



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

Stécy Martinvalet

Licence 3 Physique-Chimie

33 Boulevard du Port,

95000 Cergy-Pontoise 95031

Laboratoire LERMA-Cergy

UMR 8112 du CNRS

5 mail Gay Lussac

Neuville-sur-Oise

FORMATION DE MOLECULES INTERSTELLAIRES **SUR LES SURFACES FROIDES**



Rapport de stage du 02/05 au 02/06

Promotion 2017

Remerciements

Il n'est jamais simple pour un étudiant de trouver un stage, c'est pour cela que je tiens à remercier le laboratoire LERMA-CERGY de m'avoir accueillie pendant 1 mois, une courte durée qui m'a énormément appris.

Je tiens tout particulièrement à remercier Mr François DULIEU qui a été mon tuteur de stage. Merci de m'avoir expliqué avec beaucoup de soin les notions d'astrophysique, d'avoir partagé ses connaissances sur ce domaine et de m'avoir accordée votre confiance tout au long du stage.

Je remercie également Mme Henda CHAABOUNI, Emanuele CONGIU, maîtres de conférences, et Mr Saoud BAUCHE, ingénieur de recherche, car chacun d'entre vous a su trouver un peu de temps pour m'aider dans mes missions.

Je remercie mes collègues de stage, Thanh NGUYEN et Sow ABDELLAHI tous les deux doctorants ainsi que Katia SOUFIT, étudiante en deuxième année de master de Physique-Chimie, pour m'avoir expliqué convenablement et partagé des résultats qu'ils avaient obtenus pour leurs recherches.

Toutes ces personnes de l'équipe ont contribué à rendre mon stage de troisième année intéressant, motivant et enrichissant et surtout m'ont beaucoup aidée pour la définition de mon projet professionnel. Je suis fière d'avoir pu travailler avec toute l'équipe.

Introduction

Il y a environ 15 milliards d'années, l'univers et le temps ont commencé par le Big Bang. Les observations du ciel nocturne montrent que les étoiles et les galaxies s'éloignent de nous en nous disant ainsi que l'univers est en expansion.

Le milieu interstellaire (MIS) est le milieu dans lequel baignent les étoiles. Il fait partie de leur cycle de vie et de leur destruction. Il joue un rôle important dans l'évolution de notre galaxie. Il contient 99% de gaz (hydrogène H et hélium He principalement) et 1% de poussière. La poussière est le terme en astronomie pour les solides de petites tailles. Les grains solides dans l'espace sont composés d'éléments très courants (carbone C, oxygène O, magnésium Mg et silicium Si). Les deux matériaux principaux sont des silicates (sable) et du carbone (diamant, graphite).

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'Univers : 75 % en masse et 92 % en nombre d'atomes. Il est également le composant principal des nébuleuses et du gaz interstellaire et est au cœur de plusieurs questions fondamentales en astrophysique.

L'astrochimie est l'étude qui nous permet d'analyser les différentes phases possibles de l'origine de la vie. En effet, au cours de la formation des étoiles et des planètes, la chimie fait évoluer les atomes et molécules jusqu'aux acides aminés et aux sucres.

J'ai réalisé ce stage d'observation au laboratoire LERMA- Cergy (**L**aboratoire d'**É**tude du **R**ayonnement et de la **M**atière en **A**strophysique). Leur but d'étude est de comprendre les mécanismes de formation des molécules à la surface des grains interstellaires dans les conditions du vide du milieu interstellaire par le biais de l'expérience **VENUS** (**VE**rs de **NoU**velles **S**ynthèses) et de l'expérience **FORMOLISM** (**FOR**mation des **MOL**écules dans le **M**ilieu **I**nter**S**tellaire).

Table des matières

Remerciements.....	2
Introduction.....	3
Présentation du l'laboratoire LERMA-Cergy.....	5
Présentation de VENUS et FORMOLISM.....	6
Contexte scientifique du stage.....	10
Appareillage et Conditions expérimentales.....	11
Synthèse de la formamide.....	12
Expériences.....	18
Taux de dissociation.....	19
Expérience dioxygène et deutérium.....	19
Enthalpie standard de formation.....	21
Expérience éthylène et deutérium.....	22
Taux de décroissance.....	22
Calibration du flux d'un jet atomique.....	23
Conclusion	24
Annexes.....	25
Bibliographie.....	30

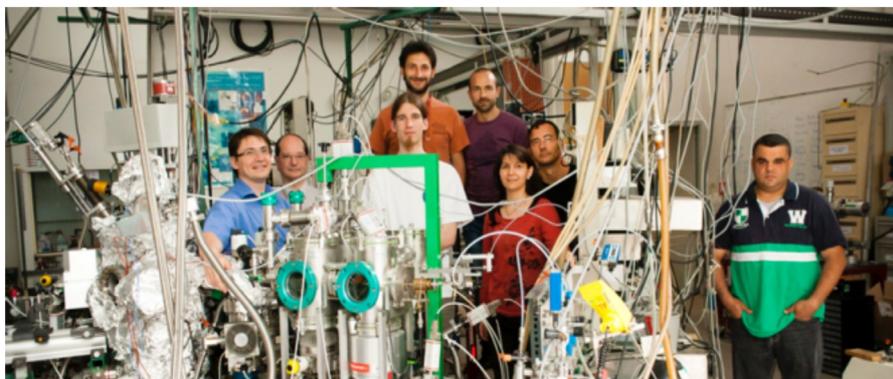
Présentation du laboratoire LERMA-Cergy

Le LERMA, Laboratoire d'Etude du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique, est un laboratoire de recherche situé à l'Université de Cergy-Pontoise sur le site de Neuville-sur Oise. Le laboratoire est une unité mixte de recherche dans le cadre de l'UMR 8112 du Ministère de l'Education Nationale et du CNRS. Le LERMA regroupe des laboratoires de l'Observatoire de Paris et de Meudon (92), de l'ENS Paris et des universités Paris 6 et Cergy-Pontoise. Le laboratoire est principalement constitué de professeurs, maîtres de conférences, de techniciens, d'ingénieurs et de doctorants. A l'aide des deux dispositifs installés sur le site de Neuville-sur Oise (FORMOLISM et VENUS) l'équipe se propose de répondre à « Comment se forment les molécules qui composent notre Univers ? ». Pour répondre à cette question, les travaux de cette équipe sont dirigés sur les thèmes suivants :

- Formation de petites molécules sur des surfaces d'intérêt astrophysique simulant les grains interstellaires à très basses température. (Interactions gaz-surfaces)
- Les anomalies de rapports isotopiques et de spin nucléaires
- La réactivité sur des surfaces froides

C'est pour répondre à cette question qu'ils fabriquent et réalisent des expériences d'astrophysique et plus précisément d'astrochimie de laboratoire qui simulent les conditions extrêmes du milieu interstellaire.

Ma candidature à ce stage s'est faite dès le mois d'octobre avec présentation de mon CV et de ma lettre de motivation. Auparavant, on m'avait déjà fait une visite du laboratoire où les chercheurs m'ont expliqués leurs thématiques de travail et leurs projets. La curiosité de vouloir en apprendre plus m'as poussée à postuler pour ce stage et à y être acceptée quelques mois plus tard.



Présentation de VENUS & FORMOLISM

Le dispositif VENUS

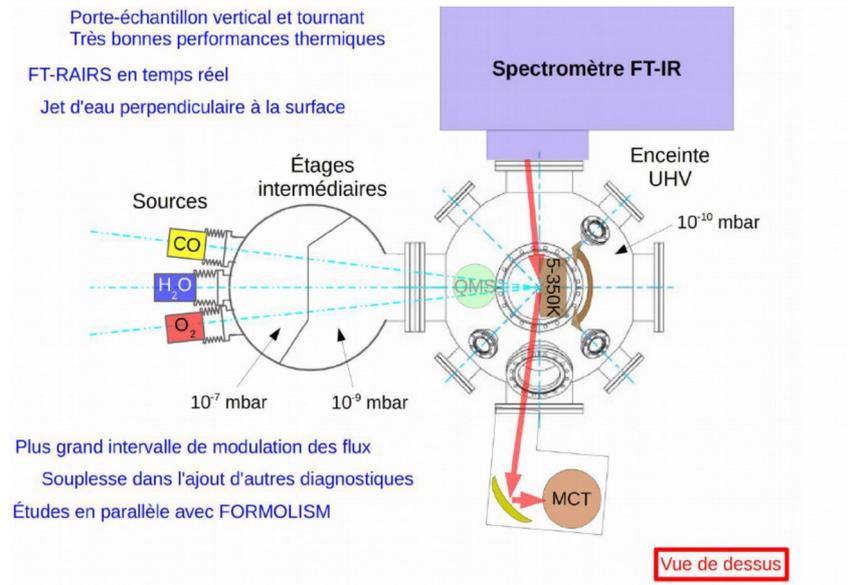
Le dispositif VENUS (VErs de NoUvelles Synthèses) a été mis en place en 2011 et permet principalement d'étudier le processus de formation des différentes espèces présentes dans le MIS se produisant à la surface des grains de poussières à basses pressions et faibles températures.

L'expérience VENUS est composée de 5 jets qui envoient des molécules sous forme de gaz qui se déposent sur une surface équipée d'un porte échantillon et d'un miroir d'or déposé. L'or est un composant très important car il permet d'obtenir une meilleure réflexion de l'infrarouge, il ne s'oxyde pas et ne réagit pas. Le grand nombre de jets atomiques ou moléculaires est un avantage pour ce dispositif car il offre de nouveaux horizons au laboratoire en termes de synthèses moléculaires ce qui permet d'étudier des réactions de plusieurs espèces simultanément en faisant varier les flux des gaz et la durée de dépôts. Néanmoins, 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 œuvre du fait de l'encombrement créée par les jets eux-mêmes. De ce fait, seuls trois jets sont opérationnels (Jet du haut, Jet central et Jet de droite).

VENUS est constituée d'une chambre principale dont la pression est de l'ordre 10^{-10} mbar 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. Ce sont les enceintes à vides qui permettent de travailler dans ces conditions de basses pressions afin de se rapprocher le plus possible de la pression dans le MIS. Le pompage de l'enceinte ultravide est assuré par une pompe turbo moléculaire (1000L/S). Le terme « Ultravide » est utilisé lorsque l'élément moléculaire le plus abondant est le dihydrogène.

Afin d'interpréter les résultats, l'expérience VENUS est composée d'un spectre de masse à quadripôle (QMS) qui permet la caractérisation des molécules désorbant de la surface: c'est la technique de désorption programmée en température (TPD), contrôlé par le logiciel *LABVIEW* qui nous permet d'avoir les spectres de masse des molécules

Schéma du dispositif VENUS



Le dispositif FORMOLISM

L'expérience FORMOLISM a été conçue en 2001 pour étudier le processus de réaction physico-chimique de formation de molécules présentes dans le MIS ainsi qu'à étudier les interactions d'atomes et de molécules sur des glaces d'eau ou sur des surfaces sèches (silicates ou composés carbonés) à très basses pressions et températures. Elle est constituée des appareils expérimentaux suivant :

1. Une enceinte ultravide (UHV)

Une enceinte principale sous ultravide de pression de l'ordre de 10⁻¹⁰ mbar de densité moyenne de 10⁶ molécules / cm³ proche de celle du MIS. C'est sur la surface qui est située dans cette enceinte que s'opèrent les réactions chimiques étudiées. Cette enceinte sous ultravide est elle-même connectée à un réseau de trois chambres en acier inoxydable toutes reliées entre elles. Un système de pompage différentiel permet d'obtenir un vide progressif de plus en plus important à l'intérieur des chambres. L'intérêt de ce système de pompage différentiel est qu'il permet d'abaisser progressivement la pression au sein du dispositif. En son absence, il serait pratiquement impossible de déposer des réactifs au sein de l'enceinte sous ultravide car l'écart entre la pression atmosphérique et celle requise pour l'ultravide est trop importante.

2. Un QMS (Spectromètre de Masse à Quadripôle)

Cet instrument est utilisé afin de détecter les molécules présentes qui désorbent à la surface en phase gazeuse dans l'enceinte. Il est situé dans l'enceinte principale sous ultravide. Il permet aussi d'analyser le contenu d'un jet moléculaire. Le détecteur d'ions génère au moment de l'impact un courant électrique qui est ensuite converti en un signal numérique exprimé en nombre de coups par seconde (cps).

3. Un porte-échantillon

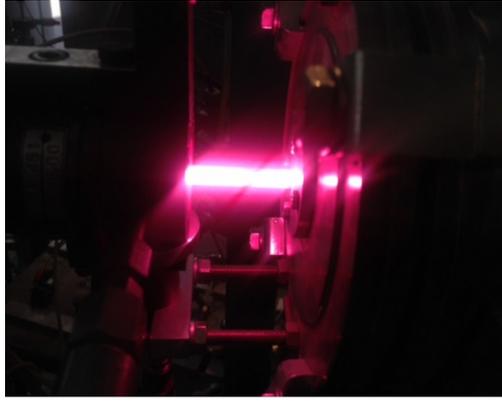
A l'intérieur de l'enceinte sous ultravide se trouve une surface en graphite réfléchissante nommée porte-échantillon. Cette surface est refroidie par un cryostat qui est un instrument qui permet d'obtenir des températures cryogéniques (très basses, 8K) grâce à un cycle de compression/détente d'hélium permettant d'atteindre une température extrême d'environ 4K. On obtient ainsi une bonne simulation du MIS. A l'extrémité se trouve une surface en graphite grise là où les molécules sont déposées.



QMS et Porte-échantillon

4. Deux jets atomiques

FORMOLISM est équipé de deux jets atomiques ou moléculaires. Ainsi nous pouvons déposer jusqu'à deux réactifs différents sur la surface du porte-échantillon. En fonction de nos expériences, le jet 2 servira à déposer le dioxygène ou l'éthylène et le jet 1 introduira les atomes de deutérium obtenu par dissociation moléculaires du D_2 en réalisant un plasma (cf. Expériences)



Le plasma de D₂ résultant de l'ionisation des molécules par les ondes électromagnétiques

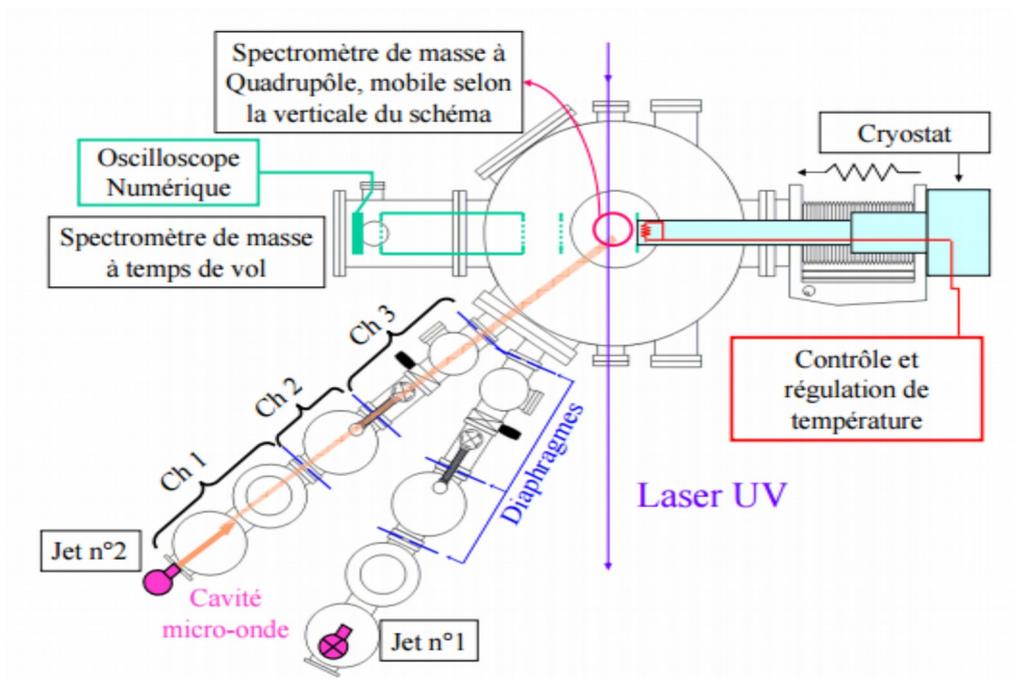


Schéma du dispositif FORMOLISM

Contexte scientifique du Stage

Le travail expérimental effectué durant ce stage d'observation au laboratoire LERMA-Cergy a été essentiellement la réalisation de TPD (Désorption Programmée en Température) sur l'expérience FORMOLISM. Cette étude est importante pour comprendre aussi bien les processus élémentaires de la chimie que les phénomènes physico-chimiques qui mènent à la formation et/ou à la destruction des molécules interstellaires complexes.

Nous avons également étudié la synthèse d'une molécule nommée formamide. Les expériences de la synthèse ayant déjà été réalisées avant mon arrivée il restait l'occasion de l'étudier de façon approfondis. En effet, la formamide qui a pour formule brute NH_2CHO , est une molécule qui a été détectée dans le MIS et est relativement une molécule clé dans l'apparition de la vie.

Le travail du laboratoire s'effectue en différentes phases :

- La construction et la calibration des dispositifs
- L'acquisition de nouvelles données
- L'analyse et la compréhension des résultats obtenus
- La participation aux séminaires
- La réalisation et la présentation des articles scientifiques

Dans mon stage, j'ai pu voir les quatre premiers aspects de travail au laboratoire.

Appareillage & Conditions expérimentales

Les Logiciels

→ *MASSsoft*

Il s'agit du logiciel permettant le pilotage du spectromètre de masse. Il offre 7 modes de fonctionnement dans sa version la plus complète. Le plus souvent, nous avons travaillé avec 2 modes:

- Le Bar : Il permet de lancer une analyse de l'enceinte sans avoir à choisir la masse particulière. Il est présenté sous forme d'histogramme donnant les masses des espèces dont nous sommes en présence. (nombre de coups/secondes en fonction de la masse)
- Le MID : Il permet de choisir les masses dont on désire suivre l'évolution et donne pour chacune d'elles le nombre de coups moyen par seconde détecté par le QMS signal au cours du temps. Il donne également l'évolution de la température.

→ *Labview*

Le logiciel Labview intervient dans :

- le contrôle de la température de la surface via la plateforme Lakeshore
- le contrôle du flux de gaz suite à l'installation du débitmètre
- la gestion des radiofréquences pour la formation du plasma
- la lecture des pressions à l'intérieur du dispositif

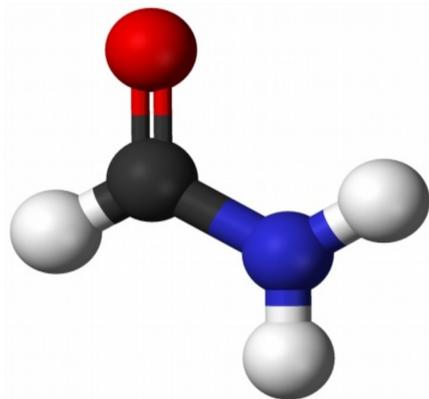
→ *Origin*

Origin 8 est un logiciel d'analyse et de traitement des données. Il s'apparente aux tableurs que l'on a l'habitude de manipuler avec en plus des fonctions plus complexes et plus adaptées aux scientifiques. On analyse de façon plus complète les données obtenues par le logiciel MASSsoft.

→ *Opus*

Le logiciel OPUS est utilisé pour obtenir le spectre Infra Rouge des molécules obtenues après manipulation.

Synthèse de la Formamide



Identité: Formamide → NH₂CHO

- Masse 45
- Toxique
- Energie d'ionisation 10,16 eV
- Apparence : liquide incolore visqueux

La molécule de formamide, NH₂CHO est le plus simple des amides, c'est-à-dire une molécule possédant un atome d'azote N lié à un groupement carbonyle C=O.

De récentes recherches ont pu prouver que la formamide est désormais une molécule clé dans l'apparition de la vie. En effet, la présence de formamide a été détectée dans l'environnement d'une étoile de type solaire en formation dans la nébuleuse de Rho Ophiuci. Cette découverte peut marquer une nouvelle étape de notre compréhension du développement de la complexité astrochimique dans l'histoire du système solaire. La molécule NH₂CHO peut être le point de départ commun de la synthèse prébiotique de molécules tels que les acides aminés, sucres, acides nucléiques, acide carboxyliques...

C'est donc pour cela que les chercheurs du laboratoire du LERMA se sont penchés sur le fonctionnement de la formation de cette molécule.

Le but de ce travail a été d'analyser à travers des réseaux de réactions chimiques simples, la formation de la formamide NH₂CHO en combinant plusieurs molécules et atomes comme: H, H₂O, H₂CO, NO, NH₂OH toutes présentes dans le MIS. Les expériences ont été réalisées par une doctorante Thanh NGUYEN qui nous a expliqué ses résultats et ses méthodes d'analyses. Nous avons pu identifier ensuite avec mon tuteur de stage François Dulieu la réaction clé qui serait la plus probable à la production de la formamide : **H₂CO + NHOH → NH₂CHO + H₂O**

Pour le découvrir, de multitudes de test ont été réalisés :

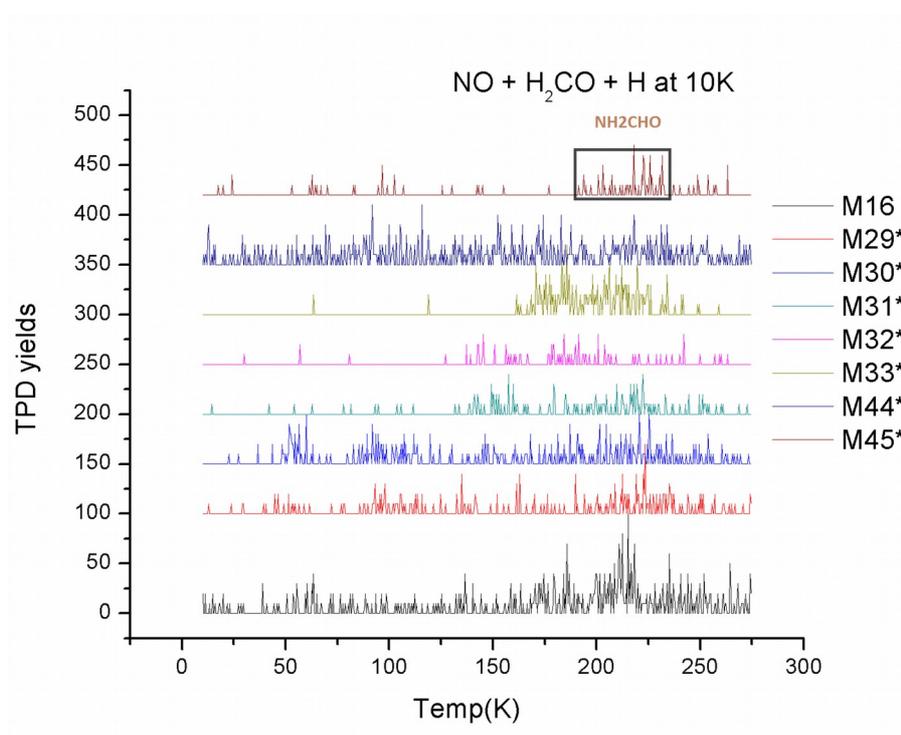
- **TEST 1 : {NO+H₂CO+H}10K,40min**

Co-dépôt des 3 molécules en même temps pendant 40min à 10K

Résultats & Commentaires

- Formation du produit NH₂CHO (Masse 45) et désorption vers 220K, c'est sa température de désorption
- On aperçoit la formation du méthanol CH₃OH (M32 – rose) et M33 NH₂HO en vert

TPD – produits de la réaction {NO+H₂CO+H}



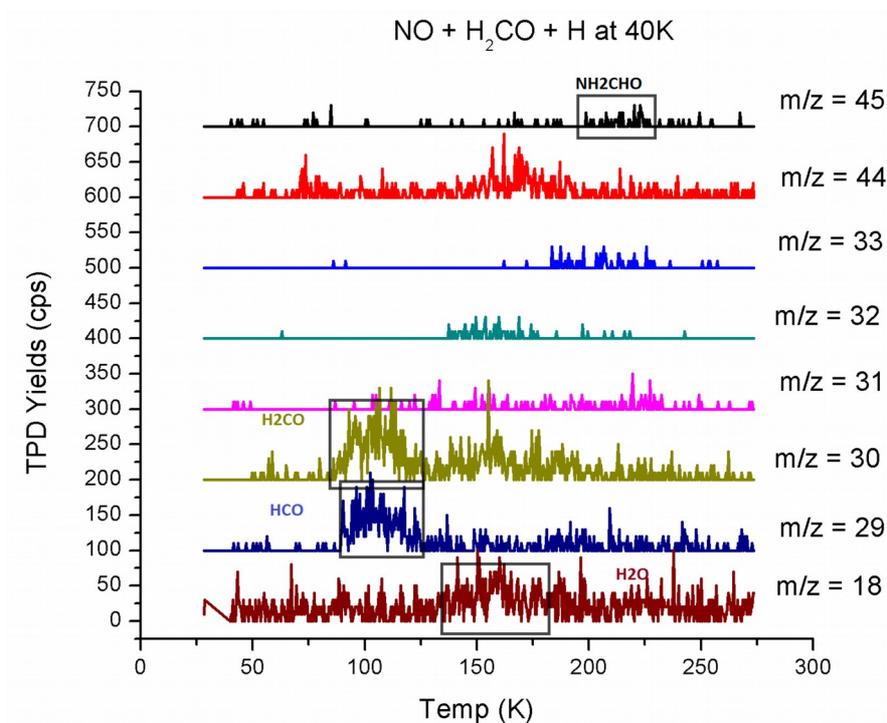
- **TEST 2 : {NO+H₂CO+H}40K,40min**

Résultats & Commentaires

- Très peu de NH₂CHO

L'augmentation de la température entraîne moins de formamide ainsi que d'autres produits comme l'hydroxylamine NH₂OH. Ce n'est pas la bonne voie chimique.

TPD : produits de la réaction {NO+H₂CO+H} 40K



- **TEST 3 : {NH₂OH} + {H₂CO} 10K, 40min**

Plus précisément les premiers réactifs introduits à 10K sont NO et H puis hydrogénation jusqu'à obtenir du NH₂OH.

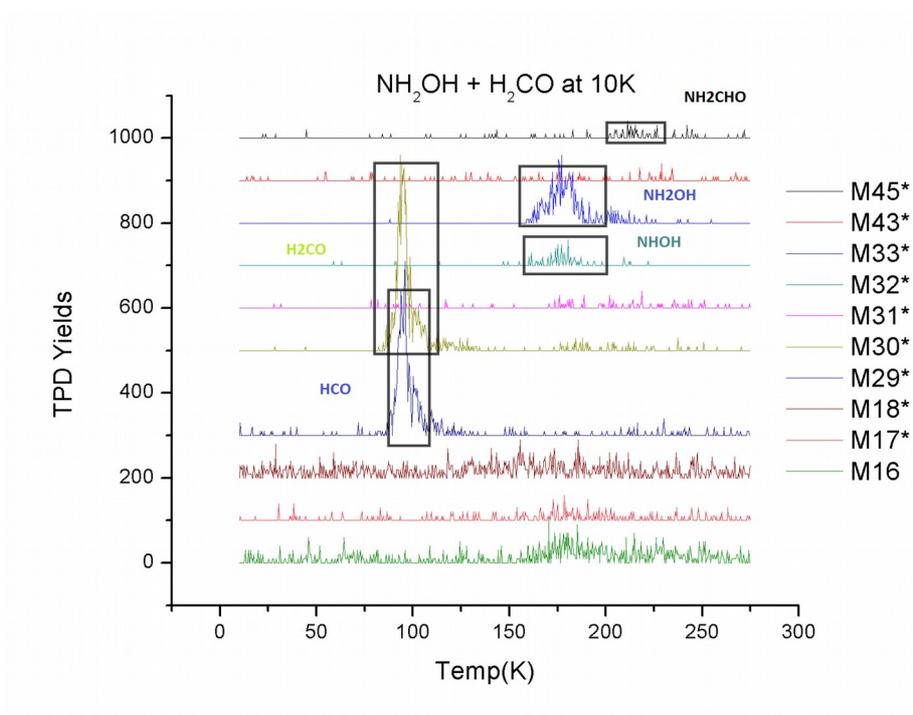


Ensuite la température a été augmentée jusqu'à 160K puis un refroidissement à 10K pour ensuite introduire H₂CO afin de voir ce que cela peut donner.

Résultats & Commentaires

- très peu de NH₂CHO
- désorption de NH₂OH (M33) ainsi que son fragment NHOH (M32) vers 160K
- grande désorption de H₂CO (M30) et son fragment (M29)
- peu d'H₂O (M18 – en marron)

TPD : produits de la réaction {NH₂OH+H₂CO}



TEST 4 : {H₂O}+{NO+H₂CO+H}10K,40min

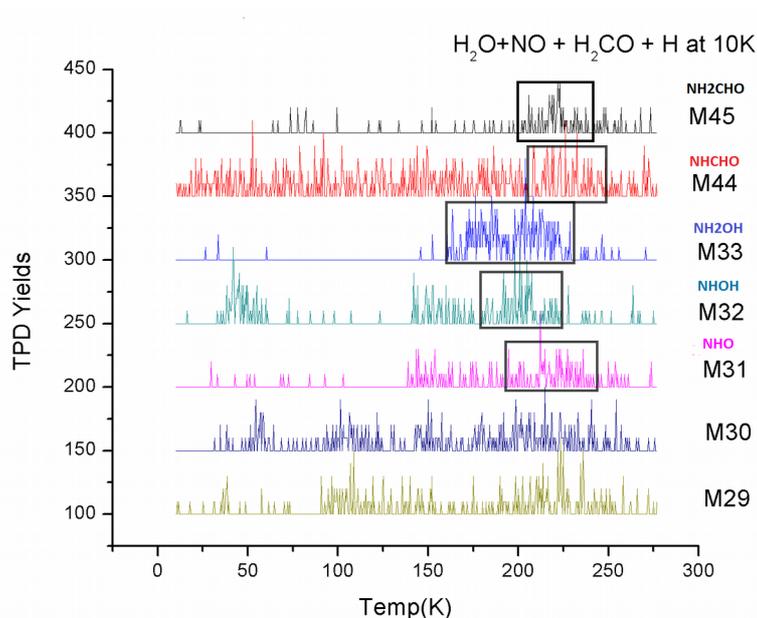
L'expérience est la même que le test 1 mais avec un dépôt d'H₂O sur la surface au préalable et ensuite injection des trois molécules en même temps.

Résultats & Commentaires

- On produit deux fois plus de NH₂CHO ainsi que son fragment NHCHO (M44) qui désorbent à la même température 220K

- On produit de l'hydroxylamine NH₂OH ainsi que tous ses fragments NHOH (M32), NHO (M31).

TPD : produits de la réaction {H₂O} + {NO+H₂CO}



- Le rôle de H₂O

Nous avons vu au test précédent que la molécule d'H₂O pouvait grandement augmenter la production de NH₂CHO, mais pourquoi ?

Au niveau chimique, H₂O est une molécule polaire pouvant être à la fois acide (libère un proton H⁺) ou basique (capte un proton H⁺). L'eau aide beaucoup à la catalyse d'une réaction et peut ainsi en tant que réactif aider à la production de plus de produit voulu.

Au niveau physique, H₂O est capable de changer la surface de l'échantillon en formant un fin duvet poreux donnant l'occasion à l'atome d'hydrogène lancé de pénétrer plus facilement mais plus lentement vers l'échantillon ce qui augmente la cinétique de la réaction en faveur des produits. On peut en conclure que la cinétique est grandement favorisée par la présence d'eau.

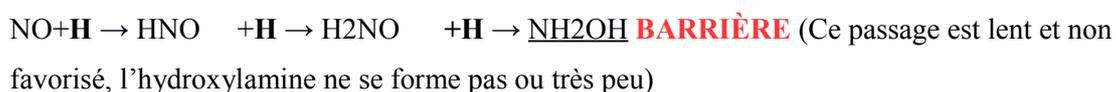
- Notions de barrière chimique

D'autres tests ont été réalisés pour savoir comment les molécules réagissent uniquement avec de l'hydrogène. C'est ce qu'il s'est passé pour l'hydrogénation de NO.

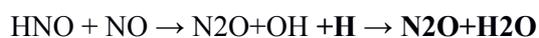
• **TEST 5 : {NO+H} 40K, 40min**

- Co-désorption des molécules N₂O (M44), NO (M30) et H₂O (M18) vers 160K
- Pas de formation de NH₂CHO (M45) et NH₂OH (M33) cette masse est quasi-nul et n'apparaît pas dans le TPD.

L'équation d'hydrogénation devrait être :

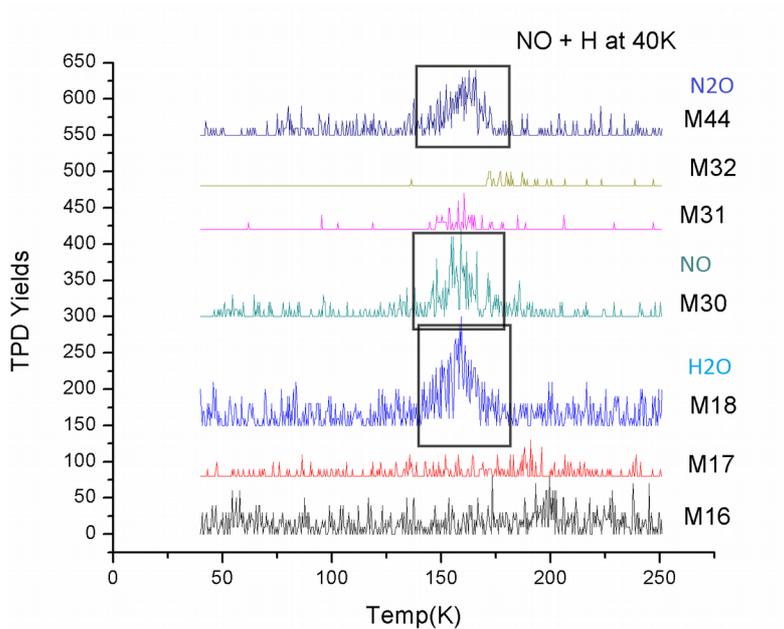


La réaction passe par une nouvelle voie chimique :



Ce qui explique les forts pics observés pour ces produits.

TPD : produits de la réaction {NO+H}



Expériences

Les TPD (Désorption Programmée en Température)

L'expérience la plus courante que j'ai pu réaliser lors de mon stage afin de déterminer les énergies d'interactions entre une espèce chimique et la surface est la méthode de «désorption programmée en température» (TPD). On refroidit la surface à une température suffisamment basse (de l'ordre de 15 kelvins) pour que les molécules s'adsorbent directement sur la surface.

Le processus de la réalisation d'un TPD est le suivant:

- Toujours réaliser deux premiers TPD dit « à vide » d'une molécule toute seule afin d'avoir sa température d'adsorption et de voir s'il n'y a pas trop d'impuretés dans la chambre principale.
- Ouverture de la vanne contenant la molécule étudiée pendant une durée chronométrée, ce qui permet de contrôler la quantité de molécules déposée sur la surface.
- Une fois le temps de dépôt atteint, on ferme la vanne
- On augmente la température linéairement (jusqu'à 150K) grâce au logiciel *Lakeshore* et les molécules qui désorbent sont détectées par le OMS (Quadripôle de Masse Spectromètre).
- Une fois la température atteinte on procède au refroidissement de la chambre à 15K pour un nouveau TPD de la molécule avec cette fois-ci un jet d'atome d'hydrogène ou de deutérium pendant une durée déterminée. (5min ; 10min ; 15min ; 60 min par exemple)
- Reprendre le même processus pour plusieurs doses de la molécule étudiée avec toujours le même temps de dépôt (3min ou 6 min par exemple)
- Le fichier est enregistré et transféré sur le logiciel *Origin* prêt à être étudié.

Nous avons réalisé des TPD avec les molécules d'O₂ et de C₂H₄ en envoyant un jet de deutérium. Le deutérium est un isotope de l'atome d'hydrogène formé d'un proton et d'un neutron. Il peut être noté D ou ²H. Le deutérium a été formé lors du Big Bang et est depuis détruit dans les réactions nucléaires des étoiles. Le deutérium est un élément important pour expliquer l'évolution de l'univers depuis son commencement.

Le jet atomique, appelé aussi « plasma », envoyé provient de bouteilles de gaz contenant du D₂ ou H₂ dans leurs formes moléculaires. La bouteille de D₂ est reliée à travers un système de vannes jusqu'à la chambre principale. Pour allumer le jet on envoie une décharge électrique contenant des électrons dans la chambre 2 avec l'aide d'un générateur de fréquence. Le jet passe par une source micro-onde avant d'entrer dans la chambre 2 et provoque ainsi instantanément une lumière de couleur rose signature de la série de Balmer. Cette source est une cavité à

micro-onde refroidis par de l'air comprimé où une onde de 2.45 GHz permet de dissocier les molécules de D₂ en atomes D + D qui vont se propulsés vers l'échantillon. La pression dans la chambre se met à augmenter légèrement ce qui nous montre que la présence d'électrons a une influence sur la pression et qu'il y a bien des atomes de D qui entre dans la chambre. Plus il y a de particules plus la pression augmente.

Taux de dissociation

Le taux de dissociation (%) est une estimation de la dissociation de la molécule de D₂ ou H₂. On mesure donc les quantités de H₂ ou D₂ quand la décharge est allumée puis quand elle est éteinte. Le taux de dissociation reste constant quel que soit le dépôt. On travaille sur la formule suivante:

$$\text{taux de dissociation} = \frac{(S_{off\ bg} - S_{bg})}{(S_{off} - S_{bg})}$$

S_{bg} représente le signal de pression résiduelle mesuré en comblant le faisceau de molécule D₂ de sorte qu'elles n'atteignent pas le QMS. Si le background est négligeable ($S_{bg} = 0$) on obtient :

$$\text{taux de dissociation} = 1 - \frac{S_{on}}{S_{off}}$$

On obtient un taux de dissociation du deutérium de 43%

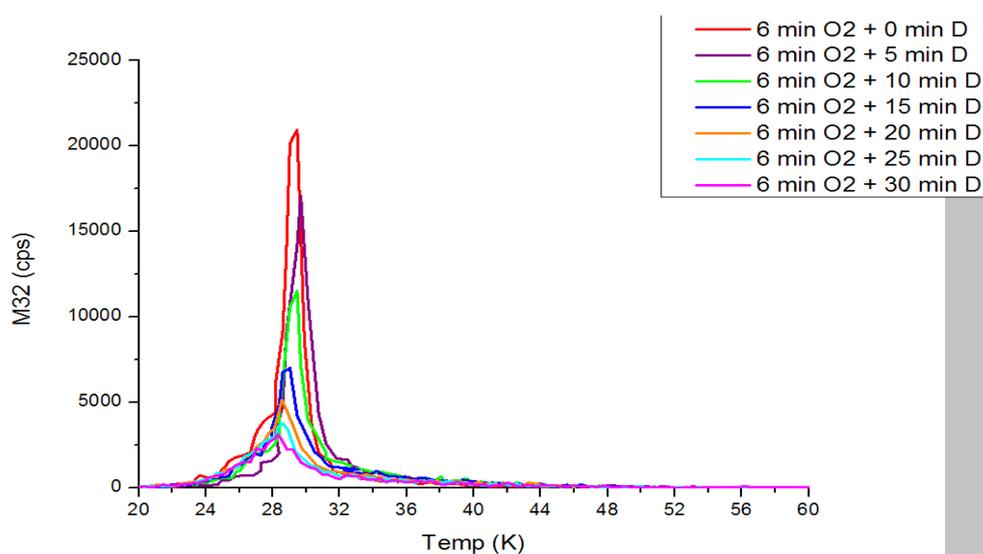
1. Expérience1 – TPD du dioxygène O₂ et du deutérium D

La première expérience que j'ai pu réaliser seule, avec l'assistance de Katia, est le TPD du dioxygène avec le deutérium afin de voir les échanges d'atomes qui se produisent entre ces deux molécules. Cette expérience a été réalisé avec Formolism : chambre 2, jet 2 à 15K sous une pression de $3,8 \cdot 10^{-5}$ mbar. Nous devons tout d'abord déposer une couche d'O₂ seul pendant 6min à 15K et de réaliser son TPD à 150K afin de voir la température de désorption d'O₂. L'expérience est réalisée deux fois afin de voir s'il n'y a aucun problème d'impuretés.

- La température de désorption de la molécule d'O₂ se trouve entre 28K et 31K

Une fois ces expériences faites, on pouvait procéder à l'injection du deutérium en réalisant un plasma de D à 15K. Le jet est envoyé dans la chambre pendant des temps allant de 5 à 30 minutes par pas de 5min. Après chaque dépôt de deutérium, le TPD est lancé jusqu'à 150K grâce au logiciel *Labview* pour que l'on puisse voir se dessiner les spectres de masses de produits formé sur le logiciel *MASsoft*. Les résultats sont ensuite transférés sur le logiciel *Origin* afin d'obtenir ce genre de courbes ci-dessous.

Schéma : TPD deutération du dioxygène



Commentaires : La courbe ci-dessus nous montre le comportement du dioxygène avec D en 30min. On voit que plus on expose D avec O₂, plus celui-ci est consommée. On aperçoit alors une diminution des pics de désorption.

Voici un tableau donnant tous les produits formés par cette réaction ainsi que leurs masses observables :

$\{O_2\} + \{D\} \rightarrow$	M20 – D ₂ O
	M19 – DHO
	M18 – OD/H ₂ O
	M17 – OH

Résultats du réactif M32 – O₂:

On trouvera en **annexe n°4** la courbe représentant les aires d'O₂ en coups par seconde (cps) en fonction de temps (s). Elle est le résultat final de la réaction au bout des 30min. Le calcul des aires se fait directement sur ordinateur par intégration mathématique entre 2 températures. Parmi tous les TPD

réalisés on trace un tableau récapitulatif des aires obtenues afin d'obtenir une exponentielle décroissante au cours du temps qui montre la consommation de la molécule d'O₂.

Résultats d'un des produits M19 – DHO :

Au contrario, la courbe présente en **annexe n°5** nous montre la production de DHO, un des produits formés suite à la réaction O₂ + D. C'est une courbe linéaire croissante calculée également à partir des aires de DHO au fil des 30 minutes.

Cette expérience nous a permis de calibrer le dispositif FORMOLISM et de vérifier que les deux jets soient bien alignés et fonctionnels.

Enthalpie standard de réactions des expériences ($\Delta_f H^\circ$)

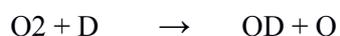
Pour vérifier si une réaction peut se produire, on calcule l'enthalpie standard de réaction des réactifs et des produits que l'on trouve sur le site *Nist Webbook* ou *KIDA*. Il faut que l'enthalpie standard de réaction des réactifs soit plus élevée que l'enthalpie standard de réaction des produits, ainsi pendant la réaction de l'énergie est dégagée (réactions exothermiques) et on forme une liaison. Il est bon de savoir que nos conditions expérimentales influence la possibilité de réalisation ou non de réactions. Sachant que l'on travaille à 15 K, toutes les réactions endothermiques ne peuvent pas fonctionner car il n'y a pas d'énergie disponible. Les réactions exothermiques peuvent fonctionner si la barrière (état de transition) n'est pas trop élevée.

Equation de la réaction:

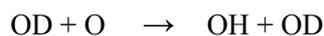


La présence d'hydrogène est liée aux impuretés dans l'enceinte.

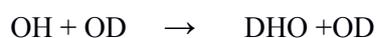
Vérifions les enthalpies de cette réaction :



$$\Delta_f H^\circ \text{ 426, 87 kJ/mol} > \text{ 285, 78 kJ/mol}$$



$$\Delta_f H^\circ \text{ 285,78 kJ/mol} > \text{ 75,59 kJ/mol}$$



$$\Delta_f H^\circ \text{ 75,59 kJ/mol} > \text{ -206,38 kJ/mol}$$

Les $\Delta_f H^\circ$ des produits obtenus sont inférieures au $\Delta_f H^\circ$ des réactifs donc toutes ces réactions sont

possibles.

2. Expérience2 – TPD de l'éthylène C₂H₄ et du deutérium D

La seconde expérience est la même que la première et dans les mêmes conditions. Le but de ces deux expériences est de comparer leurs réactivités avec le deutérium. A ce jour, les scientifiques travaillent sur l'éthylène au niveau de son comportement dans le MIS. Que se passe-t-il si un atome d'hydrogène ou de deutérium passe à côté d'une molécule d'éthylène ? Nous avons donc réalisé son TPD **annexe n°6** et établie sa courbe des aires en **annexe n°7** qui montre sa consommation.

- La température de désorption de l'éthylène se trouve entre 60 et 64K

Equation de la réaction : $C_2H_4 + D \rightarrow C_2H_3D$ $+D \rightarrow C_2H_2D_2$ $+D \rightarrow C_2HD_3$ $+D \rightarrow C_2D_4$

La molécule C₂H₂D₂ a la masse 30 et C₂D₄ a la masse 32, ce sont les produits que l'on obtient lors de cette réaction et ce sont ces produits qui figurent en **annexe n°8** et **n°9** respectivement. On peut voir leurs apparitions au vu de la forme de la courbe qui est une exponentielle croissante.

Taux de décroissance

Le taux de décroissance représente le nombre d'atome de deutérium qu'il faut envoyer pour détruire une molécule (dioxygène ou d'éthylène pour nos expériences). Pour le calculer on se réfère aux résultats de la courbe des aires que l'on a obtenues pour la réaction O₂ + D. On obtient cette formule :

$$\text{taux de décroissance} = \frac{(\text{Nbrcps O}_2 \text{ seul} - \text{Nbrcps O}_2 + D \text{ à } 30 \text{ min})}{(\text{Nbrcps O}_2 \text{ seul})} \times 100$$

$$\text{taux de décroissance} = \frac{(45000 - 15500)}{45000} = 0,65$$

Le taux de décroissance est de 65% au bout de 30min. C'est-à-dire que 65% de dioxygène a été consommé par le deutérium

Si on procède de la même manière avec l'équation C₂H₄+D (**cf. Annexe 7**) on obtient un taux de décroissance de 46% au bout de 60min. La molécule d'éthylène est moins réactive en raison de la stabilité de la liaison C=C qui contient une énergie de dissociation d'environ 611 kJ/mol. La molécule est plus stable et moins réactive qu'O₂ dont l'énergie de dissociation est d'environ 497 kJ/mol.

Calibration du flux d'un jet atomique

Le flux représente le nombre de molécules qui arrive à la surface par unité de temps. Il s'exprime en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La méthode consiste à mesurer le signal du QMS quand le jet traverse. Le signal est comparé au signal mesuré quand une pression partielle est introduite dans l'enceinte pour en déduire le flux. Elle met en œuvre des mesures d'adsorption et de désorption sur la surface. Lorsque les molécules (ou atomes) provenant du jet atteignent la surface froide du porte-échantillon, les molécules peuvent s'y adsorber. Il est ensuite possible de détecter à l'aide du QMS la quantité de molécules adsorbées en augmentant la température pour provoquer la désorption (TPD)

Pour calculer le flux on utilise la relation suivante :

$$\text{Flux} = \frac{10^{15} \text{atomes/cm}^2}{\Delta t}$$

Pour avoir connaissance du flux, FORMOLISM dispose d'un débitmètre dans le but de mieux contrôler le flux de gaz entrant dans le dispositif. Ainsi, pour les deux expériences réalisées le flux était d'environ $2 \cdot 10^{12}$ atomes par $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la réaction $\text{O}_2 + \text{D}$ et $5 \cdot 10^{12}$ atomes par $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{D}$.

L'expérience 1 qui nous explique la réaction entre le dioxygène et le deutérium nous a permis de calibrer correctement le flux. La deutération de l'éthylène (expérience2) est une réaction de substitution de D.

Conclusion

Nous savons que l'éthylène est une molécule stable ayant une grande énergie de dissociation. Cela nous explique pourquoi elle est moins réactive que le dioxygène. La calibration des jets ont permis une bonne analyse des TPD. Le premier sujet mené sur la synthèse de la formamide sur le dispositif VENUS nous à amener à découvrir quelle est la réaction la plus probable qui mène à sa formation dans le milieu interstellaire : $\text{H}_2\text{CO} + \text{NHOH} \rightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$

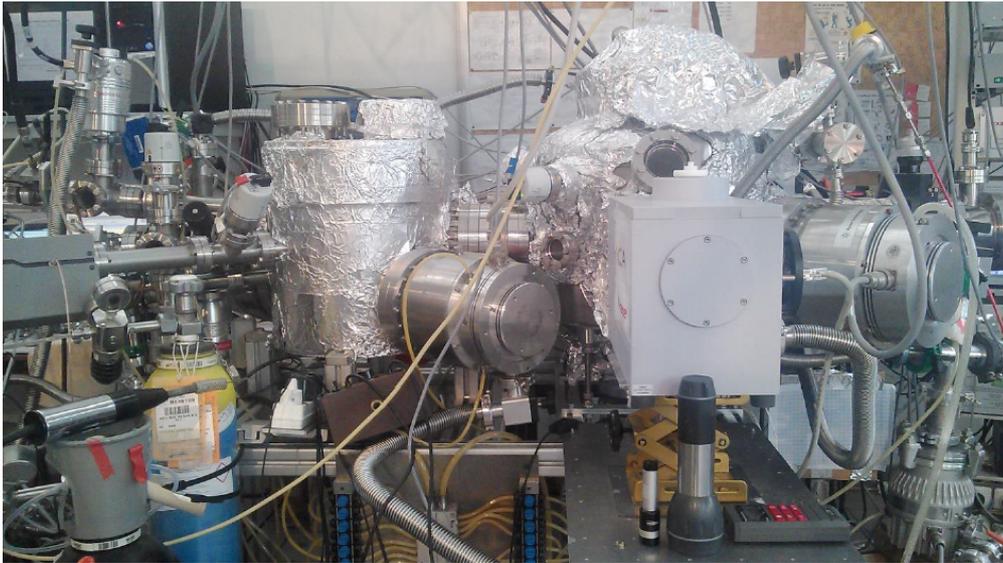
J'ai pu réaliser moi-même des expériences sur le dispositif FORMOLISM ce qui m'a permis de comprendre comment les molécules interagissent ensemble. Nous voyons que l'équipe possède les meilleures dispositions pour mener les travaux d'études permettant de répondre au mieux à « Comment les molécules se forment-elles ? ».

Bilan personnel

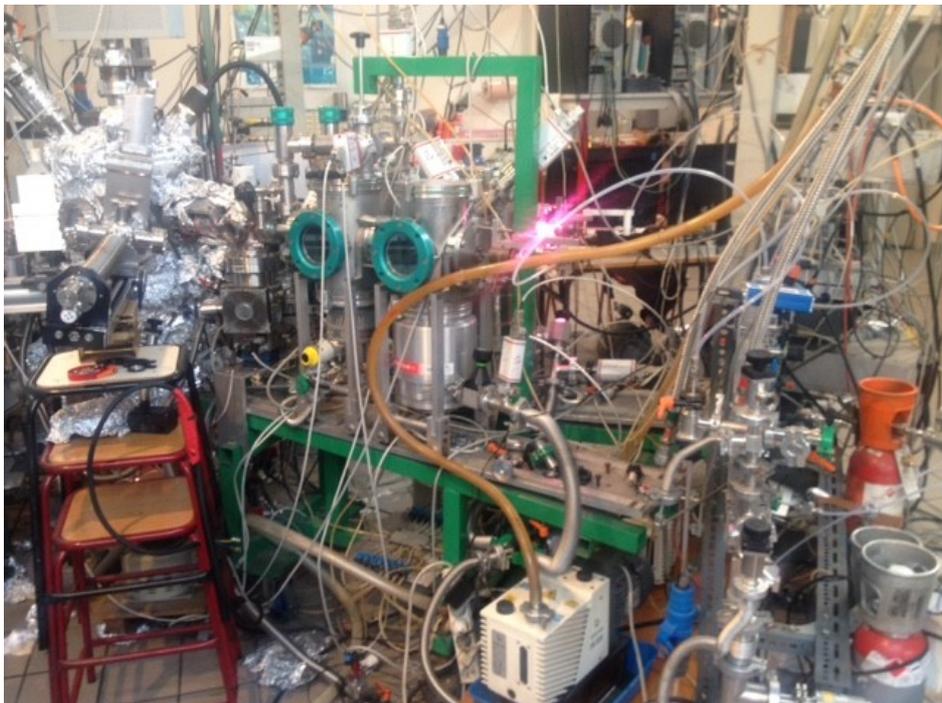
Travailler en collaboration avec mon équipe d'accueil du LERMA-CERGY pendant ce stage m'a appris à découvrir le métier de chercheur qui est un métier qui amène tous les jours de nouvelles questions. J'ai acquis énormément de nouvelles connaissances dans le domaine de l'astrophysique et de l'astrochimie. Etre en présence de plusieurs doctorants développe notre travail en équipe et notre organisation afin de réaliser les travaux dans les temps impartis. Il développe également un esprit autonome car nous sommes libres de travailler seul. Ce stage me donne la motivation nécessaire pour poursuivre en master afin de travailler dans le milieu de la recherche. Il m'apporte un nouveau regard sur le monde professionnel car j'ai pu voir la réalité de la vie et de la gestion d'un laboratoire. J'ai pu regarder d'un œil critique et me mettre dans la peau d'un véritable chercheur en participant à des conférences scientifiques à l'observatoire de Paris et à l'université sur le site de Neuville-sur-Oise. J'ai pu constater que les chercheurs et doctorant qui y travaillent aiment l'environnement agréable du laboratoire

ANNEXES

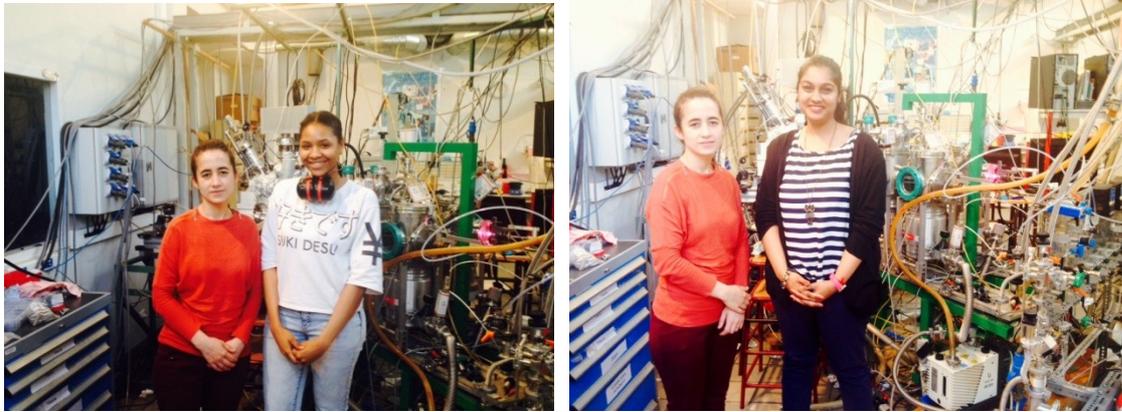
Annexe n°1 : Dispositif VENUS



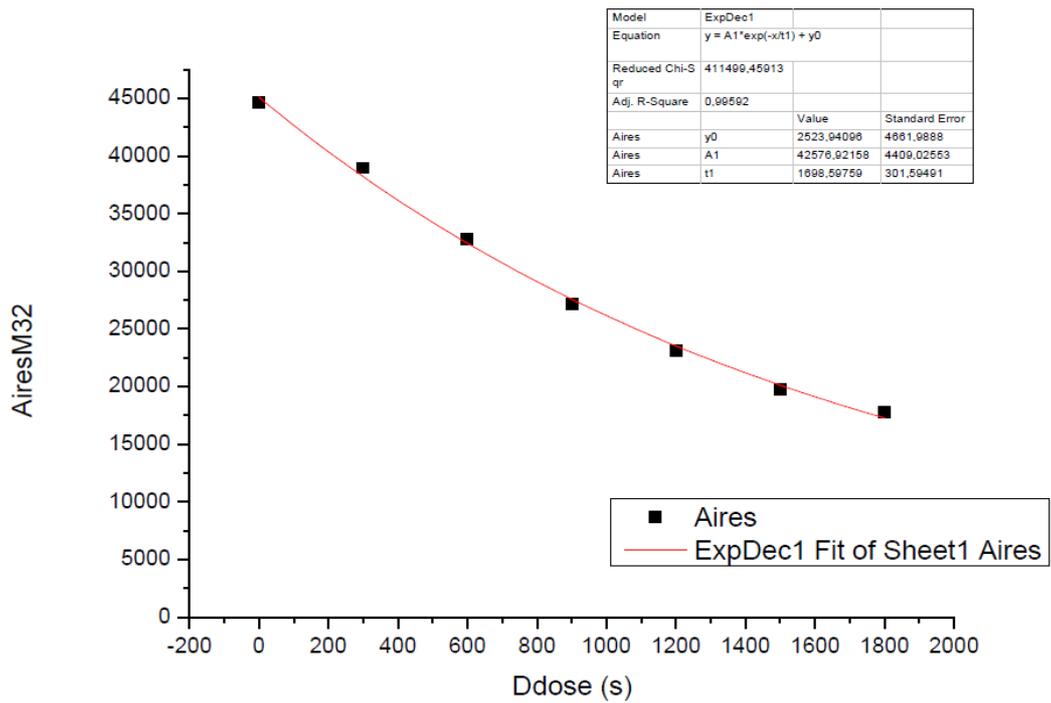
Annexe n°2 : Dispositif FORMOLISM



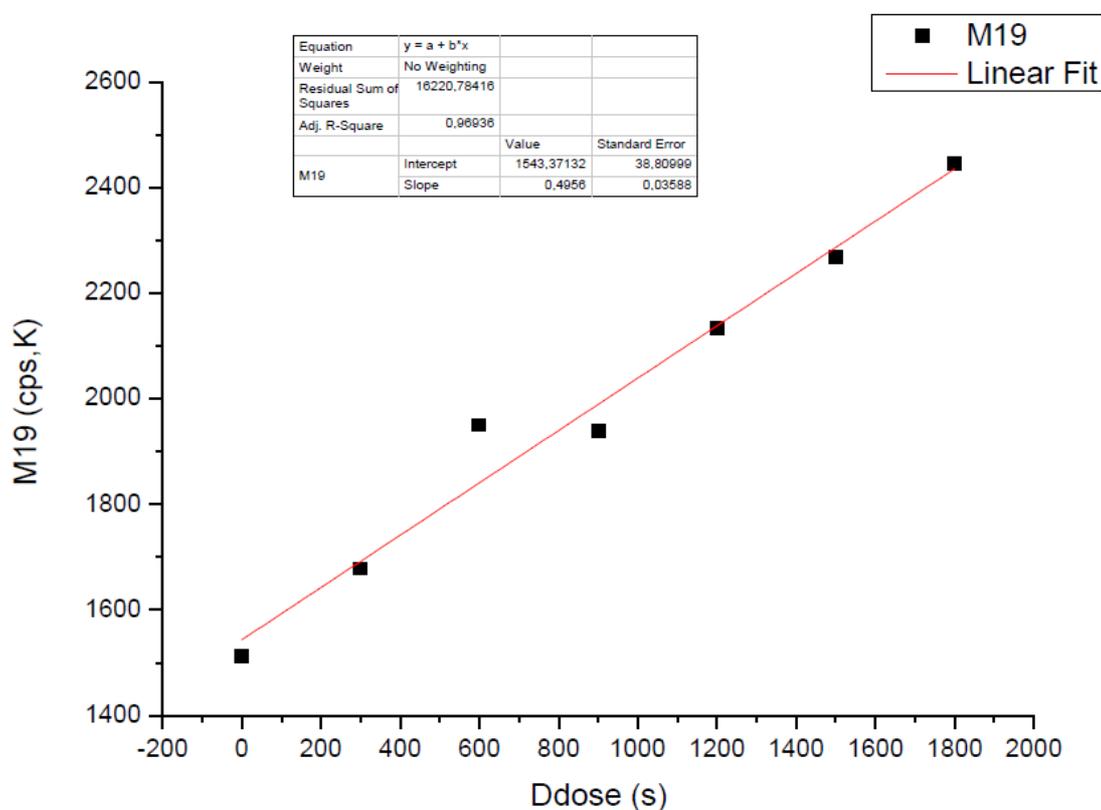
Annexe 3 : Katia, Stecy, Pahira devant FORMOLISM



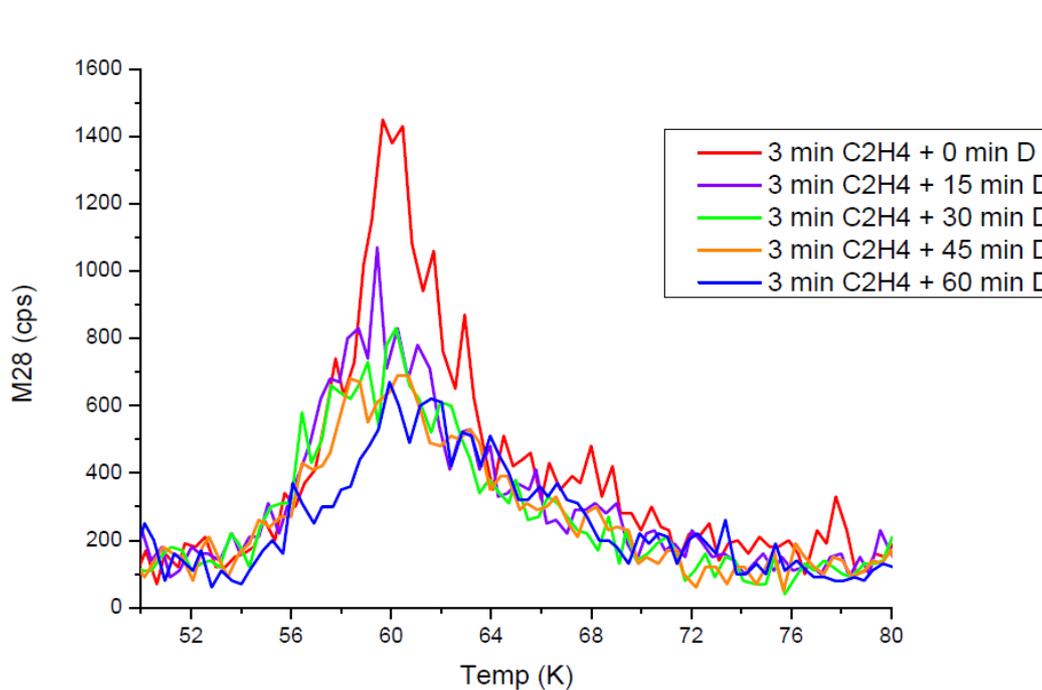
Annexe n°4 : Courbe des aires d'O2 (M32) de la réaction O2+D



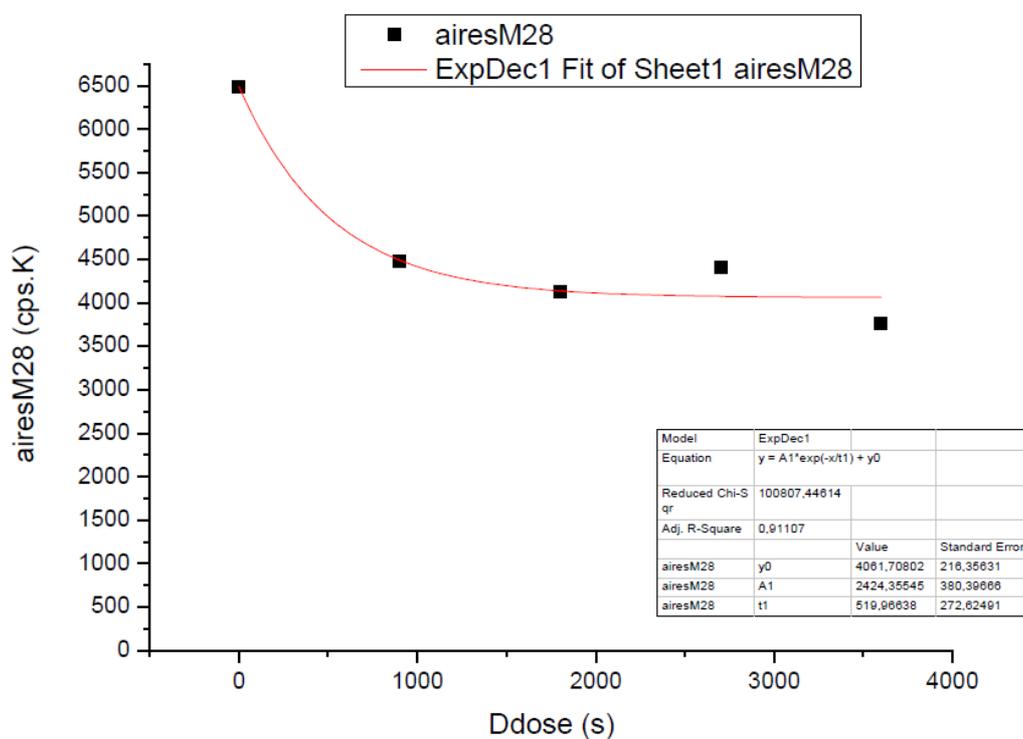
Annexe n°5 : Courbe des aires du produit DHO (M19) de la réaction O2+D



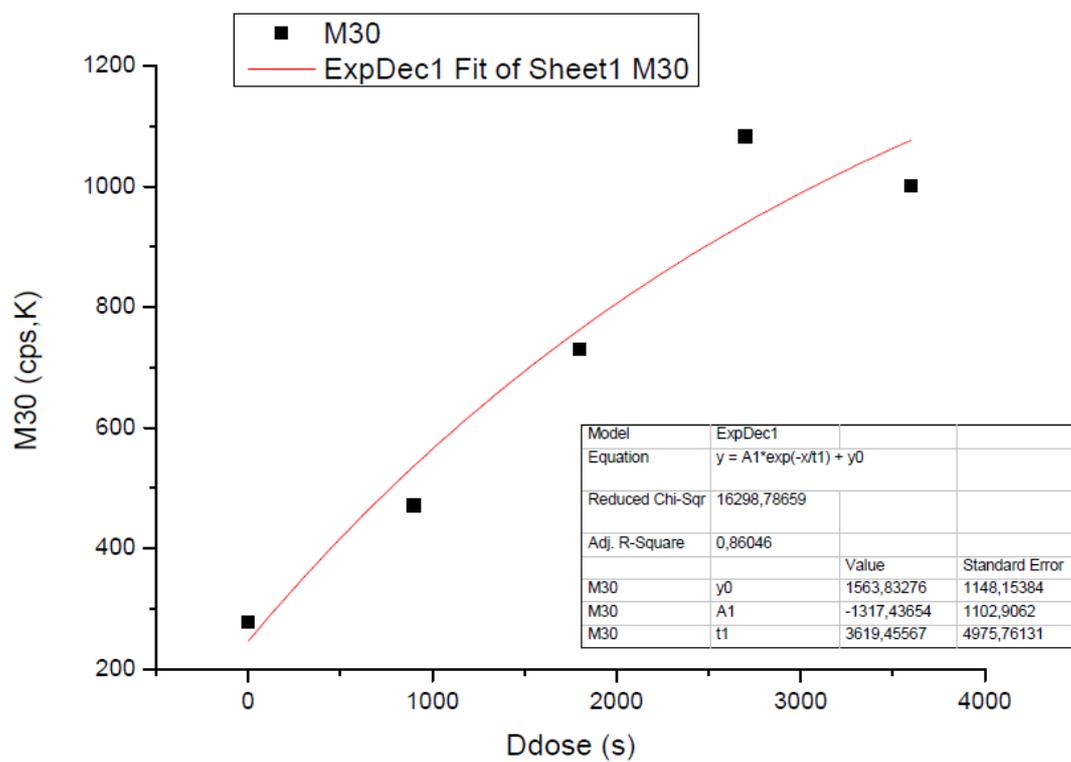
Annexe n°6: TPD de la réaction C2H4 + D



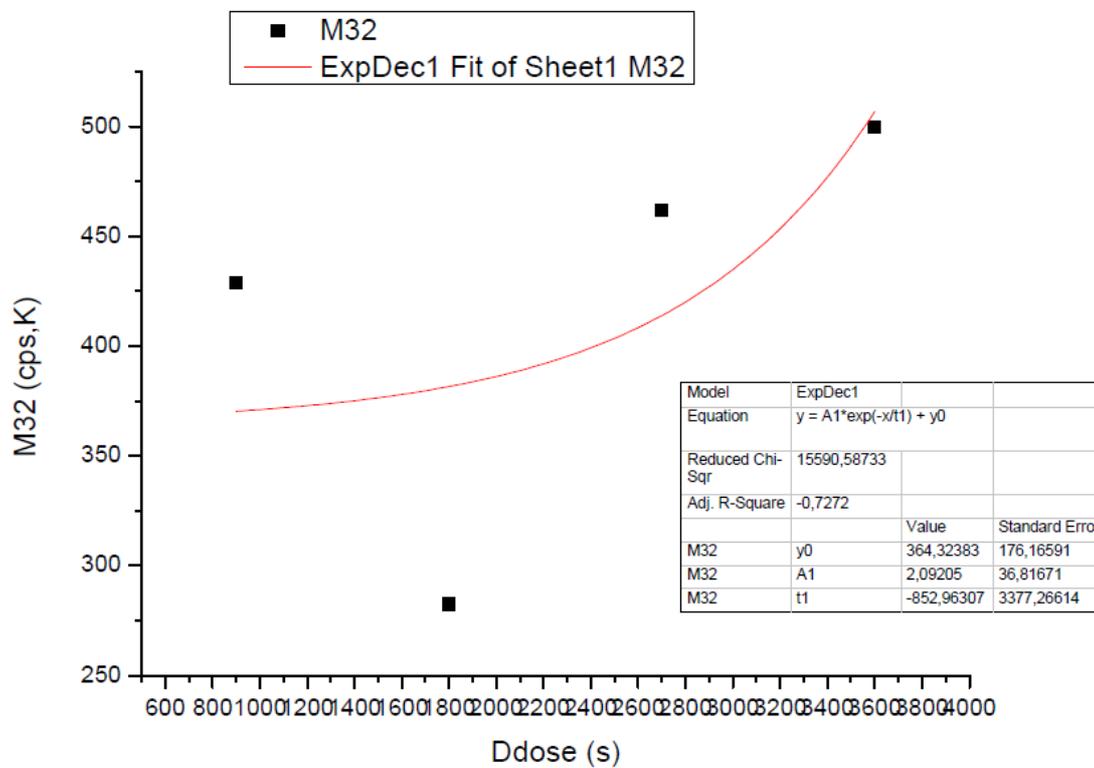
Annexe n° 7: Courbes des aires de C2H4 (M28) de la réaction C2H4+D



Annexe n°8 : Courbe des aires du produit (M30) de la réaction C2H4+D



Annexe n°9: Courbe des aires du produit (M32) de la réaction C2H4+D



BIBLIOGRAPHIE

- ❖ <https://www.u-cergy.fr/fr/laboratoires/lerma-cergy.html>
- ❖ <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- ❖ <http://kida.obs.u-bordeaux1.fr/> Database for Astrochemistry
- ❖ Article “HDO” de H.Mokrane 2009
- ❖ These de Hakima Mokrane
- ❖ These de Mourad Chehrouri