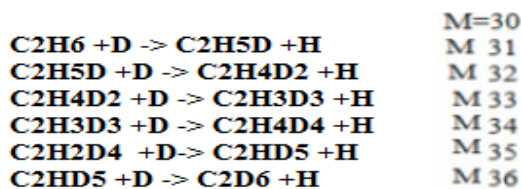
FIGURE 11: Représentant la dispersion des aires de C₂H₄ pour différents temps de dépôt

Remarque : C₂H₄ diminue plus le temps de dépôt de D est long. Cela prouve qu'il y a consommation de C₂H₄ et que des produits sont certainement générés par cette réaction. En effet, le QMS détecte également des espèces chimiques de masse moléculaire M₃₀, M₃₂ après TPD. Mais que sont ces espèces ?

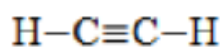
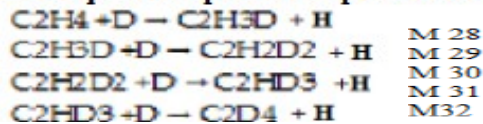
Nous allons supposer de nombreuses formes de molécule de C₂H₄ :



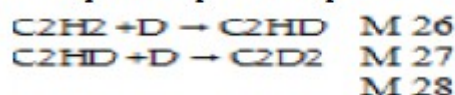
Les équations possibles pour cette molécule sont :



Les équations possibles pour cette molécules sont:



Les équations possibles pour cette molécule sont:



On est en mesure de supposer que C₂H₄ réagit avec D selon les réactions suivantes : Nous faisons donc l'hypothèse que C₂H₂D₂ correspond au produit formé de masse moléculaire 30. De même la réaction fournit C₂D₄ comme produit et sa masse moléculaire vaut 32. Nous supposons donc qu'il s'agit aussi d'un produit formé lors de la réaction. L'autre information que nous pouvons déduire au vu de la courbe exponentielle de consommation du réactif C₂H₄ (M28) est que la cinétique de cette réaction est d'ordre 1. La vitesse de la réaction peut donc se mettre sous la forme $v = k [C_2H_4]$ où k est une constante ne dépendant que de la température et qui se calcule par la loi d'Arrhenius. Nous nous intéresserons à la formation de C₂H₂D₂ en fonction de la durée d'exposition :

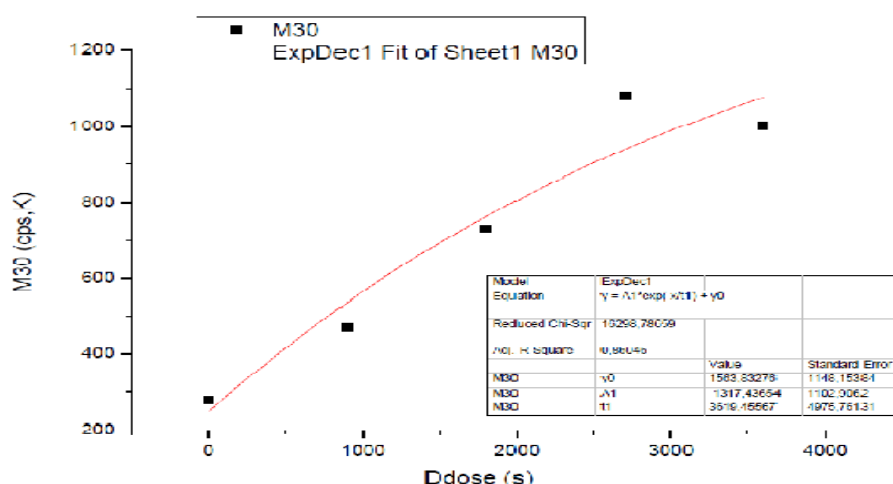


FIGURE 12: Représentant la dispersion des aires de C₂H₂D₂ pour différents temps de dépôt

Remarque : La quantité de matière de C₂H₂D₂ croît également de façon exponentielle avec la durée d'exposition du C₂H₄ au jet de D. Donc C₂H₂D₂ est un produit de la réaction étudiée. Ensuite, nous nous intéresserons à la formation de C₂D₄ en fonction de la durée d'exposition :

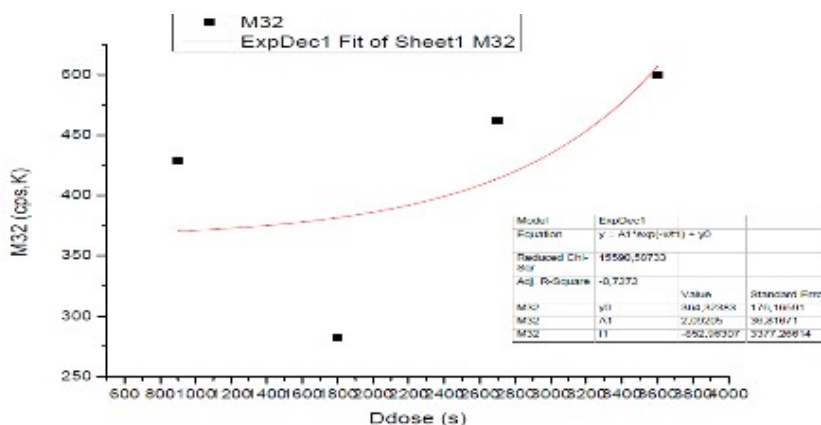


FIGURE 13: Représentant la dispersion des aires de C₂H₂D₂ pour différents temps de dépôt

Remarque : La quantité de matière de C₂H₂D₂ croît également de façon exponentielle avec la durée d'exposition du C₂H₄ au jet de D. Donc C₂H₂D₂ est un produit de la réaction étudiée. De plus, la quantité de matière de C₂H₂D₂ semble converger vers une valeur fixe lorsque le temps d'exposition au D tend vers l'infini. Cela veut donc certainement dire que la réaction est limitée dans le temps et qu'elle finit donc par s'arrêter. Nous sommes donc en mesure de supposer que la réaction de deutération de C₂H₂D₂ n'est pas totale en MIS et qu'un équilibre thermodynamique s'installe en limitant la réaction.

4.1.3 Taux de décroissance d'O2 et C2H4

Il nous reste donc à déterminer le taux de décroissance des molécules d'O2 puis C2H4. Le taux de décroissance est le nombre d'atome qu'il faut envoyer pour détruire une molécule d'O2 et C2H4. Ce dernier, mesure la proportion de O2 et C2H4 sous forme de pression partielle.

Le taux de décroissance se calcule avec la formule suivante:

$$\text{Taux décroissance} = \frac{\text{Nombre (cps) O2 seul} - \text{Nombre (cps) O2+D (en fonction du temps)}}{\text{Nombre (cps) O2 seul}}$$

A 30 min le taux de décroissance d'O2 est :

$$\text{Taux de décroissance (30 min)} = \frac{45000 - 15500}{45000} = \boxed{65 \%}$$

Donc le taux de décroissance d'O2 est 65 % et donc le dioxygène a été consommée à 65 %.

Ensuite, le taux décroissance à 60 min pour C2H4 est de 46 % donc nous déduisons que C2H4 a été consommée par le deutérium à 46 % .

Conclusion : Nous pouvons conclure que le dioxygène est une molécule très réactive par rapport à l'éthylène. En ce qui concerne les enthalpie de réaction plus une liaison est " forte ", plus son enthalpie est élevée. De plus, les enthalpies exothermiques peuvent fonctionner si leur barrière est moins élevée.

La molécule C2H4 est plus stable que O2 ce qui explique sa difficulté à être dissocié . Ensuite, le taux de décroissance permet nous en déduire que la molécule d'éthylène est moins réactive en raison de la stabilité de la liaison C=C.

VI] ETUDE DE LA FORMATION DE LA MOLECULE FORMAMIDE

5.1.1 Présentation de la molécule

La molécule de formamide, de formule brute NH_2CHO est le plus simple des amides, c'est à dire des molécules possédant un atome d'atome N, lié au groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$. Les amines constituent une famille importante pour la biochimie, parce qu'ils sont responsables de la liaison peptidique entre les différents acides aminés qui forment les protéines. La détection de la formamide au voisinage d'un Soleil en formation pourrait ainsi représenter une pièce importante du puzzle de la chimie prébiotique.

La formamide est étudiée dans un laboratoire d'astrophysique afin de comprendre son mécanisme de formation dans le milieu interstellaire notamment afin de produire et isoler des espèces chimiques organiques d'intérêt astrophysique. La molécule Formamide a été observée dans des régions de formation d'étoiles et des nuages moléculaires.

5.1.2 Dispositif VENUS

Le dispositif VENUS (VERs NOUvelles Synthèses) permet d'étudier les réactions se produisant à la surface des grains de poussières à basses pression et faible température.

Il a été mis en place en 2012, il est utilisé pour étudier la réactivité de monoxyde d'azote NO, hydrogène H, de formaldéhyde H_2CO , le méthanol CH_3OH et de molécules complexes résultantes du mélange comme l'Amino_méthanol $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ainsi le co-dépôt entre NO et H_2CO avec les atomes d'hydrogènes H.

Les expériences ont été réalisées par Than (une doctorante) pour étudier la réactivité de la Formamide, de formule NH_2CHO avec l'hydrogène. Elle a donc utilisé le dispositif VENUS en faisant une expérience sur la surface l'or.

5.1.3 Structure de VENUS

VENUS est constituée d'une chambre principale (pression de l'ordre 10^{-10} mbar) contenant le porte-échantillon dont la surface en cuivre dorée d'une couche en Or. Cette surface peut être réchauffée ou refroidie à l'équilibre entre un cryostat et une résistance chauffante au contrôleur Lakeshore. Cette couche est une bonne surface, réfléchissante qui ne s'oxyde pas, qui n'est pas réactive, neutre par conséquent, elle réfléchit bien l'infrarouge (petit disque au milieu de la figure). Et d'une chambre intermédiaire (pression de l'ordre 10^{-8} mbar) permettant de caractériser les gaz provenant des cinq jets atomiques ou moléculaires avant leur introduction dans la chambre principale. Le plus gros avantage de ce dispositif est qu'il comporte cinq jets atomiques ou moléculaires, ce qui permet d'étudier des actions de plusieurs espèces (3, 4 ou 5) simultanément en variant les flux des gaz et la durée de dépôts. La présence de nombreux jets tout en respectant un angle assez proche de la normale pour l'incidence sur la surface est une configuration techniquement difficile à mettre en oeuvre du fait de l'encombrement créée par les jets eux-mêmes, seuls trois jets sont opérationnels (Jet du haut, Jet central et Jet de droit).

5.1.4 Mécanismes de formation de NH₂CHO:

Détermination de la monocouche par réalisation de dépôt de NO à plusieurs doses, dans les conditions de la température très faible de la surface plus précisément à T= 10K. La mesure effectuée en prenant soin de remonter le QMS et reculer la surface c'est-à-dire en déterminant la meilleure position du QMS par rapport à la surface de l'Or.

5.1.5 Définition de la monocouche

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, nous définissons **une monocouche** (on notera ML. Pour monolayer), comme le nombre de molécules minimal suffisant pour remplir une unité de surface.

La référence est prise pour l'eau, et vaut par convention 1ML= 10¹⁵ molécules cm⁻³. Cette unité nous permet de mieux quantifier le taux de remplissage, et de définir deux régimes distincts :

- Un régime **sub-monocouche**, pour lequel toute la surface n'est pas encore remplie, il reste donc des sites d'adsorption.
- Un régime "**multicouche**" où ("**multi layer**") pour lequel la surface est déjà saturée par une couche de molécules, il y aura donc des recouvrements.

Mon maître de stage Francois DULIEU a supposé que la réaction clé qui pourrait être pour la production de la formamide (**Masse 45**) serait : $\text{H}_2\text{CO} + \text{NHOH} \rightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$

Afin de parvenir à cette réaction , de nombreux tests ont été réalisés :

TEST 1 -Dépôt de NO pendant 40 minutes (suivi IR → 5 ML) (10 K)

Paramètre des jets:

NO jet C	H jet R
P_CR: 1,7 e ⁻⁴ mbar	P_CR : 2,3e ⁻³ (mbar)
Débit / 0,125 sccm	Flux : 0,21 sccm
	P: 85 W
	Taux: 80 %
	QMS CHP: 4000 cps

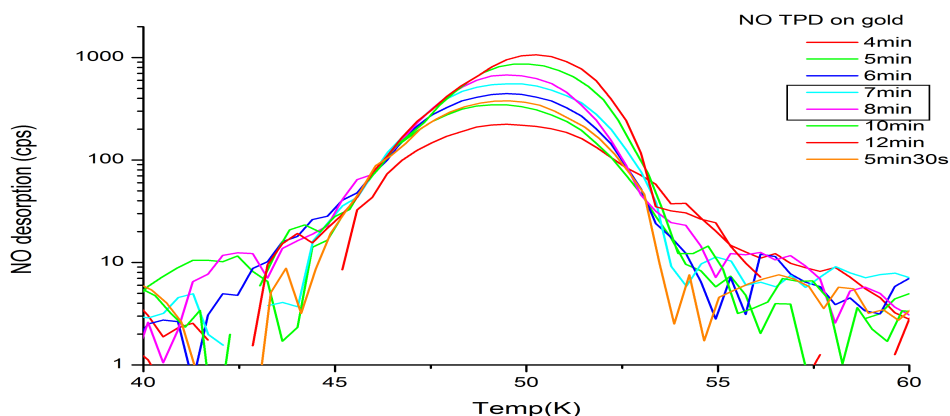


FIGURE 14: TPD Dépot 40 min de NO (monocouche)

Remarque : par TPD, il ya une mono-couche de NO qui correspond de 7-8 minutes (voir ci-dessus) Après plusieurs dépôts, on constate la superposition du pic de la désorption de NO à basse dose (<1ML) qui est large (entre 40 et 60K), et le pic de la désorption multicouche qui se fait à plus basse température (entre 44et 60K). La surface de NO est remplie. Ces molécules occupent la totalité de la surface et prennent toute la place. On remarque que la désorption de différentes quantités déposées, ne se fait pas à la même température, l'énergie d'adsorption n'est donc pas constante. On voit qu'à partir de 8 min les désorptions où se croisent et à la même température. Cela nous mène à déduire que la cinétique de désorption suit le premier ordre. On conclut que notre mono-couche est située à 7-8 min.

➤ **TEST 2- Co-déposition {NO+H₂CO+H} à 10 K**

Produits obtenus : M32 (CH₃OH) désorption à 152 K, M33 (NH₂OH) désorption à 180 K et formation de la molécule formamide M45 (NH₂CHO) désorbe à 200 K.

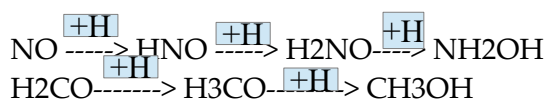
➤ **TEST 3-Expérience de {NO +H} à 10 K**

a. But

C'est d'estimer le temps de dépôt de NO nécessaire pour que l'hydrogène le fasse complètement disparaître.

b. Protocole :

- Dépôt de NO +H pendant 40 minutes (suivi IR--> 5 ML)) (10K)



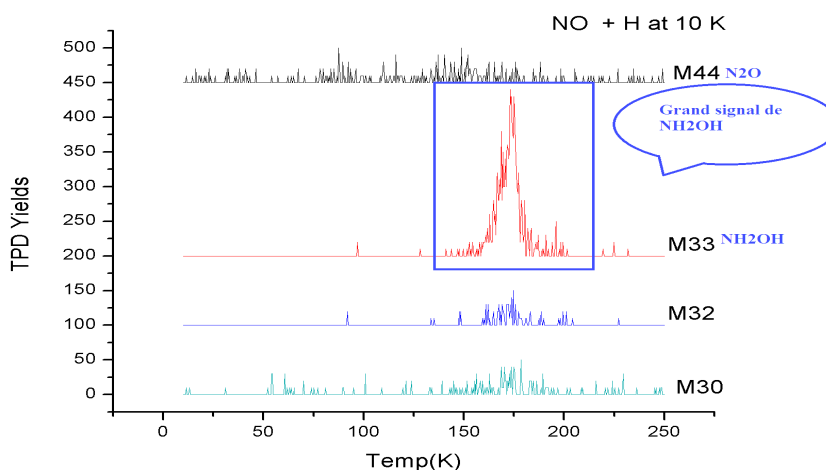
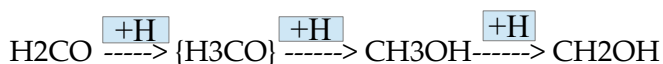


FIGURE 15: TPD de {NO+H} à 10 K

Produits obtenus: NH₂OH M33 (hydroxylamine) à 180 K

➤ **TEST 4- Co-deposition de [H₂CO+H] à 10K**

[H₂CO +H] a 10 K – 40 minutes



On a une barrière avec CH₃OH ---> H₃CO

Certaines molécules ont besoin d'une haute température (Effet Tunnel) pour pouvoir se former qui est appelée barrière.

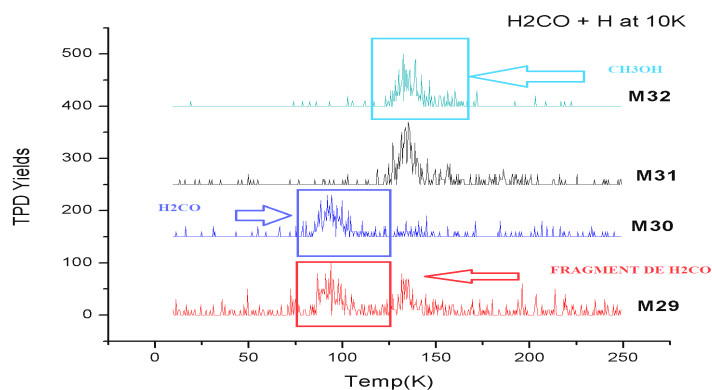


FIGURE 13: TPD de {H₂CO +H} a 10 K

Observation: Dans le spectre TPD, nous observons clairement les bandes H₂CO . Présence de M31 dans les TPD de H₂CO et ça désorbe après l'eau .La molécule de H₂CO se détruit après l'irradiation de 40 min par les atomes d'hydrogène. De plus, présence de la M32 (CH₃OH) à 150K.

➤ **TEST 5-{NH₂OH}+{H₂CO+H} A 10K**

Remarque: {NO +H } a 10 K et 160 k dans le but d'enlever NO, H , N₂O et H₂O après que la température ait refroidit jusqu'à 10 K .

Produits obtenus par TPD: NH₂OH, H₂CO, H₂O, CH₃OH



FORMAMIDE N'EST PAS DÉTECTÉ \implies H₃CO + NH₂OH ~~----->~~

➤ TEST 6- {H₂O} + {NO+ H₂CO +H} à 10 K

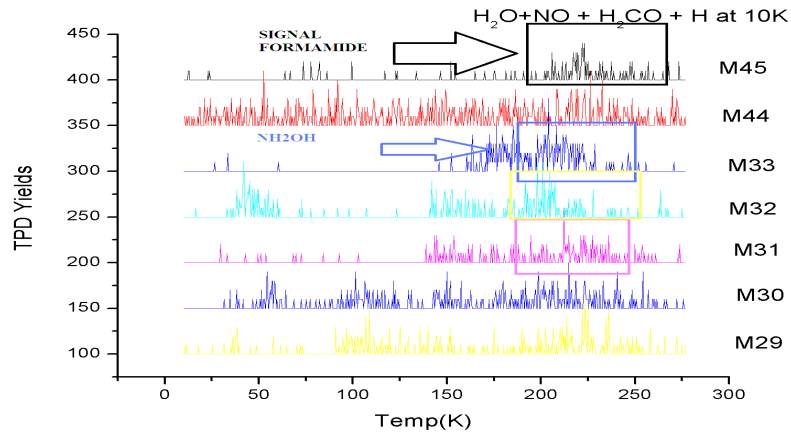
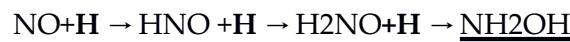


FIGURE 16: TPD de {H₂CO}+ { NO+H₂CO +H } à 10 K

Produits obtenus : Il y'a deux fois plus de NH₂CHO M45 . Or, il y'a beaucoup moins de CH₃OH et NH₂OH. L'eau est un catalyse chimique qui permet de séparer les réactifs comme NO. De plus, aide NHOH et aide la formamide

➤ TEST 7- {NH₂OH}+{H₂CO }à 10 K

L'équation d'hydrogénation devrait être :



Présence d'une BARRIÈRE (Ce passage est lent et non favorisé l'hydroxylamine ne se forme pas ou très peu)

Produits obtenus :très peu de NH₂CHO désorption vers 220 K

Ensuite, nous remarquons une désorption de NH₂OH (M33) ainsi que son fragment NHOH (M32) vers 160K . De plus,une grande désorption de H₂CO (M30) et son fragment (M29) et un signal faible d'H₂O.

➤ TEST 8- {NH₂OH} +{H₂CO +H₂O} à 10K

Produits obtenus : Il y'a H₂CO et NH₂OH restant et il y'a un signal faible en ce qui concerne M45 (la formamide)

➤ TEST 9- { NO +H } à 40 K

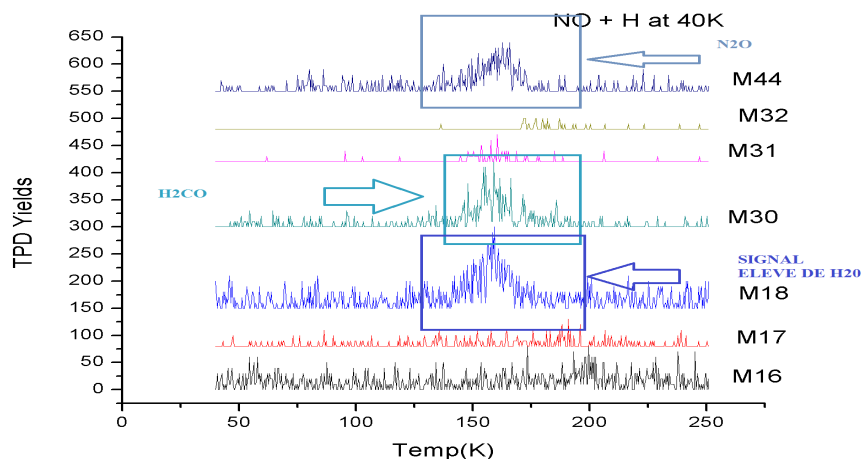


FIGURE 17: TPD de { NO +H} à 40 K

Si nous comparons avec 10 K et 40K : nous déduisons que « H » n'a pas le temps de réagir avec la réaction .A 10 K « H » s'est évaporé et nous obtenons un pic très faible de NO.

Produits obtenus: Présence de très peu de NH₂OH et un fort signal de H₂O M 18

- H₂CO M 30 , D₂O M44

Plusieurs équations ont été déduites :

Réaction (1) : - NO +H → HNO

(2) : -HNO +H → H₂NO +H

(3) : HNO +NO → N₂O + OH

La cinétique de la réaction (2) est inférieure par rapport à la réaction (3)

➤ **TEST 10- {H₂CO+H} à 40 K**

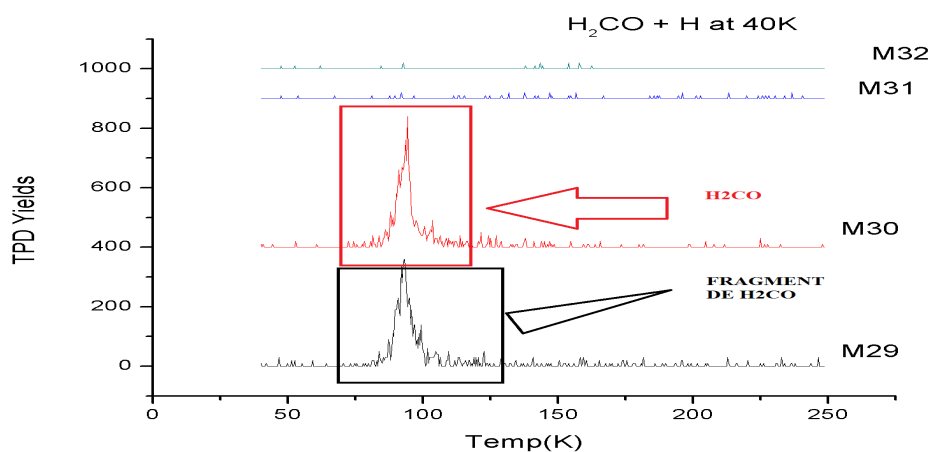


FIGURE 18: TPD de {H₂CO +H } à 40 K

Produits obtenus : H₂CO (M30) et plus du tout de production du méthanol.

➤ **TEST 11- {NO +H₂CO+H} à 40 K**

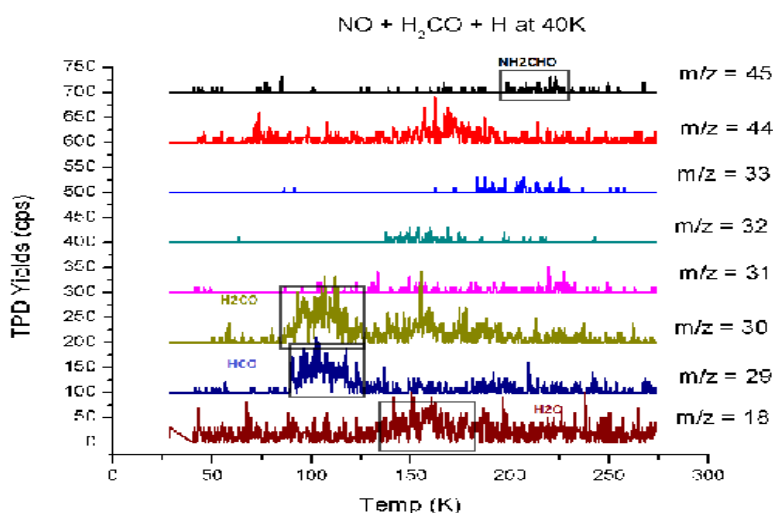


FIGURE 19: TPD de {NO+H₂CO+H} à 40 K

- Produits obtenus** :- NO et H₂CO restant
 - NH₂OH { 170 K – 230 K} et HNOH.
 -
 ➤ **TEST 12- {H₂O}+{NO+H} à 40 K**

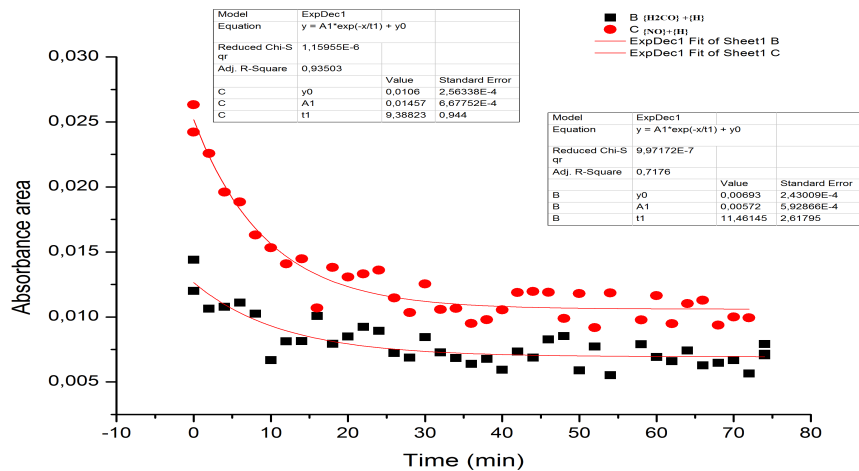
Produits obtenus :- La molécule N₂O (M44) désorbe à 165K, présence d'un grand signal mais encore faible que {NO+H} à 40 K sans l'eau et une Co-désorption de NO (M30) et H₂O (M18) vers 160K.

Conclusion : Nous déduisons que l'eau à deux aspects physiques et chimiques :

- **Un aspect physique** : l'interaction de l'eau est grande par rapport à O₂. De plus, H₂O augmente la taille de l'échantillon en formant un duvet . La présence d'eau peut tuer la réaction et favorise la formation de la formamide.
- **Un aspect chimique** : favorise la catalyse chimique et permet de séparer les réactifs comme NO. De plus , H₂O peut prêter ou donner un ion H⁺ et aide la catalyse.

Grâce à ces deux aspects nous pouvons déduire que l'eau est en quelque sorte « responsable » pour la production de la molécule de la formamide. En effet, la présence de l'H₂O permet de faire passer la barrière ou augmenter le temps de réactivité.

A 10 K , nous pouvons conclure que les résultats sont meilleurs que les résultats à 40 K. En effet , à 40 K , nous avons que les espèces HNOH et NH₂OH et donc pas de formation de la formamide alors à 10 k on a signal plus élevée pour la formamide.



GRAPHE 20 : représentant la courbe d'absorbance Infrarouge

Observation : Le Graphique ci-dessus représente la courbe d'absorbance Infrarouge. Nous pouvons en conclure avec la décroissance de la courbe (rouge) que NO à bien réagit avec H car il y'a une réduction de 2 monocouches. De plus, nous pouvons remarquer qu'il y'a deux plateaux de stabilités à 30 min et donc NO et H2CO (courbe noire) restent sur la surface. Donc il n'y a pas d'absorption.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce stage était de bien comprendre comment les molécules réagissent sur les surfaces froides. En effet, nous avons pu mettre en évidence les produits résultants de la deutération de O₂ et C₂H₄ dans les conditions du milieu interstellaire avec des atomes de D et H. On a étudié l'hydrogénation de O₂D et on a montré que cette réaction est possible et exothermique. On ne peut former que les espèces deutérés DHO par cette réaction de surface.

On a étudié la deutération de C₂H₄ et on a montré que la réaction était exothermique. On a détecté la formation des produits l'éthylène qui se trouvait sur une surface de graphite à 10 K et exposé au D. Cette réaction chimique est un exemple d'astrochimie pouvant se dérouler à la surface des grains dans les nuages moléculaires. Il existe une multitude d'autres réactions possibles impliquant d'autres molécules, d'autres composés chimiques et leurs études se font parfois sur plusieurs mois voir plusieurs années...

Afin de poursuivre notre expérience de deutération dans un futur plus ou moins proche, il serait intéressant de chercher à mettre en évidence d'éventuels autres produits qui pourraient se former dans l'enceinte d'une surface recouverte de glace d'eau amorphe. Ceci dans le but de simuler la surface des grains interstellaires...

BILAN PERSONNEL

J'ai eu la chance de trouver un stage dans un domaine que je souhaitais découvrir. Ayant pour projet de réaliser un master de physique, ce stage m'a permis de découvrir en partie l'astrophysique et l'astrochimie m'a confronté dans mon choix de poursuivre mes études au-delà de la licence. Durant ce stage, j'ai eu l'occasion de réutiliser une partie de mes connaissances pratiques acquises au long de mes trois années de licence Physique-Chimie. Les compétences exigées lors des cours à l'Université (précision, rigueur, concentration...) servent au quotidien dans le monde de l'entreprise. De plus, tout au long de ce stage, j'ai toujours été bien entourée et bien encadrée. Les explications nécessaires m'ont été données pour que je puisse ensuite me débrouiller seule dans la réalisation de mes manipulations. Cela m'a permis de prendre plus confiance en moi. J'ai rapidement eu ma propre marge de manœuvre en ce qui concerne l'organisation du travail que j'avais à réaliser. Par ailleurs, la bonne ambiance qui régnait dans les laboratoires m'a permis de me sentir à l'aise dès les premiers jours. De plus, j'ai eu l'occasion d'assister à une conférence à l'Institut d'Astrophysique de Paris intitulé : « Small interstellar molecules and what they tell us ».

Ce stage m'a appris à développer aussi bien l'esprit d'équipe que l'autonomie.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Université Cergy-Pontoise. Université de Cergy-Pontoise [en ligne]. Disponible sur <<http://www.u-cergy.fr/fr/index.html>>

[2] Observatoire de Paris LERMA. LERMA UMR 112 [en ligne]. Disponible sur <<http://lerma.obspm.fr/>>

[3] Macro MINISSALE. Physics and chemistry at the surface of interstellar dust grain : the influence of O-atom diffusion and chemical desorption on a H-N-C-O reaction network. PhD thesis. Université de Cergy Pontoise. 2011.

[4] National Institute of standards and Technologies. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

[5] Utilisation du logiciel « Mendeleev »

[6] <http://www.lactualitechimique.org/La-formation-de-molecules-dans-le-milieu-interstellaire>

[7] Lionel AMIAUD. Interaction d'atomes et de molécules d'hydrogène avec des surfaces froides à très basse température: formation des molécules simples dans le milieu interstellaire. PhD thesis. University de Cergy Pontoise. 2006.

[8] <http://biblioweb.u-cergy.fr/theses/2011CERG0514.pdf>

[9] These s de de Mokrane : <Experimental evidence for water formation via ozone hydrogenation on dust grains at 10 K.> publiée en 2009 . Disponible sur « <https://arxiv.org/pdf/0907.5173.pdf> » .