

---

**Thèse de doctorat**

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES**

délivré par

**L'Université de Cergy-Pontoise**

École doctorale n° 405 : Science et Ingénierie

---

**Études expérimentales de l'interaction de l'oxygène et de l'eau avec des surfaces carbonées d'intérêt astrophysique**

---

Présenté et soutenue publiquement par

**Abdi-Salam MOHAMED IBRAHIM**

le 07 Janvier 2020

Directeur de thèse : Pr François Dulieu

Co-encadrant : Dr Saoud Baouche

Composition du jury :

Rapporteur :	Mr Patrice THEULÉ	MCF, Université d'Aix Marseille
Rapporteur :	Mme Joëlle MASCETTI	DR, Université de Bordeaux
Examineur :	Mme Céline TOUBIN	Pr, Université de Lille 1
Examineur :	Mr Lionel AMIAUD	MCF, Université Paris-Sud
Directeur de thèse :	Mr François DULIEU	Pr, Université de Cergy-Pontoise
invitée	Mme Stéphanie CAZAUX	MCF, Université de Delft
invitée	Mme Sabine MORISSET	CR, Université Paris-Sud

---

# Remerciements

---

Tout d'abord, je tiens à remercier très sincèrement mon directeur de thèse, Pr François Dulieu, ainsi que le directeur du laboratoire LERMA, de m'avoir accueilli dans son équipe, pour ces trois années foisonnantes, que je contemple déjà avec une certaine nostalgie... Merci de m'avoir transmis votre passion pour la physico-chimie expérimentale et de m'avoir permis de travailler dans différentes activités de recherche. Je suis très reconnaissant de l'autonomie, de la liberté et de la confiance que vous m'avez accordée depuis mon stage de M2 et tout au long de ma thèse. Je ne saurais assez vous remercier pour votre bonne humeur omniprésente, votre optimisme et votre volonté face à (trop) de problèmes expérimentaux, qualités qui ont été de véritables guides dans mon combat quotidien pour faire marcher l'expérience sur FORMOLISM et qui resteront pour moi des modèles. Un sincère merci pour avoir patiemment répondu aux kilotonnes de questions que je vous ai posées, pour avoir relu très attentivement "mon manuscrit" et pour m'avoir rassuré pour la soutenance... Ce fut donc une grande opportunité et un grand plaisir de travailler avec vous.

J'adresse de chaleureux remerciements à mon co-encadrant de thèse, Dr. Saoud Baouche, pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

Je tiens à remercier Patrice Theulé et Joëlle Mascetti d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Céline Toubin et Lionel Amiaud pour avoir examiné ce travail, ainsi que Sabine Morisset en tant que membre invité. Je souhaite tous les remercier d'avoir pris le temps de lire ce "pavé", pour l'attention qu'ils y ont porté ainsi que pour la reconnaissance scientifique qu'ils sont accordée aux travaux de ma thèse.

Je suis très reconnaissant au Dr Stéphanie Cazaux de m'avoir accueilli et permis de réaliser ma thèse à l'Université de Delft et de m'avoir transmis son savoir-faire et son expérience dans le domaine de la modélisation de Monte Carlo. Elle m'a beaucoup appris, j'ai apprécié son enthousiasme et sa sympathie.

Je tiens également à remercier tous les membres permanents de l'équipe du LERMA-Cergy pour leur aide, leur très grande sympathie et leur bonne humeur, Emanuele Congiu, Henda Chaabouni et Stephan Diana. Merci d'avoir toujours gardé votre porte ouverte pour moi. Nous avons partagé de bons moments

Je remercie Abdellahi Sow et Thanh NGUYEN d'avoir discuté des cultures, des familles et des amis diérentes suivants autour de moi. Dans le même cadre, je remercie particulièrement mes deux stagiaires, Léa BOUZAGLO et Sily SOUMARE, qui ont contribué à la réalisation d'une série d'expériences.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille. Malgré mon éloignement depuis de (trop) nombreuses années, leur intelligence, leur confiance, leur tendresse, leur amour me portent et me guident tous les jours. Merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Est-ce un bon endroit pour dire ce genre de choses ? Je n'en connais en tous cas pas de mauvais. Je vous aime. Une pensée pour terminer ces remerciements pour toi qui n'a pas vu l'aboutissement de mon travail mais je sais que tu seras très fier de ton père!!!

# Résumé

---

Le milieu interstellaire (MIS), situé entre les étoiles, est le lieu d'une chimie complexe qui résulte de l'interaction entre le gaz et les particules solides comme les grains de poussière. Les observations spectroscopiques indiquent que les grains de poussière sont principalement composés de matériaux carbonés et silicatés d'une taille variant de 1 nm à 15  $\mu\text{m}$  (Desert et al., 1990), même si la composition exacte reste un sujet de débat. Les progrès réalisés dans la spectroscopie interstellaire ont également permis d'obtenir des informations détaillées sur la composition et la nature physique des glaces gelées sur les grains de poussière. La matière carbonée interstellaire a de nombreuses formes différentes, notamment : diamant, graphite, hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) et carbones amorphes. Le diamant et le graphite sont les deux formes cristallines du carbone. Le graphite est composé de plans aromatiques infinis parallèles entre eux. Les PAH constituent une famille de molécules composées d'au moins deux cycles aromatiques auxquels sont liés des atomes d'hydrogène. Ils constituent un réservoir de carbone représentant environ 10% du bilan de carbone galactique (Tielens, 2013) et représentent la plus grande surface géométrique de la distribution des grains (Weingartner and Draine, 2001). Dans les nuages moléculaires denses qui sont extrêmement froids ( $T < 50$  K), la plupart des PAH devraient être efficacement condensés sur des grains de poussière, soit sous forme d'agrégats de PAH (ou bien des très petits grains VSGs) ou sous forme de "molécules invitées" dans des manteaux de grains glacés, comme c'est le cas de la plupart des autres molécules interstellaires (Sandford and Allamandola, 1993).

Ce travail de thèse de doctorat est une étude expérimentale de l'interaction de l'oxygène et de l'eau avec différents types de surfaces simulant les grains de poussière présents dans le MIS (le graphite et le coronène, un PAH modèle). Dans ce but, différentes expériences ont été réalisées en utilisant le dispositif FORMOLISM qui réunit les techniques d'ultra-vide, de cryogénie, de jets atomiques ou moléculaires et de spectrométrie de masse. Nous avons d'abord étudié la cinétique de l'adsorption et de la désorption de l'oxygène sur un film de coronène et sur le graphite à 15K, en utilisant la technique de TPD (Themally Programmed Desorption). Nous avons observé que la désorption d' $\text{O}_2$  se produit à plus basse température sur le coronène que sur le graphite. Du point de vue énergétique nous avons démontré l' $\text{O}_2$  est moins lié au film de coronène qu'au graphite. Nous avons mesuré que l'énergie de liaison de l'oxygène adsorbé sur le graphite est de 12,5 kJ/mol, plus élevée que l'énergie de liaison sur coronène qui vaut 10,6 kJ/mol. Ces résultats sont en bon accord avec les calculs théoriques réalisés pour cette étude.

Nous avons étudié l'interaction l'oxygène atomique avec le graphite à 15K. Nous avons utilisé nos connaissances sur la désorption d'O<sub>2</sub> comme un outil diagnostique de l'état de surface du graphite. L'exposition de l'oxygène atomique sur le graphite conduit à une modification du réseau du graphitique et à la création de défauts sur la surface du graphite. Ces défauts fournissent des sites d'adsorption d'énergie plus élevés, mais également une distribution d'énergies d'adsorption plus continue.

Nous avons ensuite étudié, expérimentalement et par simulations Monté-Carlo, la diffusion d'O<sub>2</sub> sur le graphite. Nous avons montré que les molécules d'O<sub>2</sub> diffusent à la surface du graphite durant le TPD pour trouver les sites d'adsorption les plus favorables. Grâce aux défauts que nous avons introduits à la surface du graphite et à la dépendance de la température de dépôt sur le peuplement de ces sites de défaut, nous avons essayé de contraindre la diffusion par rapport à la désorption.

Nous avons étudié expérimentalement, en collaboration avec un groupe théorique, l'oxydation à basse température (50 K) du coronène par les atomes d'oxygène, ainsi que l'oxydation des coronènes hydrogénés. Il apparaît que la réactivité est plus élevée que prévu et que la fragmentation du coronène est un canal important de l'oxydation.

Enfin, nous avons présenté les résultats des études préliminaires d'adsorption et de désorption de l'eau sur graphite et coronène. Nous observons que la molécule de coronène empêche la cristallisation de l'eau. Nous avons également montré que l'adsorption de l'eau sur le coronène est plus rapide et plus efficace que sur le graphite.

# Abstract

---

The interstellar medium (ISM), located between the stars, is the place of a complex chemistry that results from the interaction between the gas and solid particles such as dust particles. Spectroscopic observations indicate that dust grains are mainly composed of carbonaceous and silicate materials ranging in size from 1 nm to 15  $\mu\text{m}$  (Desert et al., 1990), although the exact composition remains a matter of debate. Progress in interstellar spectroscopy has also provided detailed information on the composition and physical nature of frozen ices on dust grains. Interstellar carbonaceous material has many different forms, including : diamond, graphite, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and amorphous carbons. Diamond and graphite are the two cristalline forms of carbon. Graphite is composed of infinite aromatic planes parallel to each other.

PAH are a family of molecules composed of at least two aromatic rings to which hydrogen atoms are attached. They constitute a carbon reservoir representing about 10% of the galactic carbon budget Tielens (2013) and represent the largest geometric surface of the grain distribution (Weingartner and Draine, 2001). In dense molecular clouds that are extremely cold ( $T < 50$  K), most PAH should be efficiently condensed on dust grains, either as PAH aggregates (or very small grains VSGs) or as "invited molecules" in ice grain mantles, as is the case with most other interstellar molecules (Sandford and Allamandola, 1993).

This doctoral thesis work is an experimental study of the interaction of oxygen and water with different types of surfaces simulating the dust grains present in the ISM (graphite and coronene, a PAH model). To this end, several experiments were carried out using the FORMOLISM device, which combines ultra-high vacuum, cryogenics, atomic or molecular beams and mass spectrometry techniques.

We first studied the kinetics of oxygen adsorption and desorption on a coronene film and on graphite held at 15 K, using the Themally Programmed Desorption (TPD) technique. We observed that the desorption of  $\text{O}_2$  takes place at a lower temperature on the coronene than on graphite. From the energy point of view we have demonstrated that  $\text{O}_2$  is less bound to coronene film than to graphite. We measured that the binding energy of oxygen adsorbed on graphite is 12.5 kJ/mol, higher than the binding energy on coronene which is 10.6 kJ/mol.

We studied the interaction of atomic oxygen with graphite at 15K. We used our knowledge of  $\text{O}_2$  desorption as a diagnostic tool for graphite surface status. Exposure of atomic oxygen to graphite leads to a modification of the graphite network and the creation of

defects on the surface. These defects provide higher energy adsorption sites, but also a more continuous distribution of adsorption energies.

We then studied, experimentally and by Monte-Carlo simulation, the diffusion of  $O_2$  on graphite. We have shown that  $O_2$  molecules diffuse on the graphite surface during TPD to find the most favourable adsorption sites. Thanks to the defects that we introduced to the graphite surface and the dependence of the deposition temperature on the settlement of these defect sites, we tried to constrain the diffusion in respect to the desorption process. We studied experimentally, in collaboration with a theoretical group, the oxidation at low temperature (50 K) of the coronene by oxygen atoms, as well as the oxidation of hydrogenated coronenes. It appears that reactivity is higher than expected and that coronene fragmentation is an important channel for oxidation.

Finally, we presented the results of the preliminary studies of water adsorption and desorption on graphite and coronene. We observe that the coronene molecule prevents the crystallization of water. We have also shown that the adsorption of water on the coronene is faster and more efficient than on graphite.

# Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
1.1	Le milieu interstellaire et sa composition . . . . .	2
1.1.1	Les différentes phases du milieu interstellaire . . . . .	3
1.1.2	Les grains de poussière . . . . .	4
1.1.2.1	La courbe d’extinction . . . . .	4
1.1.2.2	L’émission de la poussière . . . . .	5
1.2	Les PAH et leur apparition dans le milieu interstellaire . . . . .	7
1.2.1	Les hydrocarbures aromatiques polycycliques . . . . .	7
1.2.2	PAH dans le milieu interstellaire . . . . .	8
1.3	Les glaces interstellaires . . . . .	10
1.3.1	Phase de glace la d’eau dans le milieu interstellaire . . . . .	12
<b>2</b>	<b>Méthodes et Dispositifs expérimentaux</b>	<b>14</b>
2.1	Dispositif expérimental . . . . .	14
2.1.1	L’enceinte ultravide (UHV) . . . . .	15
2.1.2	Le porte-échantillon et le cryostat . . . . .	16
2.1.3	Préparation de la surface de graphite . . . . .	17
2.1.4	Jets moléculaires et atomiques . . . . .	18
2.1.4.1	Décharge micro-onde et Taux de dissociation . . . . .	19
2.1.5	Spectromètre de masse à Quadrupôle . . . . .	19
2.1.6	Four à coronène . . . . .	20
2.1.7	Source d’hydrogène chaud . . . . .	21
2.2	Méthodes expérimentales . . . . .	22
2.2.1	Dépôt de glace d’eau sur le porte-échantillon. . . . .	22
2.2.2	Désorption Programmée en Température (TPD) . . . . .	23
2.2.3	La Désorption durant l’exposition (During Exposure Desorption) . . . . .	26
2.2.4	Calibration du jet de la source coronène . . . . .	26
2.2.4.1	Optimisation du débit d’injection. . . . .	26
2.2.4.2	Détermination de la monocouche . . . . .	27
2.2.5	Calibration de la source d’hydrogène . . . . .	28
2.2.5.1	Procédure de dégazage . . . . .	28
2.2.6	Test de la source d’hydrogène . . . . .	29



## SOMMAIRE

<b>3</b>	<b>Interaction de l'O<sub>2</sub> avec le graphite et le coronène</b>	<b>31</b>
3.1	Introduction . . . . .	31
3.2	Interaction de l'O <sub>2</sub> avec le graphite . . . . .	32
3.2.1	Expériences . . . . .	32
3.2.2	Résultat . . . . .	33
3.2.3	Analyse . . . . .	34
3.3	La désorption d'O <sub>2</sub> depuis un film de coronène déposé sur le graphite . . . . .	36
3.3.1	Expérience . . . . .	37
3.3.2	Résultats . . . . .	38
3.4	Discussion & approche théorique. . . . .	39
3.5	Conclusion . . . . .	45
<b>4</b>	<b>La diffusion du dioxygène sur le graphite</b>	<b>46</b>
4.1	Introduction . . . . .	46
4.2	Expériences . . . . .	47
4.3	Résultats . . . . .	48
4.4	Simulations MONTE CARLO . . . . .	51
4.4.1	Accrétion . . . . .	51
4.4.2	Déposition du film d'O <sub>2</sub> . . . . .	52
4.4.3	Diffusion . . . . .	53
4.4.4	Sublimation . . . . .	54
4.5	Résultats théoriques . . . . .	55
4.5.1	Mobilité d'O <sub>2</sub> sur la surface du graphite. . . . .	55
4.5.2	Mobilité d'O <sub>2</sub> dans/vers les défauts du graphite . . . . .	57
4.5.3	Expériences de diffusion isotherme . . . . .	58
4.6	Discussion & Conclusion . . . . .	61
4.7	Applications astrophysiques . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Oxydation du graphite</b>	<b>65</b>
5.1	Intoduction . . . . .	65
5.2	Structure du graphite et mécanisme d'oxydation du graphite . . . . .	66
5.2.1	Structure de graphite pyrolytique hautement orienté . . . . .	66
5.2.2	Le mécanisme d'oxydation du graphite . . . . .	67
5.3	Oxydation du graphite à tres basse température . . . . .	70
5.3.1	Expériences . . . . .	70
5.3.2	Résultats & Discussion . . . . .	71
5.4	conclusion . . . . .	74

<b>6</b>	<b>Réactivité du coronène avec les atomes d'oxygène, une voie possible vers le kétène dans le milieu interstellaire</b>	<b>75</b>
6.1	Introduction . . . . .	75
6.2	Procédure expérimentale . . . . .	77
6.3	Calculs théoriques . . . . .	79
6.4	Résultats & Discussions . . . . .	81
6.4.1	Masse 300 : masse de coronène $C_{24}H_{12}$ . . . . .	81
6.4.2	Mass 304 and 305 : hydrogenated coronene $C_{24}H_{16}$ (+4H), $C_{24}H_{17}$ (+5H) . . . . .	82
6.4.3	Masse 316 : coronène oxygéné $C_{24}H_{12}O$ . . . . .	85
6.4.4	Masse 275 : canaux de fragmentation $C_{22}H_{11}$ . . . . .	90
6.4.5	Ratios de masse par rapport à la masse parente . . . . .	93
6.5	Applications d'astrophysique . . . . .	94
6.6	Conclusion . . . . .	96
<b>7</b>	<b>Étude préliminaire : interaction de l'eau et du coronène avec le graphite</b>	<b>97</b>
7.1	Introduction . . . . .	97
7.2	La désorption de l'eau sur le graphite et sur le coronène : Par la méthode de TPD . . . . .	98
7.2.1	Désorption de l'eau sur le graphite . . . . .	98
7.2.2	Désorption de l'eau depuis un film de coronène . . . . .	101
7.3	Les TP-DED et Isothermes de l'eau sur graphite et sur coronène. . . . .	103
7.3.1	Expériences TP-DED de $D_2O$ sur les deux substrats . . . . .	103
7.3.2	Expériences des isothermes $D_2O$ sur le graphite et sur le coronène . . . . .	105
7.4	Conclusions & Perspectives . . . . .	108
<b>8</b>	<b>Conclusions &amp; perspectives</b>	<b>110</b>
8.0.1	Conclusions . . . . .	110
8.0.2	Perspectives . . . . .	112
	<b>Bibliographie</b>	<b>115</b>
<b>A</b>	<b>Première annexe</b>	<b>I</b>

# Table des figures

---

1.1	Courbe d’extinction moyenne du milieu interstellaire. Quelques bandes interstellaire diffuses(DIB) sont indiquées ( <a href="#">Draine, 2003</a> ) . . . . .	5
1.2	Distribution spectrale d’énergie moyenne du Petit Nuage de Magellan ajustée par le modèle de ( <a href="#">Desert et al., 1990</a> ; <a href="#">Bot et al., 2004</a> ) . . . . .	6
1.3	Une illustration des orbitales hybridées sp, sp2 et sp3 et de leur géométrie respective. . . . .	7
1.4	Classification de PAH péricondensée et catacondensés. Les atomes d’hydrogène ne sont pas représentés ( <a href="#">Salama et al., 1996</a> ) . . . . .	8
1.5	Bandes infraroufes aromatique AIBs, les données proviennent d’observations dans la Barre d’Orien et de la nébuleuse planétaire NGC 7027. Les spectres IR moyens de deux PDRs différents. L’association avec les caractéristiques connues de certains modes vibratoires des PAH sont indiquées dans la partie supérieure. Source : ( <a href="#">Tielens, 2008</a> ; <a href="#">Rapacioli et al., 2006</a> ). . . . .	10
1.6	Molécules détectées dans les glaces interstellaires en direction des protostars. Les abondances moléculaires sont liées à la glace d’eau ( <a href="#">Broekhuizen et al., 2005</a> ) . . . . .	11
1.7	TPD d’une glace amorphe poreuse en échelle logarithmique. La désorption est interrompue et marque un palier lors des transitions de phase. Souce : <a href="#">Amiaud (2006)</a> . . . . .	13
2.1	Vue de dessus schématique de la configuration du FORMOLISM. . . . .	15
2.2	Schéma et photos du cryostat, avec coupe longitudinale du porte échantillon. Extrait de la thèse <a href="#">Minissale (2014)</a> . . . . .	17
2.3	photos du HOPG utilisé . . . . .	18
2.4	Spectromètre de masse à quadrupôle en position pour sonder la désorption depuis la surface de l’échantillon. L’ouverture de la tête d’ionisation est placée face à la surface. Le schéma de droite est une aide pour repérer les éléments de la photographie. Les échelles ne sont pas respectées. Source ( <a href="#">Amiaud, 2006</a> ) . . . . .	20
2.5	schéma du four à coronène . . . . .	21
2.6	Source d’hydrogène chaud . . . . .	22
2.7	Profils de désorption typiques de TPD d’ordre 0, 1 et 2. . . . .	25
2.8	vue schématique du dessus et photo de la méthode DED( <a href="#">Minissale, 2014</a> ) . . . . .	26

## TABLE DES FIGURES

2.9	Courbes TPD du coronène sur le graphite. . . . .	27
2.10	Courbe TPD pour différentes doses de coronène déposées sur le graphite. . . . .	28
2.11	TPD des masses 2, 4 et 8 après exposition de la surface de graphite au deutérium chaud . . . . .	30
3.1	TPD d'O <sub>2</sub> sur le graphite pyrolytique hautement orienté avec une vitesse de chauffage de 0,2K s <sup>-1</sup> . . . . .	33
3.2	Variation de $E_{ads}$ en fonction de différentes valeurs du facteur A. . . . .	35
3.3	Energie de désorption de l'O <sub>2</sub> en fonction du taux de couverture. . . . .	36
3.4	Représentation schématique de nos expériences. (a), (b) et (c). Le C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> est déposé sur le graphite à température ambiante puis refroidi à 15K . (d) Dépôt d'O <sub>2</sub> sur C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> à basse température. (e) Désorption d'O <sub>2</sub> en utilisant la désorption programmée en température.(f) les molécules d'O <sub>2</sub> sont totalement désorbées sur le film coronène. Les sphères rouges et jaunes sont respectivement les molécules d'O <sub>2</sub> et C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> . . . . .	37
3.5	(a) Spectres de désorption programmés en fonction de la température de l'O <sub>2</sub> depuis un film coronène complet. Les différentes expositions à l'O <sub>2</sub> sont affichées sur la figure. (b) Les spectres de TPD d'O <sub>2</sub> sur le graphite. . . . .	38
3.6	Spectre de TPD de l'O <sub>2</sub> dans les différentes expériences, O <sub>2</sub> sur HOPG (courbe rouge), O <sub>2</sub> sur le graphite complètement couvert d'un film de coronène (courbe bleue) et l'O <sub>2</sub> sur la surface mixte (courbe verte). . . . .	39
3.7	Énergie de désorption d'O <sub>2</sub> sur le graphite et le coronène, en fonction de la couverture, obtenue selon la méthode classique de l'inversion. . . . .	40
3.8	Représentation schématique de la géométrie du O <sub>2</sub> qui est en parallèle ou perpendiculaire à la surface graphite. Le panneau du haut montre la configuration géométrie du O <sub>2</sub> perpendiculaire au site bridge (a) et site top (b) du graphite. Le panneau du bas montre également la géométrie du O <sub>2</sub> en parallèle sur la surface de graphite avec trois orientations "top1, top2 et top3". L'orientation "top1", on a un atome oxygène sur le bridge et l'autre atome est orienté sur le site hollow du graphite (c). Pour l'orientation "top2 et top3", un atome d'oxygène sur le site top du graphite et l'autre atome est soit orienté sur le site hollow graphite (d), soit sur le site top graphite (e). . . . .	41
3.9	La figure à gauche montre la représentation schématique de la surface du graphite et les deux sites d'adsorption du graphite. La figure à droite montre la représentation schématique d'une molécule de coronène sur du graphite où les atomes de coronène peuvent s'adsorber soit au-dessus d'un site top du graphite, soit au-dessus d'un site hollow du graphite. . . . .	42

TABLE DES FIGURES

3.10	A gauche de la figure, montre la représentation schématique $O_2$ parallèle à la surface avec un atome O au dessus d'un top du coronène sur le cycle centrale au dessus d'un site hollow du graphite (a) ou sur le cycle centrale au dessus d'un site top du graphite (b). A droite $O_2$ parallèle à la surface avec 1 atome O au dessus d'un atome du bords du coronène au dessus d'un site hollow du graphite (c) ou au dessus d'un site top du graphite (d) . . . . .	42
3.11	Représentation schématique de la géométrie du $O_2$ qui est en perpendiculaire à la surface graphite. A gauche de la figure, nous avons la géométrie du $O_2$ perpendiculaire à la surface au dessus d'un top du coronène au dessus d'un site hollow (a) et au dessus d'un site top du graphite (b). A droite de la figure, nous avons la géométrie du $O_2$ perpendiculaire à la surface au dessus d'un atome du bords du coronène au dessus d'un site hollow (c) et au dessus d'un site top du graphite(d). . . . .	43
4.1	Courbes traditionnelles de TPD d' $O_2$ sur graphite avec défauts. Doses différentes et température de dépôt 15 K avant rampe thermique. . . . .	48
4.2	A droite : Courbes TPD $O_2$ sur graphite oxydé à trois températures de dépôt différentes. A gauche : aires intégrées des sites $A_1$ et $A_2$ en fonction de la durée d'exposition. . . . .	50
4.3	Energies de liaison des molécules d' $O_2$ en fonction des voisins. . . . .	53
4.4	Barrière de diffusion permettant de passer d'un site initial d'énergie $E_i$ à un site final d'énergie $E_f$ pour le cas où $E_i < E_f$ (panneau de gauche) et $E_i > E_f$ (panneau de droite). . . . .	54
4.5	TPD simulées à partir de simulations Monte Carlo avec trois valeurs différentes pour $\alpha$ . . . . .	55
4.6	Courbe de TPD d' $O_2$ sur graphite avec défauts. A titre de comparaison, nous avons pris les courbes de TPD de la figure 4.1 afin de les comparer à celles des simulations de la figure 4.6. . . . .	56
4.7	TPD théorique de l' $O_2$ sur le graphite sans défauts. Les différentes couleurs indiquent des temps d'exposition différents. . . . .	57
4.8	TPD théorique de l' $O_2$ sur le graphite avec défauts. . . . .	58
4.9	Représentation schématique de deux grilles utilisées. . . . .	59
4.10	Dépôts de la molécule d' $O_2$ sur le graphite pour diverses températures de dépôt. Les panneaux droit et gauche correspondent respectivement aux vues de dessus et de côté de la distribution moléculaire d' $O_2$ sur le substrat. . . . .	60
4.11	Simulation dépôts de la molécule d' $O_2$ sur le graphite pour diverses températures de dépôt. Les panneaux droit et gauche correspondent respectivement aux vues de dessus et de côté de la distribution moléculaire d' $O_2$ sur le substrat. . . . .	61

## TABLE DES FIGURES

5.1	Structure du graphite selon Bernal (empilement ABAB). Il existe deux types d'atomes de carbone : ceux avec des atomes de carbone situés au-dessus et au-dessous dans les couches adjacentes (A) et ceux situés au-dessus et au-dessous d'un centre hexagonal dans les couches adjacentes (B).	68
5.2	Représentation schématique des plans de base et de bord en graphite : Site A est la partie d'un plan riche en électrons. Les plans d'arête (site C) sont très réactifs du fait de la saturation partielle des valences. Panneau de droite : Deux types de sites différents peuvent être identifiés sur le plan de bord : un site de fauteuil et un site de zig-zag (Blyholder and Eyring, 1959). Ces deux sites présentent une réactivité différente avec les espèces d'oxygène activé et donnent des groupes de surface organiques polyfonctionnels différents. . . . .	69
5.3	Groupes fonctionnels de surface typiques observés après oxydation de surface carbonée : acide carboxylique (Pun, 1970), acide anhydrides Moreno-Castilla et al. (1998), phénolique Figueiredo et al. (1999) . . . . .	69
5.4	Courbes traditionnelles de TPD d'O <sub>2</sub> sur le graphite graphite préalablement oxydé. Doses différentes et température de dépôt 15K avant rampe thermique	71
5.5	Courbes de TPD de 5min d'O <sub>2</sub> avant et après l'irradiation des atomes D sur le graphite à 10K. . . . .	72
5.6	Courbes TPD de 5min d'O <sub>2</sub> après plusieurs doses d'exposition à l'oxygène atomique (5min, 17min, 29min , 44min, 75min et 110min) sur HOPG à 15 K	72
5.7	Gauche : TPD courbe O <sub>2</sub> après irradiation oxygène sur graphite à 10 K. Droite : densité des sites d'adsorption en fonction de l'énergie correspondant au spectre TPD O <sub>2</sub> à gauche. . . . .	73
6.1	Configuration expérimentale. Le four mobile contenant le coronène est placé à environ 2 cm de l'échantillon de graphite (0,9 cm de diamètre) pendant le dépôt du coronène ; entre les dépôts, le four est rétracté dans sa propre chambre à vide pour maintenir une faible pression résiduelle dans la chambre principale. Un diaphragme empêche le PAH d'être émis dans toute la chambre. Le four peut être ouvert et fermé pour contrôler le temps de déposition. Le faisceau O (représenté en orange) et le faisceau H (en gris clair), sont centrés sur l'échantillon de graphite. Cependant, ils ne couvrent pas la totalité du graphite, alors que le film coronène le fait. Le QMS peut intercepter les faisceaux, la sortie du four à PAH ou être placé à 5 mm de l'échantillon pour effectuer la TPD. Pendant les phases de dépôt, il est placé en retrait. . . . .	78

## TABLE DES FIGURES

6.2	Spectre TPD pour la masse 300 dans les différentes expériences : (a) coronène seulement, (b) coronène + H (vert), coronène + H + O (rouge) et coronène + O (bleu). La ligne noire représente le début de la désorption du coronène qui sera utilisé pour la comparaison avec d'autres masses. . . . .	82
6.3	Profil de TPD de masse 304 (a) et masse 305 (b). La ligne pointillée indique le front de montée de la désorption du coronène. . . . .	84
6.4	TPD de la masse 316 correspondant au coronène-O. La ligne pointillée correspond au front de désorption du coronène. . . . .	86
6.5	Sites d'oxygénation du coronène. En bleu : sites Top (au dessus d'un atome C) . En rouge sites bridge (entre 2 C) . . . . .	87
6.6	Diagramme schématique des niveaux d'énergie des réactions étudiées dans le présent travail, TS sont les états de transition, les valeurs sont rapportées dans le tableau 6.2. En noir : TS pour les réactions d'addition de O; en bleu : TS pour les réactions d'abstraction ou de fragmentation; en rouge : TS pour les réactions d'isomérisation; en vert : états doublet impliqués dans l'hydrogénation et la fragmentation du I <sub>2</sub> . I <sub>1</sub> to I <sub>4</sub> : isomères de C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> O. . . . .	89
6.7	Scan des masses de fragments : la masse 275 est enregistrée avec un taux d'échantillonnage 4 fois inférieur à celui des courbes précédentes, qui ont été lissées par moyenne adjacente. Aucun calcul de moyenne n'a été effectué ici, le comptage discret des évènements est visible. La température inférieure à 300K est considérée comme une zone de bruit. La deuxième zone de bruit est supérieure à 450 K, après les pics principaux de désorption. La détection positive de la masse 275 est douteuse dans l'expérience Coronene + H (panneau supérieur), la masse 275 est non détectée dans l'expérience Coronene + H + O (panneau central), et est détectée avec certitude dans l'expérience Coronene + O. . . . .	91
6.8	Rapport des intensités des signaux par rapport à celui de la masse 300 du coronène (en noir), coronène + H (en vert), coronène + H + O (en rouge) et les mesures coronène + O (en bleu). Les flèches sont tracées là où les valeurs sont inférieures à 0,03, ce qui correspond approximativement au niveau d'incertitude. Les barres d'erreur représentent les fluctuations statistiques. . . . .	94
7.1	Spectres TPD de couvertures en sous monocouche de l'eau sur le graphite à 110 K. Les cercles signalent un changement de phase. . . . .	99
7.2	TPD de l'eau désorbant depuis le graphite (points) et simulations par sommation de TPD indépendants de valeur d'énergies d'adsorption discrètes également espacées. . . . .	100
7.3	Distributions des populations obtenues par ajustement de TPDs indépendantes de couverture en multicouche de l'eau sur graphite à 110K . . . . .	101

## TABLE DES FIGURES

7.4	Spectres TPD de couvertures en sous monocouche de l'eau sur un film coronène à 110 K. Les cercles signalent un changement de phase. . . . .	102
7.5	Distributions des populations obtenues par ajustement de TPDs indépendantes de couverture en multicouche de l'eau sur un film de coronène à 110K . . . . .	103
7.6	TP-DED pendant l'exposition au faisceau D <sub>2</sub> O sur le coronène et sur graphite. Les TP-DED ont été réalisés avec une rampe de 2K/min . . . . .	104
7.7	Spectres des isotherme D <sub>2</sub> O sur le coronène et le graphite. . . . .	106
7.8	Spectres des TPD après isotherme D <sub>2</sub> O sur le coronène et le graphite. . . . .	108



# Introduction générale

---

Le milieu interstellaire (MIS), situé entre les étoiles, est le lieu d'une chimie complexe qui résulte de l'interaction entre le gaz et les particules solides comme les grains de poussière. La composition exacte des grains de poussière interstellaire reste un sujet de débat. Les progrès réalisés dans la spectroscopie interstellaire ont également permis d'obtenir des informations détaillées sur la composition et la nature physique des glaces gelées sur les grains de poussière. Les observations spectroscopiques indiquent que les grains de poussière sont principalement composés de matériaux carbonés et silicatés d'une taille variant de 1 nm à 15  $\mu\text{m}$  (Desert et al., 1990). La matière carbonée interstellaire a de nombreuses formes différentes, notamment : diamant (sp<sup>3</sup>), graphite (sp<sup>2</sup>), hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) et carbonnes amorphes. Les atomes de carbone peuvent être également substitués par des hétéroatomes N et O (Hollenbach and Tielens, 1999). Les molécules d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) ont été proposées dans les années 80 comme un constituant abondant et répandu du milieu interstellaire. Depuis, les PAH ont été identifiés comme des espèces clés dans la chimie et la physique des régions de photodissociation (PDR) associées aux environnements interstellaires et circumstellaires. En tant que famille, elles pourraient représenter la troisième espèce moléculaire la plus abondante du milieu interstellaire. Ils constituent un réservoir de carbone couvrant environ 10% du bilan de carbone galactique (Tielens, 2013) et représentent la plus grande surface géométrique de l'ensemble de la distribution des grains, car ils sont de petite taille et ont donc un quotient surface/masse élevé (Weingartner and Draine, 2001).

Dans les nuages interstellaires denses et froids où l'effet d'irradiation des rayonnements UV est faible, les PAH peuvent servir de germes de nucléation sur lesquels d'autres molécules peuvent s'adsorber. Sur Terre, les PAH produits par l'homme proviennent de combustions incomplètes et sont notamment produits par les voitures, le chauffage domestique et les industries. L'atmosphère terrestre contient également des aérosols définis comme des particules fines, solides ou liquides, en suspension dans l'air. Dans ces environnements, les PAH peuvent se coller aux aérosols et d'autres particules de suie, et peuvent être ainsi transportés dans l'atmosphère.

Cette thèse a pour objectif de comprendre l'interaction l'oxygène (atomique et moléculaire) avec des surfaces analogues de grains de poussière interstellaires. Nous souhaitons

également étudier les interactions des PAH et de l'eau. Ces expériences sont utiles pour comprendre la nucléation et la cristallisation de l'eau sur les PAH et présentent aussi un d'intérêt atmosphérique.

Dans cette thèse, je rapporterai les résultats de l'étude expérimentale que j'ai réalisée avec le dispositif FORMOLISM (expérience développée au LERMA à l'Université de Cergy-Pontoise).

Cette thèse est organisée comme suit :

Chapitre 1 : Ce chapitre est une brève description du MIS. En particulier, il présente les différents types de gaz, poussières et glaces interstellaires.

Chapitre 2 : Une description détaillée du dispositif expérimental est donnée dans ce chapitre.

Chapitre 3 : Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de l'interaction de l'oxygène moléculaire ( $O_2$ ) sur un film de coronène déposé sur le graphite que nous comparons aux résultats obtenus sur le graphite seul.

Chapitre 4 : Nous étudions en détail la diffusion de l' $O_2$  sur le graphite.

Chapitre 5 : Nous présentons une étude expérimentale de l'oxydation du graphite.

Chapitre 6 : Ce chapitre reprend l'article sur l'oxydation du coronène, auquel j'ai contribué en réanalysant les données et réalisant les figures .

Chapitre 7 : Ce chapitre présente les expériences réalisées pour comparer l'interaction de l'eau avec un film de coronène et avec le graphite lors de la formation et la désorption de la glace.

## 1.1 Le milieu interstellaire et sa composition

Le milieu interstellaire (MIS) est par définition le milieu qui existe entre les étoiles. Il est composé en masse de 70,4% d'hydrogène, de 28,1% d'hélium et les 1,5% restant sont principalement de l'oxygène, le carbone et l'azote. En moyenne 99% de cette masse est du gaz et les 1% restant des grains de poussière. Bien qu'elles présentent une faible fraction de la masse, les poussières interstellaires jouent un rôle prédominant dans la chimie du gaz et dans la dynamique de formation des étoiles. Ces poussières sont principalement constituées de silicates, de carbone amorphe et de glaces (nous y reviendrons dans la partie suivante). Ce milieu est hétérogène (sous différentes formes, ou phase), et se distingue par l'état de la matière qui le constitue mais aussi par son environnement physique ( densité, rayonnement, température... etc).

### 1.1.1 Les différentes phases du milieu interstellaire

La matière interstellaire est observée sur un très vaste intervalle de température ( $10-10^7$  K) et de densité ( $10^{-3} - 10^{-6} \text{ cm}^{-3}$ ). Il est cependant possible de classer les différents milieux ou phases du milieu en se basant sur l'état de la matière (ionisé, neutre et moléculaire) qui le compose ainsi que de sa température. Le MIS est généralement divisé en cinq phases, dont la grande majorité est en masse et en volume de la matière interstellaire. On peut lister les phases du MIS comme (Lequeux, 2005; Draine, 2010) :

**Le gaz coronal, ou milieu chaud ionisé** (aussi appelé HIM pour "Hot Ionized Medium"), est la phase la plus diffuse du milieu interstellaire. Ce milieu comporte des espèces très ionisées par absorption UV. Il émet aussi un rayonnement continu dans l'extrême UV et l'X. Il a la température la plus élevée autour de  $10^6 - 10^7$  K et une faible densité de l'ordre de  $10^{-3} \text{ cm}^{-3}$ . Cette phase occupe environ la moitié, ou moins, du volume de gaz qui remplit le disque galactique.

**Le milieu ionisé tiède** (aussi appelé WIM pour "Warm Ionised Medium"), Cette région contient un gaz ionisé diffus et très visible dans les régions HII. Celui-ci se caractérise par une fraction d'ionisation importante (causée par les photons émis par les étoiles environnantes). Il a une très faible densité ( $0,1 \text{ cm}^{-3}$ ) et les températures qui y règnent sont de l'ordre de  $10^4$  K. Cette phase occupe environ 10% du disque galactique.

**Le milieu neutre tiède** (aussi appelé WNM pour "Warm Neutral Medium") se compose principalement d'hydrogène atomique neutre. Il a une température caractéristique  $T_{gaz} = 5000$  K et une densité  $n_H = 0,6 \text{ cm}^{-3}$ . Cette phase semble occuper une partie importante du disque galactique, pouvant aller jusqu'à 40%.

**Le milieu neutre froid** (aussi appelé CNM pour "Cold Neutral Medium") se compose principalement d'hydrogène sous forme atomique, principalement neutre. La densité d'hydrogène  $n_H$  est comprise entre 20 et  $50 \text{ cm}^{-3}$ . Sa température est de l'ordre de 30 à 100 K et il occupe une faible fraction du volume du disque (quelques %). Cette phase ainsi que le WNM sont à l'équilibre de pression.

**Le milieu moléculaire froid** (aussi appelé CMM pour "Cold Molecular Medium"), l'hydrogène est surtout sous forme moléculaire. Ce milieu représente environ 30% de la masse du milieu interstellaire, mais n'en occupe qu'une faible fraction du volume. Il se présente essentiellement sous forme de nuages moléculaires occupant le plan du disque galactique. De larges gammes de valeurs sont couvertes par la densité  $n_H = 10^3-10^6 \text{ cm}^{-3}$  alors que la température reste comprise entre 10 à 20K.

**Les régions de photodissociations** (aussi appelé PDR pour "photo-Dissociations Regions") sont des régions majoritairement neutres du milieu interstellaire dans lesquelles des photons ultraviolets lointains influencent fortement la chimie du gaz et tiennent le rôle de la plus importante source de chaleur (Tielens, 2008).

## 1.1.2 Les grains de poussière

Les grains de poussière sont omniprésents dans le milieu interstellaire. Malgré leurs faible abondance, ils jouent un rôle crucial dans de nombreux aspects de l'évolution du milieu interstellaire. Ils ont une grande influence sur le transfert de rayonnement dans la Galaxie. Ils absorbent environ la moitié du rayonnement stellaire dans les domaines UV et visible avant de le réémettre à des longueurs d'onde plus grandes dans les domaines IR, submillimétrique et millimétrique sous forme d'émission thermique. Par ailleurs, les grains sont des acteurs importants pour le chauffage du milieu interstellaire, d'une part à travers l'effet photoélectrique et d'autre part par les collisions avec les atomes du gaz dans les milieux denses.

### 1.1.2.1 La courbe d'extinction

La présence de grains de poussière dans le milieu interstellaire a d'abord été remarquée par l'extinction de la lumière des étoiles en arrière plan. Quand la lumière émise par une étoile traverse un nuage de poussières, elle est partiellement absorbée et diffusée par les grains : l'addition de ces deux phénomènes est appelée extinction interstellaire. L'extinction dépend de la distribution de tailles des grains présents sur la ligne de visée, de leur composition minérale et de la longueur d'onde du flux lumineux. La courbe d'extinction (figure 1.1) représente la quantité de lumière absorbée et diffusée en fonction de sa longueur d'onde. La compréhension de cette courbe est nécessaire pour déterminer le spectre émis par une source dont la lumière traverse une tranche du MIS avant de nous parvenir. La courbe d'extinction est également un outil de diagnostic intéressant pour examiner la nature des grains de poussière.

Pour comparer la variation de l'extinction (ou l'excès de couleur) en fonction de la longueur d'onde sur différentes lignes de visée, il faut une deuxième normalisation car les deux lignes de visée ne contiennent pas forcément la même quantité de poussière. Par ailleurs, on peut remarquer la présence d'une bande large à 2175 Å couramment appelée **bump**, qui est attribué à l'excitation d'atomes de carbone aromatiques, possiblement dans les PAH. Dans le domaine IR, des bandes d'absorption à 9.7 et 18  $\mu m$  sont attribuées respectivement aux élongations et pliages de la liaison Si-O dans un matériau de silicate amorphe (Kemper et al., 2004). L'attribution de la bande d'absorption à 3.4  $\mu m$ , qui correspond à l'élongation de liaisons C-H dans des grains d'hydrocarbures aliphatiques, fait toujours l'objet de discussions (Pendleton and Allamandola, 2002; Dartois and d'Hendecourt, 1997). De plus entre 4000 et 13200 Å, on observe les bandes diffuses interstellaires (diffuse interstellar bands et DIB) (Herbig, 1995).

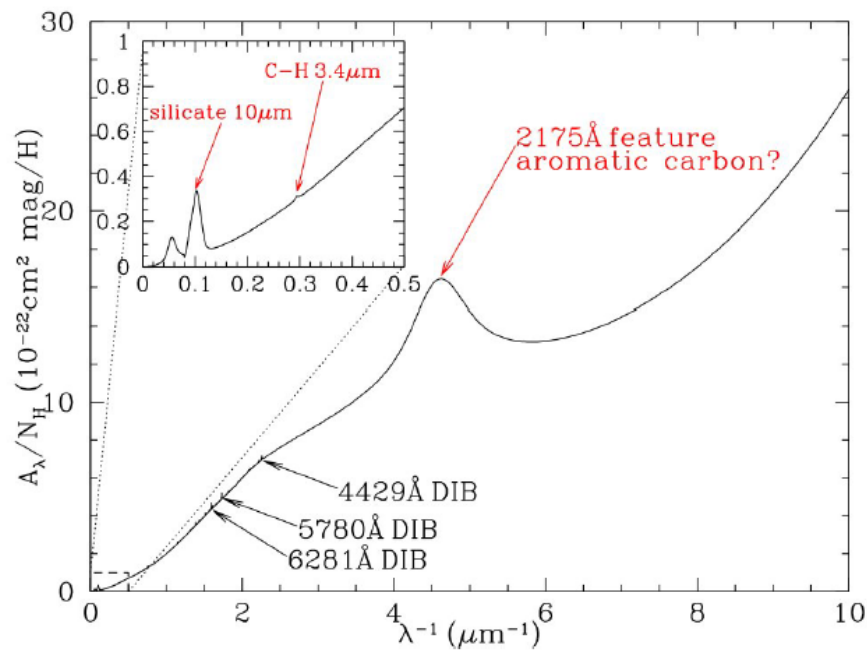


FIGURE 1.1 – Courbe d’extinction moyenne du milieu interstellaire. Quelques bandes interstellaire diffuses(DIB) sont indiquées (Draine, 2003)

### 1.1.2.2 L’émission de la poussière

Pour rendre compte de l’extinction et de l’émission interstellaire, Desert et al. (1990) ont proposé une séparation en trois populations de grains de tailles croissantes, donnant lieu à une émission IR de longueur d’onde croissante. Les caractéristiques de ces émissions dépendent de la nature et la taille des grains. L’objet de cette section est de décrire ces trois populations : les gros grains dans un premier temps, très petits grains ensuite et enfin les PAH voir figure 1.2.

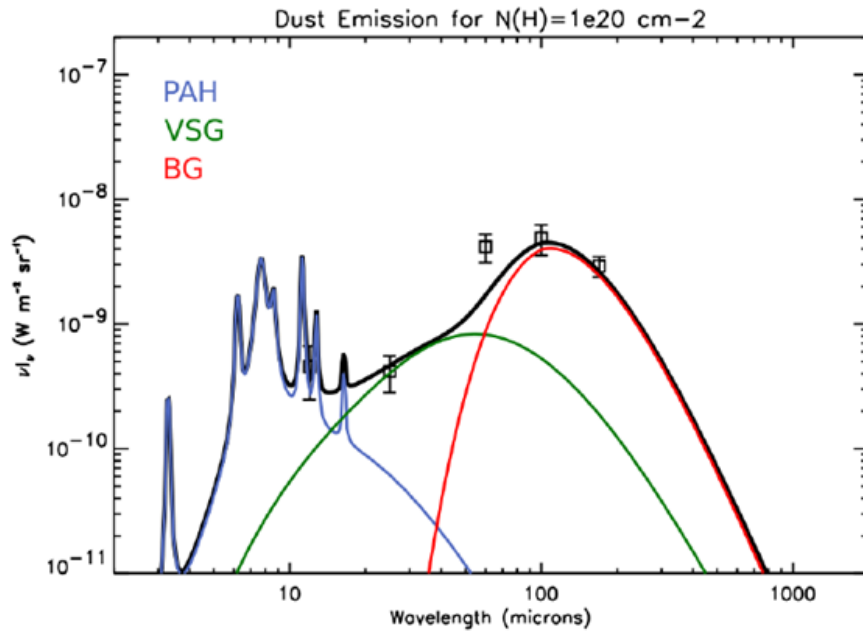


FIGURE 1.2 – Distribution spectrale d'énergie moyenne du Petit Nuage de Magellan ajustée par le modèle de (Desert et al., 1990; Bot et al., 2004)

**Les gros grains** (BGs pour Big Grains) ils ont des tailles supérieures à 15 nm avec une taille maximale au moins supérieure à une centaine de nanomètres pour rendre compte de l'extinction (Desert et al., 1990). On estime par ailleurs leur température dans le voisinage solaire à environ 17.5 K avec un maximum d'émission dans l'IR lointain autour de 140  $\mu m$  (Lagache, 1998). Les BGs dominent l'émission de 100  $\mu m$  à 1 mm. Ces grains sont suffisamment gros pour être en équilibre thermique avec le champ de rayonnement. Les deux bandes à 9.6 et 18  $\mu m$  sur la courbe d'extinction indiquent la présence de silicates amorphes.

**Les très petits grains** (VSGs pour Very Small Grains) Pour rendre compte du bump à 2175 Å et de l'émission de corps gris entre 20 et 100  $\mu m$ , on fait appel à une population de petits grains carbonés avec des tailles de l'ordre de 12 à 15 nm (Desert et al., 1990). Comme leur chauffage n'est pas le fait d'un unique photon, la distribution spectrale de leur émission IR dépend de l'intensité du champ de rayonnement. Ces grains sont responsables du continuum d'émission relevé entre 20 et 80  $\mu m$ .

**Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)** Il s'agit de composés carbonés avec en périphérie des atomes d'hydrogène qui présentent des cycles aromatiques et des liaisons. Ils sont visibles par la déplétion du carbone, des bandes d'émission aromatiques (modes C-H et C-C liés à un noyau aromatique), une extinction dans l'UV, et plus particulièrement l'excès d'extinction à 2175 Å qui traduit la présence de composés graphitiques (Draine, 2009).

## 1.2 Les PAH et leur apparition dans le milieu interstellaire

### 1.2.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les molécules polycycliques aromatiques hydrogénées (PAH) constituent une famille de molécules composées d'au moins deux cycles aromatiques auxquels sont liés des atomes d'hydrogène. Les propriétés de ces molécules sont enracinées dans la structure élémentaire de l'atome de carbone. Chaque atome de carbone contient six électrons, deux dans l'orbitale 1s, deux dans l'orbitale 2s et deux dans l'orbitale 2p. Les orbitales 2s et 2p sont dans la couche de valence, ce qui signifie qu'elles sont capables de former des liaisons chimiques. Lors de liaison, les orbitales s et les trois orbitales p s'hybrident en forme d'hybride. L'hybridation la plus courante est l'hybridation  $sp^3$  où l'orbitale s et les trois orbitales p s'hybrident en quatre orbitales équivalentes. Ces orbitales  $sp^3$  sont orientées en forme de tétraèdre à  $109,5^\circ$  les uns par rapport aux autres, comme nous montre la figure 1.3.


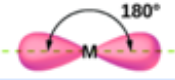

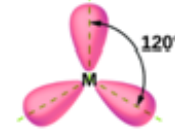

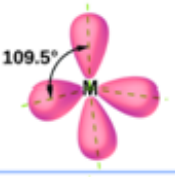
Regions of Electron Density	Arrangement		Hybridization	
2		Linear	$sp$	
3		Trigonal planar	$sp^2$	
4		Tetrahedral	$sp^3$	

FIGURE 1.3 – Une illustration des orbitales hybridées  $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$  et de leur géométrie respective.

Cependant, d'autres hybridations sont également possibles, telles que l'hybridation  $sp^2$  où deux orbitales 2p se combinent avec l'orbitale 2s. La configuration orbitale résultante de trois orbitales  $sp^2$  se trouve dans un plan et à un angle de  $120^\circ$  entre chacune des orbitales  $sp^2$  (voir figure 1.3). Le carbone peut également former deux orbitales  $sp$ , laissant deux orbitales p non hybridées et conduit à une structure de liaison linéaire. On distingue deux classes de PAH selon la compacité de la structure aromatique. Si aucun atome de carbone ne fait partie de plus de deux cycles, le PAH est catacondensé. Et si des

atomes de carbone font partie de trois cycles, le PAH est péricondensé. Les deux familles sont illustrées sur la figure 1.4. Dans toutes les expériences présentées dans cette thèse, la molécule de coronène ( $C_{24}H_{12}$ ) a été utilisée comme modèle du PAH. Le coronène est un PAH condensé centralement composé de 24 atomes de carbone, auquel tous les atomes de carbone du bord externe sont liés à un atome d'hydrogène. Le coronène a une distance carbone interatomique de 1,40 Å (Robertson and White, 1945), très proche de la distance interatomique du plan de base du graphite à 1,41 Å. C'est l'une des raisons pour lesquelles il est souvent utilisé comme modèle graphite.

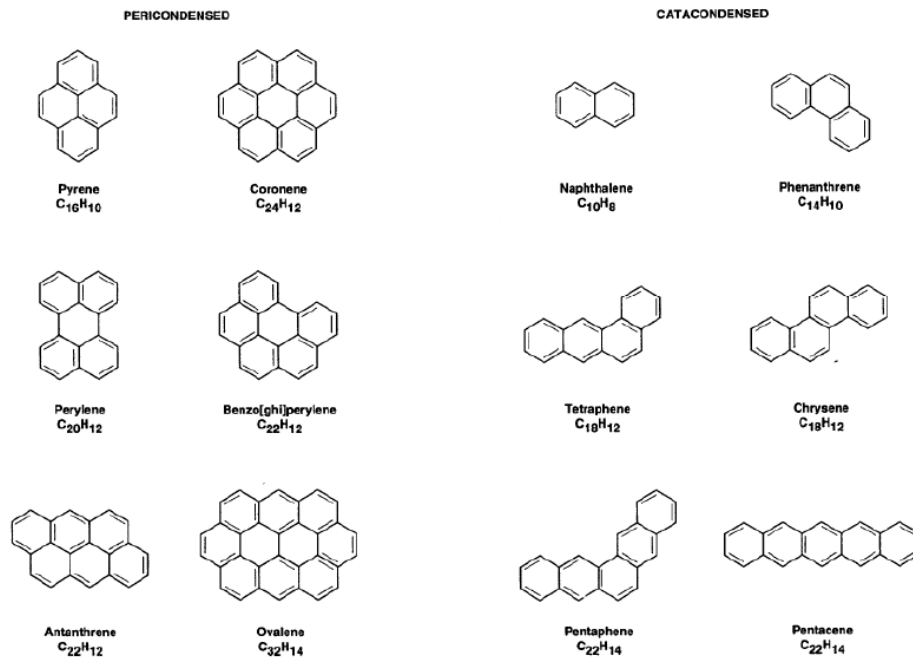


FIGURE 1.4 – Classification de PAH péricondensée et catacondensés. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés (Salama et al., 1996)

### 1.2.2 PAH dans le milieu interstellaire

Les PAH ont des propriétés typiques des grains en phase gazeuse et des grains solides. Ils peuvent également être considérés comme une étape intermédiaire entre les petits hydrocarbures et les très petits grains carbonés. Selon Joblin et ses collaborateurs (1992), les PAH contiennent jusqu'à 20 % du carbone interstellaire total, ce qui en fait les molécules interstellaires les plus abondantes après CO et  $H_2$  (Joblin, 1992).

De nos jours, l'existence des PAH dans le MIS reste toujours une hypothèse car aucun n'a été formellement, individuellement et identifié. Les PAH ont été identifiés pour la première fois dans le MIS en 1984 par Leger and Puget (1984) ainsi que Allamandola et al. (1985), pour rendre compte de l'émission des bandes infrarouges non identifiées (**unidentified infrared bands, UIB**), par la suite appelées bandes infrarouges aromatiques



(**aromatic infrared bands, AIB**). Leur proposition reposait sur les éléments suivants :

- Les PAH sont supposés responsables de l'émission des bandes comprises entre 3 et 15  $\mu m$  (Leger and Puget, 1984; Allamandola et al., 1985), ce qui est en bon accord spectroscopique entre les positions des bandes IR des PAH et celles observées dans le MIS.
- Le scénario de chauffage stochastique proposé peu de temps auparavant par (Sellgren, 1984) qui permet d'expliquer que des températures voisines de 1000 K soient atteintes par absorption d'un seul photon UV. Les PAH vérifient justement cette propriété.

Les PAH ont généralement une taille comprise entre 50 et 150 atomes de carbone pour expliquer la courbe d'émission (Allain et al., 1996; Tielens, 2008). On pense que les PAH plus petits sont photo-dissociés, tandis que les PAH plus gros commenceront plutôt à former des amas de carbone van der Waals, et en fin de compte, des grains de carbone nanométriques (Rapacioli et al., 2005, 2006).

Les bandes infrarouges aromatiques (AIB) sont observées dans le spectre infrarouge dans un grand nombre d'objets interstellaire, tels que PDRs (Peeters et al., 2003; Tielens, 2008; Van Dishoeck, 2004), les nébuleuses planétaires ou les disques protoplanétaire. Les bandes les plus intenses sont situées à 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.3 et 12.7  $\mu m$  et sont associées aux modes de vibration d'élongation et de pliage des liaisons C-H et C-C (Leger and Puget, 1984) et (Allamandola et al., 1985). Ces bandes sont émises pendant la cascade de refroidissement IR à la suite de l'absorption d'un photon UV. La figure 1.5 représente ces bandes mesurées par le spectromètre SWS du satellite infrarouge ISO dans la Barre d'Orion et la nébuleuse planétaire NCG 7027 (Tielens, 2008) .

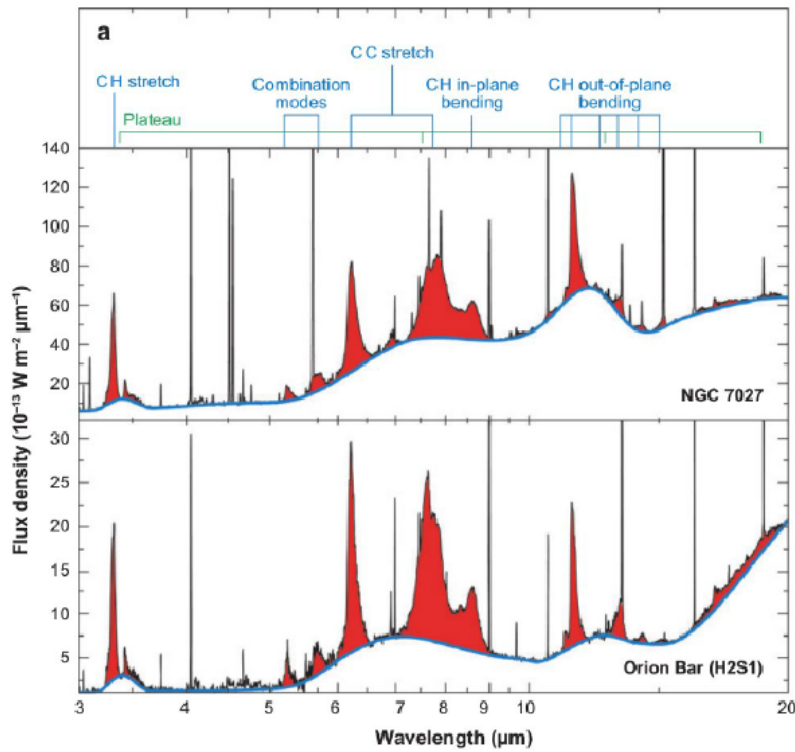


FIGURE 1.5 – Bandes infrarouges aromatique AIBs, les données proviennent d’observations dans la Barre d’Orion et de la nébuleuse planétaire NGC 7027. Les spectres IR moyens de deux PDRs différents. L’association avec les caractéristiques connues de certains modes vibratoires des PAH sont indiquées dans la partie supérieure. Source : (Tielens, 2008; Rapacioli et al., 2006).

Des variations dans les positions, largeurs de raies et intensités relatives de ces bandes sont observées d’un objet d’étude à l’autre. Plusieurs auteurs ont étudié l’évolution des propriétés des AIB dans différents environnements pour en extraire l’information sur l’évolution des espèces. Les intensités absolues des AIB dans différents PDRs sont approximativement proportionnelles avec le champ de rayonnement UV (Boulanger et al., 1998). Cette corrélation semble naturelle, car les PAH sont très efficaces pour convertir les photons UV des étoiles en photons IR. L’état d’ionisation des PAH se reflète également dans l’intensité relative des bandes. Par exemple, des calculs de chimie quantique (DeFrees et al., 1993) ainsi que des mesures en laboratoire (Szczepanski and Vala, 1993) ont permis de montrer que le rapport des intensités des bandes à 7,7 et 11,3  $\mu m$  est significativement plus élevé pour les PAH ionisés que pour les PAH neutres.

### 1.3 Les glaces interstellaires

Les glaces interstellaires se forment dans les nuages froids et denses où les densités sont assez élevées ( $10^3$  à  $10^5$  cm<sup>-3</sup>). Aux densités moléculaires moyennes de nuages de

( $10^4 \text{ cm}^{-3}$ ), les atomes et les molécules s'accumulent en moyenne une fois par jour à la surface d'un grain de poussière de taille sub-micronique (Tielens and Allamandola, 1987). Les basses températures permettent aux particules de se condenser, de se déplacer sur la surface et de former de nouvelles molécules. A l'abri de fort rayonnement ultraviolet lointain, les molécules s'accumulent de plus en plus sur le grain pour former un manteau de glace interstellaire. A des températures typiques du nuage moléculaire d'environ 10K, l'atome d'hydrogène va parcourir la surface des grains plus rapidement que C, N et O. La glace est constituée principalement par les atomes d'hydrogène puisque l'hydrogène est plus abondant que les atomes les plus lourds tel que C ou O. L'eau, qui est l'espèce dominante des glaces, est produite par une succession d'hydrogénation des atomes d'oxygène qui sont adsorbés à la surface des grains selon la chaîne de réaction (Tielens et al., 1982) :



Le manteau glacé des grains interstellaire est constitué de différentes molécules (Oba et al., 2009). Par conséquent la glace formée la plus abondante est une glace hydrogène par exemple,  $H_2O, H_2CO, CH_3OH, NH_3$  avec l'eau  $H_2O$  le composant majoritaire (Gibb et al., 2004). Le tableau de la figure 1.6 montre les abondances moléculaires par rapport à la glace d'eau.

Molécule	Abundance %	Molécule	Abundance %
$H_2O$	100	CO	3 - 50
$CH_3OH$	2 - 25	$CO_2$	7-25
$NH_3$	< 10	$NH_4^+$	3-17
$H_2CO$	3 - 7	$CH_4$	0.9- 1.9
OCS	0.1	HCOOH	$\leq 1.7$

FIGURE 1.6 – Molécules détectées dans les glaces interstellaires en direction des protostars. Les abondances moléculaires sont liées à la glace d'eau (Broekhuizen et al., 2005)

En fait, ces molécules gèlent à la surface du grain à partir de la phase gazeuse, cependant la composition du manteau ne reflète pas la composition ou l'abondance de la phase gazeuse. Par exemple, le  $CO_2$  n'a pas encore été observé en phase gazeuse, alors qu'il est largement détecté sous forme de glace condensée sur des grains de poussière (Boonman et al., 2000). Par conséquent, de nouvelles molécules se forment lorsque des espèces gazeuses réactives se condensent à la surface du grain ou lorsque les glaces sont traitées énergétiquement par le rayonnement UV ou les rayons cosmiques. L'eau est le principal constituant des manteaux de glace interstellaires (Boogert et al., 2008; Pontopidan et al., 2004). En phase gazeuse, la molécule  $H_2O$  a une abondance par rapport à  $H_2$  de  $10^{-8}$  dans les régions froides et denses, à  $10^{-4}$  dans les gaz chauds et les régions de

choc [van Dishoeck et al. \(1996\)](#); [Melnick and Bergin \(2005\)](#)). Même si l'eau est abondante, son origine chimique n'est pas comprise, des études antérieures ([d'Hendecourt et al., 1985](#); [Hasegawa et al., 1992](#)) ont constaté que la chimie en phase gazeuse ne peut pas reproduire l'abondance en  $\text{H}_2\text{O}$  observée dans le milieu interstellaire.

Cependant certains laboratoires ont fait des études et ont démontré que les molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  ont été produites à partir de la réaction d'atomes d'hydrogène et d'atomes d'oxygène piégés initialement dans une matrice de  $\text{N}_2\text{O}$  ([Hiraoka et al., 1998](#)); les réactions entre le H et  $\text{O}_2$  ont produit efficacement les molécules  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  ([Miyauchi et al., 2008](#); [Ioppolo et al., 2008](#); [Matar et al., 2008](#)). En outre, des expériences ont été réalisées grâce au FORMOLISM (FORMATION des MOLÉCULES dans le MIS, situé au LERMA à l'Université de Cergy Pontoise). Ces expériences qui ont permis d'étudier la formation des molécules d'eau en exposant un substrat de glace d'eau aux atomes D et O et aux molécules d' $\text{O}_2$ , simulant ainsi la formation d'eau dans des nuages interstellaires denses ([Dulieu et al., 2010](#)). Au cours de ces expériences, il a été démontré que les molécules  $\text{D}_2$  ne réagissent pas avec les atomes O ni avec les molécules  $\text{O}_2$  résidant sur la surface de la glace d'eau. Par conséquent le processus de formation de l'eau nécessite de l'hydrogène sous forme atomique. D'autres groupes, ([Oba et al., 2012](#)) ont montré que l'effet tunnel était responsable de la réaction  $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  et pourrait donc se produire dans l'intervalle dans le MIS. Par conséquent, le processus de formation de l'eau nécessite de l'hydrogène atomique ou (-OH) et l'hydrogène moléculaire. Enfin l'étude expérimentale a été confirmée que l'hydrogénation de l'oxygène moléculaire produit de l'eau solide amorphe (ASW) à structure compacte (non-poreuse) ([Oba et al., 2009](#); [Accolla et al., 2013](#)).

### 1.3.1 Phase de glace la d'eau dans le milieu interstellaire

La forme structurale de l'eau présente dans le manteau des grains joue un rôle dans les réactions chimiques qui mènent aux composés organiques complexes ([Nguyen et al., 2019a](#)). Les molécules d'eau déposées sur une surface forment différentes structures suivant la température et la pression sous laquelle elle est formée ([Petrenko and Whitworth, 2002](#)). Pour une température supérieure à 160 K, la glace présente une structure cristalline hexagonale. Si la température de la surface est située entre 130 K et 160 K, la glace d'eau a une forme cubique cristalline. Cette forme cubique cristalline est une variante métastable de la glace d'eau précédente, où les atomes d'oxygène sont disposés dans une structure de type diamant. Pour une température inférieure à 130 K, la glace est amorphe.

La glace amorphe comporte principalement deux formes, entre 100 à 130 K, elle est sous forme compacte (glace non-poreuse) car les molécules peuvent encore un peu se réarranger. On trouve d'autres nomenclatures dans la littérature : glace amorphe de haute

densité (HDA) et amorphe de basse densité (LDA). En dessous de 100 K, la glace est amorphe poreuse, les molécules qui se déposent depuis la phase gaz sont immédiatement collées là où elles arrivent. Il se forme alors des vides et des fissures (comme la texture du sol sec d'une terre aride) et la glace présente alors des réseaux de pores avec une morphologie complexe. Les transitions entre les différentes formes sont clairement visibles sur une courbe de TPD d'eau par l'apparition de paliers que l'on peut voir sur la figure 1.7.

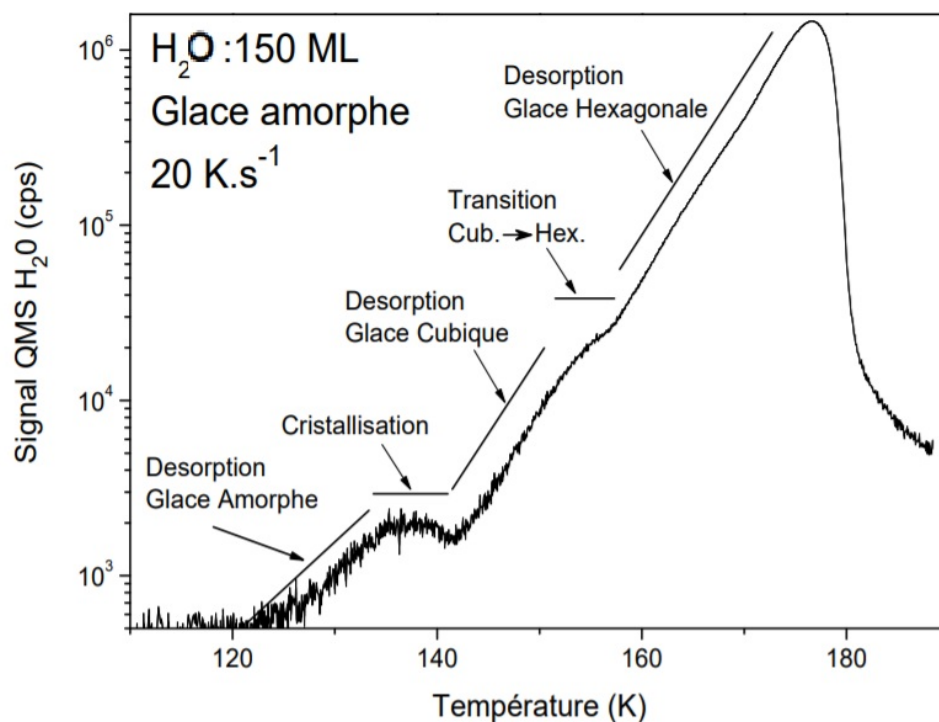


FIGURE 1.7 – TPD d'une glace amorphe poreuse en échelle logarithmique. La désorption est interrompue et marque un palier lors des transitions de phase. Source : [Amiaud \(2006\)](#).

# Méthodes et Dispositifs expérimentaux

---

Ce chapitre présente l'appareil expérimental et les méthodes utilisées pour réaliser les expériences décrites tout au long de cette thèse. Toutes les expériences de cette thèse ont été réalisées au LERMA (Laboratoire d'Etude du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et Atmosphères) à l'Université de Cergy-Pontoise (France) grâce à un dispositif nommé FORMOLISM (FORmation of MOlecules in the InterStellar Medium). Il est utilisé pour étudier les processus physico-chimiques des atomes et des molécules sur les surfaces froides dans des environnements compatibles avec ceux du MIS.

## 2.1 Dispositif expérimental

Un schéma complet du dispositif expérimental FORMOLISM est présenté dans la Figure 2.1. Cet appareil consiste en :

1. Une chambre ultra vide (UHV).
2. Un spectromètre de masse à Quadrapôle (QMS).
3. Un porte-échantillon cryogénique.
4. Deux jets atomiques (moléculaires) à triple pompage différentiel.
5. Un nouveau four à PAH.
6. Une nouvelle source d'hydrogène chaud
7. Un système de détection ( IR et laser) non utilisé lors la thèse.

Chacune des six premières parties utilisées pour ce travail de thèse est décrite en détail dans les sections suivantes.

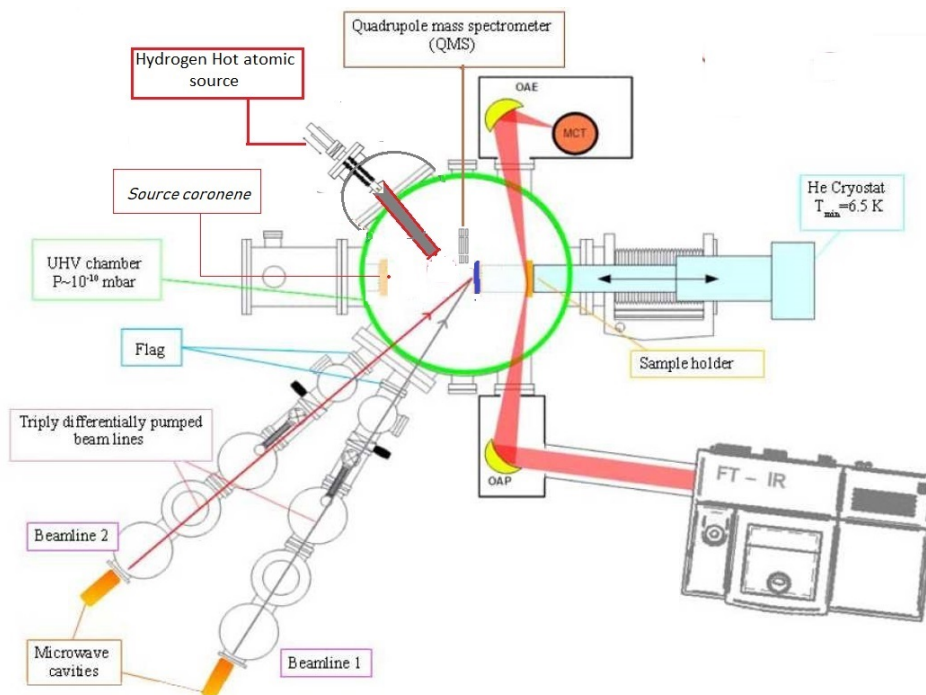


FIGURE 2.1 – Vue de dessus schématique de la configuration du FORMOLISM.

### 2.1.1 L'enceinte ultravide (UHV)

La chambre principale UHV se compose d'une chambre en acier inoxydable, d'un cylindre de rayon 15 cm et d'une hauteur de 120 cm. Elle est évacuée par une pompe turbo moléculaire, une pompe à sublimation en titane et une pompe ionique, de sorte que la pression résiduelle à l'intérieur de la chambre atteint des valeurs de  $10^{-10} - 10^{-11}$  mbar correspondant à une densité moléculaire/atomique de  $10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Cette densité reste élevée par rapport à la densité moyenne des nuages interstellaires denses, qui est estimée à  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  (Williams and Herbst, 2002). Il est pratiquement impossible actuellement d'obtenir de meilleures pressions comme les pressions similaires à celles du milieu interstellaire diffus ( $10^{-13} - 10^{-14}$  mbar au laboratoire). Pour une pression de  $10^{-11}$  mbar et même avec une température de surface de 10K, le niveau de pollution sur la surface du porte échantillon est réduit. Nous disposons de plusieurs heures pour faire les expériences. Le pompage nous permet de faire le vide et également de le maintenir car les espèces (principalement dihydrogène, CO et l'eau) absorbées dans les parois internes de l'enceinte désorbent en permanence. Afin de minimiser cet effet et pour réussir à garder le meilleur vide, la chambre est périodiquement chauffée jusqu'à  $100^\circ\text{C}$  pendant quelques jours. C'est ce qu'on appelle l'étuvage qui consiste à chauffer l'enceinte afin d'augmenter le taux de dégazage des parois pour éliminer une grande partie des espèces adsorbées. Il est systématiquement réalisé après chaque ouverture du système.

### 2.1.2 Le porte-échantillon et le cryostat

Le porte-échantillon est un cylindre en cuivre sans oxygène à haute conductivité thermique (OFHC), de 9 mm diamètre. Il est connecté à un cryostat fonctionnant à l'aide d'un compresseur à hélium liquide. Par cycles de compression et de détente de l'hélium liquide/gazeux, le porte échantillon peut être refroidi jusqu'à 6 K. Le porte échantillon est fixé dans la chambre sur l'ensemble cryostat/interface-800 K (voir figure 2.2) et est mobile. Il peut être placé au centre de la chambre principale, pour le dépôt des gaz sur la surface, en face du QMS pour les expériences de désorption programmée en température (TPD). L'extrémité du cryostat dans l'enceinte principale comprend deux étages. L'interface-800K est située entre l'étage 2 et le porte échantillon et permet que l'on chauffe le porte-échantillon jusqu'à 800 K tout en limitant à 350 K la conduction thermique vers les étages de refroidissement. Pour cela, un commutateur thermo-mécanique est automatiquement ouvert lorsque la température du porte-échantillon est supérieure à 350 K. En effet une augmentation de température au delà de cette limite risquerait d'endommager les éléments mécaniques du cryostat. Bien que la température du deuxième étage puissent atteindre théoriquement 4.2 K, la température la plus basse obtenue au niveau de l'échantillon n'a jamais été inférieure à 8 K, à cause des pertes thermiques. La température de la surface du porte échantillon est contrôlée par deux sondes (une diode de Silicium ou de Platine) et un thermocouple de type (AuFer/Chrome type K) fixé sur le porte échantillon en cuivre. La variation de la température du porte échantillon est pilotée par un contrôleur Lakeshore 336 connecté à un ordinateur.



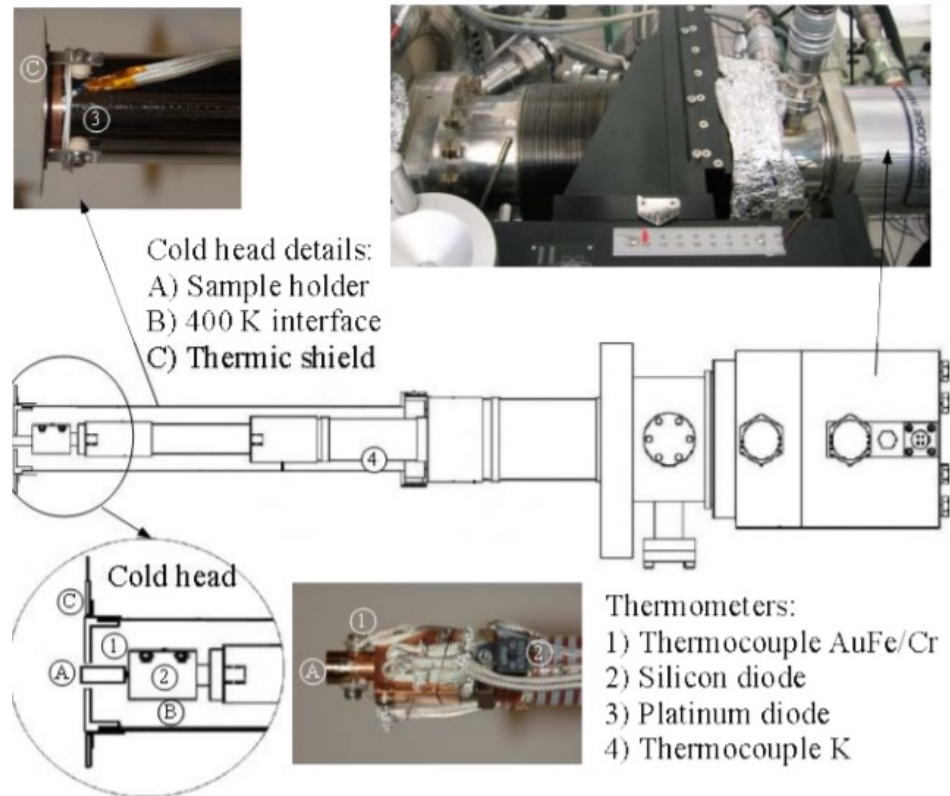


FIGURE 2.2 – Schéma et photos du cryostat, avec coupe longitudinale du porte échantillon. Extrait de la thèse [Minissale \(2014\)](#).

### 2.1.3 Préparation de la surface de graphite

La surface de graphite de type HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) utilisée dans les expériences a consisté successivement en deux échantillon HOPG de qualité différente (ZYA de qualité supérieure, ZYB de qualité inférieure) produits par la société MaTeck (voir figure 2.3). L'échantillon HOPG est un bloc de cylindrique de 9 mm de diamètre pour les HOPG-ZYA et ZYB et 1,5 mm d'épaisseur pour HOPG-ZYA et 2 mm d'épaisseur pour HOPG-ZYB. Le diamètre du bloc de cylindrique HOPG correspondant à celle du porte échantillon en cuivre. Avant le transfert dans la chambre à vide, le HOPG est d'abord séché dans un four à environ 100°C pendant deux heures, et ensuite clivé plusieurs fois à l'aide de la méthode "Scotch tape" à température ambiante pour obtenir plusieurs grandes terrasses (échelle du micron) qui présentent des défauts limités et des bords en gradins. Le HOPG est clivé en de l'air immédiatement avant d'être introduit dans la chambre à vide. Il est monté directement sur le doigt en cuivre à l'aide d'une colle (Produit ARMECO INC CERAMA BOND 571-P). Ensuite, une fois l'échantillon de HOPG dans l'enceinte UHV, il est recuit à 700 K sous vide pour éliminer tout contaminant. Le graphite est un modèle de surface carbonée caractérisé par un arrangement régulier hexagonal d'atomes de carbone. Les détails de la structure du réseau en graphite

sont fournis au chapitre 5. Celui-ci simule le grains de poussière carbonées de plusieurs environnements astrophysiques.



FIGURE 2.3 – photos du HOPG utilisé

### 2.1.4 Jets moléculaires et atomiques

La chambre principale est reliée à deux jets, servant à faire entrer les atomes ou/et les molécules dans l'enceinte. Les jets ont été alignés au laser (He-Ne) afin de pointer vers la surface, avec des angles d'incidence de  $45^\circ$  et  $30^\circ$  par rapport à la normale. Pour passer d'une pression de 1 mbar à l'entrée de gaz, à  $10^{-10}$  mbar au niveau de la chambre principale, les faisceaux de gaz doivent passer par un pompage différentiel à trois chambres, comme le montre la Fig 2.1. Ces chambres sont séparées par des diaphragmes croissant de 2 à 3 mm de diamètre. Chaque diaphragme ouvre sur une nouvelle chambre de pompage et le dernier ouvre sur l'enceinte ultravide. Au fil de ces trois chambres, la pression du gaz diminue par pallier. En pratique, le gaz est introduit dans le tube de dissociation en quartz avec une pression de l'ordre de 1 à 2 mbar. A la sortie du tube dans la chambre 1, la pression est de l'ordre de  $10^{-4}$  mbar. Grâce à un premier diaphragme, une petite quantité de gaz passe dans la chambre 2, où il y a une pression résiduelle d'environ  $10^{-6}$  mbar. Après un second diaphragme, aligné avec la chambre précédente et la suivante, se trouve la chambre 3, où la pression résiduelle est de  $10^{-8}$  mbar. Entre la deuxième et la troisième chambre se trouve une vanne, parce que la chambre 3 est directement reliée à la chambre principale par le biais d'un troisième diaphragme. Cette vanne est équipée d'une fenêtre en verre qui permet aussi l'alignement optique du jet tout en conservant l'ultra vide dans la chambre principale. Les diaphragmes 1 et 2 peuvent être déplacés selon les deux directions perpendiculaires au jet, afin de bien définir le point d'impact du jet sur l'échantillon. Une petite plaque métallique pivotante qu'on appelle " le flag " est placée dans la chambre principale juste après le diaphragme 3. Lorsque le flag est "ouvert", le jet de particules arrive directement sur la surface de l'échantillon. Cependant, quand le flag est "fermé", le jet se brise dessus et ses particules n'arrivent pas directement à l'échantillon, mais ils remplissent la chambre principale par pression résiduelle. Dans

cette configuration, les particules peuvent se condenser sur le porte échantillon froid par la méthode de dépôt dite de "background", mais l'efficacité du dépôt est très faible dans ce cas .

#### 2.1.4.1 Décharge micro-onde et Taux de dissociation

Chaque jet est équipé d'une cavité micro-onde, de type Surfatron délivrant une puissance maximale de 300 W à 2.45GHz pour la dissociation des molécules de gaz comme de l'hydrogène ( $H_2$ ), le deutérium ( $D_2$ ) ou l'oxygène ( $O_2$ ) pour produire atomes. Afin de minimiser la recombinaison spontanée des espèces atomiques et réduire la température de décharge dans le plasma à 350K environ, la cavité de micro-onde est refroidie en permanence par l'air comprimé autour de tube en quartz. La fraction du gaz dissocié dans le jet peut être mesurée en comparant les signaux de ( $D_2$ ), ( $H_2$ ) ou ( $O_2$ ) lorsque la décharge micro-onde est éteinte (OFF) et allumée (ON). Le taux de dissociation est mesuré à l'aide du QMS placé en face du jet. Ce taux s'exprime en fonction du flux des molécules, où OFF et ON sont les flux de ( $D_2$ ) lorsque le surfatron est respectivement éteint et allumé. Le taux de dissociation  $R_{diss}$  dans le jet est :

$$R_{diss} = \frac{Signal(OFF) - Signal(ON)}{Signal(OFF)}$$

Le taux dissociation est de 70-80% pour ( $D_2$ ), 60-80% pour ( $H_2$ ) et 40-75% pour ( $O_2$ ). Pour optimiser le taux de dissociation dans le jet, il faut à la fois maximiser la dissociation dans le surfatron et minimiser la recombinaison dans l'accommodateur, en jouant sur le flux du gaz ou sur la puissance de la source micro-onde.

#### 2.1.5 Spectromètre de masse à Quadrupôle

La détection des espèces désorbées de la surface vers la phase gazeuse au sein de l'enceinte ultravide se fait avec le spectromètre de masse à Quadrupôle (QMS). Le QMS (modèle Hidden) est monté dans la partie supérieure de la chambre principale. Il se compose d'une tête d'ionisation, d'une zone de vol des ions délimitée par des séries de quatre électrodes et d'un détecteur d'ion. Les espèces gazeuses sont ionisées au voisinage d'un filament par des électrons dont l'énergie d'ionisation est fixée à 30eV. Les espèces ionisées ou fragmentées par l'impact des électrons sont détectées par leur masse (ou  $m/z$ ) et leurs pression résiduelles sont converties en signaux numérique exprimés en nombres de coups par seconde (coups/s ou cps pour counts per second).

Le QMS a trois utilisations :

1. Mesurer les gaz résiduels.
2. Mesurer le taux de dissociation dans les jets atomiques.

3. Mesurer la quantité de molécules d'une masse donnée désorbées d'une surface.

Le QMS peut pivoter de  $180^\circ$  autour de l'échantillon (en fonction de l'utilisation recherchée) et déplacé verticalement. Dans sa position haute, il sert à analyser les gaz résiduels dans la chambre, tandis que dans la position basse, il peut faire face soit aux jets, afin de les caractériser et mesurer le taux de dissociation, soit à la surface pour mesurer la désorption lors des expériences TPD (voir figure 2.4).

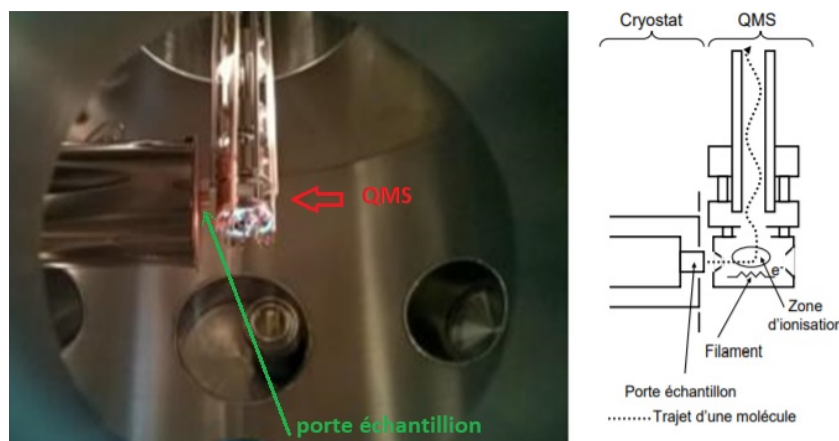
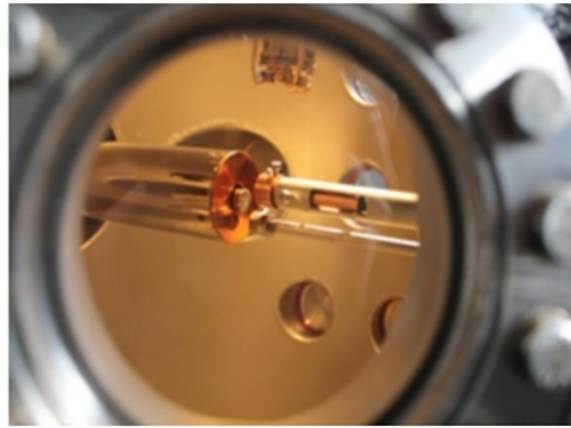


FIGURE 2.4 – Spectromètre de masse à quadrupôle en position pour sonder la désorption depuis la surface de l'échantillon. L'ouverture de la tête d'ionisation est placée face à la surface. Le schéma de droite est une aide pour repérer les éléments de la photographie. Les échelles ne sont pas respectées. Source ([Amiaud, 2006](#))

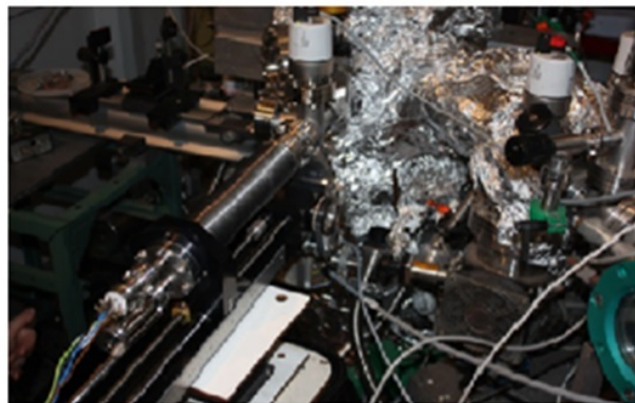
### 2.1.6 Four à coronène

La chambre principale est équipée d'un doseur de coronène par évaporation comme indiqué à la figure 2.5. Le doseur est une cellule d'effusion à basse température. La cellule d'effusion est constituée d'un petit creuset en quartz, dans lequel une petite quantité de coronène est placée, et ce, afin d'empêcher le coronène de tomber. Un fil de tungstène est torsadé tout autour du creuset et peut être chauffé par une source d'alimentation externe. La chaleur dégagée par le fil chauffé le coronène qui se sublime et peut ainsi être déposé sur l'échantillon. La température du creuset est mesurée avec un thermocouple de type K et est commandé par un régulateur PID Eurotherm. Pour maintenir la température la plus stable, il est possible de refroidir la cellule d'effusion avec de l'eau. La cellule d'effusion est située dans un boîtier métallique avec un trou de 4mm de diamètre, à partir duquel le coronène évaporé peut s'échapper. Une petite plaque métallique pivotante qu'on appelle «flag» est placée en face du boîtier métallique. L'ensemble de la cellule d'évaporateur est monté dans un support métallique horizontal mobile motorisé (diamètre = 5cm, longueur max = 50cm) permettant le déplacement du four dans l'enceinte ultra-vide. La source de

coronène est pompée par une de petite pompe turbomoléculaire indépendante (80 L/s) et permet d'isoler le four de la chambre par une vanne. Ainsi que le four est, sauf en phase de dépôt, pompé indépendamment de la chambre principale afin de ne pas la polluer.



Source de coronène  
(vue intérieure)



Source de coronène  
(vue extérieure)

FIGURE 2.5 – schéma du four à coronène

### 2.1.7 Source d'hydrogène chaud

Notre chambre principale est également équipée une source à hydrogène chaud comme indiqué à la figure 2.1 et 2.6. La Source d'atomes H(D) chaud est en fait un craqueur thermique de gaz, qui produit un faisceau de gaz d'hydrogène neutre. La source est constituée d'un capillaire de tungstène d'une longueur de 50 mm et d'un diamètre intérieur de 0.6 mm et extérieur de 1.2 mm. Le capillaire est inséré dans une douille refroidie par eau où il est scellé par un joint en fil de cuivre. Le chauffage se fait par un chauffage résistif. C'est un filament de tungstène en contact avec le capillaire qui est chauffé par un courant continu. Le filament est enroulé autour du capillaire et se situe depuis la mi-longueur du capillaire jusqu'à son orifice. Le courant du filament est ajusté pour choisir la puissance

délivrée sur le capillaire et par là sa température. La température maximale de 2600 K est atteinte à 50 A. Le filament et la partie chauffée du capillaire sont entourés par des boucliers thermiques qui sont électriquement isolés et flottants. Les boucliers thermiques sont finalement couverts d'un boîtier de cuivre qui agit comme écran électrique et qui évacue la chaleur.

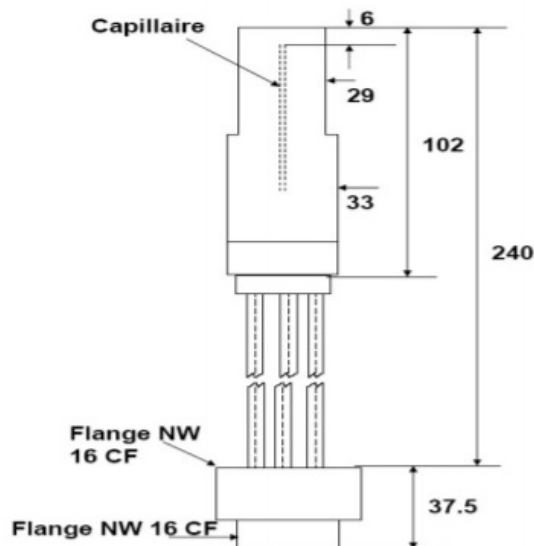


FIGURE 2.6 – Source d'hydrogène chaud

## 2.2 Méthodes expérimentales

Dans la section suivante, les méthodes expérimentales utilisées sont présentées. Nous décrivons ici comment les glaces (en particulier de la glace d'eau) et les films de coronène sont déposés sur l'échantillon. Je présente la méthode de désorption programmée en température (ou TPD pour l'expression anglaise Thermally Programmed Desorption) ainsi que tous les éléments se rapportant à la cinétique de la désorption.

### 2.2.1 Dépôt de glace d'eau sur le porte-échantillon.

Dans nos expériences, en raison de la configuration géométrique du dispositif FORMO-LISM, la morphologie de la glace est dépendante des trois modes de dépôt correspondant à trois types d'angles d'incidences : le mode direct (avec un diffuseur face à la surface), le mode par pression résiduelle "Background pressure", où la vapeur est déposée sous tous les angles (diffuseur en position haute) et le mode par jet. Dans cette section, je ne décris que la méthode (par Background pressure) utilisée lors de ma thèse. Le mode par jet sera cependant utilisé au chapitre 7, et on discutera alors de la structure de la glace.

Une fiole d'eau purifiée est mise en place sur un système pompé indépendamment et relié

par une vanne de fuite au jet par arrosoir situé à l'arrière de l'enceinte principale. Après dégazage de la fiole (pour éviter les pollutions par d'autres espèces comme dioxygène ou diazote), la vanne est ouverte. La diffusion des molécules se fait par un jet (diffuseur) en inox de 50×0,6 cm terminé par une matrice de microcapillaires. Pendant ce dépôt par mode par pression résiduelle, le diffuseur d'eau est placé au-dessus du porte-échantillon et orienté vers l'enceinte. Cette méthode permet à la vapeur d'eau de remplir tout le volume de la chambre principale avant sa condensation sur l'échantillon. La pression de la chambre UHV est réglée à  $10^{-8}$  mbar lors du dépôt, alors que la pression résiduelle initiale dans la chambre est inférieure à  $10^{-10}$  mbar. La composition du gaz est vérifiée par le QMS.

Connaissant la pression (P), la température dans la chambre principale (T) et la masse des molécules (m), le flux  $\phi$  des molécules heurtent la surface froide peut être évalué comme suit :

$$\phi = \frac{1}{4} \bar{v} n = \frac{1}{4} \frac{P}{k_b T} \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi m}}$$

où  $\bar{v}$  est la vitesse moyenne et  $n$  est la densité volumique, tandis que 1/4 est un correcteur dû à la projection d'une sphère sur un disque. Un programme d'acquisition nous permet de mesurer en temps réel le signal de la pression partielle d'une espèce tout au long du dépôt, d'appliquer une correction pour tenir compte de l'efficacité de détection pour l'espèce qu'on dépose et de calculer ainsi le flux des espèces déposées. On en déduit la quantité de molécules déposée sur le porte échantillon par unité de surface. Les densités de surface sont exprimées en monocouche (en anglais "monolayer"). On définit une monocouche (on notera ML, pour monolayer) comme le nombre de molécules minimal suffisant pour remplir une unité de surface. Nous adoptons généralement l'équivalent de 1 ML= $10^{15}$  molécules  $cm^{-2}$ . Cette méthode par pression résiduelle ne peut être utilisée que pour le dépôt de couches de glace mince en raison de la longue durée nécessaire. Pour une pression de  $10^{-8}$  mbar, une monocouche est obtenue en 5 minutes environ. La récupération de la pression de base ( $10^{-10}$ mbar) dure environ 30 minutes.

### 2.2.2 Désorption Programmée en Température (TPD)

L'expérience la plus courante pour déterminer les énergies d'interaction entre une espèce chimique et la surface est la méthode de "désorption programmée en température" (en anglais TPD). Les expériences de TPD fonctionnent lorsque la surface est refroidie à une température suffisamment basse pour que les molécules s'adsorbent directement dessus (typiquement de l'ordre de la dizaine de Kelvins). Quand la surface atteint une température spécifique (température de désorption), l'énergie transférée provoque la désorption de l'espèce en phase gazeuse. Durant la désorption programmée en température,

l'échantillon est chauffé dans le temps avec une rampe linéaire à partir d'une température initiale de valeur  $T_0$  à une température plus élevées  $T_f$  suffisante pour une la désorption complète de toutes les espèces vers la phase gaz

$$T(t) = T_0 + \beta t$$

$T$  est la température de la surface au temps  $t$ ,  $T_0$  est la température initiale de la surface et  $\beta$  la vitesse de chauffage ( $\beta = \frac{dT}{dt}$ ) en kelvin par seconde. L'intensité  $I(T)$  du signal de désorption est proportionnelle aux taux de désorption  $r(T)$  vers la phase gaz des espèces adsorbées sur la surface à la température  $T$ . Ce taux de désorption vérifie la relation d'Arrhenius :

$$r(N, T, E_{ads}) = -\frac{dN}{dT} = AN^n \exp\left(-\frac{E_{ads}}{k_b T}\right)$$

$r$  : taux de désorption des espèces en (molécules.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$A$  : constante pré-exponentielle ( en cm<sup>-1</sup>)

$N$  : densité de surface des espèces adsorbées sur la surface (molécules.cm<sup>-2</sup>)

$E_{ads}$  : énergie d'adsorption (KJ/mol)

$k_b$  : constante de Boltzmann (ou  $k_b = 1,38 \times 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>)

$T$  : température de la surface (K)

$n$  : ordre de la désorption des espèces de la surface ( $n = 0, 1$  ou  $2$ )

L'ordre  $n$  correspond au nombre de réactifs nécessaires pour activer la désorption. Il se compose d'une cinétique de zéro, de premier et de second ordre. La figure 2.7 illustre différents profils qui caractérisent les cinétiques de désorption d'ordres 0, 1 et 2. Pour l'ordre  $n = 0$ , la désorption est indépendante de la couverture, comme dans le cas où la désorption provient de plusieurs couches d'adsorbat, dont la densité de surface ne varie que très peu tant qu'il reste plusieurs couches. Une signature typique de la désorption d'ordre zéro est la présence d'un bord d'attaque commun pour différentes couvertures (nombre initial de molécules) et une chute rapide lorsque toutes les molécules ont désorbé voir figure 2.7-a. Le premier ordre ( $n = 1$ ) correspond à la désorption thermique de molécules déjà formées à la surface en sous mono-couche. Les positions des pics des spectres de désorption ne changent pas avec la couverture et les formes des pics sont asymétriques (voir 2.7-b). Pour le deuxième ordre ( $n = 2$ ), les positions des crêtes courbes se sont décalées vers les basses températures lorsque la couverture augmente (voir la figure 2.7-c), ce qui implique que la vitesse de réaction est proportionnelle aux produits de la concentration des réactifs. Cet ordre est adapté quand les adsorbats peuvent réagir entre eux.



La TPD est donc un outil pour étudier les mécanismes de réaction chimique qui se produisent à la surface de l'échantillon.

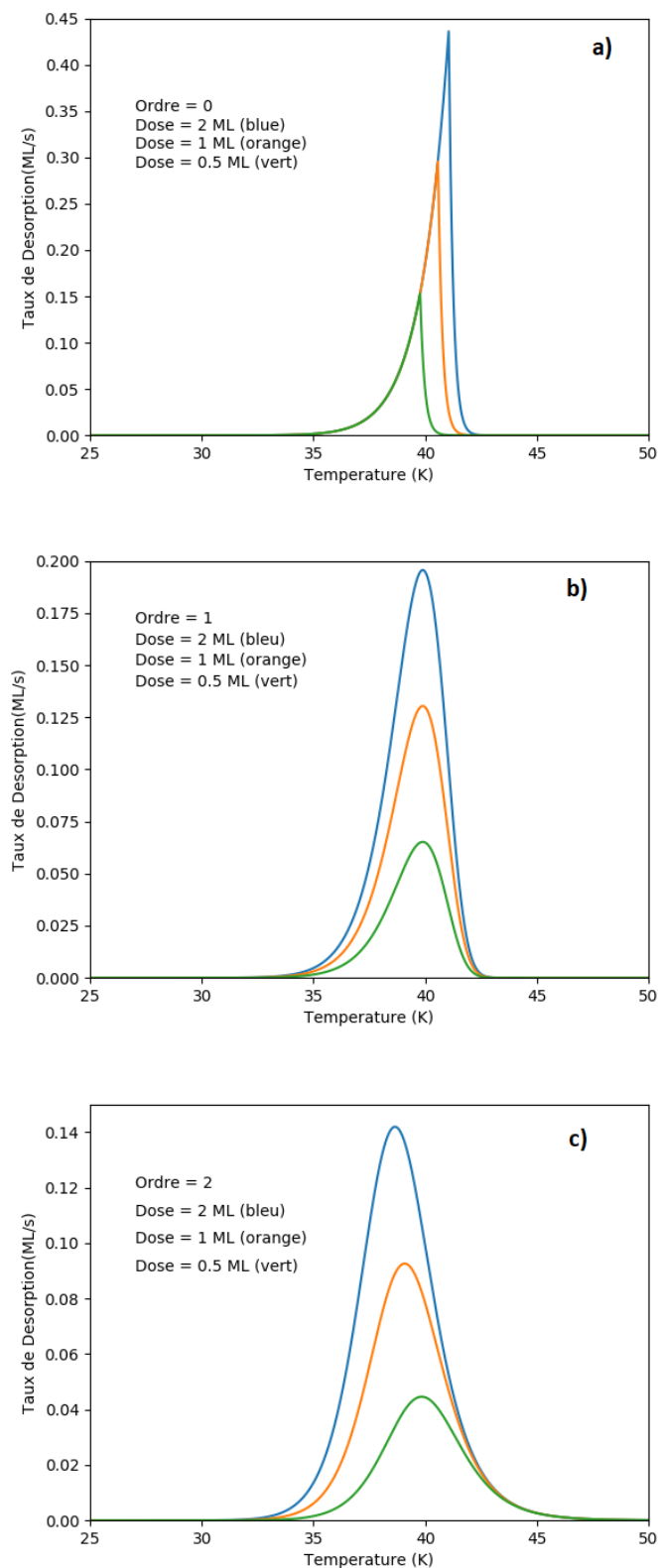


FIGURE 2.7 – Profils de désorption typiques de TPD d'ordre 0, 1 et 2.

### 2.2.3 La Désorption durant l'exposition (During Exposure Desorption)

Comme décrit dans la section précédente (2.1.4), le QMS nous permet d'étudier la désorption thermique. Dans ce cas, le QMS est placé devant l'échantillon pour maximiser le signal. Nous pouvons également surveiller le signal pendant la phase de dépôt : dans ce cas, le QMS est tourné, placé près de la surface et les espèces désorbantes de la surface sont mesurées en continu, comme le montre la figure 2.8. Les atomes ( ou les molécules) provenant du jet ne peuvent pas entrer directement dans la tête du QMS en raison de la configuration géométrique de notre dispositif. Les atomes (ou les molécules) peuvent rebondir, être diffusés par la surface, désorber après thermalisation ou réagir sur la surface. Par analogie avec l'acronyme TPD, nous avons appelé cette méthode DED (During-Exposure Desorption). En général, le DED est utile lorsque l'espèce, provenant de la phase gazeuse ou nouvellement formée à la surface, est incapable de se thermaliser sur la surface, et est alors libérée dans la phase gazeuse. Le contrôle des espèces résorbées de la surface est donné par les signaux QMS (en coups/s) des espèces présentes dans l'enceinte avant et durant la phase d'exposition des atomes et des molécules sur la surface à une température bien déterminée.

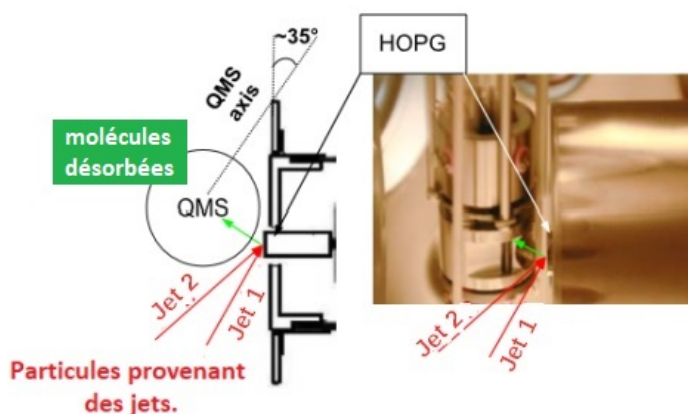


FIGURE 2.8 – vue schématique du dessus et photo de la méthode DED (Minissale, 2014)

### 2.2.4 Calibration du jet de la source coronène

#### 2.2.4.1 Optimisation du débit d'injection.

Le PAH utilisé pour cette expérience est du coronène pur ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich). On fixe la température de la surface du porte-échantillon en graphite à 280K. On déplace l'évaporateur jusqu'en face de la surface (HOPG), puis on ouvre le flag du réservoir de coronène pour que les molécules se déposent sur la surface du porte-échantillon. On utilise

un chronomètre afin de connaître le temps d'exposition de la surface au gaz de coronène. Afin de nous assurer du bon fonctionnement de la source coronène, nous gardons toujours la même dose de dépôt (3 min de coronène) tout en variant la température du four (150°C, 160°C et 180°C). Après fermeture de la vanne du jet du four, le QMS est placé en face de la surface, et la température de surface est chauffée de 280K à 500K avec une rampe de 12K/min. L'évolution de la température et du signal de la masse atomique au cours du temps est suivie par un logiciel (dans le même fichier de données, ce qui permet de tracer directement l'une en fonction de l'autre). La figure 2.9 montre quelques spectres de TPD obtenus lors des premiers essais. Un spectre de TPD présente le nombre de coups par seconde (cps) en fonction de la température. On observe que le coronène désorbe à la plus haute température, entre 340K à 450K. On remarque aussi que plus la température du four ( $T_f$  sur la figure) est élevée, et plus la quantité de coronène est élevée, et que la variation est extrêmement rapide. A l'issue de ces tests, pour éviter d'utiliser de grandes quantités de coronène, nous choisissons 160°C comme température du four pour toutes nos expériences ultérieures.

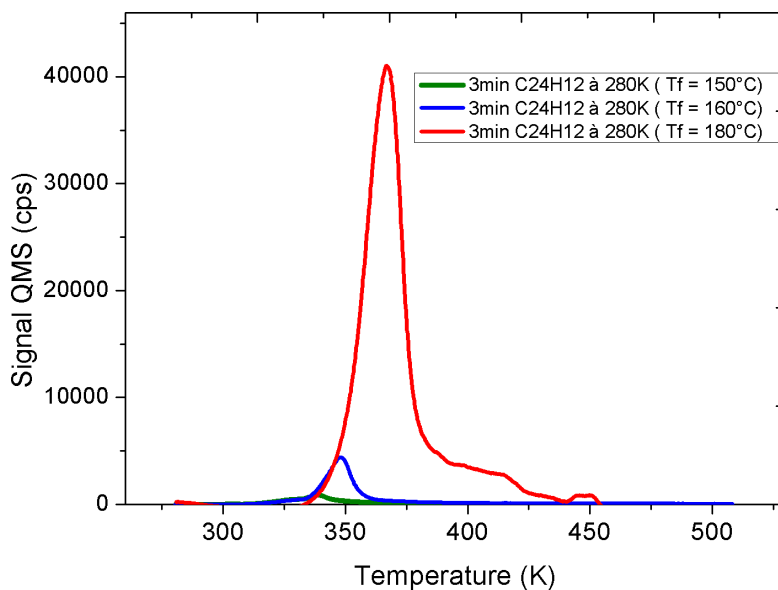


FIGURE 2.9 – Courbes TPD du coronène sur le graphite.

#### 2.2.4.2 Détermination de la monocouche

Les mesures ont été faites en gardant les mêmes conditions expérimentales et en ne faisant varier que les temps de dépôt. La température de surface initiale est de 280K. La poudre de coronène est dans un creuset chauffé à 160 °C au moins une heure à l'avance afin que la température soit stabilisée. Le temps de dosage varie de 10 à 40 secondes. Ces

temps ont été choisis après plusieurs tentatives visant à déterminer si l'allure des courbes varie notablement avec les temps de dépôt.

Après chaque dépôt, l'échantillon est chauffé avec une rampe linéaire de 12K/min jusqu'à 500K. La figure 2.10 montre l'ensemble des courbes de désorption du coronène sur la surface de graphite. Les molécules désorbent à des températures allant de 320K à 500K. Deux pics de désorption distincts sont observés dans les spectres, un pic entre 320 et 350K et un pic plus large entre 350K et 500K. Les pics à 350 K - 500 K atteignent leur maximum à une couverture initiale faible pour laquelle le pic de désorption entre 320K et 350K n'est pas observé. Le pic de désorption à 320K-350K ne semble pas saturé. Ceci indique que le pic de désorption entre 350K et 500K résulte de la désorption du coronène depuis la surface HOPG, lorsque la couverture du coronène est en régime sous-monocouche, pour lequel toute la surface n'est pas encore remplie et qu'il reste donc des sites d'adsorption. On peut voir pour les expériences de dépôt plus long que 15s que les TPD présentent une cinétique de désorption d'ordre zéro, car ils partagent le même bord d'attaque. Pour des doses de 15 seconde ou plus, le taux de désorption ne dépend pas de la couverture. On est en régime multicouche.

En tenant compte de cette dernière remarque, nous avons estimé au vu de la courbe 2.10 que la surface était saturée pour un temps de déposition de 15 secondes.

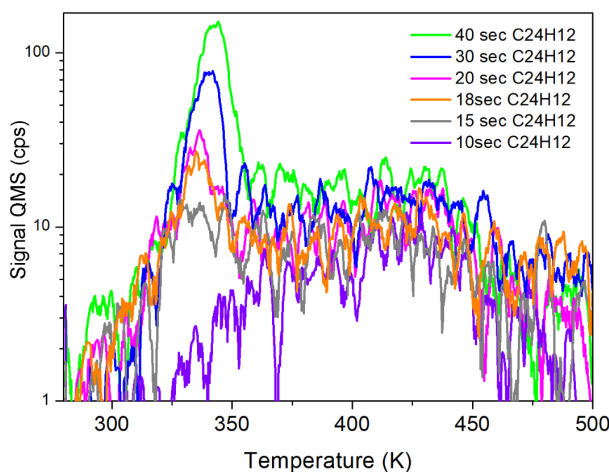


FIGURE 2.10 – Courbe TPD pour différentes doses de coronène déposées sur le graphite.

## 2.2.5 Calibration de la source d'hydrogène

### 2.2.5.1 Procédure de dégazage

Pour démarrer la source, une procédure de dégazage est effectuée afin d'obtenir une propreté maximale. L'opération de dégazage doit être systématiquement effectuée lorsque la source est neuve ou lorsque des parties de la source ont été changées. Les étapes de

dégazage sont les suivantes :

- On raccorde à la source, un système de refroidissement à eau et on fournit un débit d'eau d'au moins 60 litre par heure.
- On augmente le courant de filament lentement (max. 2A/min) jusqu'à un réglage maximum de 14A (14V) et on attend jusqu'à ce que la température de la source soit constante (environ 2000°C).
- La température ne doit pas dépasser la température maximale de 2050°C et la pression de la chambre ne doit pas dépasser  $5 \times 10^{-7}$  mbar à tout moment.
- La température maximale doit être maintenue pendant au moins 1 heure.

Le dégazage peut être arrêté quand la pression de la chambre atteint la plage basse des  $10^{-8}$  mbar. Pour arrêter la source, le courant de filament est diminué lentement (max 5A/min). Après le refroidissement de la source à une température inférieure à 40 °C, l'eau de refroidissement peut être arrêtée.

### 2.2.6 Test de la source d'hydrogène

Après le dégazage, on rechauffe à nouveau la source jusqu'à une température maximale de 2050°C. Ensuite, on ouvre la vanne pour l'injection du deutérium. Étant donné que l'hydrogène moléculaire est la principale impureté dans l'enceinte ultra-vide, nous avons donc utilisé le deutérium  $D_2$  à la place de l'hydrogène  $H_2$  pour faire fonctionner la source atomique chaude. Nous avons fait de nombreux dépôts de durées variables de deutérium chaud sur le graphite à 280K. Une fois achevé le dépôt, on effectue un TPD en chauffant la surface de 280K à 650K avec une rampe de 12K/min.

La figure 2.11 montre une expérience typique. En analysant le TPD on remarque qu'il n'y a pas de dissociation de  $D_2$  en D, car si c'était le cas le graphite serait deutéré. Par recombinaison le  $D_2$  devrait désorber lors du TPD. Ce n'est pas ce qu'on observe figure 2.11. Par contre on détecte la masse 28 (et 27, non montrée) au cours du chauffage. Ensuite on a réitéré, cette expérience sans deutérium (sans gaz) pour déterminer l'origine des espèces observées. La masse 28 est encore détectée. On en conclut que notre source relargue de la masse 28 et ses fragments masse 27. Après de nombreux essais qui ont duré 9 mois nous avons renoncé à l'usage de la source. Contrairement à nombreux systèmes utilisant cette source, nous travaillons également à basse température et l'échantillon se couvre des résidus d'hydrocarbures générés par la source. A température ambiante ils redésorbent, mais pas dans notre cas. Nous n'avons pas réussi à trouver un compromis entre la propreté et l'efficacité de la source, au mieux de 10%. Nous pensons que c'est dû à la qualité du vide initial qui devrait aussi être maintenu dans la source à  $10^{-10}$  mbar dans notre cas non à quelques  $10^{-8}$  mbar comme indiqué dans la documentation.

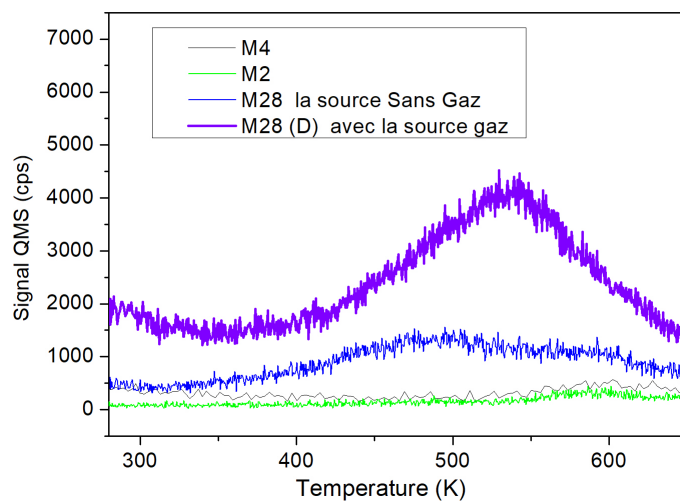


FIGURE 2.11 – TPD des masses 2, 4 et 8 après exposition de la surface de graphite au deutérium chaud

# Interaction de l'O<sub>2</sub> avec le graphite et le coronène

---

## 3.1 Introduction

La découverte de plusieurs allotropes du carbone (graphène, fullerène, nanotubes de carbone) au cours des dernières années ont fait de cet élément l'un des plus étudiés en ce moment par la communauté scientifique. Les nano-matériaux à base de carbone possèdent des propriétés physico-chimiques hors du commun telles une forte stabilité thermique et électrique, une résistance à la corrosion et une bonne conduction thermique. Grâce à ces propriétés uniques, les nano-matériaux de carbone sont employés dans divers domaines. Cependant comme ces matériaux consistent généralement en une ou plusieurs couches atomiques leurs propriétés sont extrêmement sensibles aux perturbations de leur environnement. Des études antérieures ont suggéré que l'exposition aux gaz, par exemple, a des effets importants sur leurs propriétés électriques et optiques (Chang et al., 2014; Santoso et al., 2014; Collins et al., 2000). Parmi les adsorbats, l'oxygène (O<sub>2</sub>) est l'un des plus importants, car non seulement il altère les propriétés de manière significative par le dopage, mais il est également le deuxième gaz le plus abondant dans l'atmosphère et est donc très susceptible d'affecter les performances des matériaux (Bacsican et al., 2017; Chang et al., 2014). L'interaction de l'O<sub>2</sub> avec le graphite a été étudiée de manière approfondie par diverses techniques (Nielsen and McTague, 1979; Toney and Fain, 1987; Ulbricht et al., 2002a).

Des études expérimentales menées par la technique de désorption programmée ont montré que l'oxygène moléculaire est physisorbé sur le graphite avec une énergie d'activation de 12 kJ / mol (Ulbricht et al., 2002a). De même, les spectres de photoémission des niveaux de coeur ne montrent également aucun changement chimique ni signe de transfert de charge de l'O<sub>2</sub> vers le graphite (Nilsson et al., 1993). Sur les aspects théoriques, les calculs fonctionnels de densité corrigés du gradient et de polarisation de spin ont montré l'absence de tout type de transfert de charge entre l'O<sub>2</sub> et le graphite (Giannozzi et al., 2003; Sorescu et al., 2001). Ces études suggèrent que l'interaction dominante de l'oxygène moléculaire avec le carbone est de type van der Waals et qui ne donnent pas lieu un transfert de charge notable pour l'oxygène faiblement adsorbé. La raison de cette non-

réactivité est le déséquilibre énergétique de quelques dixièmes d'eV entre les états non occupés d'O<sub>2</sub> et la bande de valence du graphite. Par conséquent, une transformation de l'état d'oxygène non occupé est nécessaire pour que toute réaction entre l'oxygène et la surface graphitique se produise. Il est prouvé qu'une barrière cinétique empêche tout abaissement des états d'oxygène si les molécules d'oxygène sont physisorbées sur des sites de défauts, tels que des lacunes, des plis ou des plans de bord (Ulbricht et al., 2003; Pacchioni, 2000; Castanier and Noguera, 1996)

Nous poursuivons dans la thématique de l'interaction de l'O<sub>2</sub> avec des allotropes du carbone. Dans ce chapitre nous intéresserons à l'interaction de l'O<sub>2</sub> sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH). Il existe deux études expérimentales antérieures en relation étroite avec notre travail, l'une est l'étude de l'adsorption des PAH sur le graphite (Zacharia et al., 2004; Thrower et al., 2013) et l'autre est l'adsorption de l'O<sub>2</sub> sur le graphite (Ulbricht et al., 2002a, 2003). Mais aucune attention n'a été portée à l'adsorption de l'O<sub>2</sub> sur les PAH. Ici nous étudierons brièvement l'adsorption d'oxygène moléculaire sur ces deux substrats (graphite et PAH) en utilisant la technique de désorption programmée en température (TPD).

## 3.2 Interaction de l'O<sub>2</sub> avec le graphite

### 3.2.1 Expériences

Les expériences ont été effectuées sur FORMOLISM. Ce dispositif expérimental est décrit Chapitre 2. Le porte échantillon est constitué d'un bloc de cuivre de 1 cm de diamètre recouvert d'un graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG, ZYA-grade, la meilleure qualité disponible). Le HOPG a été clivé plusieurs fois en utilisant la méthode du "ruban adhésif" à température ambiante pour donner plusieurs grandes terrasses (échelle du micron) qui contiennent des défauts limités et des bords en gradins. Le HOPG a été clivé dans l'air immédiatement avant d'être inséré dans la chambre à vide. Ce dernier a été monté directement sur le porte-échantillon à l'aide d'une colle qui résiste à très haute température. Ensuite, il a été dégazé par des cycles de chauffage répétitifs et recuits à haute température jusqu'à  $T_{max} = 750\text{K}$ , comme suggèrent des études précédentes qui font état d'un traitement thermique à  $T > 700\text{K}$  pour nettoyer la surface avant les expériences en ultravide (Dorko et al., 2000; Chakarov et al., 1995; Hossain et al., 2012).

Par ailleurs le gaz d'O<sub>2</sub> est préparé dans un jet moléculaire effusif collimaté pompé différentiellement par trois étages de pompes. Dans cette expérience nous avons déposé une quantité variable oxygène moléculaire sur le HOPG. Lors de dépôt d'O<sub>2</sub> sur le graphite, la surface est maintenue à 15K. Après dépôt, le QMS est descendu et positionné à 5 mm directement devant de la surface afin de procéder au TPD. La surface est chauffée de



15K à 60K, avec une rampe de chauffage constante  $\beta = 0,2K/s$  pour ces expériences. La Figure 3.1 montre le résultat de cette expérience, obtenue itérant plusieurs fois la procédure ci-dessus. On peut voir une série de spectres de TPD correspondant à des couvertures croissantes d' O<sub>2</sub> sur le HOPG.

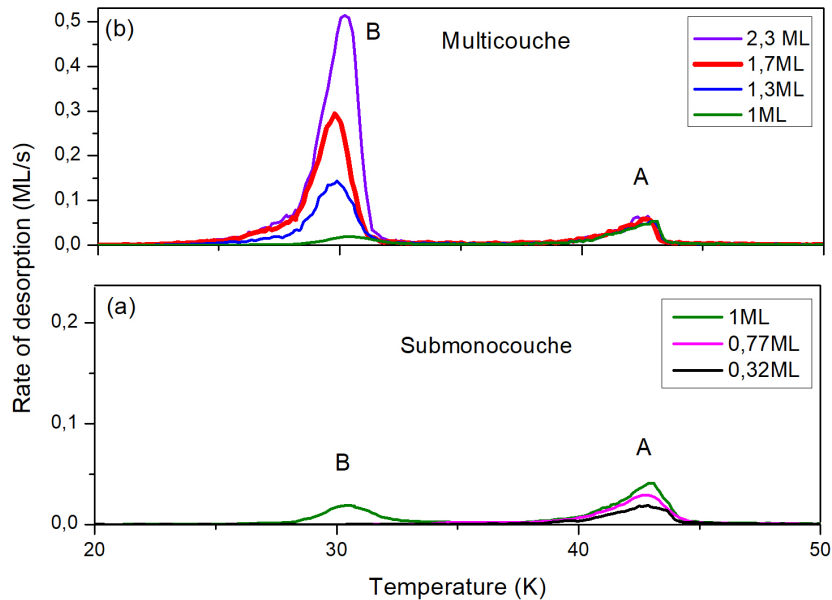


FIGURE 3.1 – TPD d'O<sub>2</sub> sur le graphite pyrolytique hautement orienté avec une vitesse de chauffage de  $0,2K s^{-1}$

### 3.2.2 Résultat

La Figure 3.1 montre les courbes de TPD de plusieurs doses (0,32 à 2,3 ML) de l'oxygène moléculaire déposé sur le graphite à 15 K. Deux pics de désorption sont observés à environ 42 et 30 K, que nous appelons respectivement A et B. À faible exposition (0,32 et 0,77ML), la désorption montre que seul le pic A est présent, centré autour de 42K (voir figure 3.1-a). Ce pic de la TPD est attribué à la forte interaction des molécules d'O<sub>2</sub> avec le graphite. Les molécules occupent les sites d'adsorption les plus favorables sur le plan énergétique et sont étroitement liées à la surface du graphite, désorbant tardivement de la surface, à des températures allant jusqu'à 42 K. Nous attribuons donc cette désorption au régime sub-monocouche. Au fur et à mesure que l'exposition augmente, un deuxième pic caractéristique, appelé pic B, commence à apparaître à des températures plus basses, centré autour de 30 K. En effet l'oxygène moléculaire est forcé de peupler progressivement les sites moins liés du graphite, et/ou de commencer une nouvelle couche, tout du moins d'interagir avec d'autres molécules d'oxygène déjà présentes. La figure 3.1-b, nous montre les doses supérieure à 1ML une fois que la couverture de surface est saturée par la première

monocouche. Si l'exposition d'O<sub>2</sub> est encore augmentée (1ML à 2.3ML), nous observons que le bord d'attaque des courbes TPD cesse de se déplacer vers des températures plus basses, cela signifie que tous les sites d'adsorption à la surface sont occupés et que toute autre molécule entrante est adsorbée sur la première couche de molécules déjà adsorbées sur la surface. Dans ce cas, les TPD présentent une désorption d'ordre 0, les maxima des pics de désorption augmentent et commencent à se déplacer vers températures plus élevées avec des doses croissantes. Nos résultats concordent avec ceux d' [Ulbricht et al. \(2002a\)](#) qui a observé la désorption de l'O<sub>2</sub> sur le graphite HOPG grade ZYB (qualité inférieure).

### 3.2.3 Analyse

La dynamique de désorption depuis une surface obéit à une loi d'Arrhenius. Elle est décrite par l'équation de Polanyi-Wigner qui exprime le taux de désorption  $r$ . L'équation 3.1 s'écrit sous la forme :

$$r(N, T, E_{ads}) = -\frac{dN}{dT} = AN^n \exp\left(-\frac{E_{ads}}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

Comme nous avons indiqué au chapitre 2 : l'énergie de désorption  $E_{ads}$  peut être calculée en fonction de la couverture  $N$ . Il existe dans la littérature de nombreuses méthodes d'inversion dont beaucoup sont comparées dans les articles ([de Jong and Niemantsverdriet, 1990](#)) et de ([Rudzinski et al., 2000](#)). Pour extraire les paramètres cinétiques de la désorption, nous avons choisi d'utiliser la méthode d'inversion de l'équation de Polanyi-Wigner d'après ([Dohnalek et al., 2001](#)), couramment utilisée en astrophysique de laboratoire ([Amiaud, 2006](#); [Noble, J. A. et al., 2012](#); [Marchione et al., 2015](#); [He et al., 2017a](#)). Cette méthode fait l'hypothèse que  $E$  est une fonction continue de  $N$  et que le facteur d'efficacité  $A$  est une constante inconnue. En calculant  $N$  par intégration, chaque mesure  $r(N)$  est exprimée en fonction de  $E$  et  $A$ . En posant  $A$  constant, l'énergie de désorption  $E(N)$  est obtenue en inversant simplement l'équation (3.1), on obtient l'équation suivante :

$$E_{ads} = k_B T \ln\left(\frac{AN}{r(T)}\right) \quad (3.2)$$

Où  $r$  est le taux de désorption en  $\text{ML}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $E_{ads}$  est l'énergie de liaison ( $K_b$  ou  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $A$  est le facteur pré-exponentiel en  $\text{s}^{-1}$ ,  $N$  est le nombre total de molécules adsorbées sur la surface dans une ML,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$  est la constante de Boltzmann, et  $T$  est la température de la surface, exprimée en Kelvin (K).  $n$  est l'ordre de la cinétique de désorption et correspond aux coefficients stœchiométriques, c'est-à-dire au nombre de réactants nécessaires pour activer la désorption dans les réactions de désorption. Dans le

cas désorption l'O<sub>2</sub> sur HOPG, la cinétique de désorption d'ordre 1 en sous monocouche et 0 en multicouche.

Pour calculer l'énergie de désorption  $E_{ads}$ , on résout l'équation 3.2 en utilisant un spectre TPD expérimental avec plusieurs taux de couverture. On suppose que  $E_{ads}$  est une fonction continue de  $N$  et que le facteur d'efficacité  $A$  est une constante inconnue. En fait  $E_{ads}$  varie d'un site à l'autre, il y a donc une distribution d'énergie et l'occupation des sites dépend du taux de couverture. La figure 3.2 présente les courbes  $E_{ads}(r)$  à partir de spectres sélectionnés du TPD d'O<sub>2</sub> avec une couverture initiale de 1ML en utilisant des facteurs d'efficacité de  $10^{12}$ ,  $10^{13}$ ,  $10^{14}$  et  $10^{15}$  s<sup>-1</sup>. On trouve que les valeurs des  $E_{ads}$  dépendent fortement de  $A$ , et c'est pour cette raison qu'il est important de trouver la bonne valeur du facteur d'efficacité  $A$ , ou à défaut le couple  $(A, E_{ads})$

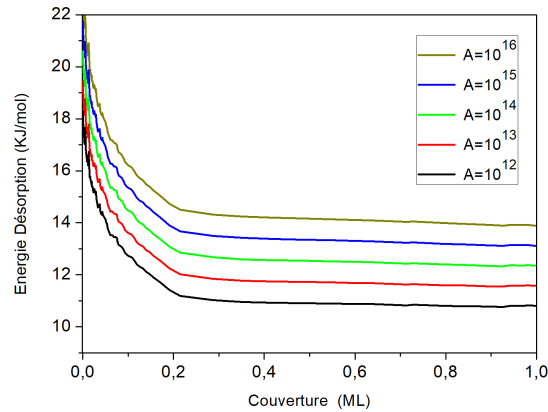


FIGURE 3.2 – Variation de  $E_{ads}$  en fonction de différentes valeurs du facteur  $A$ .

En principe  $E_{ads}(N)$ , quel que soit  $N$ , c'est donc en mesurant l'écart des différentes courbes pour les différentes doses qu'on peut choisir quel est le meilleur  $A$ . Ici on voit que les courbes sont bien superposées et que le choix du coefficient  $A$  est relativement arbitraire. Cependant, pour les besoins de ce travail, et pour obtenir des résultats facilement comparables aux publications précédentes (Ulbricht et al., 2002a). Nous avons donc pris un  $A = 6,88 \times 10^{14}$  s<sup>-1</sup>, correspondant à la fréquence vibratoire typique de O<sub>2</sub> physisorbé à la surface (Schlichting and Menzel, 1993; Tait et al., 2005).

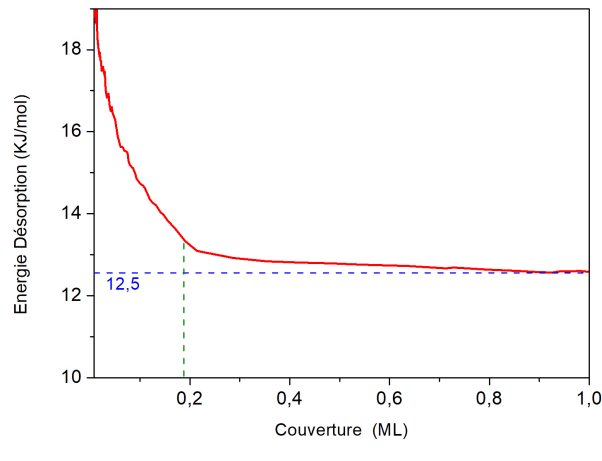


FIGURE 3.3 – Energie de désorption de l'O<sub>2</sub> en fonction du taux de couverture.

La figure 3.3, nous montre la distribution d'énergie desorption d'O<sub>2</sub> sur le graphite fonction le taux couverture. Nous observons sur ce figure, avec une couverture nulle, l'énergie de liaison du O<sub>2</sub> est proche de 18,5 KJmol/K. La courbe est relativement plate sur la majeure partie de la plage de couverture. Le courbes relativement plate de 0,2 à 1,0 ML indiquent que l'énergie de désorption est largement indépendante de la couverture. L'augmentation d' $E_{ads}$  inférieure à 0,2 ML pourrait être due à l'adsorption sur une petite quantité de sites de liaison d'énergie supérieure, c'est-à-dire des défauts. Plus la courbe est longue, plus la dose déposée est importante, jusqu'à une valeur maximale atteignant 1 ML (régime monocouche). Comme prévu, l'énergie de liaison diminue avec la couverture, et la courbe a une forme typique d'une fonction décroissance exponentielle. Juste avant l'achèvement de la monocouche, l'énergie de liaison des molécules est d'environ 12,5 KJ/mol (1500 K). Notre valeur est en bon accord avec l'énergie de 12 KJ/mol estimée par (Ulbricht et al., 2002a) pour la désorption d'O<sub>2</sub> sur le graphite.

### 3.3 La désorption d'O<sub>2</sub> depuis un film de coronène déposé sur le graphite

Cette partie de l'étude concerne l'interaction de l'O<sub>2</sub> sur un film de coronène déposé sur le graphite et nous la comparerons avec celle de l'interaction d'O<sub>2</sub> sur le graphite. L'interprétation de nos résultats expérimentaux a été faite en collaboration avec une équipe de l'ISMO notamment Sabine Morisset. Nous verrons que nos résultats expérimentaux valident les résultats théoriques.

### 3.3.1 Expérience

Pour déterminer l'énergie d'interaction de l'oxygène moléculaire sur un film de coronène, nous avons effectué deux types d'expériences. Ces expériences ont été faites sur deux substrats : sur le graphite entièrement recouvert d'une couche coronène et sur le graphite est partiellement couvert de coronène (nous appellerons sur une surface mixte).

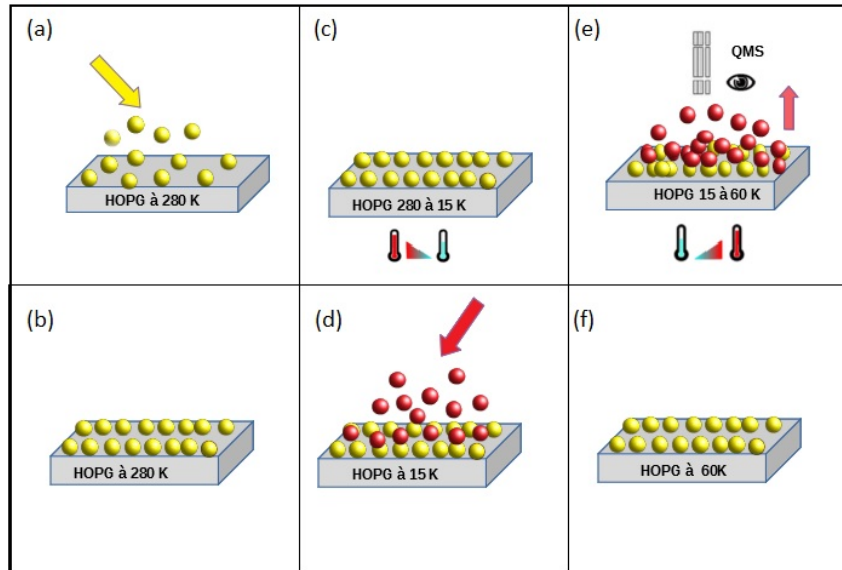


FIGURE 3.4 – Représentation schématique de nos expériences. (a), (b) et (c). Le C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> est déposé sur le graphite à température ambiante puis refroidi à 15K . (d) Dépôt d'O<sub>2</sub> sur C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> à basse température. (e) Désorption d'O<sub>2</sub> en utilisant la désorption programmée en température.(f) les molécules d'O<sub>2</sub> sont totalement désorbées sur le film coronène. Les sphères rouges et jaunes sont respectivement les molécules d'O<sub>2</sub> et C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>.

**Pour la première expérience**, la surface est exposée à un faisceau de coronène pendant une période 15 secondes (correspondant la durée où la surface entièrement recouverte d'une couche de coronène) à une température de surface de 280 K, et ensuite on refroidit la surface à 15K afin de déposer une quantité variable d'O<sub>2</sub> sur le film de coronène. Puis on procède un TPD de 15K à 60K avec une rampe de chauffage de 12K/min.

**La deuxième expérience** consiste à déposer l'O<sub>2</sub> sur la surface mixte ou cette fois-ci la surface du graphite n'est pas complètement couverte de coronène c'est-à-dire qu'on a déposé 6 seconde de coronène (qui correspond une dose inférieure à la monocouche coronène) sur le graphite à 280 K . Et puis on refait la même expérience en déposant de l'O<sub>2</sub> sur cette surface. Durant ce jeu d'expériences, on travaille dans les mêmes conditions expérimentales, à savoir, la pression à l'entrée des jets qui est d'environ 1x10<sup>-5</sup> mbar et la pression dans la chambre principale qui est inférieure à 10<sup>-10</sup>mbar. Enfin nous procédons la technique de TPD, la température allant jusqu'à 60K et une rampe de chauffage de 12K/min. Les résultats expérimentaux sont illustrés sur la figure 3.6.

### 3.3.2 Résultats

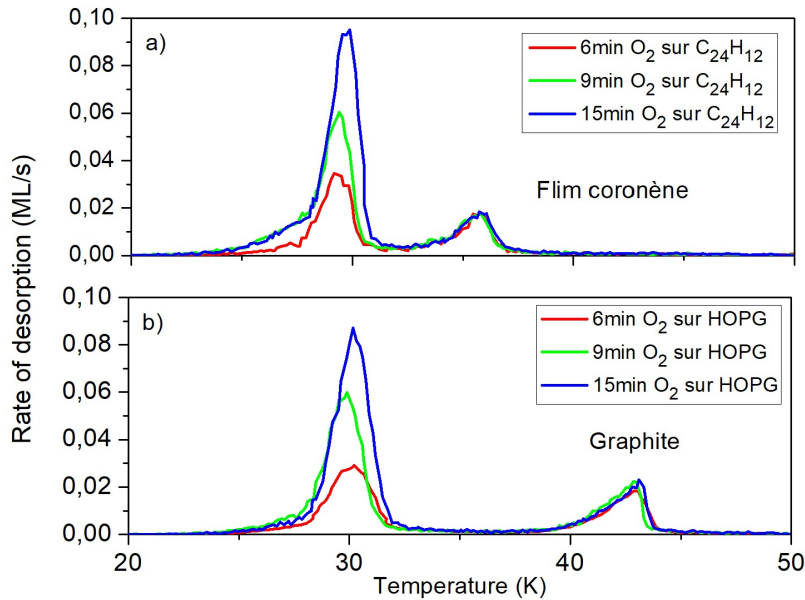


FIGURE 3.5 – (a) Spectres de désorption programmés en fonction de la température de l'O<sub>2</sub> depuis un film coronène complet. Les différentes expositions à l'O<sub>2</sub> sont affichées sur la figure. (b) Les spectres de TPD d'O<sub>2</sub> sur le graphite.

La figure 3.5-a montre la courbe de désorption d'oxygène moléculaire sur un film de coronène (1 ML) à 15 K. Il est à noter que les dosages de l'O<sub>2</sub> sur le coronène ont été faits dans des conditions identiques à celles des dépôts sur le graphite, dont les TPD sont également montrés figure 3.5-b. Pour le film de coronène, nous constatons aussi les deux pics désorptions (A et B) précédemment signalés dans le cas O<sub>2</sub> sur le graphite mais cette fois on trouve que la désorption de l'O<sub>2</sub> sur le coronène désorbe entre 32 K et 38 K, qui sont des températures plus basses que celle observée pour la désorption de la surface du graphite. On remarque que de l'O<sub>2</sub> se sublime plus rapidement sur le film de coronène que sur le graphite. Nous prévoyons que les sites d'adsorption de l'oxygène moléculaire sont moins liés sur le film de coronène que sur le graphite et nous devons garder dans l'esprit ce point car nous en discuterons dans la partie suivante lorsque nous analyserons les énergies d'interaction entre cette molécule et le substrat.

Les courbes vertes de la figure 3.6 représente les TPD de l'O<sub>2</sub> sur le graphite partiellement couvert de coronène. À titre de comparaison, ces courbes sont superposées au spectre de TPD pour la désorption O<sub>2</sub> sur le graphite entièrement recouverte d'une couche de coronène (la courbe bleue) et celle sur le graphite (la courbe rouge) à 15K, est également montrée. Nous focalisons sur la courbe verte, on observe trois pics de désorption dans

trois régions distinguées qui correspondent respectivement B, A<sub>C</sub> et A<sub>G</sub>.

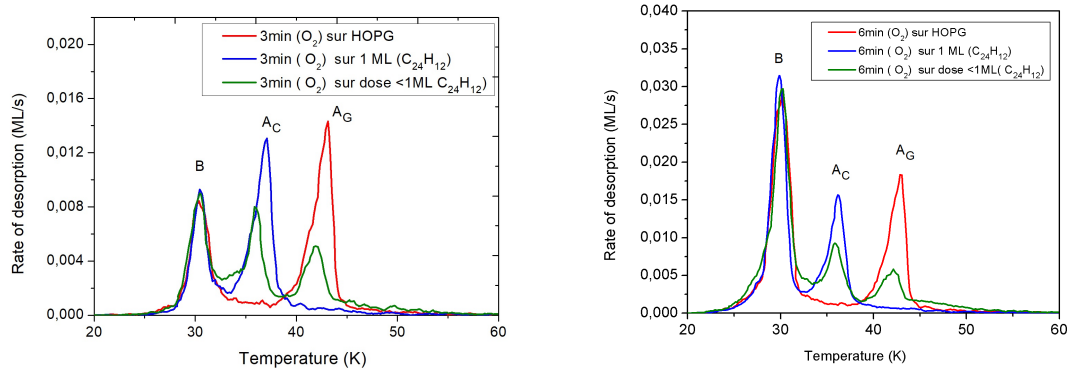


FIGURE 3.6 – Spectre de TPD de l'O<sub>2</sub> dans les différentes expériences, O<sub>2</sub> sur HOPG (courbe rouge), O<sub>2</sub> sur le graphite complètement couvert d'un film de coronène (courbe bleue) et l'O<sub>2</sub> sur la surface mixte (courbe verte).

Dans la région **B**, entre 24 et 32 K, les mesures indiquent qu'aucun changement important n'a été observé pour la désorption de l'O<sub>2</sub> à très basses températures à la désorption de O<sub>2</sub> par rapport aux deux autres courbes. En revanche pour les températures supérieures à 32 K dans les régions A<sub>C</sub>, nous observons qu'il y a une nette réduction de la contribution de O<sub>2</sub> sur le coronène, le O<sub>2</sub> n'ayant pas désorbé totalement depuis le coronène. L'aire de la courbe verte représente environ les deux tiers de la courbe bleue de désorption de O<sub>2</sub> sur le graphite entièrement recouverte d'une couche de coronène. Et ce tiers manquant désorbe tardivement depuis la surface du graphite (A<sub>G</sub>). Cela indique que l'O<sub>2</sub> est réparti entre le coronène et le graphite et qu'il est susceptible de diffuser de la surface de coronène vers le substrat en graphite et réciproquement. Cette diffusion peut se produire pendant la phase d'échauffement de l'échantillon où les molécules préfèrent occuper les sites plus énergétiques. Pareillement, même si on augmente l'exposition d'O<sub>2</sub> sur cette surface mixte ceci ne conduit pas à une saturation notable sur la surface. Nous expliquerons dans le chapitre suivant ce phénomène de diffusion. Nous notons que dans cette expérience, les sites d'adsorption de l'oxygène moléculaire sont moins fortement liés sur le film de coronène que sur le graphite et que d'autre part cette méthode nous permet diagnostiquer de façon sensible la formation de la monocouche complète de coronène sur le graphite, et valide, par une autre méthode, notre calibration précédente.

### 3.4 Discussion & approche théorique.

Nous avons précédemment analysé l'énergie de désorption de O<sub>2</sub> sur le graphite où nos investigations complètent ainsi plusieurs études sur l'adsorption et la désorption sur cette surface. De la même façon, nous étudions ici l'énergie de désorption d'O<sub>2</sub> sur le coronène

(déposé sur graphite) en utilisant également la même méthode d'inversion de l'équation de Polanyi-Wigner. La figure 3.7, montre la distribution des énergies de liaison O<sub>2</sub> sur le film de coronène. On remarque la courbe n'est pas plate de 0,2 à 0,5 ML par rapport à la 3.3. On a tracé un repère en pointillé vert pour montré qu'à bas taux de couverture, (0.2ML) l'énergie de désorption est sans doute plus élevée. Ceci indique que l'effet de voisinage ou de choix de site de l'O<sub>2</sub> sur le coronène est plus sensible que par rapport au graphite . Comme nous l'avions prévu, on trouve que l'énergie de désorption d' O<sub>2</sub> depuis le coronène qui est égale à 10,6 KJ/mol tandis que celle sur le graphite est égale à 12,5 KJ /mol. La comparaison de ces énergies de désorption montre que le O<sub>2</sub> est plus fortement lié au graphite qu'au film de coronène. À notre connaissance, il n'y a pas eu de publications théorique sur l'énergie de désorption de l'oxygène moléculaire sur le coronène afin de comparer nos résultats expérimentaux. Cependant nous compléterons par une étude théorique .

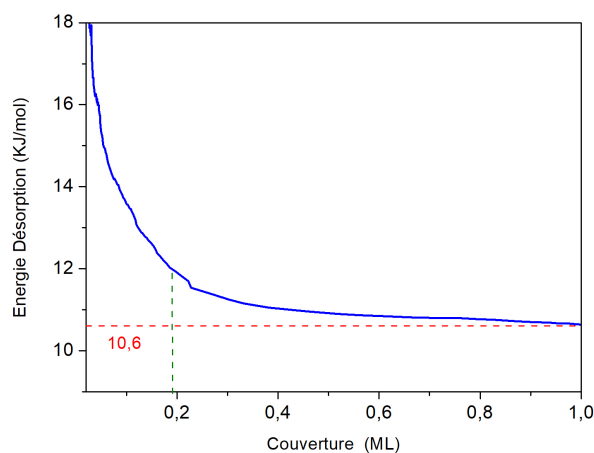


FIGURE 3.7 – Énergie de désorption d'O<sub>2</sub> sur le graphite et le coronène, en fonction de la couverture, obtenue selon la méthode classique de l'inversion.

Sabine Morisset a étudié l'énergie de liaison de la molécule de l'O<sub>2</sub> sur ces deux substrats. Pour calculer les énergies d'adsorption d'O<sub>2</sub> sur le coronène et sur le graphite qui s'adsorbe à longue distance (physisorption). Nous avons donc utilisé les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec une fonctionnelle van der Waals (VdW-DF-CX). Ces calculs DFT ont été effectués à l'aide du progiciel Quantum Espresso ([Giannozzi et al., 2009](#)).

Dans un premier temps, on a calculé l'énergie d'adsorption d'oxygène moléculaire sur la surface de graphite. La structure graphite est constituée un empilement de feuilles de graphène hexagonales non compactes. Il existe deux types d'atomes de carbone : ceux qui ont des atomes de carbone au-dessus et en dessous dans les couches adjacentes (on appellera du site top) et ceux qui sont au centre hexagonal, qui n'ont pas de carbone



directement en dessous et au-dessus dans les couches adjacentes (on appellera du site hollow), voir la figure 3.9. Dans les calculs DFT, l'adsorption de la molécule d' O<sub>2</sub> sur le graphite a été envisagée pour deux types de sites différents : sites top et bridge du graphites. Cependant, il est possible que l'O<sub>2</sub> s'adsorbe parallèlement ou perpendiculairement sur le graphite. Nous avons donc calculé des énergies d'adsorption sur les surface du graphite pour chaque cas. Les différents sites testés sont présentés à la figure 3.8.

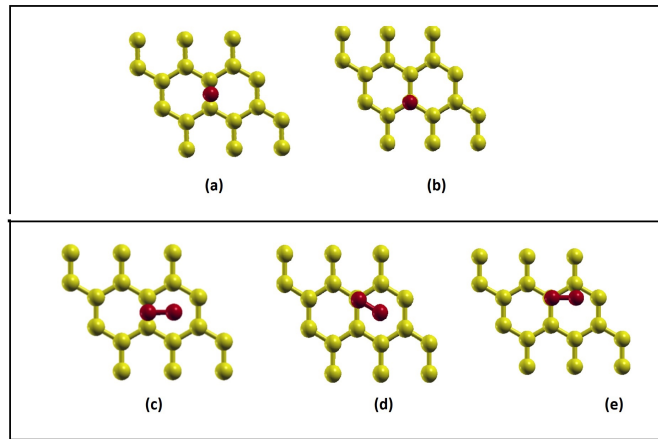


FIGURE 3.8 – Représentation schématique de la géométrie du O<sub>2</sub> qui est en parallèle ou perpendiculaire à la surface graphite. Le panneau du haut montre la configuration géométrie du O<sub>2</sub> perpendiculaire au site bridge (a) et site top (b) du graphite. Le panneau du bas montre également la géométrie du O<sub>2</sub> en parallèle sur la surface de graphite avec trois orientations "top1, top2 et top3". L'orientation "top1", on a un atome oxygène sur le bridge et l'autre atome est orienté sur le site hollow du graphite (c). Pour l'orientation "top2 et top3", un atome d'oxygène sur le site top du graphite et l'autre atome est soit orienté sur le site hollow graphite (d), soit sur le site top graphite (e).

Dans le second calcul, d'abord, la molécules de coronène isolée est déposée sur la surface de graphène. Les énergies d'interaction des molécules de coronène isolées avec une surface graphique ont été calculées à l'aide de la méthode DFT avec une fonctionnalité de van der Waals rendant compte d'interactions à longue distance (avec distance,  $d= 3,24 \text{ \AA}$ ) (Morisset et al., 2017a; Thrower et al., 2013). Comme pour le graphite, un arrangement d'empilement AB de la molécule de coronène à la surface du graphène, un atome de carbone du coronène peut être situé au-dessus du centre d'un anneau de la surface du graphène (site hollow), ou au-dessus d'un atome de carbone de la surface (site top). Par conséquent, pour le coronène déposé sur une surface de graphène, 4 sites d'adsorption d'O<sub>2</sub> ont été considérés :

- site top centre coro, hollow graphite
- site top centre coro, top graphite
- site bords coro, hollow graphite

- site bords coro, top graphite.

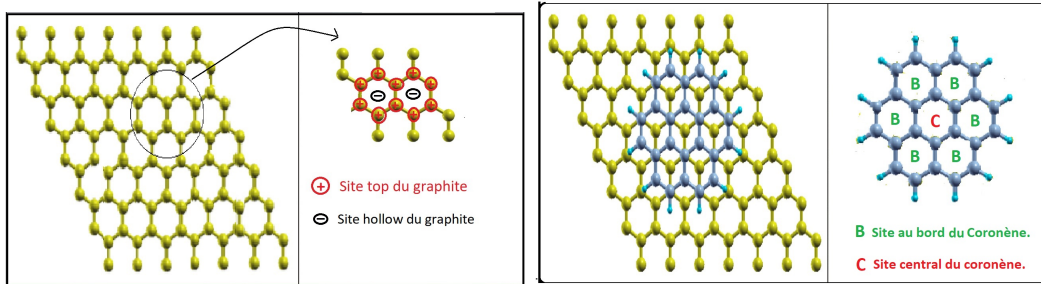


FIGURE 3.9 – La figure à gauche montre la représentation schématique de la surface du graphite et les deux sites d'adsorption du graphite. La figure à droite montre la représentation schématique d'une molécule de coronène sur du graphite où les atomes de coronène peuvent s'adsorber soit au-dessus d'un site top du graphite, soit au-dessus d'un site hollow du graphite.

Ensuite l'oxygène moléculaire a été déposé sur le coronène. Lorsque la molécule s'adsorbe à la surface, la molécule O<sub>2</sub> peut s'adsorber à la surface en parallèle ou perpendiculairement. Ces deux configurations géométriques de l'adsorption de l'O<sub>2</sub> sur le coronène déposée sur graphite ont été testées. Les représentations géométriques sont illustrées sur les figures 3.10 et 3.11.

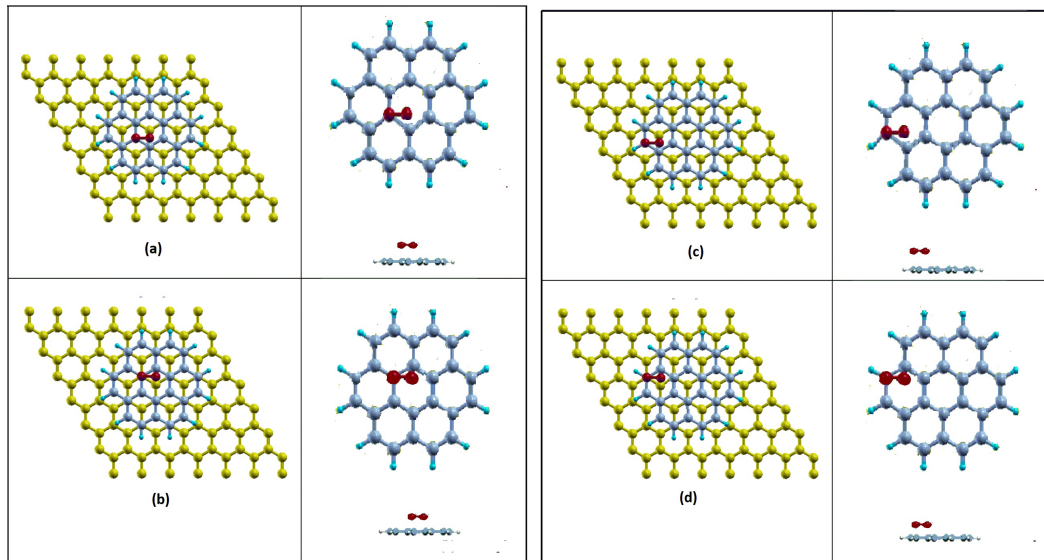


FIGURE 3.10 – A gauche de la figure, montre la représentation schématique O<sub>2</sub> parallèle à la surface avec un atome O au dessus d'un top du coronène sur le cycle centrale au dessus d'un site hollow du graphite (a) ou sur le cycle centrale au dessus d'un site top du graphite (b). A droite O<sub>2</sub> parallèle à la surface avec 1 atome O au dessus d'un atome du bords du coronène au dessus d'un site hollow du graphite (c) ou au dessus d'un site top du graphite (d)

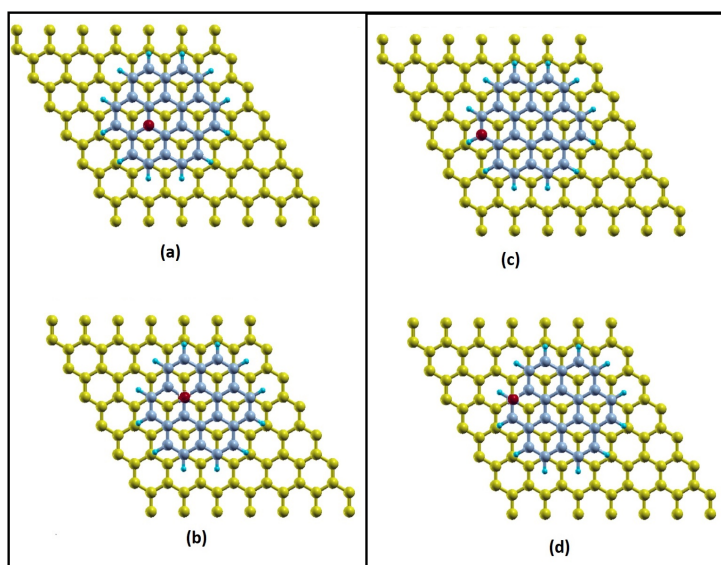


FIGURE 3.11 – Représentation schématique de la géométrie du O<sub>2</sub> qui est en perpendiculaire à la surface graphite. A gauche de la figure, nous avons la géométrie du O<sub>2</sub> perpendiculaire à la surface au dessus d'un top du coronène au dessus d'un site hollow (a) et au dessus d'un site top du graphite (b). A droite de la figure, nous avons la géométrie du O<sub>2</sub> perpendiculaire à la surface au dessus d'un atome du bords du coronène au dessus d'un site hollow (c) et au dessus d'un site top du graphite(d).

Dans les tableaux 3.1 et 3.2, nous avons résumé les énergies d'adsorption de l' O<sub>2</sub> sur le graphite et sur coronène obtenues à partir des calculs la théorie. Pour l'O<sub>2</sub> en interaction avec une surface de graphite, l'énergie d'adsorption la plus stable (minimum d'énergie) est pour la molécules parallèle à la surface avec une énergie de 13,72KJ/mol et cette énergie ne varie pas avec la position de la molécule sur la surface qui a très peu ou pas de corrugation.

Pour l'O<sub>2</sub> sur le coronène adsorbé sur une surface de graphite, on remarque que l'énergie d'adsorption de la molécule l'O<sub>2</sub> parallèlement au le coronène est plus stable que pour la molécules perpendiculaire à la surface du coronène. De plus la molécule O<sub>2</sub> peut être située au-dessus du cycle central du coronène, ou au-dessus d'un atome de carbone du bord du coronène. La position de la molécule est plus liée quand elle s'adsorbe au centre du coronène que sur les bords du coronène et l'énergie d'adsorption varie de 13.15 kJ/mol à 10.42 kJ/mol (O<sub>2</sub> parallèle) et 9,83 à 6,28KJ/mol (O<sub>2</sub> perpendiculaire) . Par conséquent, la molécule O<sub>2</sub> sur le coronène adsorbé sur une surface de graphite, peu d'effets sont observés en fonction que le site d'adsorption de la molécule sur le coronène soit sur un site top du graphite ou un site hollow du graphite. On constate aussi que la géométrie d'équilibre la plus stable (minimum d'énergie) est de 13.12 ou 13,15 kJ/mol pour O<sub>2</sub> parallèle adsorbé sur le coronène déposé et est de 13.72 kJ/mol pour O<sub>2</sub> sur le graphite ou il n'y a pas une différence notable dans ce cas.

Nous essayons de comparer les resultats théorique et expérimentaux d'O<sub>2</sub> sur le gra-

phite et sur le coronène. Pour l'adsorption de la molécule O<sub>2</sub> sur la surface du coronène, la molécule peut choisir le meilleurs site d'adsorption sur le centre cycle coronène (avec  $E_{ads} = 13,12 \text{ KJ/mol}$  ou  $13,15 \text{ KJ/mol}$ ). Cependant, ce site est rare car il y a une plus grande probabilité d'adsorption sur les sites situés aux bords du coronène qui sont 6 fois plus nombreux que le site cycle central ( voir la figure 3.9). Il est possible que l'augmentation de l'énergie d'adsorption pour les faibles couvertures corresponde à ces sites d'adsorption, rares et centrés sur les coronènes. Les énergies centre coronène et graphite sont très proches, car l'influence que ce soit de la sous couche de graphène, ou des cycles très éloignés est très faible. En quelque sorte, le site d'adsorption du centre du coronène est un site "quasi-graphitique".

Les résultats des énergies d'adsorption trouvées expérimentalement ne nous renseignent pas sur la configuration de la molécule par rapport à la surface mais il nous informe sur l'interaction de la molécule avec la surface et de sa température de désorption. Nous avons déterminé les énergies d'adsorption pour une couverture proche de la monocouche et ainsi les énergies d'adsorption déterminées expérimentalement correspondent plus à la valeur théorique des molécules d'O<sub>2</sub> adsorbées sur les bords du coronène, qui représentent la majorité des sites.

On remarque également que la géométrie perpendiculaire, est systématiquement moins liée que la géométrie parallèle, pour des sites équivalents. Nos expériences doivent donc plutôt sonder la configuration parallèle à la surface, plus favorable énergétiquement.

On conclue donc que les calculs sont en très bon accord avec nos expériences, et qu'ils nous permettent de comprendre qu'expérimentalement le signal est dominé par les sites de bords du coronène qui présentent une énergie d'adsorption plus réduite, ces sites ne bénéficiant pas du caractère de surface infinie et symétrique du graphite.

		<b>E(KJ/mol)</b>
O <sub>2</sub> // surface	bridge	13,72
	"top1"	13,72
	"top2"	13,72
O <sub>2</sub> ⊥ surface	bridge	11,62
	top	11,48

TABLE 3.1 – Récapitulatif des énergie d'adsorption d'O<sub>2</sub> sur graphite

		E(KJ/mol)
coro sur graphite		166,324*
O2 // coronène	1O top centre coro, hollow graphite	13,15
	1O top centre coro, top graphite	13,12
	1O top bords coro, hollow graphite	10,42
	1O top bords coro, top graphite	10,48
O2 ⊥ surface	1O top centre coro, hollow graphite	9,83
	1O top centre coro, top graphite	9,47
	1O top bords coro, hollow graphite	6,86
	1O top bords coro, top graphite	6,28

TABLE 3.2 – Récapitulatif des énergie d'adsorption d'O<sub>2</sub> sur coronene adsorbé sur graphite, \* 166,324KJ/mol (1.74eV) correspond l'énergie d'adsorption du coronène sur le graphite (Thrower et al., 2013)

### 3.5 Conclusion

La désorption des molécules de O<sub>2</sub> a été étudiée expérimentalement sur un film de coronène et graphite (HOPG) à 15 K dans les régimes sous-monocouche et monocouche, en utilisant la technique de TPD. Les résultats expérimentaux montrent que la désorption de O<sub>2</sub> sur le coronène se fait à plus basse température par rapport celle sur le graphite. L'énergie de liaison de l'oxygène adsorbé sur le graphite 12,5 kJ / mol, plus élevée que l'énergie de liaison sur coronène 10,6 kJ / mol.

Les calculs théoriques montrent que la configuration parallèle à la surface est toujours plus favorable que la configuration perpendiculaire. Plus remarquable encore, ils nous apprennent que l'énergie d'adsorption de O<sub>2</sub> est renforcée au centre du coronène qui ressemble presque à une surface de graphite, alors que l'énergie de liaison est moindre sur les bords. C'est sans doute ce que nous mesurons expérimentalement. La différence d'énergie entre les sites de bords, et les sites de centre correspond à peu près aux différences mesurés entre les désorption d'une surface de graphite, et une surface de coronène. Notre expérience de dépôt d'une couche partielle de coronène fait réapparaître les sites de la surface du graphite. On en conclue que l'énergie de liaison de l'O<sub>2</sub> sur des surfaces de carbone est accrue par le caractère graphitique des surfaces (au moins 7 cycles), et pas seulement le caractère benzénique (un seul cycle).

Pour confirmer cette conclusion, il serait donc intéressant de faire les mêmes études expérimentales et théoriques sur un PAH plus simple sans l'anneau hexagonal central (par exemple naphthalène, phénanthrène...), et sur des PAH catacondensés plus grands (Ovalène...).

# La diffusion du dioxygène sur le graphite

---

## 4.1 Introduction

La désorption et la diffusion sont deux des processus les plus importants à la surface des grains interstellaires. Leur connaissance est essentielle à la compréhension des réseaux de réactions chimiques dans le milieu interstellaire. On ne dispose souvent pas de données précises sur la mobilité de nombreuses espèces interstellaires importantes, ce qui limite sérieusement la fiabilité des modèles décrivant les processus physiques et chimiques dans les nuages moléculaires. La diffusion sur les grains de poussière glacés est un processus fondamental de l'évolution chimique des nuages moléculaires (Tielens, 2005; Vidali, 2013; Herbst, 2014). Malgré son importance cruciale, la diffusion est un processus mal compris dans le domaine de l'astrochimie. Alors que la complexité chimique dans les codes de simulation de grain de gaz modernes continue de croître, ce manque de connaissances devient un goulot d'étranglement de plus en plus sérieux qui limite la précision des modèles (Karssemeijer and Cuppen, 2014).

Les modèles astrochimiques supposent que l'énergie de diffusion  $E_{diff}$  est une fraction fixe,  $\alpha$ , de l'énergie de désorption  $E_{ads}$ ,  $E_{diff} = \alpha E_{ads}$ .  $\alpha$  est considéré comme une constante de limitation essentielle pour les modèles, avant tout parce qu'il n'y a pas d'argument physique fondamental pour l'existence d'un tel ratio universel. En réalité  $\alpha$  dépend probablement de l'espèce diffusante, du substrat, de la couverture de surface et éventuellement de la température. Les études antérieures ont exploré les rapports de barrière de diffusion-désorption compris entre 0,3 et 0,8 (Tielens et al., 1982; Katz et al., 1999; Ruffle and Herbst, 2000; Cuppen et al., 2009; Garrod and Pauly, 2011; Chang and Herbst, 2012).

Au cours de la dernière décennie, il y a eu un nombre important de travaux sur la diffusion en surface et en volume. Expérimentalement, il a été démontré que les atomes de H, O et N peuvent diffuser efficacement à la surface des grains glacés à basse température à 10 K, (Matar et al., 2008; Watanabe et al., 2010; Hama et al., 2012; Minissale et al., 2013, 2016a, 2019; Wakelam et al., 2017a). En outre, plusieurs études ont porté sur la détermination expérimentale des taux de diffusion en volume de molécules telles que  $\text{NH}_3$ ,

CO et CO<sub>2</sub> (Mispelaer et al., 2013; Lauck et al., 2015; He et al., 2017b; Cooke et al., 2018; Ghesquière et al., 2018) sur la glace astrophysique pertinente, mais on en sait peu sur la diffusion dans le bulk des atomes à part que O et H diffusent beaucoup plus vite en surface qu'à travers le bulk Minissale et al. (2019) .

Mispelaer et al. (2013) ont étudié la diffusion de CO, H<sub>2</sub>CO et NH<sub>3</sub> dans la glace amorphe par spectroscopie infrarouge, tandis que He et al. (2014) ont étudiés la formation d'ozone par diffusion d'oxygène moléculaire et atomique sur une surface de silicate amorphe. Comme la diffusion est plus difficile à étudier que la désorption, à la fois expérimentalement et théoriquement, on dispose de beaucoup moins d'informations sur la diffusion sur les surfaces de grains interstellaires que la désorption

Dans ce chapitre pour obtenir une meilleure compréhension de la diffusion nous décrivons la désorption et la diffusion de la molécule O<sub>2</sub> sur le graphite. Le but de ce travail est de comprendre comment l'O<sub>2</sub> diffuse sur la surface du graphite, de savoir comment la température de dépôt influe et enfin de contraindre la compétition entre désorption et diffusion. À cette fin, nous avons réalisé des simulations Monte Carlo pour mieux comprendre la mobilité d'O<sub>2</sub> sur cette surface.

## 4.2 Expériences

Le protocole expérimental est similaire à celui du chapitre 3, sauf qu'ici nous avons utilisé un échantillon de graphite oxydé qui a été précédemment exposé au faisceau atomique d'oxygène sous UHV. Pour éliminer les défauts maximums, le porte-échantillon a été dégazé par des cycles de chauffage répétés et recuit dans des conditions de très haute température avec T<sub>max</sub> = 750K pendant une semaine. Dans ce travail, nous avons mené deux types d'expériences :

a) **La première expérience** consiste à déposer une quantité variable d'O<sub>2</sub> sur le HOPG oxydé. La surface est maintenue à 15K pendant l'exposition. Le QMS est ensuite approche de la surface et on effectue un TPD avec une rampe de température de 12K/min. La figure 4.1 montre la courbe de desorption de l'O<sub>2</sub> déposée à 15K sur le graphite.

b) **La deuxième partie expérimentale** porte une grande partie de notre étude de la diffusion O<sub>2</sub> sur graphite. Ici, nous avons fait une série de dépôts d'O<sub>2</sub> sur la surface défectueuse à différentes températures (27K, 28K et 32K). La procédure expérimentale est la suivant : Par exemple pour le dépôt 27K, on a maintenu la surface à 27K puis on a déposé une quantité variable de l'O<sub>2</sub> sur la surface afin de changer la dose d'exposition. Après le dépôt, l'échantillon est refroidi à 15 K avant de procéder un TPD. On refait de la même manière des séries d'expériences à 28 et 32K. Ceci permet d'étudier la désorption

d'O<sub>2</sub> sur surface du graphite en fonction des températures et des doses de dépôt. Les résultats expérimentaux sont présentés dans les sections suivantes.

### 4.3 Résultats

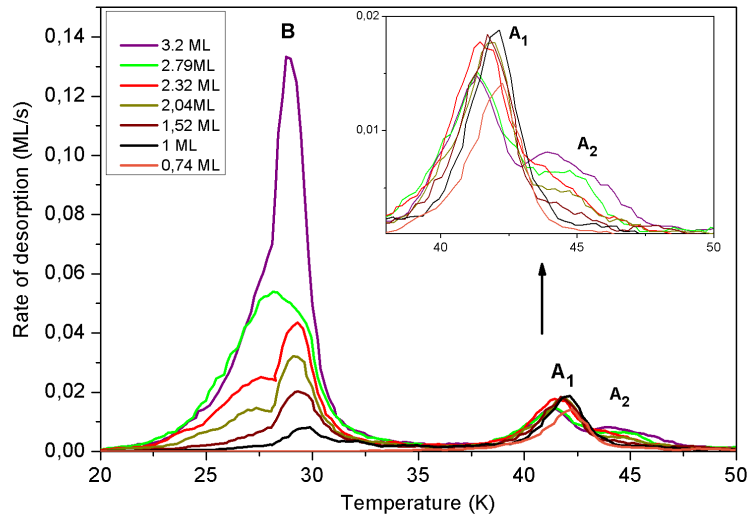


FIGURE 4.1 – Courbes traditionnelles de TPD d'O<sub>2</sub> sur graphite avec défauts. Doses différentes et température de dépôt 15 K avant rampe thermique.

La figure 4.1 montre les courbes de TPD de plusieurs doses (0,74 à 3,2 ML) d'oxygène moléculaire déposé sur le graphite avec défauts à 15 K. En effet, on retrouve sur cette figure, les deux pics (A et B), désorptions d'O<sub>2</sub> sur le graphite propre (sans défauts) que nous avons vu au chapitre 3. Par contre, pour une dose supérieure ou égale à 2 ML (agrandi en encart), on observe que le pic associé à A est divisé en deux pics (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>), situés à environ 42 et 44 K. Nous notons également qu'il y a un changement de proportion de ces deux pics à haute température : plus la dose est importante, plus le pic A<sub>1</sub> diminue et le pic A<sub>2</sub> augmente en proportion. Le pic A<sub>2</sub>, qui n'était pas ou très peu présent auparavant dans les expériences avec une surface sans défauts, est donc dû à la présence de défauts qui créent des sites avec des énergies de liaison plus élevées. Les défauts sont de nouveaux sites créés par l'oxydation du graphite et sa reconstruction à haute température. Nous détaillerons ce phénomène d'oxydation dans le prochain chapitre. Le fait que les sites liés aux défauts sont remplis pour des températures élevées et des temps de dépôt élevés indique que les molécules O<sub>2</sub> nécessitent une énergie d'activation ou un temps minimum pour pouvoir atteindre ces sites. Cela suggère que les molécules d'O<sub>2</sub> ont besoin d'une certaine mobilité pour se diffuser dans les défauts et/ou pour surmonter une barrière pour atteindre ces sites. Le pic B à basse température reste immuable par rapport au pic O<sub>2</sub> /



HOPG-sans défauts (figure 3.5) et est la signature du remplissage de la seconde couche.

Pour étudier la diffusion et le remplissage des défauts, nous sommes concentrés sur le comportement des pics de températures élevées. Pour cela, nous avons étudié la désorption d'O<sub>2</sub> à trois températures de dépôt différentes respectivement 27 K, 28 K et 32 K. Les mesures TPD sont reportées dans le panneau de droite de la figure 4.2. Dans cette figure, à première vue, nous n'observons pas la signature des multicouches O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> car nous déposons à des températures trop élevées. A ces températures, le taux de désorption multicouche est plus élevé que notre flux de dépôt. Au contraire le régime sub monocouche, qui a des énergies de liaisons plus élevées, permet le remplissage d'une partie des sites d'adsorption d'O<sub>2</sub> sur le graphite.

Pour les trois températures de dépôt, nous observons que l'intensité du pic desorption A<sub>1</sub> décroît et en parallèle un pic sous forme d'épaule A<sub>2</sub> croît en fonction du temps d'exposition de O<sub>2</sub>. Ceci implique qu'une fraction de molécule de O<sub>2</sub> passe des sites d'adsorption A<sub>1</sub>, moins liés vers des sites un peu plus liés A<sub>2</sub> qui correspondent à des défauts du graphite, probablement par diffusion induite par l'augmentation de la température. Pour bien clarifier ce processus, l'aire du pic associée à A<sub>1</sub> et l'aire du pic associée aux défauts A<sub>2</sub> sont reportées dans le panneau de gauche de la figure 4.2.

Les trois histogrammes (a, b et c) de la figures 4.2 montrent les aires intégrées des courbes TPD O<sub>2</sub> sur le panneau de gauche en fonction du temps d'exposition pour trois températures de dépôt. L'histogramme (a) qui correspond de l'expériences à 27K montre que la quantité de d'O<sub>2</sub> sur la surface du graphite ( site A1 + A2) est constant après 4 min, mais la quantité d'O<sub>2</sub> dans les sites avec énergie A<sub>1</sub> diminue alors que sur les sites A<sub>2</sub> augmente proportionnellement. En revanche, l'histogramme (b et c) pour les expériences à 28 K et 32 K, montrent que l'aire totale (A1+A2) augmente fortement avec le temps d'exposition. Mais sur la surface pour des températures de dépôt supérieures à 27K, ce temps de saturation, est un peu plus long, et de surcroît pour la température de dépôt 32 K, la quantité totale est même augmentée.

Ces expériences au dépôt à haute température montrent que les molécules exposées à la surface ont tendance à occuper les sites plus énergétiques de la surface qui correspondent au pic A2. Cela explique bien les résultats de l'histogramme b et c qui montre l'évolution lente de la population d'O<sub>2</sub> du site A1 et l'évolution rapide site A2.

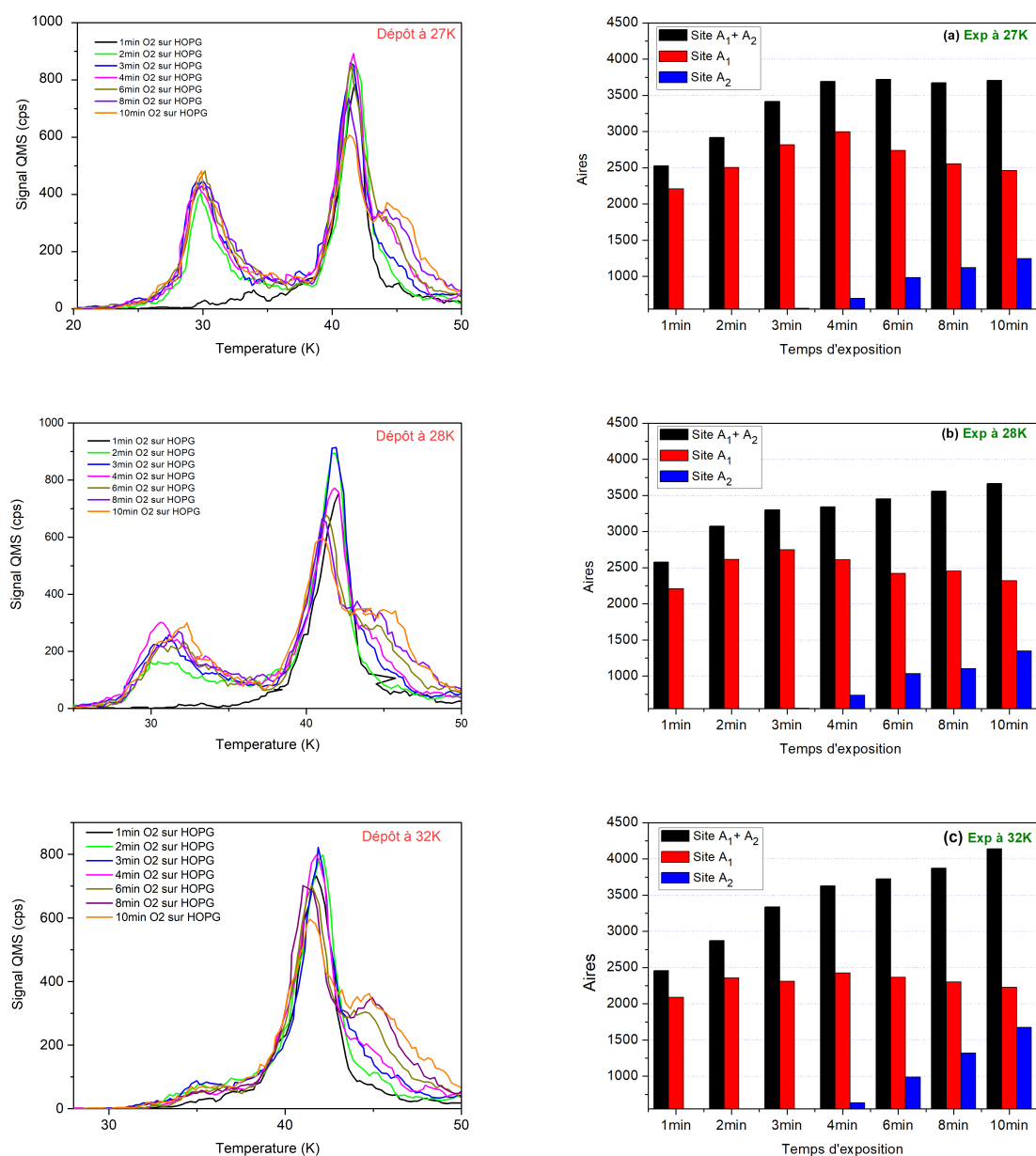


FIGURE 4.2 – A droite : Courbes TPD O<sub>2</sub> sur graphite oxydé à trois températures de dépôt différentes. A gauche : aires intégrées des sites A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> en fonction de la durée d'exposition.

Ces résultats montrent qu'une température de surface de 27 K n'est pas suffisante lors du dépôt pour permettre aux molécules de O<sub>2</sub> de migrer complètement vers défauts, alors qu'elle est plus efficace à 28 K. Ceci amène des contraintes sur la température minimale requise pour que l'O<sub>2</sub> diffuse sur la surface et comble les défauts.

En résumé, dans cette section, nous avons montré que la molécule d'O<sub>2</sub> s'adsorbe à la surface et diffuse vers les sites d'adsorption les plus favorables énergétiquement. Et nous avons également vu que la migration vers les défauts des molécules d'O<sub>2</sub> dépend fortement

de la température de dépôt, et n'est pas un simple résultat secondaire du TPD. Nous disposons donc de nouvelles contraintes dynamiques (temps et température) pour espérer démêler la contribution de la diffusion et du passage dans les défauts.

## 4.4 Simulations MONTE CARLO

J'ai réalisé ces simulations durant 3 mois, de janvier à mars 2019, à l'université de Delft avec l'aide du Dr Stéphanie Cazaux qui m'a initié à son code. Nous avons utilisé une simulation de Monte Carlo pas à pas pour suivre le destin de la molécule d'O<sub>2</sub> arrivant à la surface. Notre modèle est décrit dans (Cazaux et al., 2017). Les molécules d'O<sub>2</sub> provenant de la phase gazeuse arrivent au substrat à un moment, à un endroit aléatoire et suivent un trajet aléatoire dans sur substrat. Les moments d'arrivée dépend du taux auquel les espèces gazeuses entrent en collision avec la surface. Les molécules arrivant à la surface peuvent être liées au substrat et à d'autres molécules d'O<sub>2</sub> par le biais d'interactions de van der Waals. L'énergie de liaison de chaque molécule d'O<sub>2</sub> dépend de son nombre de voisins, comme décrit dans la section suivante.

Dans cette section, nous présentons les résultats et l'analyse des expériences de diffusion d'O<sub>2</sub> sur graphite. Dans la première partie, nous présentons la description du modèle utilisé. Ensuite, dans la deuxième partie, nous reproduirons les résultats expérimentaux afin de contraindre le paramètre de diffusion. Enfin, nous discuterons nos résultats et conclurons .

### 4.4.1 Accrétion

Dans notre modèle, nous avons défini la surface comme une grille d'une taille de 30×30 sites. Les molécules d'O<sub>2</sub> de la phase gazeuse arrivent sur la grille et peuvent se lier au substrat. Ici nous avons choisi le graphite comme substrat pour imiter des expériences où les molécules d'O<sub>2</sub> sont adsorbées par le biais d'interactions de van der Waals. Le taux d'accrétion (en s<sup>-1</sup>) dépend de la densité de l'espèce, de sa vitesse et de la section efficace de la surface ici purement géométrique et collage la surface. Ce taux peut être calculé suivant la formule 4.1 :

$$R_{acc} = n_{O_2} v_{O_2} \sigma S \quad (4.1)$$

$v_{O_2} = \sqrt{8kT_{gas}/\pi m_{O_2}} \sim 2.57 \cdot 10^4 \sqrt{T_{gas}/100}$  est la vitesse thermique (en cm/s), S le coefficient de collage que nous considérons être l'unité dans cette étude. La section efficace de la surface,  $\sigma$ , est directement proportionnelle à la taille de la grille que nous utilisons pour les simulations, soit 30×30 sites dans nos calculs. Nous considérons que la

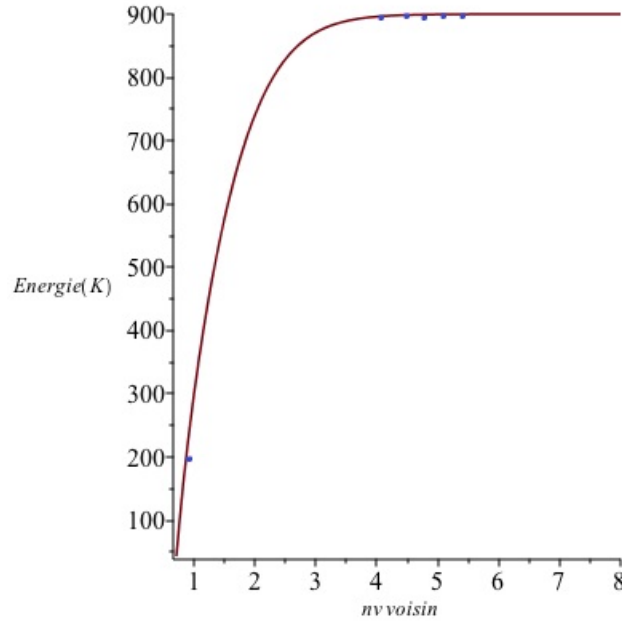
distance entre deux sites est de 3 Å. La densité des sites est donc ce qui est généralement supposé, c'est-à-dire  $\sim (3\text{Å})^{-2} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . La section efficace correspond à la taille de la grille considérée dans nos calculs, soit  $\sigma \sim (3 \times 10^{-8} \times 30)^2 \text{ cm}^2 = 8,1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ . Le taux de dépôt est donc  $R_{acc} = 3,85 \times 10^{-8} n_{O_2} \text{ cm}^{-1}$ . La densité des molécules d'O<sub>2</sub> dans le gaz en  $\text{cm}^{-3}$ ,  $n_{O_2}$ , est prise égale à  $2.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$  dans nos calculs pour imiter les conditions expérimentales.

#### 4.4.2 Déposition du film d'O<sub>2</sub>

Une fois en surface, les molécules d'O<sub>2</sub> sont liées à la surface du graphite. D'après les expériences, lors de la désorption d'O<sub>2</sub> depuis la surface de graphite, deux pics de désorption sont observés l'un à 28 K et l'autre à 42 K, ce qui correspond à des énergies de liaison différentes. Ces pics de désorption sont reproduits en utilisant une énergie de liaison entre O<sub>2</sub> et la surface de 920K et 1380K. Nous appelons ces sites B (pour 880 K) tandis que l'énergie de liaison supérieure, A<sub>1</sub> (pour 1380 K). Le pic à la plus basse énergie, situé à  $\sim 30$  K, est en fait dû aux multicouches d'O<sub>2</sub>, où les molécules ne sont pas liées à la surface, mais commencent à s'accumuler, les énergies de liaison des molécules d'O<sub>2</sub>, dues aux interactions O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, augmentent avec le nombre de voisins environnants. L'interaction la plus faible entre deux molécules voisines d'O<sub>2</sub> est d'environ 200 K (Busserly and Wormer, 1993). Dans un régime multicouche, l'énergie de liaison d'une molécule d'O<sub>2</sub> est d'environ 880 K (Acharyya et al., 2007; Noble et al., 2015). Afin d'estimer l'énergie de liaison des molécules d'O<sub>2</sub> en fonction du nombre de voisins, nous utilisons une approximation simple, présentée figure 4.3. Les points montrent l'interaction d'une molécule d'O<sub>2</sub> avec une seule molécule d'O<sub>2</sub>, qui est d'environ 200 K et devient 880 K dans le régime multicouche, ce qui correspond à une (O<sub>2</sub> adsorbé une molécule d'O<sub>2</sub>) à trois voisins directs (O<sub>2</sub> enrobé sur une couche supérieure avec un voisin sous et deux voisins autour). En utilisant un ajustement entre ces points, nous imitons une saturation pour un nombre élevé de voisins et pouvons calculer l'énergie de liaison d'une molécule d'O<sub>2</sub> en fonction de son nombre de voisins  $nv$  avec la formule suivante :

$$E_{O_2} = 880 - 200 \times (nv + 1)^{(3-nv)} \times \frac{1}{(\sqrt{nv})^3} \quad (4.2)$$

Nous calculons l'énergie de liaison en considérant un nombre effectif de voisins  $nv$ , qui varie en fonction de la distance  $r_{O_2-O_2}$  entre l'O<sub>2</sub> voisine et la molécule d'O<sub>2</sub> considérée. En ce sens, un voisin contribuerait à  $+1/r_{O_2-O_2}^6$  en fonction de la distance O<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> voisine, afin de tenir compte du fait que les interactions de van der Waals dépendent de la distance en tant que  $1/r^6$ . Pour les voisins directs, cette distance est de 1, tandis que pour les voisins sur les côtés cette distance est  $\sqrt{2}$  et les voisins situés dans un coin la distance est  $\sqrt{3}$ .

FIGURE 4.3 – Energies de liaison des molécules d'O<sub>2</sub> en fonction des voisins.

### 4.4.3 Diffusion

Nous définissons les taux de diffusion en fonction du nombre de voisins en interaction avec les molécules d'O<sub>2</sub>, que nous appelons  $nv$  dans la section ci-dessus. Pour une position  $(i, j, k)$  d'une molécule d'O<sub>2</sub> dans la grille, nous calculons l'énergie de liaison associée  $E_i$  et identifions les sites possibles où la molécule peut diffuser jusqu'à  $i \pm 1$ ;  $j \pm 1$ ;  $k \pm 1$ . L'énergie de liaison finale  $E_f$  est calculée en fonction des voisins présents autour de ce site. Le taux de diffusion, d'un site initial avec une énergie  $E_i$  à un site final avec une énergie  $E_f$ , est illustré à la figure 4.4. La barrière pour passer de  $E_i$  à  $E_f$  est définie comme suit si  $E_i \leq E_f$  (Figure 4.4; panneau de gauche)

$$E_d = \alpha \times \min(E_i, E_f) \quad \text{si } E_i < E_f \quad (4.3)$$

Si  $E_i > E_f$ , par contre, la barrière devient (Figure 4.4; panneau de droite ).

$$E_d = \alpha \times \min(E_i, E_f) + \Delta E \quad \text{si } E_i > E_f \quad (4.4)$$

avec  $\Delta E = \max(E_i, E_f) - \min(E_i, E_f)$ . En définissant les barrières de cette manière, nous prenons en compte la réversibilité microscopique dans cette étude (Cuppen et al., 2013). Les barrières pour se déplacer d'un endroit à un autre doivent être identiques à la barrière existant pour se déplacer de façon inverse (position finale devient initiale

et initiale devient finale). Les barrières de diffusion dépendent des énergies de liaison avec un paramètre  $\alpha$ . Le paramètre de diffusion  $\alpha$  définit la température à laquelle les molécules d'O<sub>2</sub> peuvent se réorganiser et diffuser dans les glaces pour former des glaces plus denses. Dans la section suivante, nous reproduisons les résultats expérimentaux afin de contraindre ce paramètre de diffusion.

Le taux de diffusion, en s<sup>-1</sup>, d'une molécule d'O<sub>2</sub> peut s'écrire comme suit :

$$R_{diff} = 4 \times \sqrt{\frac{E_i - E_s}{E_f - E_s}} \times \nu \exp\left(-\frac{E_{act}}{T}\right) \quad (4.5)$$

où  $\nu$  est la fréquence de vibration d'une molécule d'O<sub>2</sub> dans son site,  $E_{act}$  est la barrière d'activation,  $T$  est la température du substrat ( graphite ou glace d'O<sub>2</sub>) et  $E_s$  est l'énergie du point de selle, qui est  $E_s = (1 - \alpha) \min(E_i, E_f)$ . Cette formule diffère des sauts thermiques typiques car l'énergie des sites initial et final n'est pas identique (Cazaux and Tielens, 2010).

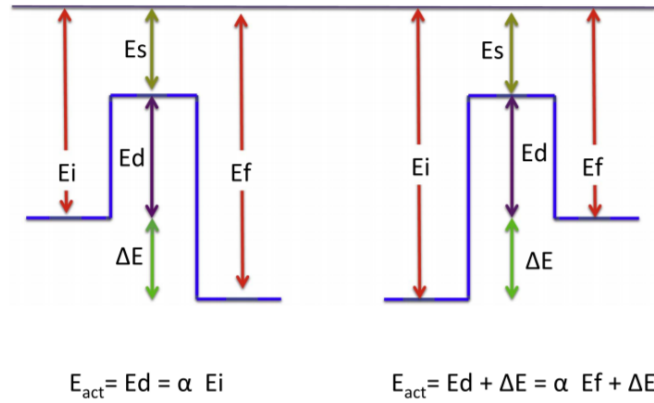


FIGURE 4.4 – Barrière de diffusion permettant de passer d'un site initial d'énergie  $E_i$  à un site final d'énergie  $E_f$  pour le cas où  $E_i < E_f$  (panneau de gauche) et  $E_i > E_f$  (panneau de droite).

#### 4.4.4 Sublimation

Les molécules d'O<sub>2</sub> présentes à la surface peuvent retourner en phase gazeuse car elles s'évaporent. Ce taux d'évaporation dépend de l'énergie de liaison de l'espèce avec la surface ou avec la glace O<sub>2</sub>. Comme mentionné précédemment, l'énergie de liaison d'une molécule d'O<sub>2</sub> dépend du nombre de ses voisins (si elle est multicouche), ou si la molécule est directement liée à la surface. L'énergie de liaison  $E_i$  de la molécule O<sub>2</sub> fixe le taux d'évaporation comme suit

$$R_{evap} = \nu \exp\left(-\frac{E_i}{k_b T}\right) \quad (4.6)$$

où  $\nu$  est la fréquence de vibration de la molécule  $O_2$  sur la surface, qui est généralement de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , et  $T$  est la température du substrat.

## 4.5 Résultats théoriques

### 4.5.1 Mobilité d' $O_2$ sur la surface du graphite.

Nous avons effectué plusieurs simulations. Dans la première simulation, les molécules d' $O_2$  sont déposées à la surface du graphite à 15K. Dans ce dernier, nous visons d'abord à limiter la mobilité des molécules d' $O_2$  à la surface du graphite (sans défauts) dans le régime de sous-couche. Pour simuler le réchauffement du substrat, nous avons utilisé des conditions similaires à celles présentes dans les expériences, de manière à augmenter la température du substrat (15 K) à une rampe de chauffage de  $0.2 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  jusqu'à 60 K. Nous avons calculé la TPD pour différents coefficient de diffusion  $\alpha$  ( $\alpha=1$ ,  $\alpha=0,9$  et  $\alpha=0,8$  et moins). Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 4.6.

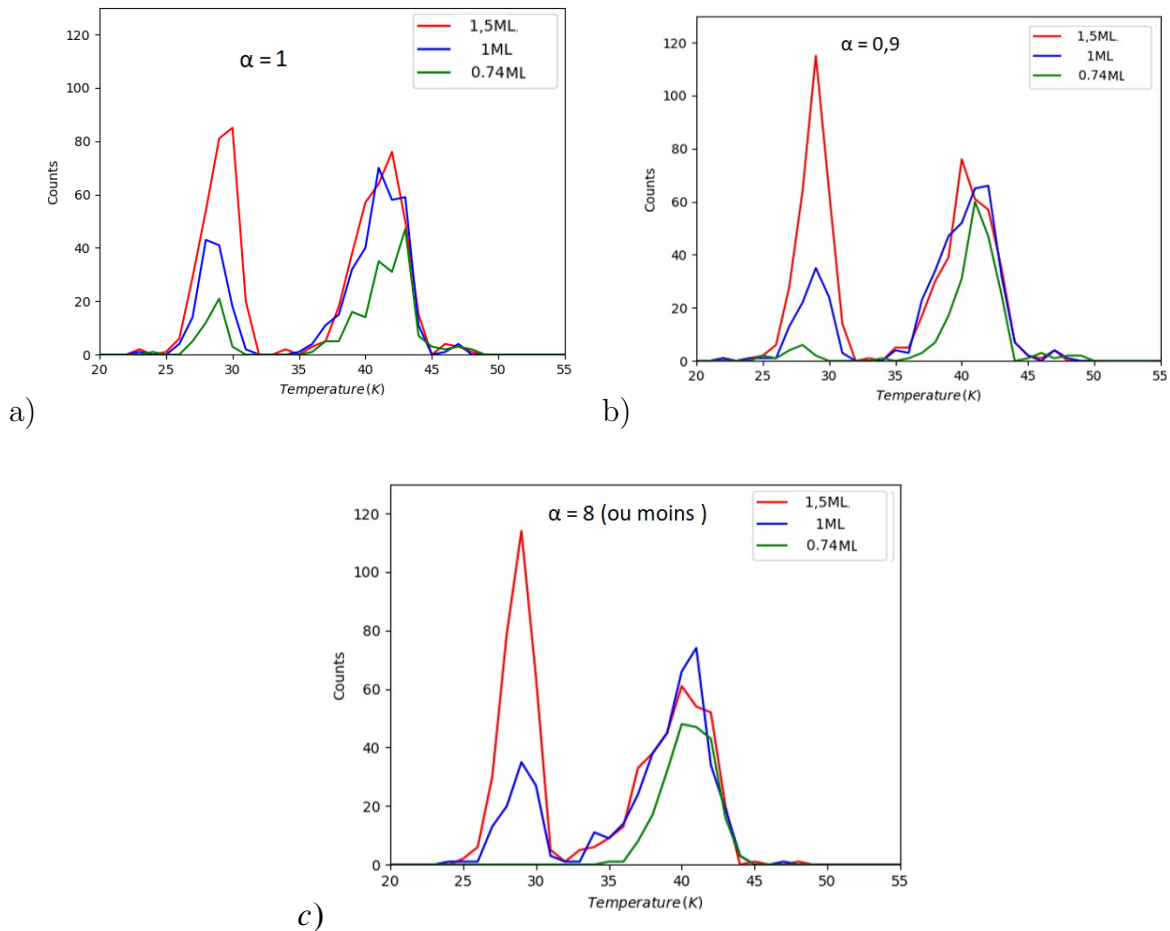


FIGURE 4.5 – TPD simulées à partir de simulations Monte Carlo avec trois valeurs différentes pour  $\alpha$ .

Tel que discuté précédemment, les résultats expérimentaux de la TPD d'O<sub>2</sub> sur le graphite sans défauts montrent qu'un pic de désorption apparaît au site à A<sub>1</sub> avant que le site B ne commence à se peupler 3.1. Ceci fournit une contrainte sur la mobilité des molécules O<sub>2</sub> sur la surface. Pour la diffusion avec  $\alpha = 1$  et 0,9, illustrée la figure 4.6-a et 4.6-b montrent la présence du pic à 28 K (A<sub>1</sub>) avant que le pic à 42K soit saturé. Ainsi, les simulations TPD avec coefficients de diffusion  $\alpha = 1$  et 0,9, nous ne permet pas de reproduire les TPD expérimentales.

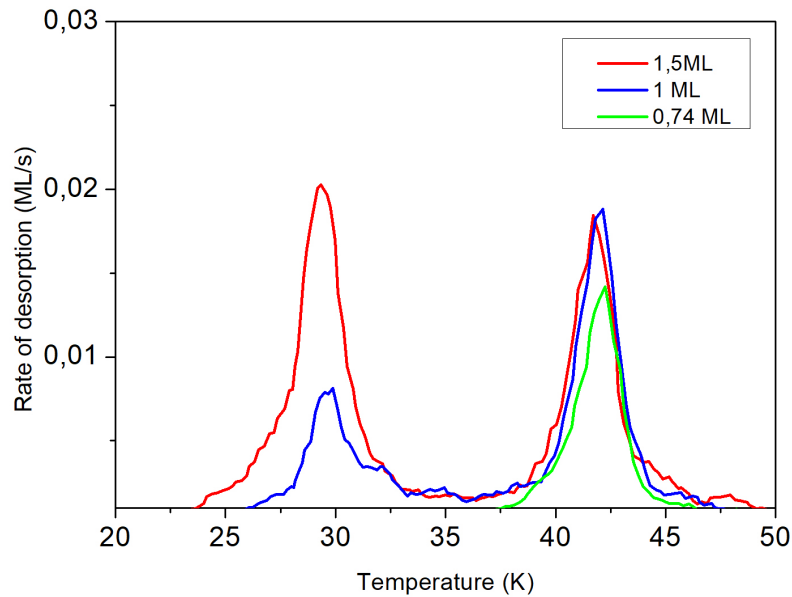


FIGURE 4.6 – Courbe de TPD d'O<sub>2</sub> sur graphite avec défauts. A titre de comparaison, nous avons pris les courbes de TPD de la figure 4.1 afin de les comparer à celles des simulations de la figure 4.6.

Par contre pour le paramètre de diffusion  $\alpha = 0.8$  (ou moins), la diffusion est suffisamment efficace pour que les molécules d'O<sub>2</sub> peuplent les sites fortement liés avec du graphite (A<sub>1</sub>) et le pic à 28 K n'apparaît pas au régime sous-monocouche (voir la figure 4.6-c). La diffusion d'O<sub>2</sub> sur le graphite doit représenter au plus 80% de l'énergie de liaison. En utilisant le coefficient de diffusion  $\alpha = 0.8$  (ou moins), on peut alors reproduire les TPD expérimentales à partir de l'équation 4.7. Nos simulations sont donc en accord avec les résultats obtenus expérimentalement de l'O<sub>2</sub> sur le graphite sans défauts, à cette condition  $\alpha \leq 0.8$ . C'est en accord avec les études précédentes sur la diffusion, en général  $\leq 0.5$  (Karssemeijer and Cuppen, 2014), même si on doit se méfier d'une comparaison directe, puisqu'on a vu que nous calculons les énergies de diffusion et de désorption de façon différente et que ce n'est pas du tout le même système (CO et CO<sub>2</sub> sur de la glace).



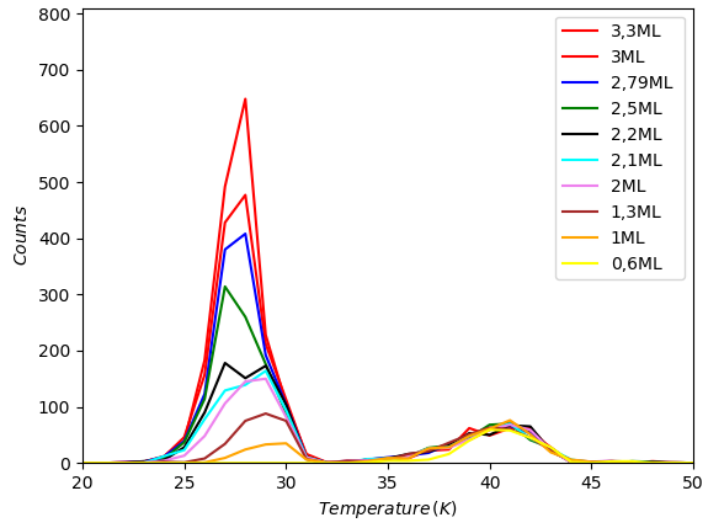


FIGURE 4.7 – TPD théorique de l'O<sub>2</sub> sur le graphite sans défauts. Les différentes couleurs indiquent des temps d'exposition différents.

#### 4.5.2 Mobilité d'O<sub>2</sub> dans/vers les défauts du graphite

Comme mentionné ci-dessus, dans les expériences TPD de l'O<sub>2</sub> sur le graphite avec défauts, plus apparents dans la figure 4.1, le pic A à haute température est en fait composé de 2 pics. Le premier, associé aux sites d'énergie de liaison A<sub>1</sub>, apparaît à 42 K, et le second, associé aux défauts, apparaît à 44 K. Avec l'augmentation du temps d'exposition, le pic A<sub>1</sub> se déplace dans les défauts, indiquant que les molécules d'O<sub>2</sub> aux énergies de liaison A<sub>1</sub> diffusent à plus haute température vers les défauts A<sub>2</sub>. Ceci indique que l'énergie de liaison dans les défauts est de 1500 K. Pour simuler cette expérience d'O<sub>2</sub> sur graphite avec défauts et confirmer la diffusion dans une plage de température étroite [42 K - 45 K], nous avons mis une barrière entre pour la diffusion de molécules de site sans défauts aux sites avec défauts. Nous avons ensuite essayé de limiter la diffusion en modifiant le coefficient de diffusion  $\alpha'$  dans les défauts. Cela nous permet de déterminer la mobilité des molécules dans les sites adsorption A<sub>1</sub> vers les défauts.

Le résultats de TPD simulées sont présentées dans la figure 4.8. Ces simulations ont été obtenues pour un dépôt de 2ML sur le graphite et en variant le coefficient de diffusion  $\alpha'$  pour expliquer ce phénomène diffusion. Pour une barrière de diffusion de 100% de l'énergie de liaison ( $\alpha' = 1$ ), la diffusion est inexistante. Et ceci est illustré sur figure 4.8. Nos résultats montrent qu'en considérant un paramètre de diffusion entre  $\alpha' = 1$  à 0.9, nous n'observons pas la diffusion d'O<sub>2</sub> de A<sub>2</sub> vers le défauts. Par conséquent, avec une barrière de diffusion décroissante  $\alpha'$ , la diffusion de l'O<sub>2</sub> du site A<sub>1</sub> vers le site A<sub>2</sub> devient significative. En comparant les courbes TPD expérimentales (figure 4.1 avec celles obtenues par simulation figure 4.8, nous pouvons contraindre le paramètre de diffusion  $\alpha'$

= 0.65 afin de reproduire les résultats expérimentaux. Pour  $\alpha' < 0.65$ , notre simulation ne reproduit pas les pics expérimentaux car les molécules diffusent trop vite vers les défauts.

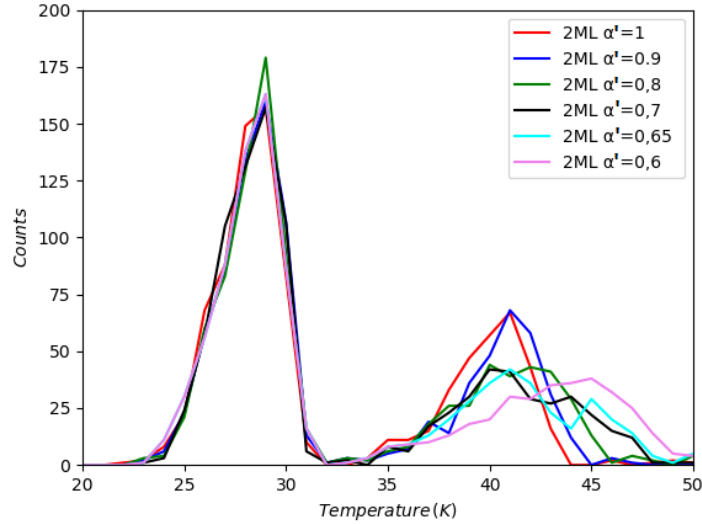


FIGURE 4.8 – TPD théorique de l'O<sub>2</sub> sur le graphite avec défauts.

### 4.5.3 Expériences de diffusion isotherme

Dans les expériences sur la diffusion isotherme (partie 4.3), nous avons constaté que la mobilité des molécules d'O<sub>2</sub> dépend fortement de la température de dépôt. Ceci est le cas de l'expérience des isothermes à 28K et 32 K où les aires intégrées d'O<sub>2</sub> sur graphite augmentent avec la température de dépôt. Or on sait que les molécules sont mobiles lors du TPD avec un coefficient  $\alpha = 0.8$  et on sait également que la zone de dépôt initiale limitée par le jet a une surface inférieure (3x5mm) à celle de l'échantillon (9x9 mm). Ainsi lors d'un dépôt à haute température il est important de savoir si les molécules s'étalent en dehors de la surface exposée aux molécules du jet, pour couvrir toute la surface. Pour visualiser cet effet sur notre modèle, nous avons utilisé deux grilles pour imiter l'accrétion et la mobilité molécules en fonction la température dépôt. La première grille est une grille centrale de 30x30 sites sur laquelle les molécules d'O<sub>2</sub> de la phases gazeuse sont déposées. La seconde une grille est plus et étendue (de taille 40x40 sites afin de représenter une partie du substrat qui n'est pas bombardée par les molécules. Le grille de 40x40 à le même centre que celle de 30x30. Cette grille plus large permet suivre la migration des molécules d'O<sub>2</sub> en dehors de l'aire de dépôt. La représentation schématique de ces deux grilles est représentée sur la figure 4.9.

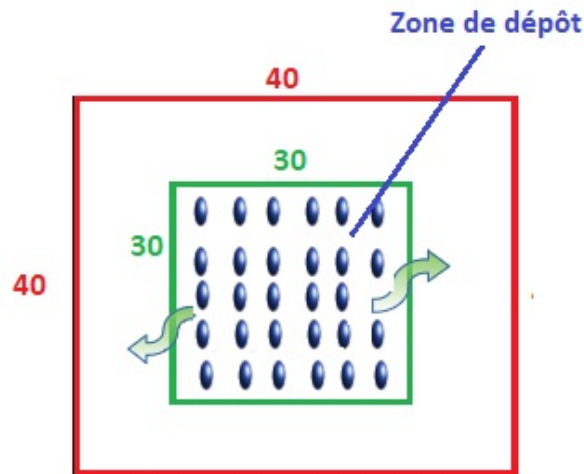


FIGURE 4.9 – Représentation schématique de deux grilles utilisées.

Pour simuler l'expérience isotherme, nous avons utilisé des conditions similaires à celles rencontrées dans l'expérience. Nous avons effectué plusieurs simulations de dépôts d' $O_2$  sur graphite à différentes températures. Dans chaque simulation, nous déposons d'abord 1,5ML d' $O_2$  sur le substrat et considérons un paramètre de diffusion  $\alpha = 0,8$  et les résultats sont illustrés aux figures 4.10 et 4.11. Sur ces figures, nous avons la répartition de molécule d' $O_2$  sur le graphite pour diverses températures de dépôt. Les panneaux droit et gauche correspondent respectivement aux vues de dessus et de côté de la distribution moléculaire d' $O_2$  sur le substrat. Chaque cellule colorée représente une molécule d' $O_2$  et les différentes couleurs montrent l'énergie de liaison de chacune des molécules d' $O_2$  (en kelvins). Les énergies de liaison des molécule d' $O_2$  au premier niveau de la grille sont plus élevées ( $\simeq 1380$  K), car les molécules d' $O_2$  sont liées au substrat de graphite. Les molécules d' $O_2$  sur les autres molécules d' $O_2$  qui sont elles même liées au substrat ont une énergie de liaison autour de 880K. Le dépôt à très basse température (15K et 25K) montre clairement que la molécule d' $O_2$  occupe dans la grille centrale des sites de  $30 \times 30$  (voir figure 4.10). Par contre pour une température de dépôt de 27K et au dessus, nous observons clairement que les molécules d' $O_2$  deviennent mobiles et diffusent sur la grande grille. Pour des températures supérieures à 40K, nous observons que les molécules commencent à s'évaporer. Nos simulations montrent que les molécules deviennent de plus en plus mobiles avec la température de dépôt et qu'elles sortent de la zone de dépôt pour  $T \geq 25$ K sont donc en accord avec les résultats obtenus expérimentalement où les molécules de  $O_2$  exposées à la surface deviennent de plus en plus mobiles en fonction de la température de dépôt.

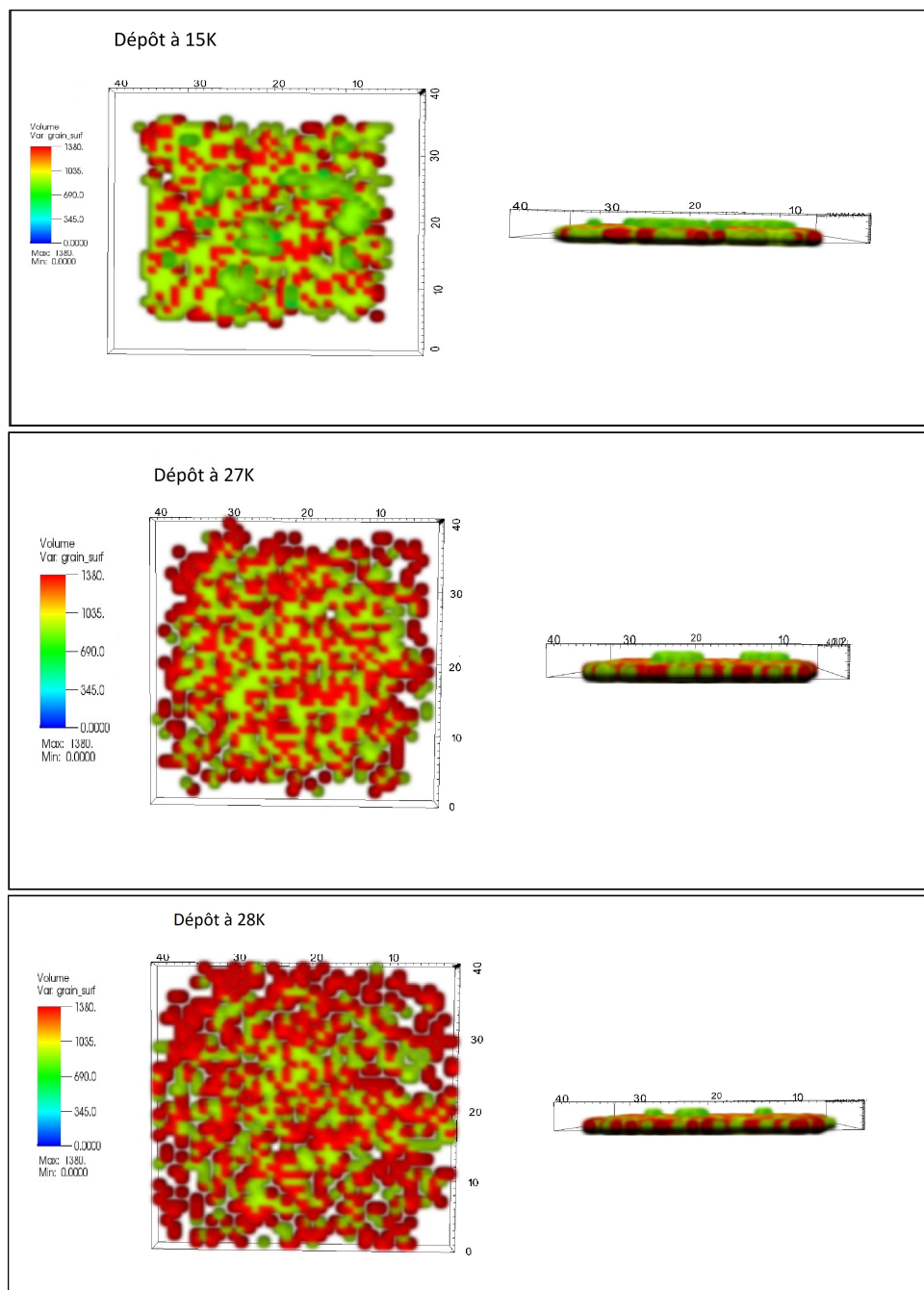


FIGURE 4.10 – Dépôts de la molécule d'O<sub>2</sub> sur le graphite pour diverses températures de dépôt. Les panneaux droit et gauche correspondent respectivement aux vues de dessus et de côté de la distribution moléculaire d'O<sub>2</sub> sur le substrat.

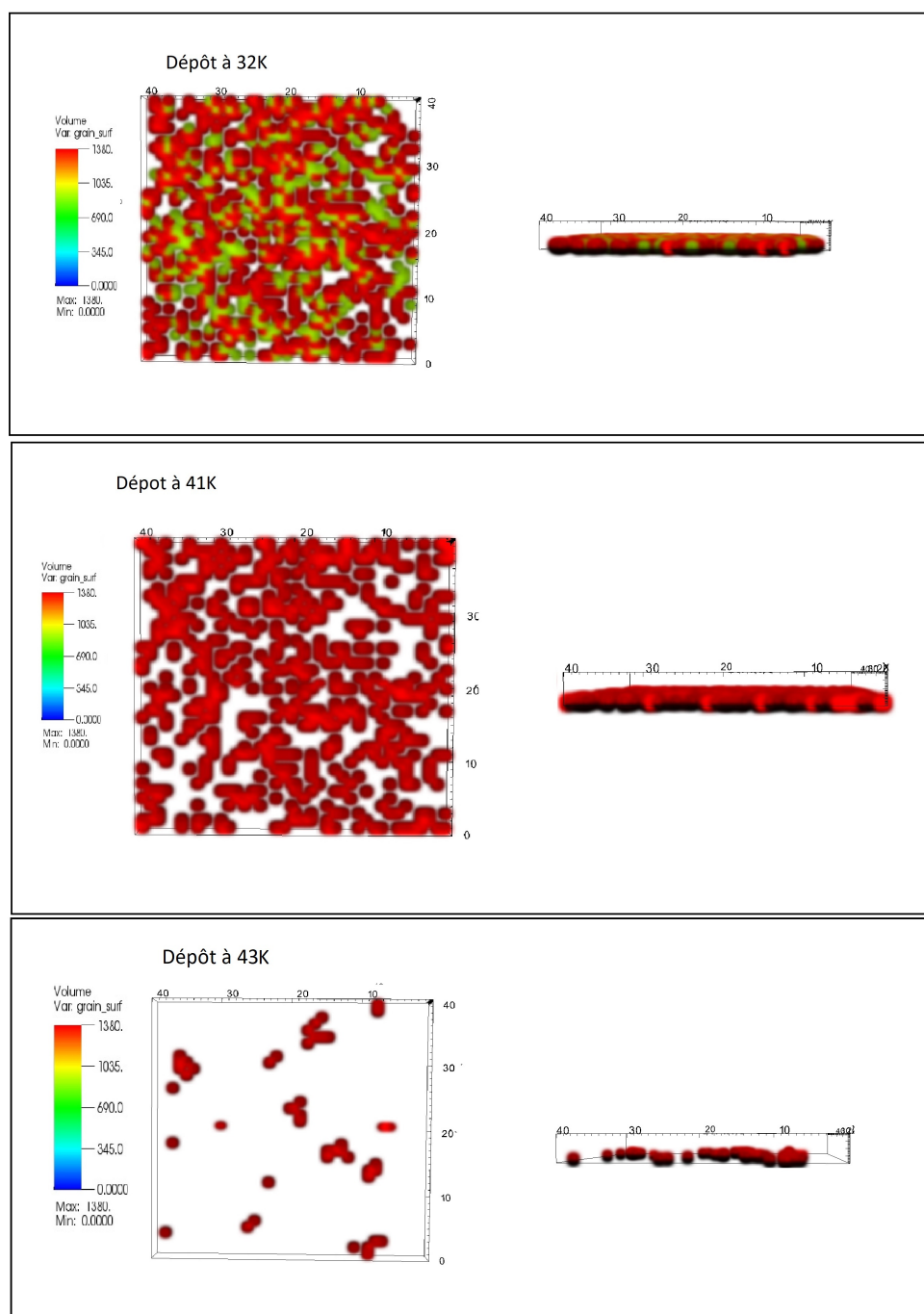


FIGURE 4.11 – Simulation dépôts de la molécule d' $O_2$  sur le graphite pour diverses températures de dépôt. Les panneaux droit et gauche correspondent respectivement aux vues de dessus et de côté de la distribution moléculaire d' $O_2$  sur le substrat.

## 4.6 Discussion & Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons combiné une étude expérimentale et des simulations pour essayer de contraindre la diffusion d' $O_2$  sur la surface du graphite. Nos résultats montrent les molécules peuplent d'abord les sites d'adsorption les plus favorables sur

le plan énergétique avec une énergie 1380K (Ulbricht et al., 2002a). Une fois que les sites d'adsorption les plus liés sont saturés, la seconde couche puis la multicouche se forment. Les énergies de liaison de la monocouche et de la multicouche correspondent respectivement 1380 K (Acharyya et al., 2007; Noble et al., 2015) et 880 K (Ulbricht et al., 2002a). Pour la surface du graphite présentant des défauts, une autre population apparaît, avec des énergies de liaison élevées ( $\sim 1500$  K). La façon dont une population passe d'une population à l'autre est un point crucial de notre travail. Nous avons analysé, en regardant comment les populations se diffusent sur la surface du graphite sans défauts  $A_1$  et avec défauts  $A_2$ .

Dans la partie expérimentale, la diffusion de l' $O_2$  sur le graphite dépend fortement de la température de dépôt. Plus un dépôt est effectué à une température proche de celle de la température de désorption, plus les molécules de l' $O_2$  sont mobiles et peuvent diffuser à la surface pour trouver des sites avec des énergies de liaison suffisamment élevées, et peuvent ainsi rester à la surface du graphite à des températures plus élevées.

Nous avons effectué des simulations Monté-Carlo et avons fait varier les paramètres de désorption et de diffusion sur la surface "propre" et vers les défauts. Nous avons faiblement contraint la diffusion sur la surface de graphite. En effet le rapport entre énergie de diffusion et énergie de désorption est inférieur à 0.8. C'est compatible avec les valeurs habituelles comprises entre 0.3 et 0.6, mais ce n'est pas très contraignant. Mais cette valeur signifie que les molécules peuvent diffuser durant le TPD. On observe d'ailleurs que les sites de défauts commencent à se peupler partiellement lors d'un dépôt important à 15 K. La simulation par contre contraint mieux la diffusion vers les sites de défaut est plus forte, et dans ce cas le rapport entre diffusion et désorption doit être supérieur à 0.5.

Lorsque l'on a simulé le dépôt par isotherme, avec une grille plus étendue tenant compte d'une zone de dépôt limité, on s'est rendu compte que la mobilité peut être présente à des température aussi basse que 25K. Ainsi puisque les TPD ne sont pas achevés à cette température, il est probable que la diffusion en dehors de la zone de dépôt à lieu. Donc, il aurait fallu estimer les coefficients  $\alpha$  et  $\alpha'$  en tenant compte de cet effet. Cela devrait réduire le coefficient  $\alpha$ . C'est ce qu'on a observé ensuite. Malheureusement, passer d'une grille de 30x30 à une grille de 75x75 qui permettrait de simuler correctement la géométrie de notre expérience, ne se fait pas facilement et pose des problèmes liés à la taille mémoire du code. Nous comptons néanmoins refaire ces simulations pour mieux contraindre les coefficients. Enfin nous sommes bien conscient que notre simulation de transfert dans les défauts est un peu naïve, car les défauts ne sont pas nécessairement répartis de façon homogène comme nous l'avons supposé. Ils sont probablement répartis autour des marches, ou autour de terraces.

## 4.7 Applications astrophysiques

À la surface des grains de poussière interstellaire, la chimie peut se produire par trois processus : le premier est le mécanisme le plus simple et appelé Eley-Rideal, où une espèce arrive de la phase gaz directement sur une autre espèce adsorbée et la réaction se fait tout de suite. Le deuxième mécanisme est appelé Langmuir-Hinshelwood : une espèce qui est déjà adsorbée à la surface diffuse sur le grain jusqu'à ce qu'elle rencontre un autre atome ou molécule pour que la réaction puisse se faire. Le troisième mécanisme est le mécanisme appelé hot-atom, où une espèce qui arrive de la phase gaz diffuse à la surface pour un temps donné avant d'arriver à l'équilibre thermique avec la surface, et durant ce temps l'espèce possède une certaine mobilité qui lui donne une haute probabilité de trouver un partenaire de réaction. Dans le milieu interstellaire, à cause des basses densités les réactions à la surface des grains de poussière sont dominés par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. Dans les conditions typiques d'un nuage moléculaire avec densité de  $10^{-4} \text{ cm}^{-3}$  et une température de 10K, un seul atome d'hydrogène par jour arrive à la surface, ce qui est une échelle de temps très inférieure à l'échelle de la diffusion (de l'ordre de la nanoseconde). Pour cette raison l'échelle de temps de la chimie à la surface des grains de poussière interstellaire est déterminée par le taux d'accrétion, et les réactions sont limitées (ou favorisées) par la mobilité des réactants.

Puisque l'atome d'hydrogène est l'espèce la plus abondante et puisque c'est l'espèce la plus mobile, la chimie en phase solide est dominée par les réactions d'hydrogénation à basse température. Cependant, la chimie à la surface des grains de poussière ne consiste pas seulement en des réactions d'hydrogénation, mais en général elle est plus complexe et implique la mobilité d'autres espèces. Cela est encore plus vrai dans les nuages moléculaires denses, où les manteaux des glaces sont protégés des rayons UV les plus intenses et l'hydrogène est pour la plupart sous forme moléculaire, donc l'un des facteurs limitant la chimie est la diffusion des espèces à la surface des glaces. Pour cette raison, il serait souhaitable d'avoir des taux de diffusion de chaque molécule/radical en fonction du substrat, pour pouvoir simuler et mieux comprendre l'évolution chimique du milieu interstellaire. Outre les taux de réaction, la mobilité à la surface a aussi un effet important sur la désorption thermique et donc sur le taux de désorption/accrétion lorsque les grains de poussière montent en température.

La désorption thermique des molécules a été étudiée et bien caractérisée sur différents substrats grâce à la technique TPD, toutefois pour ce qui concerne les mécanismes et les énergies de diffusion il y a très peu de données expérimentales, à cause des difficultés techniques que l'on retrouve dans ce type d'études. C'est pourquoi les résultats obtenus dans ce chapitre sur l'oxygène représentent un exemple qui, même s'il n'est pas encore tout à fait abouti, montre qu'on peut progresser dans la compréhension de la diffusion d'espèces

de plus grand intérêt astrophysique. En effet, les mêmes techniques expérimentales et de modélisation pourront être appliquées à la molécule de CO, puisque cette molécule est très abondante dans les manteaux de glaces à 10 K et sa diffusion représente une étape fondamentale dans la formation des composés organiques.



# Oxydation du graphite

---

## 5.1 Introduction

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, la réaction de l'oxygène avec les surfaces de carbone est l'une des réactions les plus simples impliquant le carbone élémentaire.

La connaissance du mécanisme d'oxydation du graphite par oxygène nécessite une étude approfondie des phénomènes qui se déroulent sur la surface réactive. Le phénomène le plus proéminent lié à ce mécanisme est la formation d'un complexe entre les sites réactifs du graphite et l'oxygène. De nombreux chercheurs ont abordé ce sujet, en essayant en particulier de déterminer le nombre et la nature de ces sites, et leur mode de participation éventuelle à la réaction d'oxydation.

L'interaction des atomes d'oxygène sur le graphite nu a été étudiée dans plusieurs études préliminaires théoriques (Incze et al., 2003; Lamoen and Persson, 1998; Butkus et al., 1982; Boukhvalov and Katsnelson, 2008) et expérimentales (Kudin et al., 2008; Chang and Bard, 1991; Chu and Schmidt, 1992; Hossain et al., 2012). La position la plus stable des atomes d'oxygène adsorbés à la surface du graphite est directement au-dessus d'une liaison C-C (bridge), suivie du site supérieur situé au dessus d'un atome de carbone (top), puis du site creux hexagonal (hollow) (Incze et al., 2003). Cette interaction forme des groupes époxy, c'est-à-dire qu'il y a la présence de groupes oxygénés incorporés dans la  $sp^2$  réseau de graphite (Larciprete et al., 2012). En outre, il est généralement bien connu que l'oxygène atomique attaque la surface du graphite, forme des zones de creux sur la surface, ceci parce que l'oxygène atomique peut réagir avec des sites défectueux ou attaquer individuellement des atomes du plan de base du graphite (Marsh et al., 1965).

Des études théoriques montrent que le mode d'attaque de l'oxygène atomique, est assez différent de celui de l'oxygène moléculaire. Par exemple, à basse température ( $T < 40$  K), l'oxygène moléculaire est physisorbée sur du graphite propre avec une énergie de liaison de 0,1 eV (Ulbricht et al., 2002a) tandis que l'oxygène atomique peut se chimisorber (Barber et al., 1973).

De même, des études expérimentales suggèrent que l'oxydation thermique du graphite entraîne de l'élimination des couches de carbone monoatomiques de la surface et la formation de plaques et de creux circulaires sur le plan exposé (Chang and Bard, 1990, 1991;

(Chu and Schmidt, 1991, 1993; Tracz et al., 1993). L'oxydation thermique est la technique la plus courante pour l'oxydation du graphite (Bansal et al., 1970), (Beck et al., 2002), (Klusek et al., 2003), (Loebenstein and Deitz, 1955) qui consiste à chauffer la surface du graphite à des températures typiquement comprises entre 600 et 1000°C dans une pression partielle d'oxygène comprise entre  $10^{-4}$  à  $10^{-2}$  mbar. Il a été démontré que le mécanisme de la réaction carbone-oxygène dépend fortement de la température. À des températures inférieures à 700°C, le processus d'oxydation commence généralement par des défauts, tandis qu'au-dessus de 700°C, l'oxygène réagit avec des atomes de carbone dans le plan de base (Chu and Schmidt, 1992), (Klusek et al., 2003).

Toutes ces études expérimentales montrent que l'oxydation du graphite se fait à haute température. Dans cette étude, nous montrons que l'oxydation du graphite est possible à basse température  $T < 100\text{K}$  sous ultraviolet. Nous utiliserons toujours la technique désorption programmée en température comme outil de diagnostic. Ce travail est organisé comme suit : dans la première partie, nous commençons par un aperçu de la structure du graphite et le mécanisme d'oxydation du graphite. Dans la seconde partie, nous décrivons les deux expériences réalisées dans cette étude, ainsi que leurs résultats. Et enfin nous finirons une conclusion.

## 5.2 Structure du graphite et mécanisme d'oxydation du graphite

### 5.2.1 Structure de graphite pyrolytique hautement orienté

Le graphite "habituel", en particulier naturel, présente une structure assez imparfaite en raison de nombreux défauts et inclusions. Un certain nombre de technologies sont développées pour la préparation d'échantillons de graphite parfaits afin de tirer parti de sa structure unique. Parmi ceux-ci, la pyrolyse des composés organiques est la plus courante et la plus efficace. Le graphite pyrolytique est un matériau de graphite présentant un degré élevé d'orientation cristallographique, avec des axes préférés perpendiculaires à la surface du substrat, obtenu par traitement thermique de graphitisation au carbone pyrolytique ou par dépôt chimique en phase vapeur à des températures supérieures à 2500 K. Le travail à chaud du graphite pyrolytique par recuit sous contrainte de compression à environ 3300 K donne un graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG). Ainsi HOPG est une forme hautement ordonnée de graphite pyrolytique de haute pureté. HOPG se caractérise par le plus haut degré de classement en trois dimensions. La densité, les paramètres du réseau cristallin, l'orientation préférable dans un plan (0001) et l'anisotropie des propriétés physiques du HOPG sont proches de ceux du minéral naturel en graphite. En particulier, le HOPG appartient aux matériaux lamellaires car sa structure cristalline est caractérisée

par un arrangement d'atomes de carbone en couches parallèles superposées. La forme de carbone bidimensionnelle et épaisse à un atome est appelée graphène.

La structure en graphite peut être décrite comme une succession alternée de ces plans implantés identiques (voir figure 5.1). Les atomes de carbone d'un même plan interagissent beaucoup plus fortement que ceux des plans adjacents. Le réseau de graphène est constitué de deux sous-réseaux de carbone triangulaires équivalents, interpénétrés et chacun contenant la moitié des atomes de carbone. Chaque atome d'un plan a trois voisins proches : les sites d'un sous-réseau (**A**) sont au centre des triangles définis par l'arbre le plus proche voisin de l'autre (**B**). Le réseau de graphène a donc deux atomes de carbone, désignés par A et B, par unité de cellule et est invariant sous une rotation de  $120^\circ$  autour de tout site du réseau. Le réseau d'atomes de carbone reliés par les liaisons les plus courtes ressemble à un nid d'abeilles. Mais en masse HOPG, même dans le graphène bicouche, les atomes des sites A et B deviennent inéquivalents (y compris ceux de la surface) : deux réseaux hexagonaux couplés sur les feuilles de graphène voisines sont disposés selon Bernal un empilement ABAB, entre les sites carbone A et B dans le graphite : un carbone a un carbone directement en dessous dans la deuxième couche (A), tandis que l'autre est au-dessus du centre d'un hexagone de la couche suivante (B) (voir figure 5.1).

Le graphite a une structure plane dans laquelle les atomes de carbone sont disposés comme sur la figure 5.1. Les voisins les plus proches sont séparés par  $1,42\text{\AA}$  (en diamant ils sont séparés par  $1,54\text{\AA}$ ), mais la distance entre les plans successifs est beaucoup plus grande ( $3,35\text{\AA}$ ), ce qui donne une valeur théorique de densité  $\rho = 2,265 \text{ g / cm}^3$ . Les liaisons C-C à l'intérieur des couches de graphite sont très fortes (encore plus fortes que celles du diamant) mais l'interaction entre les couches de graphite est très faible (principalement du type van der Waals). Le bord d'une couche de graphite hexagonale peut être identifiable sur le plan du bord : un emplacement de fauteuil et un emplacement en zig-zag (voir figure 5.1).

### 5.2.2 Le mécanisme d'oxydation du graphite

La réaction gaz-solide entre l'oxygène moléculaire et un atome de carbone peut être modélisée à l'aide du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood(LH) ou du mécanisme Eley-Rideal(ER). Ces deux mécanismes de réaction indépendants ont été proposés pour l'oxydation des surfaces en graphite : (1) réaction résultant des collisions directes de molécules d' $\text{O}_2$  avec les sites de carbone réactif (mécanisme Eley-Rideal) et (2) mécanisme de migration de surface, c'est-à-dire la réaction avec les molécules d'oxygène en migration qui sont d'abord adsorbées sur des sites non réactifs (mécanisme Langmuir Hinshelwood)([Yang and Wong, 1981a,b](#)).

En mettant en œuvre le mécanisme LH, l'oxydation des surfaces graphitiques se déroule en deux étapes distinctes. La première étape consiste l'adsorption d'oxygène moléculaire

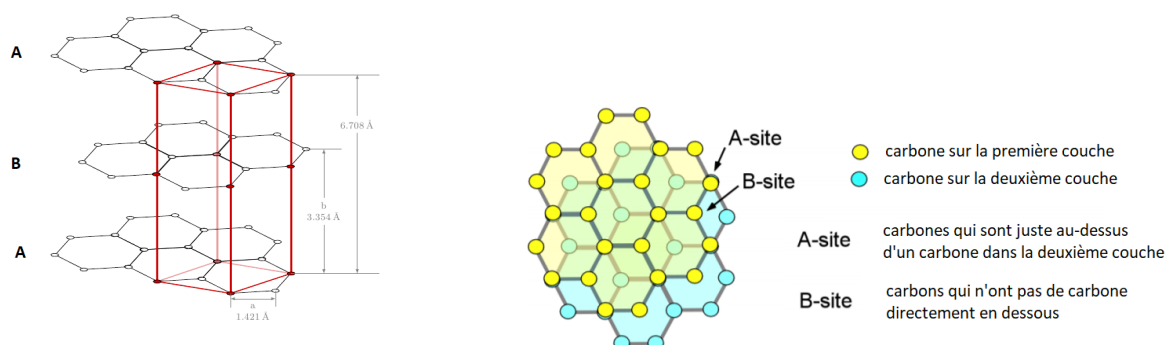
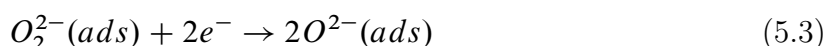


FIGURE 5.1 – Structure du graphite selon Bernal (empilement ABAB). Il existe deux types d’atomes de carbone : ceux avec des atomes de carbone situés au-dessus et au-dessous dans les couches adjacentes (A) et ceux situés au-dessous et au-dessus d’un centre hexagonal dans les couches adjacentes (B).

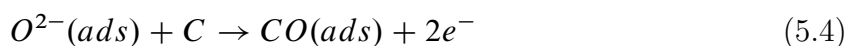
sur le plan base pour former un état précurseur physisorbé. La deuxième étape est la diffusion en surface de l’oxygène vers des sites défectueux tels que des lacunes de surface ou des plans de bordures (Schlögl et al., 1990). Les sites de surface en graphite impliqués dans ces deux étapes sont illustrés à la figure 5.2 comme sites **A** et **C** respectivement. La physisorption d’une molécule d’oxygène, première étape, peut être représentée de manière hypothétique sous la forme :



Cette interaction de l’oxygène moléculaire avec un plan de base du graphite est de nature physique, sans transfert de charge (Ulbricht et al., 2002a). Sur le plan base, le transfert de charge est empêché par la barrière cinétique qui est dépassée si l’oxygène s’adsorbe sur un site défectueux. La deuxième étape est la réaction d’oxydation (Dag et al., 2003), il s’agit de la diffusion en surface de l’oxygène moléculaire physisorbé vers des sites vacants ou en bordure **C**. Là où il subit ensuite une réduction pour former des espèces telles que  $O_2^-$  ou  $O_2^{2-}$ .



Les ions oxygène qui ont été créés, diffusent à nouveau sur la surface jusqu’à ce qu’ils recombinent, désorbent, ou trouvent un défaut structurel **C** où ils peuvent finalement établir des liaisons covalentes stables avec les atomes de carbone en formant des groupes fonctionnels oxygène :



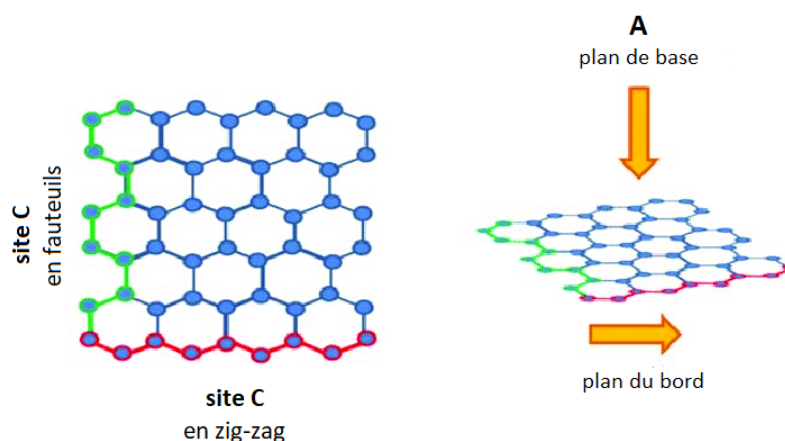


FIGURE 5.2 – Représentation schématique des plans de base et de bord en graphite : Site A est la partie d'un plan riche en électrons. Les plans d'arête (site C) sont très réactifs du fait de la saturation partielle des valences. Panneau de droite : Deux types de sites différents peuvent être identifiés sur le plan de bord : un site de fauteuil et un site de zig-zag (Blyholder and Eyring, 1959). Ces deux sites présentent une réactivité différente avec les espèces d'oxygène activé et donnent des groupes de surface organiques polyfonctionnels différents.

La réaction des espèces d'oxygène activée avec le carbone sur le site C entraîne la formation de de groupes fonctionnels de surface carbone-oxygène, qui peuvent être représentés par les réactions 5.4 et 5.5. Ces groupes fonctionnels sont ceux que l'on retrouve dans les groupes traditionnels des réactions chimiques organiques, par exemple carbonyle, acide carboxylique, carboxylique et l'anhydride d'acide, quinone, etc., et sont illustrés à la figure 5.3, leur introduction sur les surfaces en carbone, ce qui modifie radicalement les propriétés physico-chimiques telles que l'acidité de surface, le collage, le mouillage etc.

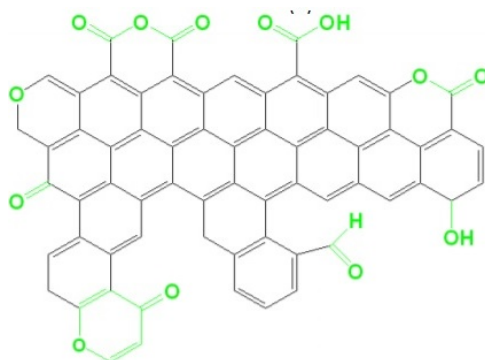


FIGURE 5.3 – Groupes fonctionnels de surface typiques observés après oxydation de surface carbonée : acide carboxylique (Pun, 1970), acide anhydrides Moreno-Castilla et al. (1998), phénolique Figueiredo et al. (1999)

## 5.3 Oxydation du graphite à tres basse température

### 5.3.1 Expériences

Les expériences ont été réalisées sur FORMOLISM avant celles des chapitres 3 et 4. Le porte-échantillon utilisé alors était recouvert d'un substrat en graphite HOPG ZYB (de qualité inférieure). En outre, en absence de l'interface ou commutateur thermo-mecanique, notre porte-échantillon ne permettait pas de chauffer à plus 350K. Pour éliminer tout contaminant notre porte-échantillon a été recuit à  $T_{max} = 350$  K sous UHV. Dans ce travail, nous avons utilisé deux jets atomiques et moléculaires indépendants qui sont dirigés vers le porte-échantillon. Les deux jets sont équipés d'une source de dissociation à micro-ondes pouvant générer des atomes D (ou O) à partir de leurs molécules mères ( $D_2$  ou  $O_2$ ). La cavité peut fournir une puissance micro-ondes maximale de 200 W à 2,45 GHz. Le flux d'atomes D est estimé à  $(3,0 \pm 0,5) \times 10^{12}$  particules  $cm^{-2}s^{-1}$ ,  $(5 \pm 0,4) \times 10^{12}$  particules  $cm^{-2}s^{-1}$ , alors que le flux de molécules d' $O_2$  au niveau de la surface est évalué à  $(2.8 \pm 0.4) \times 10^{12}$  molécules  $cm^{-2}s^{-1}$  (Amiaud et al., 2007; Chaabouni et al., 2012b). Le taux dissociation mesuré est de 75% pour  $O_2$  et 80% pour  $D_2$  selon la méthode décrite en chapitre 2. Pour ces études d'oxydation du graphite, nous avons mené trois types d'expérience. Les procédures expérimentales sont les suivantes :

**Expérience 1**, nous avons déposé une quantité variable d' $O_2$  sur le HOPG oxydé à 15K. Ensuite, une expérience TPD de 10K à 80K a été réalisée avec une rampe de chauffage de 10K/minute, de telle sorte que tout l' $O_2$  est désorbé. La courbe de désorption de l' $O_2$  déposé à 15K sur graphite est illustrée sur la figure 5.4. Cette expérience un pour but diagnostiquer l'état initial de la surface du graphite.

**Expérience 2**, la surface du graphite est exposée à un faisceau d'atomes D pendant un intervalle de temps de 25 minutes à une température de surface de 10K. Après exposition, la surface est recuite à 60K puis refroidie à nouveau à 15K. Ensuite on dépose 5min d'  $O_2$  sur le graphite à 15K. Puis on a procédé un TPD de 15K à 60K avec une rampe de chauffage de 10K/min. Les résultats de cette expérience sont illustrées sur la figure 5.5.

**Expérience 3**, dans un premier temps, nous avons irradié 5 min d'O atomique sur du graphite maintenu à 15K. Après irradiation, la température de l'échantillon est portée à 80 K. De cette façon, l'oxygène moléculaire et l'ozone formés à la surface sont complètement éliminés. Ensuite, l'échantillon est refroidi à 15 K et maintenu à cette température. Et on dépose à nouveau 5 min d' $O_2$  à la surface. Le QMS est alors approché de la surface et une TPD de 15K à 80K est réalisée avec une rampe de température de 10K/min. Cette expérience a été répétée plusieurs fois mais seul le temps d'irradiation O a été augmenté

(5min, 17min, 29min, 44min, 75min et 110min) sur graphite à 10K. Les résultats de cette expérience sont illustrés sur la figure 5.6.

### 5.3.2 Résultats & Discussion

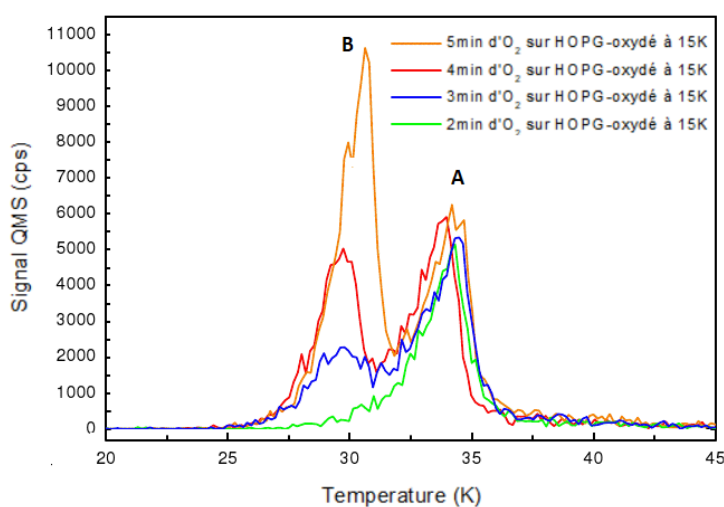


FIGURE 5.4 – Courbes traditionnelles de TPD d'O<sub>2</sub> sur le graphite graphite préalablement oxydé. Doses différentes et température de dépôt 15K avant rampe thermique

La figure 5.4 montre un spectre TPD de l'O<sub>2</sub> obtenu après l'exposition des doses différentes d'O<sub>2</sub> sur le graphite à 15K. Nous constatons les deux pics de désorption (A et B) précédemment rapportés dans le cas de O<sub>2</sub> sur graphite propre (HOPG ZYA). Mais cette fois nous constatons que la désorption d'O<sub>2</sub> sur le graphite désorbe à 33 K, qui sont des températures plus basses que celles observées pour la désorption d'O<sub>2</sub> sur la surface du graphite aux chapitres 3 et 4. Cette dernière est due à la différence dans l'état des deux échantillons. Cela est dû à l'absence de recuit à 750K et à la qualité du graphite inférieure à celle utilisé dans le chapitre précédent. Cette expérience d'O<sub>2</sub> sur le graphite montre néanmoins l'état de la surface avant de procéder à l'expérience sur l'oxydation du graphite, mais indique probablement que de nombreuses marches et défauts sont présents.

Dans le spectre de la figure 5.5, nous présentons deux courbes TPD, une courbe TPD de 5 min O<sub>2</sub> sur graphite avant exposition de la surface aux atomes D (courbe bleue) et l'autre courbe TPD de 5min O<sub>2</sub> sur graphite après exposition de la surface aux atomes D pendant 25min puis désorption. Cette expérience, nous montre qu'il n'y a pas de changement mesurable sur les courbes TPD. Ceci indique que les atomes de D ne changent pas

la surface de graphite.

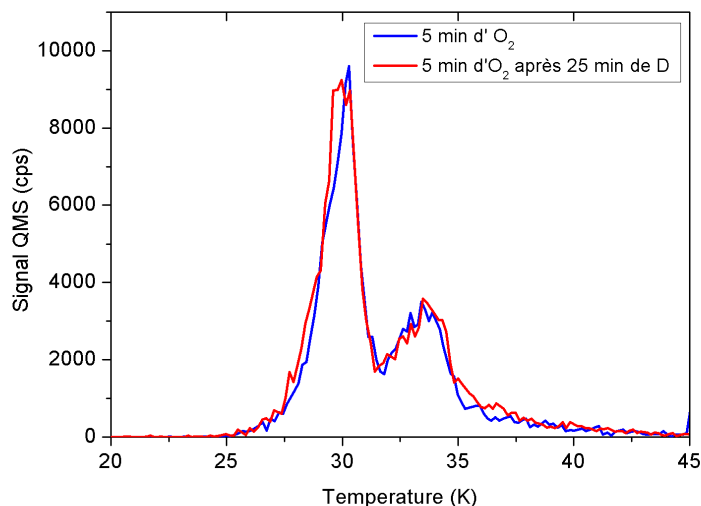


FIGURE 5.5 – Courbes de TPD de 5min d'O<sub>2</sub> avant et après l'irradiation des atomes D sur le graphite à 10K.

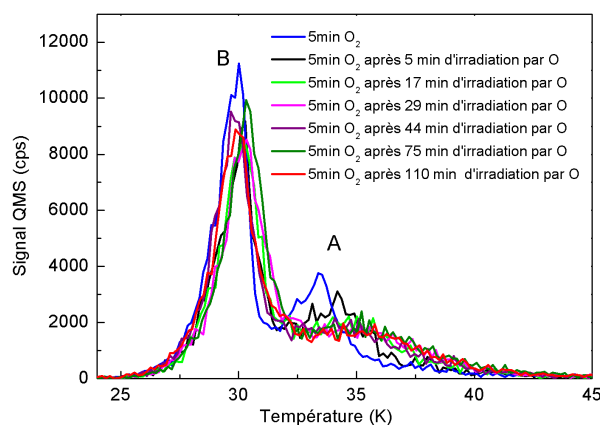


FIGURE 5.6 – Courbes TPD de 5min d'O<sub>2</sub> après plusieurs doses d'exposition à l'oxygène atomique (5min, 17min, 29min, 44min, 75min et 110min) sur HOPG à 15 K

Le figure 5.6 montre les courbes TPD d'O<sub>2</sub> après l'irradiation du graphite par les atomes oxygènes. La courbe noire nous montre la désorption d'O<sub>2</sub> après 5 min d'irradiation des atomes O sur le graphite. On remarque que le deuxième pic à 33K (pic A) est légèrement décalé vers des températures plus élevées. Si nous augmentons le temps d'irradiation, nous observons que le deuxième pic a tendance de disparaître et à peupler progressivement des sites plus liés. Ce phénomène est plus visible sur la figure 5.7. Cette



expérience nous conduit à penser que les atomes oxygène ont bien réagi sur le graphite.

Nous avons également analysé la distribution l'énergie de désorption de l' $O_2$  sur la surface du graphite (avec et sans irradiation oxygène atomique). La figure 5.7 montre la densité des sites d'adsorption pour l' $O_2$  sur du graphite en fonction de l'énergie de désorption de l' $O_2$ , le panneau (a) montre la distribution initiale et les panneaux (b) - (c) montrent la distribution après l'exposition croissante à un faisceau d'atomes d'oxygène. Les résultats montrent que l'oxydation du graphite par les atomes O créent des nouveaux sites d'adsorption plus énergiques à la surface de graphite. Lorsqu'on a irradié le graphite à une dose de 105 min d'oxygène, nous constatons que les molécules d' $O_2$  adsorbent sur ces nouveaux sites qui s'étalent sur une plage d'énergie de désorption (950–1250 K) (le panneau (c) de la figure 5.7). Donc il est clair que l'oxygène atomique a provoqué des désordre sur la surface du graphite en sorte que les atomes d'O diffusent sur la surface pour trouver un carbone de bord réactif puis qui entraîne la formation du groupes fonctionnels oxygénés. On note cependant que les maxima de la distribution sont inférieurs à l'énergie d'interaction pour un graphite recuit (1380K). Comme au chapitre précédent, on constate que la déformation géométrique du plan de graphite a tendance à diminuer l'énergie de liaison. C'est contraire aux études avec des surfaces de différentes morphologies d'eau (Amiaud, 2006; Amiaud et al., 2007; Fillion et al., 2009) car dans ce cas l'amorphisation de la glace a tendance à proposer des sites d'énergie de liaison supérieur, grâce à des arrangements topologiques à l'échelle moléculaire favorables.

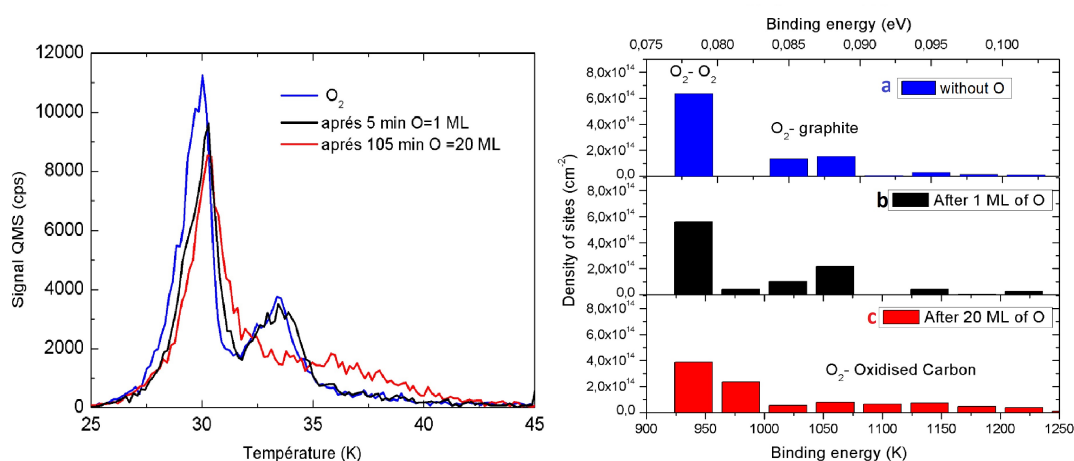


FIGURE 5.7 – Gauche : TPD courbe  $O_2$  après irradiation oxygène sur graphite à 10 K. Droite : densité des sites d'adsorption en fonction de l'énergie correspondant au spectre TPD  $O_2$  à gauche.

## 5.4 conclusion

Les expériences TPD d'oxygène moléculaire utilisé comme sonde diagnostique ont permis de démontrer que l'oxygénation affecte le graphite, alors que l'effet d'hydrogénation n'est pas mesurable. L'exposition à l'oxygène atomique sur le graphite dans des conditions d'UHV à très basse température conduit à une modification du réseau du graphitique et de création (ou l'amplification) des défauts sur la surface du graphite induits par la présence d'atomes d'oxygène. Le graphite doit présenter une surface qui a été chimiquement et topologiquement modifiée. Ces défauts fournissent également des sites d'adsorption d'énergie plus élevés que ceux présents initialement. Ce résultat expérimental montre que l'effet de l'oxydation du graphite est efficace à très basse température avec l'oxygène atomique, même si on ne peut pas démontrer si et combien de liaisons C- O ont été créées.

Malheureusement comme nous l'avons vu ultérieurement (et préalablement dans ce mémoire), notre état de surface initial n'était pas irréprochable. Nous concluons qu'il est sans doute nécessaire de refaire ces expériences avec du graphite propre (grade-ZYA) et préalablement recuit pour pouvoir mesurer les sections efficaces d'oxydation du graphite et non la propagation des défauts comme nous l'avons fait. Un diagnostic infra-rouge serait également précieux pour caractériser l'évolution chimique de la surface, et démontrer l'oxydation au sens stricte.

Cette étude reste néanmoins intéressante car s'il était démontré que le graphite ne réagissait pas, ou s'il réagissait quand même, on pourrait proposer pour les milieux astrophysiques que les plans graphitiques sont soit résistants (par rapport aux défauts), soit non résistants à l'oxydation. C'est donc un point intéressant à éclaircir pour l'évolution de la phase carbonée du MIS. Il sera également intéressant de garder ce point en mémoire au moment lors du chapitre suivant sur l'oxydation des coronènes.

# Réactivité du coronène avec les atomes d'oxygène, une voie possible vers le kétène dans le milieu interstellaire

---

Ce chapitre reprend l'article "Reactivity of coronene with O-atoms, a possible route to ketene in the interstellar medium" publié en octobre 2019 dans *Molecular Astrophysics*.

## 6.1 Introduction

Le milieu interstellaire est chimiquement complexe et résulte de l'interaction entre le gaz et les particules solides comme les grains de poussière ou les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) (Allamandola et al., 1989). Dans les régions soumises aux photons UV, appelées régions photodominées (PDRs), la contribution relative des différents PAH et des très petits grains (VSGs) est nécessaire pour expliquer les observations dans le MIR (Infra Rouge Moyen) (Allamandola et al. 1989; Jones et al. 2013; Verstraete et al. 2001). Alors que les VSGs sont présents aux grandes extinctions, les PAH sont censés dominer aux extinctions faibles car ils sont le résultat de la photo évaporation de ces VSGs à la frontière des PDRs (Rapacioli et al. 2005; Berné et al. 2007; Pilleri et al. 2015). Les PAH constituent un réservoir de carbone, représentant environ 10 % du bilan carbone galactique (Tielens, 2013), et forment la plus grande surface géométrique de la distribution des grains (Weingartner and Draine, 2001). Ces PAH peuvent être d'importants catalyseurs interstellaires pour la formation de H<sub>2</sub> (Habart et al. 2004; Cazaux and Tielens 2004; Andrews et al. 2016; Castellanos et al. 2018) et sont reconnus pour jouer un rôle important dans le chauffage et la chimie de ces régions irradiées.

Cependant, l'évolution des PAH dans le milieu interstellaire fait encore l'objet de débats. Les PAH ne sont plus observés dans les régions plus sombres et la question se pose de savoir si les PAH deviennent indétectables en raison de la disparition de l'excitation UV ou de leur transformation chimique. Certaines études considèrent que les PAH se condensent sur les petits grains (Jones et al., 2013; Köhler et al., 2015) ou que sont

incorporés dans les manteaux gelés qui couvrent la poussière (Bernstein et al., 1999; Gudipati and Allamandola, 2006; Bouwman et al., 2011). Ces PAH incorporés dans de l'eau glacée peuvent subir une réactivité photochimique (Noble et al., 2017; Cuyllé et al., 2014; Bernstein et al., 1999; Gudipati and Allamandola, 2003) et s'oxygènent (Noble et al., 2017; Guennoun et al., 2010).

Si les PAH sont présents dans des nuages denses, ils devraient avoir un impact sur la chimie (Wakelam and Herbst, 2008). Parmi les agents possibles pour la transformation chimique des PAH, on trouve les atomes d'oxygène. On pense que les atomes d'O restent en phase gazeuse au bord des nuages pour les extinctions de  $A_V \simeq 3-5$  (Hollenbach et al., 2009), et qu'ils sont bloqués sous forme de glace d'eau aux extinctions supérieures (Whittet et al., 2001).

L'importance catalytique des PAH a déclenché de nombreuses études expérimentales pour comprendre comment les PAH interagissent avec les atomes d'hydrogène (Hirama et al. 2004; Thrower et al. 2012; Skov et al. 2016; Boschman et al. 2012; Cazaux et al. 2016). Les PAH peuvent facilement s'oxyder lorsqu'ils sont présents dans de l'eau glacée soumise à un rayonnement UV (Bernstein et al. 2002; Cook et al. 2015; de Barros et al. 2017). Jusqu'à présent, peu d'expériences et de calculs théoriques avec des atomes de O ont été rapportés, en phase gazeuse, sur le benzène (Boocock and Cvetanovic, 1961; Taatjes et al., 2010), le naphthalène (Scapinello et al., 2015) et l'éthylène,  $C_2H_4$  (Fu et al., 2012) ainsi que sur les radicaux OH du naphthalène (Ricca and Bauschlicher 2000). Études théoriques (Fu et al. 2012; Nguyen et al. 2007; Taatjes et al. 2010; Scapinello et al. 2015) ont montré qu'à basse température, ces réactions procéder par addition sur un atome de carbone, produisant des espèces oxygénées à l'état triplet. Cette première étape est suivie d'une élimination H ou  $H_2$ , d'une isomérisation ou d'une fragmentation du système oxygéné. Pour la réaction  $O(^3P) + C_2H_4$ , dans les états triplet, les canaux associés aux barrières énergétiques les plus faibles sont la fragmentation en  $CH_2 + HCO$  et H élimination :  $H + CH_2CHO$  (Fu et al., 2012).

L'étude expérimentale préliminaire de la réaction O + benzène (Boocock and Cvetanovic, 1961) suggère une isomérisation en phénol ou une ouverture de cycle. (Barckholtz et al., 2001; Nguyen et al., 2007; Taatjes et al., 2010). Des travaux plus récents ont montré que l'élimination de H est le canal dominant pour les états triplets et que l'isomérisation en phénol, à l'état singulet, est obtenue après croisement inter-système (changement de spin) (Barckholtz et al., 2001; Nguyen et al., 2007; Taatjes et al., 2010). Des résultats similaires ont été obtenus pour la réaction O + naphthalène (Scapinello et al., 2015).

Tous ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'études de combustion. Dans un contexte astrophysique, Ward et al. (Ward and Price, 2011) ont étudié les réactions d'oxygénation des molécules d'alcènes, sur une surface de graphite, dans la plage de température

12-90 K. Ils ont observé la formation d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propène au-dessus d'une température de surface de 12 K. En utilisant un modèle cinétique, ils ont montré que les barrières pour les réactions O + éthylène et O + propène en surface étaient d'un ordre de grandeur inférieur aux valeurs correspondantes en phase gazeuse. Dans leur étude expérimentale, Bernstein et al. ont montré que des espèces oxydées et partiellement hydrogénées pouvaient être observées après irradiation UV des PAH dans la glace d'eau dans des conditions astrophysiques (Bernstein et al., 1999). En étudiant la photolyse du coronène dans les glaces deutérées D<sub>2</sub>O, ces auteurs (Bernstein et al., 1999) ont également suggéré que les atomes H sur anneaux oxygénés étaient plus labiles que les atomes H des anneaux non oxygénés.

Concernant les réactions O/PAH, les modèles utilisés en astrophysique sont basés sur des études de combustion et impliquent en particulier des barrières élevées à la fragmentation (Wang and Frenklach, 1997; Appel et al., 2000). Ainsi, dans ces modèles, l'interaction entre l'oxygène atomique et les PAH n'intervient pas dans la destruction des PAH. L'objectif de notre étude expérimentale et théorique est de comprendre les interactions O/PAH et l'influence de l'oxygénation sur la destruction des PAH.

Ce chapitre est organisé comme suit : dans la première section, nous présentons la procédure expérimentale. La deuxième partie présente la méthode théorique. Dans la troisième partie, nos résultats expérimentaux et théoriques sont présentés et discutés. Dans la dernière section, les implications astrophysiques sont abordées.

## 6.2 Procédure expérimentale

Les expériences ont été réalisées à l'aide du dispositif FORMOLISM, une chambre UHV contenant un spectromètre de masse quadripolaire (QMS) et une surface d'échantillon couplée à un cryostat (Congiu et al., 2012). La surface de l'échantillon est constituée de graphite pyrolytique hautement ordonné (HOPG) et la température du cryostat peut être réglée entre 20 et 800 K. Un film de coronène pure (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ) est déposé sur le graphite à 280 K en utilisant un four rétractable (montré à gauche de la figure 6.1). Le four est chauffé à 420 K pour une évaporation douce des coronènes et sont introduits dans la chambre et déposés sur la surface du porte échantillon. Entre les dépôts, le four est rétracté dans sa propre chambre à vide pour maintenir une faible pression de fond dans la chambre principale. La surface du HOPG est exposée à un faisceau provenant du four coronène pendant 15 minutes, à une température de surface de 280 K. Après exposition, la surface est recuite à 350 K afin de désorber les multicouches et de ne conserver qu'une monocouche de coronène suivant le même protocole que dans (Thrower et al., 2012) avec de légères différences en termes d'exposition et de températures de recuit. Deux jets sont reliés à la chambre principale. Ces jets peuvent produire des

faisceaux d'hydrogène atomique (1) et d'oxygène atomique (2) au moyen d'une source de décharge à micro-ondes, et les deux faisceaux sont alignés au centre de la surface HOPG. Ces faisceaux sont présentés en gris et orange dans la figure 6.1. Les flèches roses indiquent que le four et le QMS peuvent être rétractés.

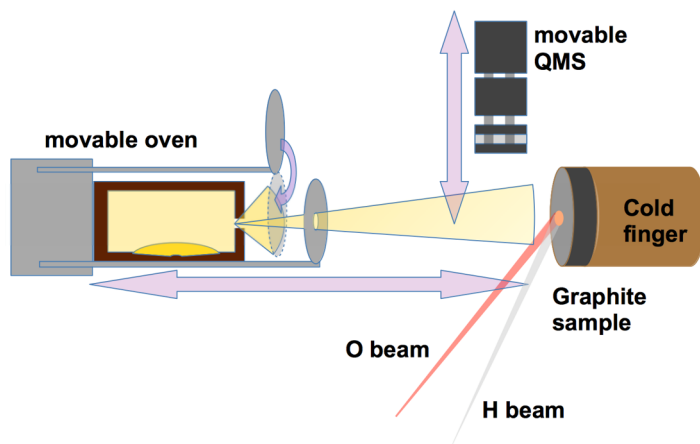


FIGURE 6.1 – Configuration expérimentale. Le four mobile contenant le coronène est placé à environ 2 cm de l'échantillon de graphite (0,9 cm de diamètre) pendant le dépôt du coronène ; entre les dépôts, le four est rétracté dans sa propre chambre à vide pour maintenir une faible pression résiduelle dans la chambre principale. Un diaphragme empêche le PAH d'être émis dans toute la chambre. Le four peut être ouvert et fermé pour contrôler le temps de déposition. Le faisceau O (représenté en orange) et le faisceau H (en gris clair), sont centrés sur l'échantillon de graphite. Cependant, ils ne couvrent pas la totalité du graphite, alors que le film coronène le fait. Le QMS peut intercepter les faisceaux, la sortie du four à PAH ou être placé à 5 mm de l'échantillon pour effectuer la TPD. Pendant les phases de dépôt, il est placé en retrait.

Pour le jet d'hydrogène, un taux de dissociation entre 30% et 60% est établi et mesuré chaque jour, alors que ce taux est d'environ 15% pour le faisceau d'oxygène. Ces efficacités de dissociation déterminent la quantité d'hydrogène atomique versus moléculaire (ou d'oxygène atomique versus moléculaire) déposée à la surface. Le dépôt d'hydrogène a lieu à une température de surface de 150 K et le temps d'exposition varie entre 2 et 4 heures selon le degré de dissociation, de sorte que la dose totale d'hydrogène est constante. La dose équivalente exposée d'hydrogène ou de fluence est d'environ  $7 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>2</sup>. Si ce n'est pas précisé dans ce qui suit, la température indiquée fait référence à la température de surface. A 150 K, le coefficient de collage des atomes H est faible (Cazaux et al. 2011; Chaabouni et al. 2012a; Wakelam et al. 2017b) et le temps de séjour sur une surface est extrêmement court. La température de surface de 150 K empêche la contamination par l'eau pendant la phase d'hydrogénation, ce qui pourrait se produire à des températures plus basses. L'exposition à l'oxygène dure 15 minutes à une température de surface de 50 K. La fluence totale est de  $8 \times 10^{14}$  atomes/cm<sup>2</sup>, environ ou inférieure à la densité de surface

des sites d'adsorption d'une surface solide (Une monocouche, ML, est  $\simeq 1 \times 10^{15} \text{ site/cm}^2$  (Ulbricht et al., 2002b)). La température de 50 K de la surface empêche la formation de  $\text{O}_2$  ou  $\text{O}_3$  (Minissale et al., 2016b). Le chevauchement des faisceaux O et H couvre environ 40% du dépôt de coronène. Pendant la mesure de désorption programmée en température (TPD), l'échantillon est chauffé jusqu'à 600 K à une vitesse de 18 K/min, tandis qu'un spectromètre de masse quadripolaire suit l'évaporation de plusieurs masses de la surface. La phase de chauffage est organisée en deux étapes. De 50 à 200 K, qui se concentre principalement sur les espèces volatiles ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ...), et dans la gamme 200-600K où les espèces associées aux coronènes sont ciblées. On en discutera plus tard.

Nous avons effectué quatre différents types d'expériences de TPD :

- Dans la première expérience, une monocouche de coronène est déposée sur la surface du HOPG.
- Dans la deuxième expérience, une monocouche de coronène est déposée, puis exposée à un faisceau d'hydrogène atomique (Coronène + H) à une température de surface de 150K.
- Dans la troisième expérience, une monocouche de coronène est déposée et est ensuite exposée à 1) un faisceau d'hydrogène atomique et 2) un faisceau d'oxygène atomique (Coronène + H + O).
- Dans la quatrième expérience, une monocouche de coronène est déposée, puis exposée à un faisceau d'oxygène atomique (Coronène + O).

## 6.3 Calculs théoriques

Les réactions de  $\text{O}(^3\text{P})$  avec le coronène et avec le coronène hydrogéné en phase gazeuse, et les réactions d'isomérisation ou de fragmentation subséquentes ont été étudiées dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code ADF (te Velde et al. 2001; ADF2017 2017). Les calculs de polarisation de spin ont été effectués avec le modèle modifié de PW1K hybride fonctionnel (Lynch et al., 2000) et avec un  $t\zeta p$  (triple zêta polarisé) d'orbitales de type Slater. La convergence numérique pour la géométrie est obtenue avec des gradients  $< 10^{-3}$  Hartree par Å et les distances convergent vers  $10^{-2}$  Å. La précision numérique pour les énergies est de  $10^{-2}$  hartree. Les états de transition sont obtenus sous forme de points stationnaires sur la surface d'énergie potentielle et sont caractérisés par une matrice de Hesse avec une valeur propre négative associée à un mouvement le long de la coordonnée de la réaction. Pour les différentes réactions considérées, les énergies de réaction et les barrières de réaction sont définies comme, par exemple, pour la réaction d'oxygénation :

$$\Delta E_{reaction} = E(C_{24}H_{12+n}O) - E(C_{24}H_{12+n}) - E(O(^3P)) \quad (6.1)$$

$$\Delta E_{barrier} = E(C_{24}H_{12+n}O^\#) - E(C_{24}H_{12+n}) - E(O(^3P)) \quad (6.2)$$

où  $E(C_{24}H_{12+n}O)$  et  $E(C_{24}H_{12+n}O^\#)$  sont les énergies d'équilibre et d'état de transition des espèces oxygénées/hydrogénées, respectivement.  $n=0$  et  $n>0$  correspondent respectivement au coronène et au coronène hydrogéné.  $E(O(^3P))$  est l'énergie atomique de l'oxygène à l'état fondamental. Dans ce qui suit, les énergies sont relatives au canaux d'entrée  $C_{24}H_{12}+O(^3P)$ . Les réactions entre  $O(^3P)$  et le coronène peuvent procéder :

- sur une surface d'énergie potentielle triplet en conservant le spin total.
- sur une surface d'énergie potentielle singlet inférieure, incluant ainsi les effets de couplages inter-systèmes (ISC), c'est-à-dire les couplages entre les états moléculaires triplet et singlet. De tels effets de l'ISC ont été étudiés pour la réaction  $O + \text{éthylène}$  (Fu et al., 2012) mais restent difficiles à obtenir pour des systèmes plus complexes. Dans les calculs présents, nous ne considérons que les réactions sur la surface d'énergie potentielle triplet associée aux états initiaux des réactants.

Des calculs DFT antérieurs sur les réactions d'hydrogénation de molécules de coronène isolées déposées sur une surface de graphène ont montré que les énergies d'hydrogénation dans la phase déposée et dans la phase gazeuse sont très similaires, (avec un écart maximum de 10% (Morisset et al., 2017b)). En effet, les molécules de coronène sont physisorbées sur la surface du graphène à une distance  $d_{coronène-graphène} = 3,24 \text{ \AA}$ . A une telle distance, les effets de surface sur les barrières énergétiques des réactions d'hydrogénation avec les atomes H provenant de la phase gazeuse sont faibles. Dans ce cas, le rôle catalytique de la surface est essentiellement de dissiper une fraction de l'exothermicité et de stabiliser les produits qui pourraient autrement se fragmenter ou se désorber. Cependant, les auteurs de la publication (Ward and Price, 2011) ont montré que, sur un échantillon de graphite, les barrières d'oxygénation des alcènes sont réduites d'un ordre de grandeur. En effet, dans leur montage expérimental, l'oxygène atomique et les multicouches d'alcènes ont été co-déposés à basse température. D'après les mesures des taux de réaction, ils ont conclu que les barrières devraient être inférieures à celles de la phase gazeuse. Il n'est cependant pas clair si le graphite/surface a un rôle actif, ou si les contraintes géométriques sur l'adsorption des alcène abaissent la barrière, comme c'est le cas pour l'hydrogénation du NO sur la glace d'eau (Nguyen et al., 2019b). De plus, la redistribution de l'énergie dans un grand composé cyclique comme le coronène est très différente de celle d'un petit alcène. Les conditions expérimentales actuelles devraient être intermédiaires entre la molécule isolée et les cas multicouches de (Ward and Price, 2011). Par conséquent, dans le



travail présent, les calculs en phase gazeuse représentent des valeurs limites supérieures et servent de base à l'interprétation des résultats expérimentaux impliquant des espèces déposées sur une surface en graphite.

## 6.4 Résultats & Discussions

Dans cette section, les spectres TPD obtenus pour les quatre expériences : coronène, coronène + H, coronène + H + O et coronène + O sont rapportés pour les masses 300, 304, 305, 316 et 275. De plus, les résultats DFT en phase gazeuse sont présentés pour les masses 316 et 275. Ces résultats sont discutés afin de comprendre le processus d'oxydation du coronène et de proposer une voie de fragmentation.

### 6.4.1 Masse 300 : masse de coronène $C_{24}H_{12}$ .

Dans toutes les expériences, le coronène est d'abord déposé sur la surface graphique maintenue à 280 K et ensuite chauffé à 350 K avant d'être refroidi à 250 K. Les spectres expérimentaux de masse 300 amu pour les quatre expériences sont rapportés sur la figure 6.2. Le spectre du coronène TPD a été tracé séparément parce qu'il a été obtenu dans un mode de mesure légèrement différent, lors des essais préliminaires de cette étude. Pour le coronène, (figure 6.2a), le spectre TPD montre un pic de désorption situé à une température d'environ 400 K. La ligne prolongeant le pic de désorption du coronène intercepte l'axe de température à environ 360K. Cette valeur servira plus tard de référence pour l'apparition de la désorption du coronène. Le signal constant au-dessus de 450 K est dû à la pollution de la tête du QMS par le coronène. Les spectres du coronène + H, du coronène + H + O et du coronène + O sont indiqués sur la figure 6.2b. Les trois spectres montrent des pics de désorption identiques, avec un maximum à  $\sim 400$  K. Les petites différences entre 200 et 350 K sont proches du niveau de bruit. La comparaison de l'intensité des pics montre que la proportion des molécules de coronène qui n'ont pas réagi est approximativement identique dans les trois expériences.

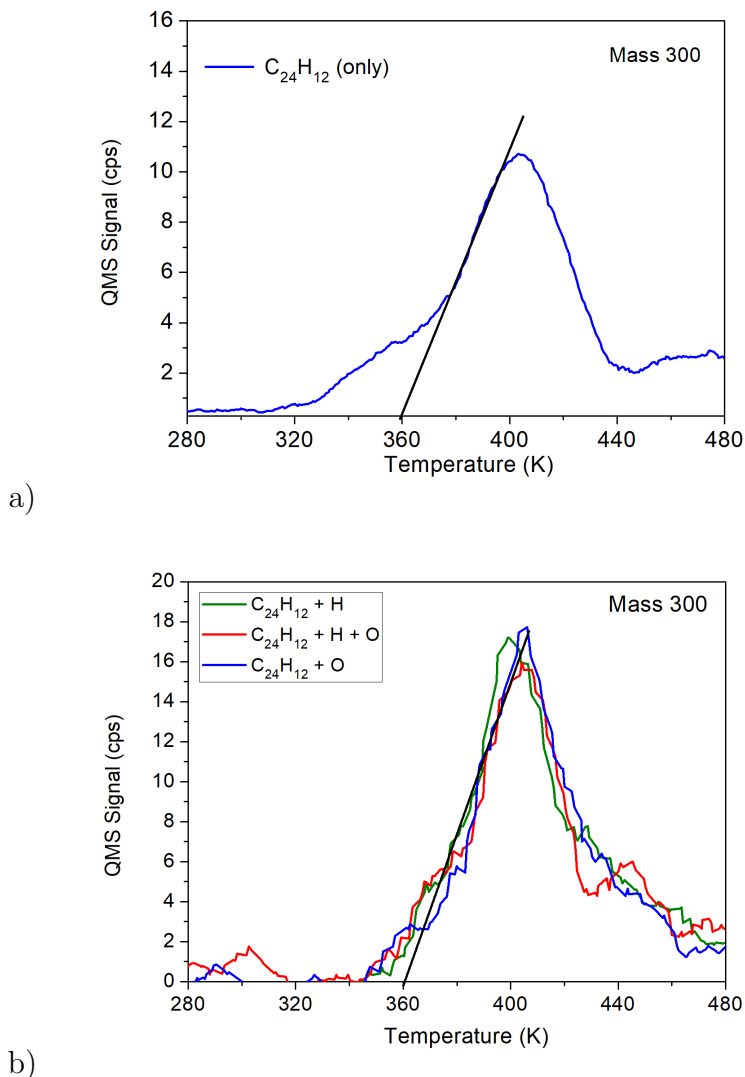


FIGURE 6.2 – Spectre TPD pour la masse 300 dans les différentes expériences : (a) coronène seulement, (b) coronène + H (vert), coronène + H + O (rouge) et coronène + O (bleu). La ligne noire représente le début de la désorption du coronène qui sera utilisé pour la comparaison avec d'autres masses.

#### 6.4.2 Mass 304 and 305 : hydrogenated coronene $C_{24}H_{16}$ (+4H), $C_{24}H_{17}$ (+5H)

Les spectres des 3 expériences pour les masses 304 et 305 amu sont montrés dans les figures 6.3a et 6.3b, respectivement. Ces masses correspondent à l'addition de 4 et 5 atomes d'hydrogène sur le coronène, respectivement. De telles espèces hydrogénées ont déjà été détectées dans des études antérieures (Thrower et al., 2012). Dans le présent travail, l'hydrogénation du coronène est faible (quelques % des molécules de coronène sont hydrogénées), et le degré d'hydrogénation est compris entre 1 et 8 atomes H supplémentaires. L'hydrogénation totale des molécules de coronène n'est pas atteinte car la température

de l'atome H est inférieure à 400 K, contrairement aux expériences précédentes où la température était de  $\sim 2000$  K (Thrower et al., 2012, 2014) et pouvait ainsi franchir plus aisément les barrières d'hydrogénation. À basse température, on peut franchir moins de barrières (Jensen et al., 2019). Ceci explique l'efficacité moindre dans nos conditions expérimentales. Par conséquent ici, les masses 304 et 305 sont représentatives des espèces de coronènes hydrogénées avec un nombre impair et pair d'hydrogènes supplémentaires, pour lesquelles les stabilités et les réactivités devraient être différentes. L'intensité du pic à la masse 304 est supérieure à celle de la masse 305. En effet, les espèces associées à la masse 304 sont des espèces en couche fermée, qui se forment plus rapidement qu'elles ne sont détruites et dont la durée de vie en surface devrait être plus longue. Au contraire, les espèces associées à la masse 305 sont des espèces radicalaires, elles sont détruites plus rapidement qu'elles ne sont créées et devraient avoir des durées de vie plus courtes (Cazaux et al., 2016). Pour l'expérience coronène + H, les pics de désorption de la TPD se situent dans la plage 310-390 K, qui est à des températures inférieures au pic de désorption observé pour le coronène. On peut le voir en comparant la pente du pic de désorption à la ligne en pointillés (correspondant au bord d'attaque des pics de désorption coronène).

Les températures de désorption sont liées aux énergies d'interaction (ou énergies d'adsorption) entre l'espèce moléculaire et la surface, plus l'énergie d'interaction est grande, plus la température de désorption est élevée. Les énergies d'interaction des molécules de coronène isolées ou hydrogénées avec une surface de graphène ont été calculées en utilisant la méthode DFT avec une fonction van der Waals tenant compte des interactions à longue distance (Morisset et al., 2017b). Les énergies d'adsorption obtenues pour le coronène et pour la quatrième espèce de coronène la plus stable,  $C_{24}H_{16}$ , sont -1,74 eV et -1,72 eV. Dans le cas  $C_{24}H_{16}$ , les quatre atomes H supplémentaires sont liés aux atomes C sur les bords. Par conséquent, le squelette aromatique est faiblement perturbé et reste planaire. Dans ce cas, l'énergie d'adsorption est proche de la valeur obtenue pour le coronène (Morisset et al., 2017b). Nous avons calculé des énergies d'interaction pour des géométries plus perturbées (non planes avec le squelette aromatique incurvé), par exemple avec le quatrième atome H lié à un atome C sur l'anneau interne de la molécule de coronène, face au vide ou à la surface du graphène. Les énergies d'interaction sont respectivement de -1,46 eV et -1,64 eV. Pour  $C_{24}H_{16}$ , dans les trois configurations, planaire, non planaire avec H faisant face au vide, non planaire avec H faisant face à la surface du graphène, les énergies d'interaction avec le graphène s'affaiblissent et les pics TPD sont situés à des températures inférieures (Skov et al., 2016; Morisset et al., 2017b). Lorsque les atomes O interagissent avec le coronène hydrogéné, les pics correspondant aux masses 304 et 305 sont beaucoup moins prononcés, comme le montre l'expérience coronène + H + O, figure 6.3a et 6.3b. En effet, les réactions d'abstraction de l'atome H avec les atomes

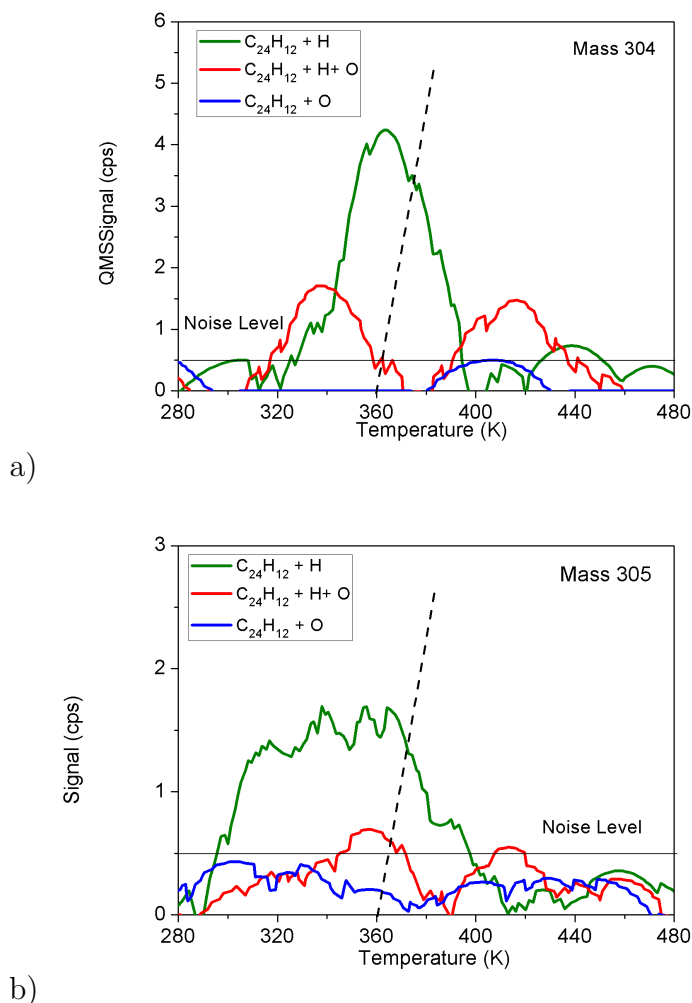


FIGURE 6.3 – Profil de TPD de masse 304 (a) et masse 305 (b). La ligne pointillée indique le front de montée de la désorption du coronène.

O sont très efficaces et les espèces de coronènes superhydrogénées (+4H et +5H) sont détruites. Cependant, pour la masse 304, le spectre pour coronène + H + O montre 2 pics, l'un situé à  $\sim 410$  K et l'autre situé à des températures inférieures  $\sim 330$  K. Le pic à  $\sim 410$  K, qui n'est pas observé dans le spectre coronène + H, peut être assigné à des espèces planes (+4H sur les bords), en forte interaction avec la surface, produites par abstraction d'espèces plus superhydrogénées (5H,6H,7H...). Le deuxième pic à  $\sim 330$  K peut être attribué aux espèces hydrogénées non planes, en interaction plus faible avec la surface. On peut remarquer que ces espèces sont observées dans le spectre coronène + H et restent dans le spectre coronène + H + O. Enfin, on pourrait attribuer le pic TPD intermédiaire observé dans l'expérience coronène + H à  $\sim 360$  K à des espèces superhydrogénées non planes, avec l'atome H orienté vers le côté vide. En effet, on s'attend à ce que ces espèces soient efficacement transformées par des atomes d'oxygène et à ce que les pics de TPD correspondants disparaissent dans l'expérience coronène + H + O. Ceci

met en évidence le fait que les espèces de coronènes hydrogénés sont très réactives avec les atomes d'oxygène. La dernière expérience, coronène + O, ne montre pas de pics pour les masses 304 et 305 comme prévu.

### **6.4.3 Masse 316 : coronène oxygéné C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>O**

Les spectres de masse 316, correspondant au coronène-O, sont reportés en figure 6.4 pour les 3 différentes expériences. L'ajout d'oxygène sur les molécules de coronène est observé dans les expériences coronène + H + O et coronène + O. Compte tenu de la faible dose d'exposition des atomes d'O (0,8 ML) et de la température relativement élevée de la surface (50K), qui implique une désorption rapide ou une recombinaison de l'oxygène atomique (Minissale et al., 2016b), on peut conclure que l'oxygénation du coronène est efficace et que les sections efficaces de l'oxygène sont un ordre de grandeur plus élevées que celles de l'hydrogène. Les pics TPD de masse 316 observés dans coronène + H + O et coronène + O sont situés à  $\sim 420$  K. Cette température de désorption est légèrement supérieure à la température de désorption du coronène, comme le montre la comparaison avec le front de montée de la courbe de masse 300 représenté en pointillé. Par conséquent, les espèces de coronènes oxydés sont en forte interaction avec la surface et les géométries associées sont planes ou presque planes. Les intensités des pics sont comparables dans les deux spectres. En effet, dans l'expérience coronène + H + O, compte tenu de la faible efficacité d'hydrogénation, la plupart ( $\sim 70$  %) des molécules de coronène ne sont pas hydrogénées, et les mêmes niveaux de détection du Coronène-O dans les expériences coronène + H + O et coronène + O sont atteints. Cependant, l'intensité maximale dans le spectre coronène + H + O est plus faible, ce qui est probablement lié au fait que la réactivité de l'O avec les PAH hydrogénés est élevée et qu'une fraction notable des atomes de O est consommée par les réactions d'abstraction.

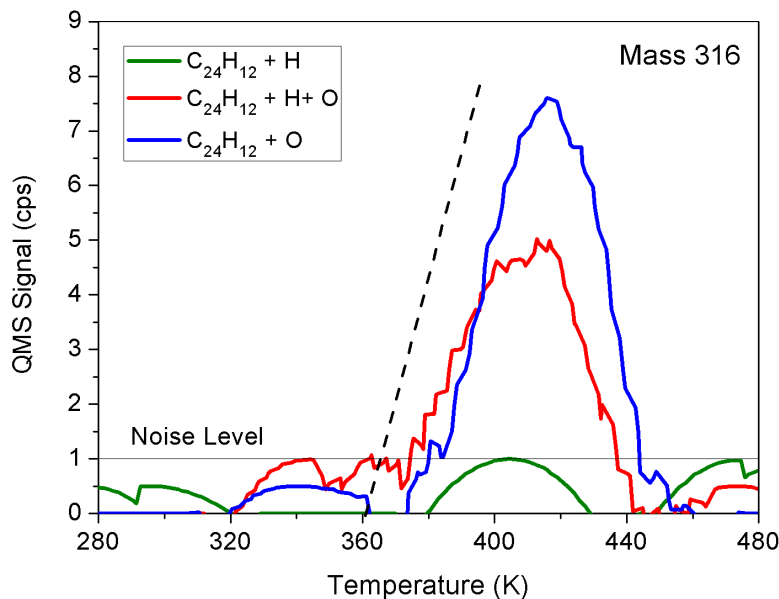


FIGURE 6.4 – TPD de la masse 316 correspondant au coronène-O. La ligne pointillé correspond au front de désorption du coronène.

Dans les calculs DFT en phase gazeuse, l'ajout d'un atome de  $O(^3P)$  sur le coronène a été envisagé pour deux types de sites différents : les sites tops et les sites bridge (voir figure 6.5). Les énergies d'addition d'un atome de  $O(^3P)$  sur un coronène formant un état moléculaire triplet sont rapportées pour les différents sites d'adsorption dans le tableau 6.1. Les espèces les plus stables correspondent à un atome d'oxygène adsorbé sur les bords du coronène : sur l'atome de carbone en position de bord extérieur (site  $T_1$ ) et entre deux atomes de carbone en position de bord extérieur (site  $B_1$ ). O sur les sites  $B_1$  et  $T_1$  sont exogènes :  $\Delta E_{addition} = -0.71\text{eV}$  et  $-0.93\text{eV}$  respectivement et les barrières associées sont :  $E(TS_2) = 1,03\text{ eV}$  et  $E(TS_3) = 0,11\text{ eV}$ , respectivement, voir figure 6.6 et tableau 6.2. Dans les conditions expérimentales actuelles, la réaction d'addition de l'atome d'O devrait se produire sur les sites  $T_1$ .

Pour ces deux espèces de coronène-O, le squelette carboné reste plan et l'interaction avec la surface devrait être forte. Suite à nos travaux sur l'adsorption des coronènes hydrogénés sur le graphène (Morisset et al., 2017b), nous avons effectué des calculs DFT sur des coronènes oxygénés isolés dans un état triplet adsorbés sur une surface en graphène. Les énergies d'adsorption du coronène oxygéné sur le site  $T_1$  sont de  $-1,73\text{ eV}$  ou  $-1,80\text{ eV}$  pour les espèces dont l'atome de O est orienté vers la surface du graphène ou vers le vide, respectivement.

Ces valeurs sont proches de l'énergie d'adsorption du coronène sur la surface du graphène :  $-1,74\text{ eV}$ . Par conséquent, les températures de désorption pour les espèces de coronènes oxygénés  $T_1$  devraient être semblables ou légèrement supérieures à la tempéra-

ture de désorption du coronène nu. Expérimentalement, la température de désorption du pic de masse 316 est légèrement supérieure aux températures de désorption du coronène (comparaison avec le bord avant de la courbe de masse 300). Par conséquent, les calculs concordent très bien avec les expériences et tendent à montrer que les espèces de  $C_{24}H_{12}O$  désorbantes correspondent aux molécules de coronène oxygénées sur les bords.

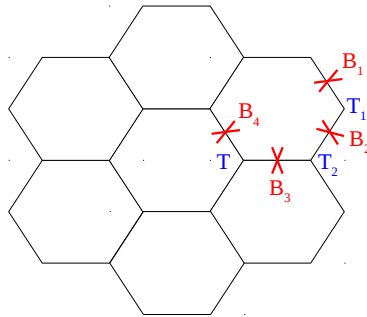


FIGURE 6.5 – Sites d’oxygénation du coronène. En bleu : sites Top (au dessus d’un atome C) . En rouge sites bridge (entre 2 C)

sites	$\Delta E_{addition}(eV)$
T <sub>1</sub>	-0.93
T <sub>2</sub>	-0.16
T	-0.01
B <sub>1</sub>	-0.71
B <sub>2</sub>	-0.43
B <sub>3</sub>	> 0
B <sub>4</sub>	> 0

TABLE 6.1 – Energies d’addition de l’atome O(<sup>3</sup>P) sur le coronène en fonction de la position de site (figure 6.5)

En partant du coronène oxygéné sur le site T<sub>1</sub>, nous avons considéré, dans les calculs DFT, les réactions d’isomérisation correspondant à la migration d’un atome H du site T<sub>1</sub> vers les atomes ortho et para C voisins (I<sub>4</sub>, I<sub>2</sub> et I<sub>1</sub> figure 6.6) ou à l’atome O (I<sub>3</sub> isomère figure 6.6). Les énergies et états de transition correspondants sont présentés dans la figure 6.6 et le tableau 6.2 :

- L’isomère I<sub>4</sub> est le plus stable (énergie : -1,85 eV). Mais l’état de transition associé est élevé : E(TS<sub>4</sub>) = 0,82 eV. Cette barrière élevée est liée à une perturbation géométrique importante de l’atome de carbone adsorbant lors de l’isomérisation.

- Les isomères I<sub>2</sub> et I<sub>3</sub> ont des énergies similaires, -1,43 eV et -1,56 eV, respectivement, mais les énergies de l'état de transition diffèrent : E(TS<sub>5</sub>) = 0,24 eV et E(TS<sub>6</sub>) = 0,14 eV, respectivement. En effet, la formation de l'isomère I<sub>2</sub>, pour lequel l'atome H a migré vers le site adjacent du bord intérieur C, implique une déformation géométrique beaucoup plus importante que la formation de l'isomère I<sub>3</sub> qui correspond à l'alcool en état triplet.
- L'isomère I<sub>1</sub>, a la plus grande énergie, -0.85 eV avec E(TS<sub>7</sub>) = 0.22 eV.

Comme nous l'avons vu dans la section des calculs théoriques, les barrières en phase gazeuse calculées dans le présent travail représentent les limites supérieures des valeurs de la phase adsorbée. Dans les conditions expérimentales actuelles, le coronène mono-oxygéné au bord pourrait correspondre soit à I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>, ou I<sub>3</sub>.

Reactions	type	TS	$E(eV)$	$E_{\text{Products}}(eV)$
$C_{24}H_{12} + O \rightarrow C_{24}H_{11} + OH$	H abstraction	TS1	0.74	0.58
$C_{24}H_{12} + O \rightarrow C_{24}H_{12}O : B_1$	O addition	TS2	1.03	-0.71
$C_{24}H_{12} + O \rightarrow C_{24}H_{12}O : T_1$	O addition	TS3	0.11	-0.93
$C_{24}H_{12}O : T_1 \rightarrow I_4$	isomerization	TS4	0.82	-1.85
$C_{24}H_{12}O : T_1 \rightarrow I_2$	isomerization	TS5	0.24	-1.43
$C_{24}H_{12}O : T_1 \rightarrow I_3$	isomerization	TS6	0.14	-1.56
$C_{24}H_{12}O : T_1 \rightarrow I_1$	isomerization	TS7	0.22	-0.85
$C_{24}H_{12}O : T_1 \rightarrow C_{24}H_{11}O + H$	fragmentation	TS8	-0.06	-0.45
$C_{24}H_{12}O : I_2 + H \rightarrow C_{24}H_{13}O$	hydrogenation	no	-	-3.86
$C_{24}H_{13}O \rightarrow C_{22}H_{11} + H_2CCO$	fragmentation	TS9	-2.11	-2.49
$C_{24}H_{12}O : I_2 \rightarrow C_{22}H_{11} + HCCO$	fragmentation	nc	-	2.40

TABLE 6.2 – Energies des état de transition (TS) et des produits pour les réactions reportées dans la figure 6.6, Zéro d'énergie :  $C_{24}H_{12} + O(^3P)$ . nc : not calculated.



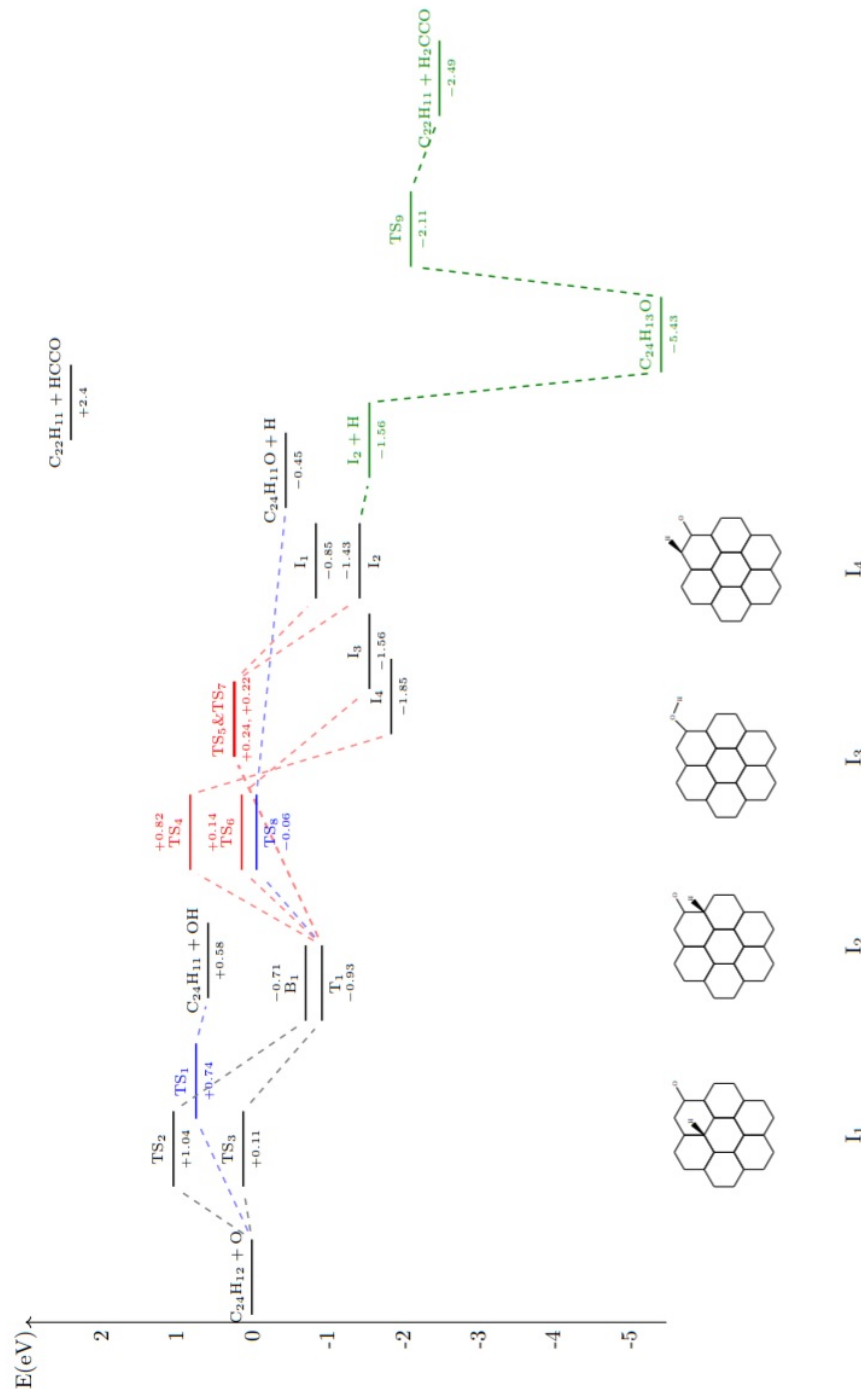


FIGURE 6.6 – Diagramme schématique des niveaux d'énergie des réactions étudiées dans le présent travail, TS sont les états de transition, les valeurs sont rapportées dans le tableau 6.2. En noir : TS pour les réactions d'addition de O ; en bleu : TS pour les réactions d'abstraction ou de fragmentation ; en rouge : TS pour les réactions d'isomérisation ; en vert : états doublet impliqués dans l'hydrogénation et la fragmentation du  $I_2$ .  $I_1$  to  $I_4$  : isomères de  $C_{24}H_{12}O$ .

#### 6.4.4 Masse 275 : canaux de fragmentation $C_{22}H_{11}$

Dans les expériences coronène + O et coronène + H + O, nous avons constaté que les espèces apparentées au coronène se fragmentent en masses inférieures à 300 amu. Afin d'étudier ces fragmentations, nous avons systématiquement enregistré des masses comprises entre 270 et 300 amu. Mais en raison du nombre élevé de canaux, nous avons réduit le temps d'intégration. Par conséquent, pour ces canaux de fragmentation, la statistique et l'échantillonnage de température sont 4 fois plus faibles. La seule détection positive de fragment se produit pour les masses 275 et 277.

Dans la figure 6.7, les résultats pour la masse 275 amu pour les 3 expériences sont rapportés. La méthodologie mise au point pour attribuer la détection positive est décrite comme suit. Nous définissons deux zones de bruit (zones hachurées) avant et après la zone centrale correspondant à la désorption du coronène. Dans la zone centrale, le signal et le bruit sont enregistrés. Le nombre d'événements est comparé dans les deux types de zones. Pour les expériences coronène + H et coronène + H + O, le signal n'est pas statistiquement hors du bruit alors que dans le cas du coronène + O, la détection d'une masse 275 est clairement positive. En fait, dans l'expérience coronène + O, chaque canal (sauf un) de la zone de désorption présente au moins le comptage d'un évènement.

Dans l'expérience Coronène + O de la figure 6.7, le nombre moyen de coups par canal est d'environ 4 coups. Cette valeur est proche de la valeur du demi pic maximal dans le spectre de masse 316 de la TPD (voir figure 6.4), indiquant que l'efficacité de cette réaction de fragmentation et de la réaction d'oxydation sont similaires.

L'expérience coronène + O montre donc une fragmentation importante à la masse 275. Ce fragment est lié à la perte d'un second fragment de masse 41 et suggère une formation possible d'HCCO suite à l'oxygénation des molécules de coronène. Cependant, il faut déterminer si cette fragmentation est induite par la détection QMS (la masse 275 pouvant être un "cracking pattern" du coronène-O), ou si le fragment est formé à la surface. Un examen attentif de l'apparition de la désorption montre que les espèces coronène-O désorbent à des températures plus élevées que le coronène, alors que les fragments liés à la masse 275 désorbent principalement à des températures plus basses. Nous concluons donc que la fragmentation est due à l'oxygénation, et non à la détection du QMS.

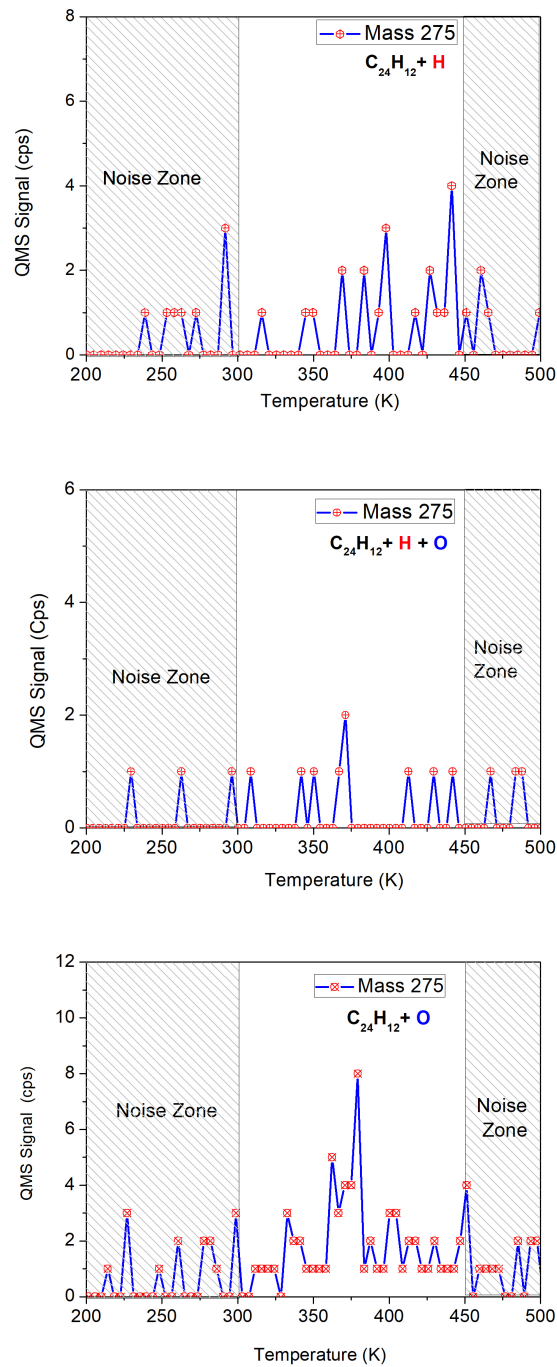


FIGURE 6.7 – Scan des masses de fragments : la masse 275 est enregistrée avec un taux d'échantillonnage 4 fois inférieur à celui des courbes précédentes, qui ont été lissées par moyenne adjacente. Aucun calcul de moyenne n'a été effectué ici, le comptage discret des événements est visible. La température inférieure à 300K est considérée comme une zone de bruit. La deuxième zone de bruit est supérieure à 450 K, après les pics principaux de désorption. La détection positive de la masse 275 est douteuse dans l'expérience Coronene + H (panneau supérieur), la masse 275 est non détectée dans l'expérience Coronene + H + O (panneau central), et est détectée avec certitude dans l'expérience Coronene + O.

Dans les calculs DFT en phase gazeuse, nous avons étudié l'abstraction directe et certaines réactions de fragmentation. La réaction d'abstraction  $O(^3P) + C_{24}H_{12} \rightarrow OH + C_{24}H_{11}$  est endothermique ( $\Delta E_{reaction} = 0.58\text{eV}$ ) et est associée à une barrière élevée ( $E(TS_1) = 0.74\text{ eV}$ ), voir figure 6.6 et tableau 6.2. Dans les conditions expérimentales actuelles, la formation d'OH (masse = 17) par abstraction directe ne devrait pas être observée.

La première réaction de fragmentation considérée, à partir de l'espèce supérieure  $T_1$ , correspond à l'élimination de H :  $C_{24}H_{12}O : T_1 \rightarrow C_{24}H_{11}O + H$ . En effet dans l' $O + C_2H_4$  (Fu et al., 2012),  $O + \text{benzène}$  (Boocock and Cvetanovic, 1961; Taatjes et al., 2010; Nguyen et al., 2007), et  $O + \text{naphtalène}$  (Scapinello et al., 2015), les réactions d'élimination de H étant prédominantes. L'amélioration de la labilité de l'atome H a également été mise en évidence pour les espèces O-coronènes produites après irradiation UV du coronène dans la glace d'eau (Bernstein et al., 1999). En ce qui concerne le  $C_{24}H_{12} + O(^3P)$ , l'énergie des produits et l'état de transition sont respectivement  $-0,45\text{ eV}$  et  $-0,06\text{ eV}$  (voir figure 6.6 et table 6.2). Dans les conditions expérimentales actuelles, ce canal de fragmentation est ouvert. Notez que les molécules oxygénées de  $C_{24}H_{11}O$  (masse 315) ne sont pas observées dans cette expérience. Cela pourrait être lié à d'autres réactions (réhydrogénation ou fragmentation). Cependant, en raison de la présence d'impuretés dans les échantillons de coronène (coronène méthylé), la masse 315 est à un signal bruité. Par conséquent, cette voie de fragmentation pourrait se produire expérimentalement, mais on ne peut le vérifier ou l'infirmier.

Les réactions de fragmentation ci-dessous, ont été étudiées afin d'expliquer le pic observé à la masse 275. A partir de l'isomère  $I_2$ , la réaction de fragmentation directe  $C_{24}H_{12}O : I_2 \rightarrow C_{22}H_{11} + HCCO$  implique deux clivages de liaison C-C. Les radicaux HCCO et  $C_{22}H_{11}$  correspondent respectivement aux masses 41 et 275. Dans notre calcul, l'énergie des produits est élevée :  $+2,40\text{ eV}$  (voir figure 6.6), donc nous concluons que cette fragmentation ne peut pas se produire directement sur la surface (potentiel énergétique triplet). Puisque la fragmentation directe n'est pas un canal ouvert, nous avons considéré une réaction de fragmentation impliquant des espèces radicalaires hydrogénées/oxygénées  $C_{24}H_{13}O$ . En effet, l'isomère  $I_2$   $C_{24}H_{12}O$  (figure 6.6) est un diradical, avec un caractère radical fort sur l'atome C le plus proche de l'atome O et situé à la périphérie de la molécule. L'hydrogénation de l'isomère  $I_2$  est exothermique :  $\Delta E_{reaction} = -3,86\text{ eV}$  et sans barrière. Les atomes H pourraient provenir de la réaction  $C_{24}H_{12}O : T_1 \rightarrow C_{24}H_{11}O + H$ , ou pourraient également être transférées de la surface, comme observé dans le travail de Thrower et al. (2014). Dans cette étude, il a été démontré expérimentalement que les molécules de coronène adsorbées peuvent réagir avec des atomes de D pré-adsorbés sur

une surface en graphite. La réaction de fragmentation subséquente :  $C_{24}H_{13}O \rightarrow C_{22}H_{11}O$  (masse=275) +  $H_2CCO$  (masse=42) est endothermique :  $\Delta E = 2.93$  eV avec une barrière à énergie négative (-2,11 eV par rapport à l'origine énergétique  $C_{24}H_{12}+O$ , voir figure 6.6 et tableau 6.2). Dans les conditions expérimentales actuelles, ce canal de fragmentation est ouvert et pourrait expliquer l'observation de la masse 275 et pourrait être une voie pour la formation de kétène. Cependant, ces résultats théoriques ont été obtenus après l'arrêt de l'expérience et la masse 42 n'a pas été mesurée.

### 6.4.5 Ratios de masse par rapport à la masse parente

La figure 6.8 montre une comparaison des différents canaux chimiques pour les différentes conditions expérimentales. L'expérience coronène ne montre que la masse 300, comme prévu. Les expériences de coronène + H démontrent par la présence des masses 304 et 305 que dans nos conditions expérimentales, un degré modéré d'hydrogénation est atteint. Les expériences coronène + H + O démontrent que le coronène hydrogéné est très réactif avec les atomes d'oxygène. En fait, les masses 304 et 305 deviennent presque indétectables ou très réduites lorsque les atomes de O interagissent avec les PAH hydrogénés. Le mécanisme le plus probable est l'abstraction ( $PAH-H+O \rightarrow PAH+OH$ ) puisque ni la masse 317 ni les fragmentations spécifiques ne sont détectées. L'observation de la masse 316, dans une abondance relativement élevée, démontre que la barrière à l'addition de O au coronène est franchie dans les conditions expérimentales actuelles. Dans une approximation très simplificatrice, on peut estimer que la cinétique de la réaction d'addition de O et des processus de diffusion et de désorption de O sont en compétition. On peut en déduire que l'addition de O devrait être plus rapide que la recombinaison de O, autrement, la plupart des atomes de O seraient consommés dans une voie non observable correspondant à la désorption de  $O_2$ .

Dans le cas d'une réaction plus rapide que le mécanisme de diffusion et en prenant les valeurs obtenues dans [Minissale et al. \(2016b\)](#) (c.-à-d. 750 K pour la diffusion et 1420 K pour la désorption), nous trouvons une valeur limite inférieure typique de 40 meV pour la barrière à la réaction  $PAH+O \rightarrow PAH-O$ . Pour la limite supérieure, si la vitesse de réaction est limitée par la vitesse de désorption des atomes de O, la barrière à la réaction doit être inférieure à l'énergie d'adsorption des atomes de O à la surface et doit être inférieure ou égale à 110 meV. Ceci est compatible avec nos calculs théoriques. Enfin, dans l'expérience coronène + O, la masse 275 est du même ordre de grandeur que la masse 316, indiquant que la fragmentation est un canal important de l'oxydation des PAH.

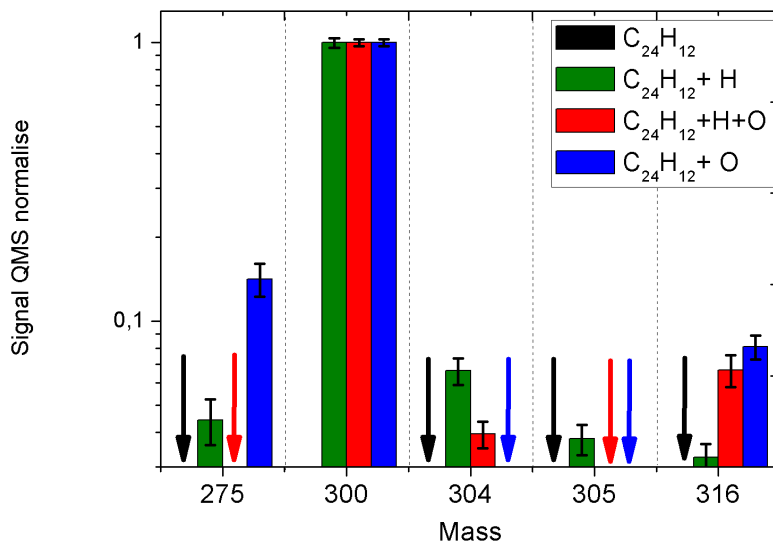


FIGURE 6.8 – Rapport des intensités des signaux par rapport à celui de la masse 300 du coronène (en noir), coronène + H (en vert), coronène + H + O (en rouge) et les mesures coronène + O (en bleu). Les flèches sont tracées là où les valeurs sont inférieures à 0,03, ce qui correspond approximativement au niveau d'incertitude. Les barres d'erreur représentent les fluctuations statistiques.

## 6.5 Applications d'astrophysique

Nos résultats expérimentaux et théoriques combinés indiquent que l'oxygénation du coronène entraîne soit une oxygénation ( $C_{24}H_{12}O$ ) soit une perte H des molécules de coronène. Dans une deuxième étape, l'ajout d'hydrogène au coronène oxygéné peut entraîner la fragmentation de la molécule et une perte de  $H_2CCO$ . La formation de molécules telles que  $H_2CCO$  et  $HCCO$  a été débattue dans la littérature (Occhiogrosso et al., 2013). Il a été proposé que l'oxygénation des hydrocarbures insaturés brise facilement leurs multiples liaisons C-C pour former  $HCCO$  ou  $HCO$ . Dans cette dernière étude, les petits hydrocarbures insaturés sont considérés (tels que  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CH_3CCH$ ,  $CH_2CCH_2$ ), avec des taux de réactions basés sur des études de laboratoire (Capozza et al., 2004; Fu et al., 2012).

Les résultats montrent que la fragmentation due à l'oxygénation peut être importante dans les environnements de coeurs chauds (hot cores) où les températures du gaz sont suffisamment élevées pour franchir les barrières de réaction (qui peuvent être de quelques milliers de kelvins pour la formation des  $HCCO$  et de  $\sim 700$  K pour la formation des  $H_2CCO$ ). Les milieux riches en oxygène atomique à une température relativement élevée ne devraient donc pas être caractérisés par la présence de grands hydrocarbures insaturés ou PAH.

La détection récente de HCCO et de H<sub>2</sub>CCO en milieu froid (Agúndez et al. 2015) a soulevé plusieurs questions sur l'origine de ces molécules. En effet, les observations rapportent la détection de HCCO vers le coeur sans étoile Lupus-1A et le nuage moléculaire L483, avec des abondances de 10<sup>-11</sup> par rapport à H<sub>2</sub> (Agúndez et al. 2015). H<sub>2</sub>CCO a également été détecté dans ces deux régions, et est ~ 10 fois plus abondant que HCCO. En raison des basses températures dans ces milieux, la présence de HCCO ne peut s'expliquer par des réactions en phase gazeuse et son abondance calculée reste 6 ordres de grandeur en dessous de celle calculée pour H<sub>2</sub>CCO (Occhiogrosso et al. (2013)). Une autre voie de formation a été proposée (Wakelam et al., 2015) où les réactions sur la poussière permettraient au CCO solide de réagir avec les atomes H pour former efficacement HCCO (Wakelam et al., 2015). Comme cette réaction est exothermique, la désorption chimique pourrait expliquer son rejet dans la phase gazeuse. Cette voie de formation reproduit l'abondance des HCCO dans les nuages sombres.

H<sub>2</sub>CCO a été observé dans différents PDR avec des champs de rayonnement UV importants (barre d'Orion et Mon R2 avec  $\chi=10^4$ - $10^5$ ) et plus faibles (tête de cheval,  $\chi=60$ ). Dans la barre d'Orion (Cuadrado et al., 2017), le H<sub>2</sub>CCO a été détecté et une abondance de  $0,9 \times 10^{-10}$  (densité relative par rapport à H<sub>2</sub>). Dans Mon R2, H<sub>2</sub>CCO a également été détecté (Trevio-Morales et al. en préparation). Le H<sub>2</sub>CCO a été détecté dans la tête de cheval, avec des abondances par rapport à H<sub>2</sub> trois fois plus élevées dans la PDR que dans le noyau (Guzmán et al., 2014). Cependant, HCCO n'a pas été détecté dans ces PDR. On note que dans ces PDR, des PAH ont été détectés ((Peeters et al., 2002) pour la barre d'Orion, Berné et al. (2009) pour Mon R2 et (Compiègne et al., 2007) pour la tête de cheval).

D'après les calculs effectués dans cette étude, la fragmentation des molécules de coronène peut se produire via l'isomère I<sub>2</sub> après la réaction d'une coronène avec un O(<sup>3</sup>P), comme le montre la figure 6.6. Le coronène réagit avec un O(<sup>3</sup>P) et l'oxygène est fixé sur un site supérieur. Ce coronène oxygéné est atteint par l'état de transition TS1, situé à +0,11 eV. Il peut alors atteindre l'isomère I2 via l'état de transition TS5 (+0,24 eV). L'hydrogénation de l'isomère I2 entraîne la fragmentation du coronène et la formation de H<sub>2</sub>CCO. Compte tenu de l'oxygénation des PAH, le taux peut s'écrire  $R_O = n_O \times v(O) \times n_{PAH} \times \sigma_{PAH} \times \exp\left(-\frac{E_f}{T_{gas}}\right)$ , où  $n_O$  est la densité des atomes d'oxygène, supposée être  $10^{-4} n_H$ ,  $v(O)$  est la vitesse thermique des oxygènes  $\frac{10^5}{\sqrt{m_O}} \sqrt{\frac{T_{gas}}{100}}$  cm s<sup>-1</sup>,  $\sigma$  la section de la réaction, prise comme 1.6 Å<sup>2</sup> (comme dans Mennella et al. (2012) pour l'hydrogénation),  $n_{PAH}$  est la densité des PAH, prise comme  $10^{-7} n_H$  et  $E_f$  est la plus grande barrière impliquée dans les réactions successives entraînant la fragmentation en H<sub>2</sub>CCO. Le taux d'oxygénation conduisant à la fragmentation est alors,  $R_O=9.6 \cdot 10^{-24} n_H^2 \sqrt{(T_{gas})} \exp\left(-\frac{E_f}{T_{gas}}\right)$  s<sup>-1</sup>. D'autres taux, s'il y a lieu, comme l'accrétion de H ne sont

pas des taux limitatifs.

La congélation des PAH sur la glace se produit à des extinctions plus élevées que les réactions avec les atomes d'oxygène. Le taux peut être calculé comme suit :

$$R_{ice} = n_{PAH} \times v(PAH) \times \sigma_{dust} \times n_{dust}.$$

Dans cette expression,  $v(PAH)$  est la vitesse thermique des PAH écrite  $\frac{10^5}{\sqrt{m_{PAH}}} \times \sqrt{\frac{T_{gas}}{100}} \text{ cm s}^{-1}$ ,  $\sigma_{dust}$  est la section de poussière (nous prenons la poussière avec 0.1  $\mu\text{m}$  de rayon), et  $n_{dust} = 10^{-12} n_H$ . Le taux de gel des PAH sur la poussière est donc de  $R_{ice} = 2,7 \times 10^{-26} \times n_H^2 \times \sqrt{T_{gas}}$ . Pour  $T_{gas} = 100\text{K}$ ,  $\frac{R_O}{R_{ice}} = 1.80 \times 10^{-9}$ . Dans ce cas, la congélation des PAH sur de la poussière de glace est le mécanisme dominant pour éliminer les PAH de la phase gazeuse. Pour les PAH très chauds où  $T_{gaz} \gg 380 \text{ K}$ , alors  $\frac{R_O}{R_{ice}} > 1$  et ainsi l'oxygénation des PAH et leur fragmentation ultérieure pourraient être la principale transformation chimique des PAH. Il est à noter que pour les PDRs chauds à  $T_{gaz} \sim 300\text{K}$ , il ne faut que quelques centaines d'années aux PAHs pour réagir avec l'oxygène, suivant une voie de fragmentation. Il s'agit d'une très courte période dans la durée de vie d'un nuage. A 100 K cependant, ce temps devient  $\sim 10^9$  ans. Par conséquent, la voie de fragmentation proposée dans cette étude où un fragment de PAH en  $\text{H}_2\text{CCO}$  peut être facilement atteint dans des PDRs chauds sur de très courtes périodes.

## 6.6 Conclusion

Dans ce travail nous avons étudié la réactivité des atomes de  $\text{O}(^3\text{P})$  avec des molécules de coronène déposées sur une surface en graphite. Expérimentalement, les systèmes coronène + H, coronène + O et coronène + H + O ont été considérés. Les principaux résultats sont que l'oxygénation du coronène est plus efficace que l'hydrogénation et entraîne des fragmentations importantes. À l'appui de ces résultats, des calculs DFT sur le système coronène +  $\text{O}(^3\text{P})$  ont été effectués. L'un des principaux résultats est que les atomes d'O peuvent s'adsorber sur les bords des molécules de coronène avec une petite barrière (0,11 eV, c'est-à-dire  $\sim 1275 \text{ K}$ ). Nos calculs ont montré que les réactions directes de fragmentation, conduisant aux molécules HCCO, ne sont pas favorables énergétiquement dans l'état triplet. De plus, nous avons proposé un schéma de fragmentation, impliquant l'hydrogénation de molécules de  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}$ , qui peut mener à la formation de  $\text{H}_2\text{CCO}$ . Ce schéma de fragmentation est favorable énergétiquement. En estimant les taux de réaction des PAH avec l'oxygène dans le MIS, nous pouvons conclure que la barrière d'oxydation est suffisamment faible pour que, dans un gaz de 300 K, l'oxydation des PAH devienne une voie de destruction à prendre en compte et une source potentielle de kétène ou même de kétényle.



# Étude préliminaire : interaction de l'eau et du coronène avec le graphite

---

## 7.1 Introduction

L'interaction des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) et de leurs dérivés substitués avec de l'eau revêt une importance primordiale dans un certain nombre de contextes (Simon et al., 2017). Par exemple, dans l'industrie du pétrole, de gros efforts sont déployés pour caractériser les molécules d'asphaltènes et comprendre leur agrégation en présence d'eau (Ghosh et al., 2016). Les PAH sont également pertinents en science de l'atmosphère car ils sont abondants, en effet ils sont produits efficacement en tant que sous-produits de processus naturel (combustion de la biomasse) ou d'activités humaines (combustion de combustibles fossiles) (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1986). L'atmosphère terrestre contient également des aérosols, définis comme des particules fines solides ou liquides en suspension dans l'air. Dans ces environnement, les PAH ayant plus de trois cycles peuvent s'adsorber sur ces particules (arérosols carbonés, oxydes de fer et particules glacées) (Callén et al., 2008).

Les PAH sont également d'une grande importance dans un contexte astrophysique. Comme déjà mentionnées dans le premier chapitre, les PAH sont soupçonnées être à l'origine des bandes d'émission infrarouge interstellaires (Leger and Puget, 1984; Allamandola et al., 1985) et sont présents sous la forme d'une population mixte de molécules neutres et ionisées en phase gazeuse (Tielens, 2008). Dans les nuages moléculaires denses sont extrêmement froids ( $T < 50$  K), la plupart des PAH de ces milieux devraient être efficacement condensés sur des grains de poussière, soit sous forme des agrégats de PAH (ou bien des très petits grains VSGs) ou sous forme de " molécules invitées " dans des manteaux de grains glacés, comme c'est le cas de la plupart des autres molécules interstellaires (Sandford and Allamandola, 1993). A leur tour, les VSGs peuvent servir de noyaux de nucléation et ainsi être recouverts de glace (Michoulier, 2017). Un autre scénario suppose qu'un PAH individuel puisse s'adsorber sur un manteau de glace et être en surface ou bien emprisonné dans le manteau de glace comme pour d'autres molécules (Brooke et al., 1999). Dans ces

derniers, les espèces gazeuses se condensent sur les grains de poussière et ce sont ceux ayant un manteau de glace d'eau qui nous intéressent. Les molécules adsorbées incluses dans le manteau glacé évoluent par des processus thermiques et/ou photochimique pour former des molécules plus complexes (Peeters, E. et al., 2002).

Les PAH interagissent avec  $H_2O$  à basses températures dans un certain nombre d'environnements astrophysiques et atmosphériques. Dans ce contexte, ce chapitre a pour un but d'apporter des éléments nouveaux de compréhension de ces systèmes en caractérisant le comportement de la glace d'eau en interaction avec des PAH. Nous avons réalisés une étude préliminaire de l'interaction de l'eau et du film de coronène en comparaison avec le graphite. Nous avons en particuliers voulu étudier l'interrelation entre le type de surface et les différentes morphologies de la glace d'eau. Pour cela nous avons d'abord utilisé les méthodes classiques de la TPD, puis afin d'étudier les processus de croissance, nous avons réalisé des expériences de TP-DED et de DED isothermes.

## **7.2 La désorption de l'eau sur le graphite et sur le coronène : Par la méthode de TPD**

### **7.2.1 Désorption de l'eau sur le graphite**

#### **Expérience :**

Une fiole d'eau purifiée est mise en place, la glace non-poreuse est préparée en plaçant le diffuseur d'eau loin de la surface portée à 110 K. De cette façon, l'eau se pulvérise dans l'ensemble du volume de l'enceinte avant de rencontrer la surface. Dans ce cas la pression monte dans toute l'enceinte et on maintient cette pression à  $10^{-8}$  mbar pendant le dépôt. Un logiciel sous labview mesure la pression et permet de déduire exactement la quantité d'eau déposée. On estime la quantité d'eau déposée (surface à 110 K), en intégrant dans le temps la pression partielle d'eau en supposant le coefficient de collage proche de l'unité. Après le dépôt, la vanne d'entrée est ensuite fermée. Nous attendons que la pression redescende à  $10^{-10}$  mbar avant de procéder au lancement d'un spectre TPD. Dans cette expérience nous avons déposé différentes doses (0,48 ML et 1,07 ML ) d'eau sur le graphite à 110 K. Ensuite on réchauffe l'échantillon à vitesse constante (12 K/min). Les courbes de TPD sont présentées figure 7.1 .

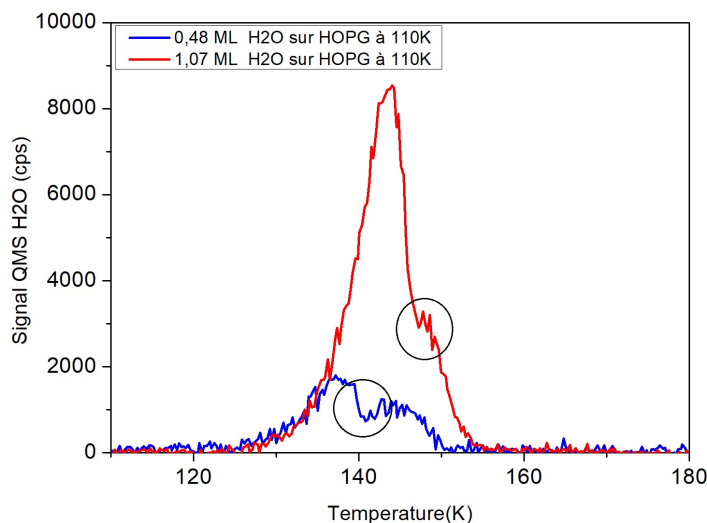


FIGURE 7.1 – Spectres TPD de couvertures en sous monocouche de l'eau sur le graphite à 110 K. Les cercles signalent un changement de phase.

### Résultats :

La figure 7.1 montre les courbes de désorption de l'eau sur le graphite à 110 K. Nous observons sur cette figure, un front de montée unique et un décalage des maximums vers les hautes températures avec l'augmentation de la couverture. C'est la signature d'un TPD d'ordre zéro, signifiant que la désorption est indépendante du nombre de molécules. Nous observons aussi la transition de la phase amorphe à la phase cristalline signalée par un cercle sur la figure. En effet à basse température, l'eau se condensera immédiatement avec peu de réarrangements internes, la glace sera amorphe. À plus haute température ( $>140\text{K}$ ), la condensation sera plus lente, la glace sera cristalline. Ici nous avons déposé de la glace amorphe, et c'est sous cette forme que débute la désorption. La transition de phase est visible sur le spectre TPD d'eau par l'apparition d'un palier, car l'énergie de liaison de cette phase est plus grande, et donc le taux de désorption plus faible. La présence de ce palier indique qu'il y a bien eu cristallisation malgré les faibles épaisseurs.

Ensuite nous avons réalisé des expériences avec des films légèrement plus épais et nous avons traité les données expérimentales pour obtenir l'énergie de désorption des molécules. Nous avons utilisé un programme qui prend comme paramètre la distribution d'énergie, le paramètre A et le nombre de molécules initialement sur la surface. Ce modèle est brièvement décrit ([Amiaud, 2006](#)). La figure 7.2 montre les meilleurs ajustements des courbes TPD de l'eau pour des doses élevées (2,04ML, 3,12ML et 4.2ML) sur la surface en graphite.

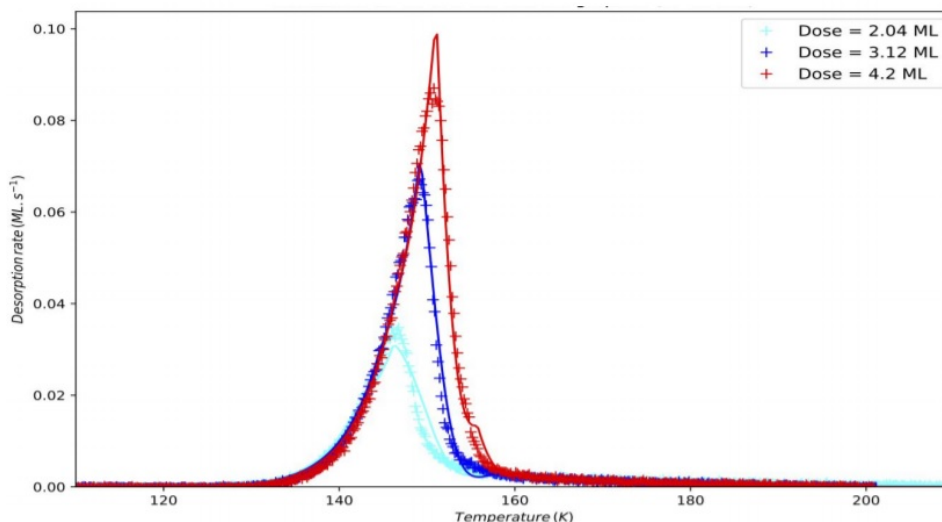


FIGURE 7.2 – TPD de l'eau désorbant depuis le graphite (points) et simulations par sommation de TPD indépendants de valeur d'énergies d'adsorption discrètes également espacées.

Le résultat de l'analyse est présentée figure 7.3 . On a cherché à trouver quelle était la combinaison de TPD (d'énergie d'adsorption unique) indépendants qui reproduisait le mieux les expériences. On trouve qu'une énergie unique autour de 4850K reproduit à elle seule bien l'ensemble des courbes de désorption. Les populations des autres énergies de désorption possibles sont presque toutes nulles. Cette énergie est dans la barre d'erreur des différentes mesures de l'énergie de désorption de la glace cristalline ([Fraser et al., 2001](#); [Speedy et al., 1996](#)).

Le modèle ne simule pas explicitement de transition de phase. L'eau désorbe de façon homogène, alors qu'elle a probablement cristallisé en CFC. Dans ce genre de modèle, puisque les énergies de liaison des phases amorphes et cristallines sont assez voisines, elles apparaissent comme deux histogrammes voisins. Au plus on peut deviner le mécanisme en voyant évoluer la seule population de glace cristalline, dont l'énergie est repéré par une ligne orange sur la figure. Mais on peut très bien conclure que pour des films plus importants de l'eau sur le graphite, la cristallisation est plus rapide que la désorption. On peut également conclure que l'eau forme un film ou des cristallites "homogènes" sans interaction avec la surface probablement hydrophobe. L'absence de transition de phase pourrait laisser penser que le graphite aide à la réorganisation de l'eau, où qu'à défaut il ne la ralentit pas. On est dans la limite des couches minces et il n'est pas complètement étonnant que la réorganisation puisse se faire sans ou avec peu de désorption préalable de la phase amorphe, d'énergie d'adsorption légèrement inférieure et qui est mieux observée avec des échantillons d'eau plus épais et sur des substrats d'or ou de cuivre, comme celle présentée en introduction.

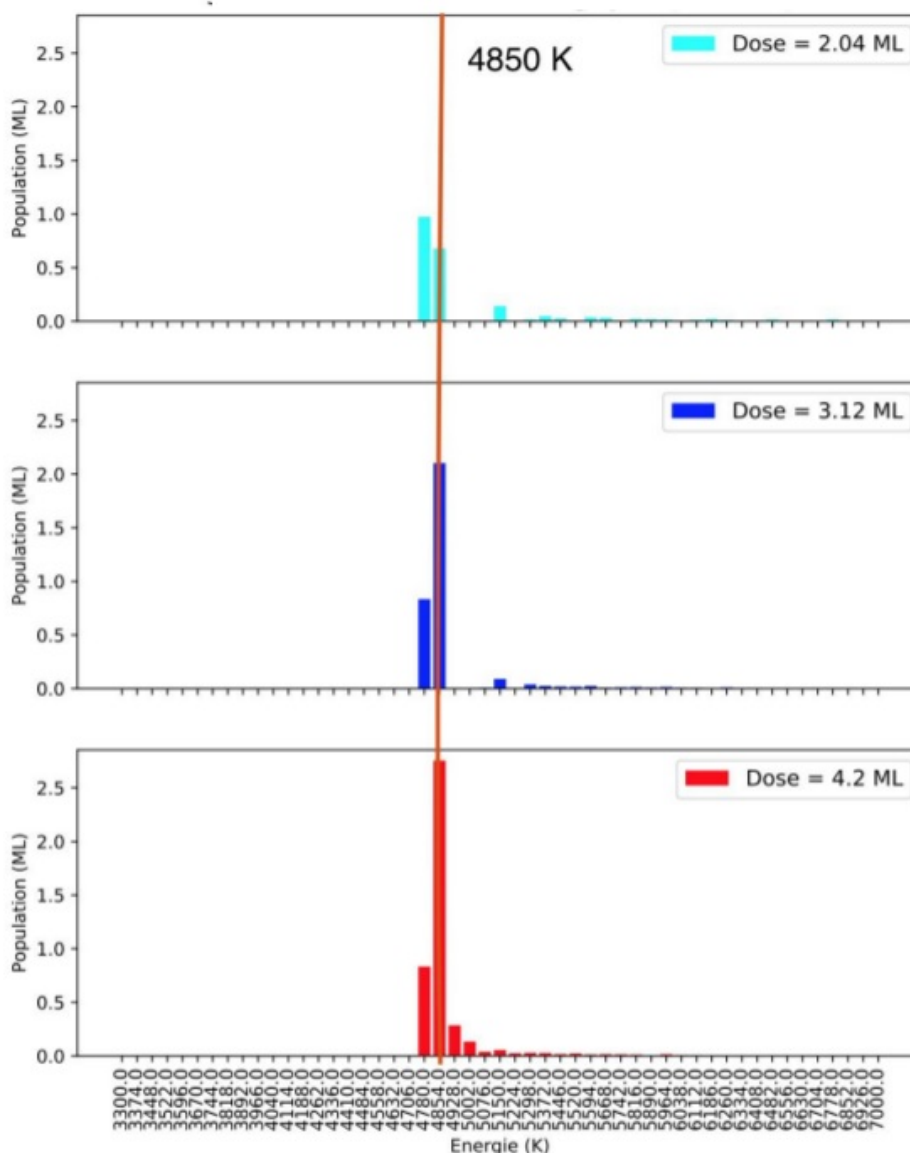


FIGURE 7.3 – Distributions des populations obtenues par ajustement de TPDs indépendantes de couverture en multicouche de l'eau sur graphite à 110K

### 7.2.2 Désorption de l'eau depuis un film de coronène

**Expérience :** Dans cette expérience, nous intéresserons l'interaction entre la molécule d'eau et le coronène. Pour cela, on a réalisé deux dépôts ( $H_2O$  et  $C_{24}H_{12}$ ) consécutifs. Dans une première partie, on dépose un monocouche de coronène sur la surface à 280K, puis on l'a refroidit à 110K afin de déposer ensuite différentes doses d'eau par la méthode dite de background. On réchauffe ensuite l'échantillon à vitesse constante (12K/min). Les courbes de TPD sont présentées en figure 7.4.

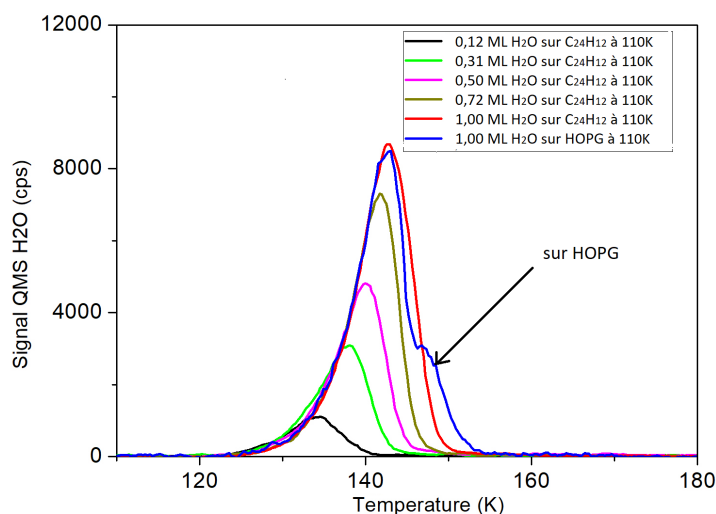


FIGURE 7.4 – Spectres TPD de couvertures en sous monocouche de l'eau sur un film coronène à 110 K. Les cercles signalent un changement de phase.

### Résultats :

Dans la figure 7.4 montre les de TPD pour différentes doses de H<sub>2</sub>O (0,12ML, 0,31ML, 0,50ML, 0,72ML et 1ML) sur un film coronène à 110K. A titre de comparaison, nous avons pris une courbe de TPD de la figure 7.1 afin de les comparer à celles de résultats de l'eau sur le coronène. Dans cette figure, on observe un front de montée unique et un décalage des maximums vers les hautes températures avec l'augmentation de la dose. C'est la signature d'un TPD d'ordre 0, signifiant que la désorption est indépendante du nombre de molécules. Nous n'observons pas de transition de phase. Ce pourrait être une indication que la glace d'eau reste amorphe et trouve des difficultés à cristalliser. Nous n'avons aucune indication quant à la morphologie du film de coronène, mais l'on sait qu'il doit s'absorber préférentiellement à plat.

Dans la figure 7.5, montre la population de surface en (ML) de l'eau sur le coronène en fonction de l'énergie de désorption de l'eau en (K), pour la couverture d'exposition multicouche. On voit cette figure que la distribution d'énergie est très élargie, pour une partie (un tiers environ) vers des énergies plus faibles. Ce qui est sûr c'est que l'élargissement montre que les coronènes ont une interaction très forte avec l'eau contrairement au cas du graphite, et ce même pour des couches relativement épaisse. C'est donc bien probablement une signature de l'interaction de la glace plus que l'interaction d'une molécule unique (ou une géométrie particulière d'adsorption de la molécule d'eau sur coronène). Le panneau inférieur, où une exposition de  $N = 11,05$  ML d'eau sur le coronène, montre un deuxième pic autour de 5596K. Cette dernière peut être une cristallisation différente (hexagonale ou spécifique).

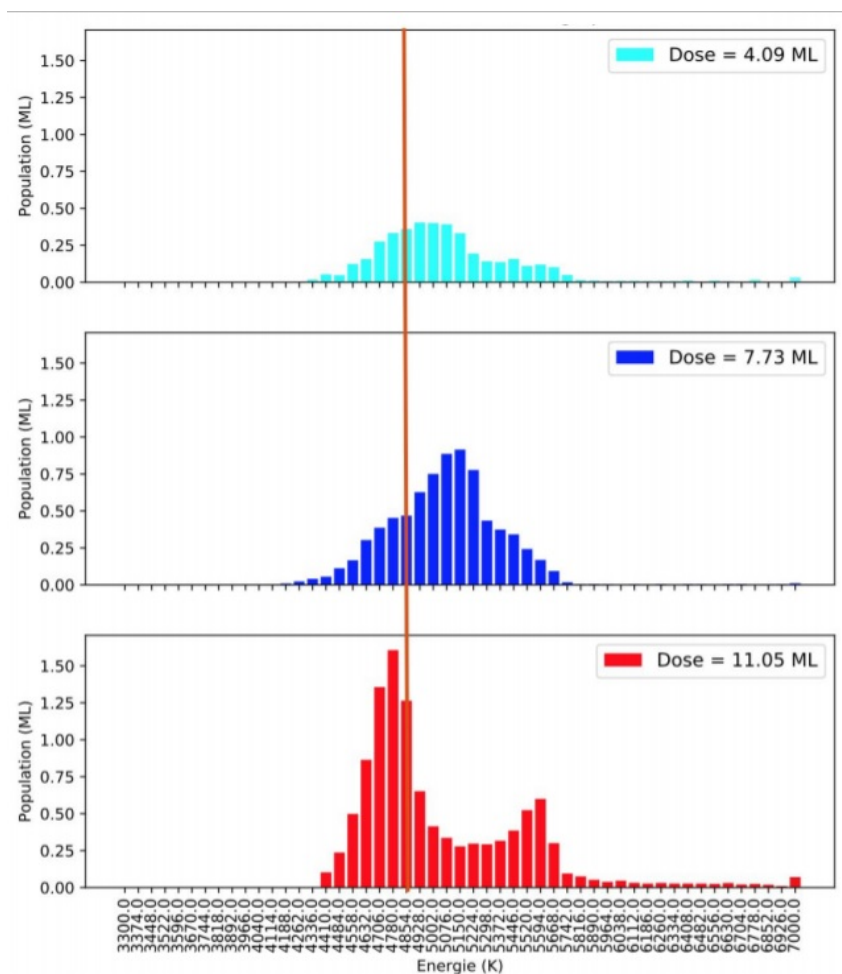


FIGURE 7.5 – Distributions des populations obtenues par ajustement de TPDs indépendantes de couverture en multicouche de l'eau sur un film de coronène à 110K

## 7.3 Les TP-DED et Isothermes de l'eau sur graphite et sur coronène.

Le but de cette partie est de suivre l'évolution de l'adsorption de l'eau sur le graphite et le coronène en fonction de la température du substrat.

### 7.3.1 Expériences TP-DED de D<sub>2</sub>O sur les deux substrats

Expériences :

On dépose un film de coronène à 280K sur le graphite qui a pour un but de recouvrir tous les sites d'adsorption du graphite. Ensuite, on refroidit la surface à 160K. On ouvre la vanne du jet 1 pour déposer D<sub>2</sub>O sur le coronène, puis, nous effectuons des TP-DED (la

désorption durant l'exposition) tout en réduisant lentement (2K/min) la température de l'échantillon de 160K à 100K. Le spectromètre de masse quadrupôle (QMS) est alors placé près de la surface, et est situé près de l'angle de réflexion spéculaire opposé à la ligne du jet et les espèces désorbantes (ou réfléchies) de la surface sont mesurées en continu, voir figure 2.8 chapitre 2. La diminution linéaire de la température est un aspect important. En fait, cela nous permet d'avoir une surface libre d'adsorbats au moins dans la phase à haute température de l'expérience. Dans le régime à basse température, la densité de surface est plus discutable, contrairement à la couverture à haute température. On a répété le même processus pour l'expérience D<sub>2</sub>O sur graphite, en gardant les mêmes conditions expérimentales (le même flux, la même pression et le même jour). Le résultat se trouve sur la figure 7.6.

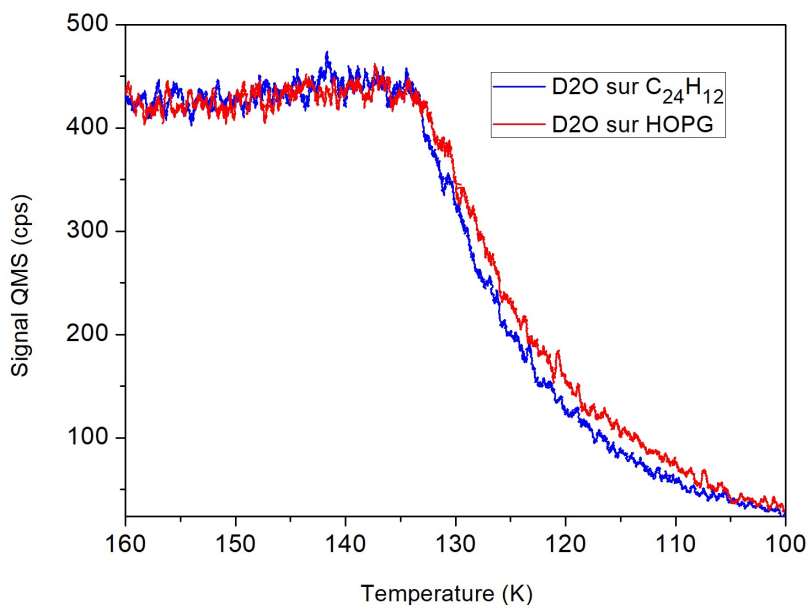


FIGURE 7.6 – TP-DED pendant l'exposition au faisceau D<sub>2</sub>O sur le coronène et sur graphite. Les TP-DED ont été réalisés avec une rampe de 2K/min

### Résultats :

La figure 7.6 présente les spectres expérimentaux TP-DED obtenus lors dépôts D<sub>2</sub>O sur le graphite (courbe rouge ) et sur le coronène (bleu). Dans chaque cas, la tendance des données expérimentales suit le même schéma :

- À des températures élevées (supérieures à 135 K), nous observons que le signal de la masse D<sub>2</sub>O détectée par le QMS reste constant sur un plateau (420 cps/s), ce qui signifie que le nombre de molécules sortant de la surface est constant. Ce comportement en plateau indique que le flux de désorption D<sub>2</sub>O égale avec le flux entrant de particules sur les substrats (graphite ou le coronène). La désorption est



plus rapide que l'accrétion et empêche toute croissance.

- Aux températures inférieures à 135 K, les deux courbes commencent à baisser ou le flux de désorption est réduit avec la diminution de la température. Cette diminution du signal  $D_2O$  est due aux molécules  $D_2O$  qui commencent à s'adsorber à la surface.
- À basse température ( $\sim 100$  K), où les molécules  $D_2O$  ne se désorbent plus de la surface (à l'exception d'une petite fraction qui rebondit sur la surface sans s'y adapter).

Les différences entre les trois cas peuvent être interprétées en fonction de la température d'adsorption. Si l'on compare les deux courbes, entre 160 à 135 K, les deux courbes sont presque identiques. Mais à des températures inférieures à 135 K, la courbe  $D_2O$  sur graphite est décalée vers des températures légèrement plus basses à la courbe  $D_2O$  sur coronène. Ceci explique que les molécules de  $D_2O$  collent plus au coronène ou rédesorbent moins vite que du graphite. On s'attendait à voir le contraire puisque l' $E_{binding}$  du coronène est inférieur ou égale  $E_{binding}$  du graphite.

### 7.3.2 Expériences des isothermes $D_2O$ sur le graphite et sur le coronène

#### Expérience :

Dans cette section, nous nous concentrons sur le suivi de l'adsorption et la désorption de  $D_2O$  sur les deux substrats à une température donnée en fonction du temps. En effet, nous avons réalisé cinq expériences d'isotherme de 12min de  $D_2O$  sur les deux surfaces (graphite et coronène). Au cours de ces expériences, le QMS était alors placé près de la surface, et situé près de l'angle de réflexion spéculaire opposé à la ligne du jet. A cette position le QMS détecte les espèces qui désorbent sur la surface. Ensuite, nous avons envoyé les molécules des  $D_2O$  (par jet) à la surface à une température fixe pendant 12 minutes. Puis après chaque isotherme, la température de la surface est diminuée à 110K et le QMS est retourné et placé en face de la surface, et on procède à un TPD en utilisant une rampe de chauffage de 12K/min. De cette façon, nous pouvons avoir une idée de la morphologie de la glace sur les coronène et le graphite à une température de dépôt de surface donnée. Les résultats expérimentaux sont présentés en figure 7.7 et 7.8.

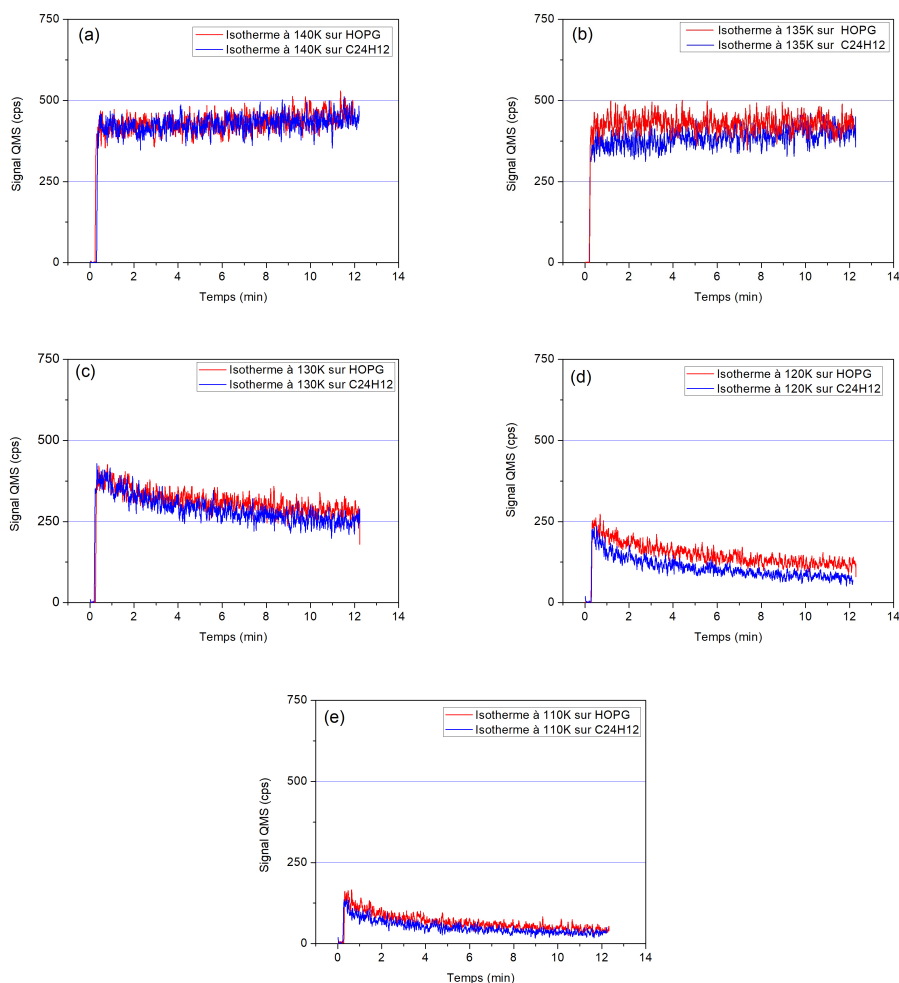


FIGURE 7.7 – Spectres des isotherme  $D_2O$  sur le coronène et le graphite.

### Résultats :

La figure 7.7-a montre le spectre de l'isotherme  $D_2O$  déposée sur le coronène et le graphite pendant 12 minutes. Dans cette figure, à partir de  $t > 0$ , qui correspond au moment de l'ouverture de la vanne du jet  $D_2O$ , nous observons que le signal de la masse  $D_2O$  détecté par le QMS augmente rapidement à une valeur limite correspondant à un plateau constant (420 coups/s) et identique pour les deux substrats. Ceci indique que le flux de désorption de l'eau sur le graphite est identique à celui du coronène.

La figure 7.7-b présente l'isotherme à 135K. Dans cette figure, on commence à percevoir de l'effet d'impact de premières molécules d'eau sur le substrat. On remarque une légère différence par rapport aux deux plateaux de la figure 7.7-a. On voit que le spectre désorption l'eau sur le coronène est légèrement influencé par la température du substrat. En revanche le spectre  $D_2O$  sur graphite, le plateau (en rouge) reste identique à celle du figure 7.7-a . On en déduit donc qu'à cette température la glace se forme sur le coronène

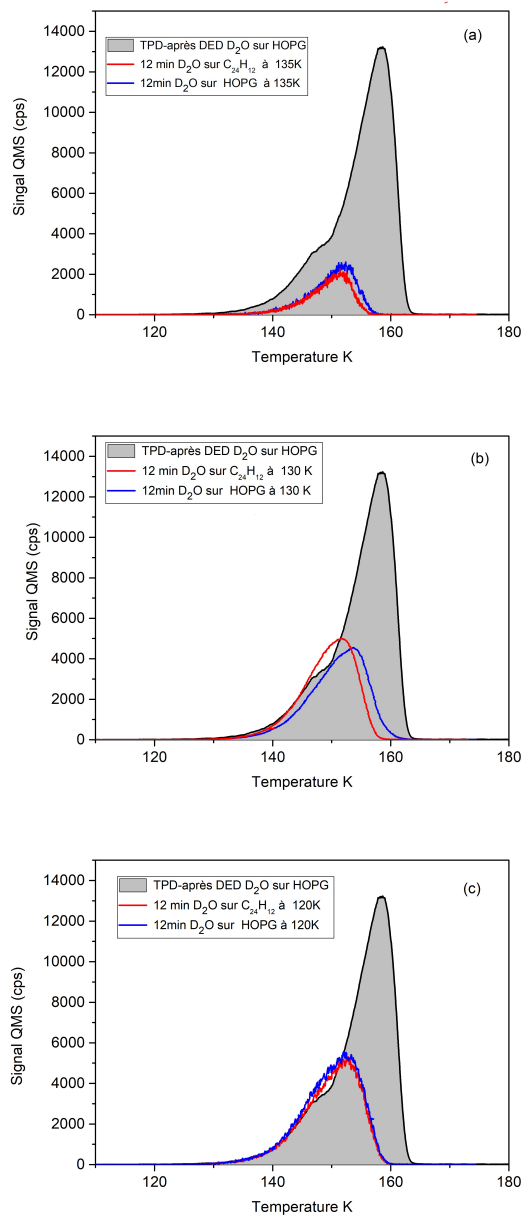
et pas sur le graphite.

Pour la figure 7.7-c illustre l'isotherme à 130K, on observe dès la première minute que les molécules incidentes retournent en phase gazeuse et que les molécules adsorbées favorisent le collage des molécules aux substrats. Cela peut être du à un meilleur transfert d'énergie de D<sub>2</sub>O sur D<sub>2</sub>O lors de l'impact ou bien au fait que l'énergie de liaison des clusters est plus importante que celle des molécules isolées (Marseille and Cazaux, 2011). Nous observons également que le niveau du plateau est de 250 coups par seconde, ce qui correspond à la moitié du niveau du plateau de la figure 7.7-a. Ce comportement du plateau indique que le flux de désorption est environ égal à la moitié du flux entrant à la surface. La glace croît de plus en plus vite au cours des 12 minutes et le taux d'accrétion effectif plafonne à 50%.

Les figures 7.7-d et 7.7-e présentent les isotherme à 120 K et 110 K. Sur cette figure on constate que dès le début le signal est plus faible, ce qui indique une forte accrétion. Puis le collage augmente (ou la désorption diminue). On constate à nouveau que la capture de l'eau par le filme de coronène est plus efficace.

Le spectre de la figure 7.8 montre les courbes TPD réalisées après chaque isotherme. Nous avons choisi trois températures notables correspondant respectivement à 135, 130 et 120K. En outre, à des fins de comparaison, nous avons pris la courbe de TPD-après DED de la figure 7.6 de l'eau sur le graphite afin de les comparer à celles des TPD-après isothermes. Sur cette courbe, nous observons a transition de la phase amorphe à la phase cristalline qui est visible sur le spectre TPD par l'apparition de palier. Les points importants de la figure 7.8 peuvent être expliqués comme suit :

- Les courbes TPD-après isotherme 12min D<sub>2</sub>O à 135K est illustrée à la figure 7.8-a. On remarque que la désorption de l'eau est en phase cristalline sur les deux substrats. Car ces deux TPD suivent la deuxième pente qui illustrent la cristallisation de la glace d'eau sur la surface.
- Les courbes TPD-après isotherme 12min D<sub>2</sub>O à 130K est illustrée dans la figure 7.8-b. Dans ce figure, on peut voir l'effet des substrats sur la morphologie de la glace d'eau. À 130K, la courbe de l'eau sur graphite (rouge) montre uniquement la phase cristalline. Par contre la courbe d'eau sur coronène montre une première pente qui coïncide avec la phase amorphe de la courbe noire à environ 142 K qui précède le palier de la transition de phase (amorphe-cristaline). Ceci indique que le coronène retarde la cristallisation de la glace par rapport au graphite.
- La figure 7.8-c montre les courbes TPD-après isotherme 12min D<sub>2</sub>O à 120K. Nous observons quelle soit le substrat, l'allure de courbe de TPD de l'eau a la même structure amorphe pour le coronène et le graphite.

FIGURE 7.8 – Spectres des TPD après isotherme  $D_2O$  sur le coronène et le graphite.

## 7.4 Conclusions & Perspectives

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats des études préliminaires d'adsorption et de désorption de l'eau sur graphite et coronène. Nous avons utilisé deux méthodes (TPD et TP-DED, l'une isotherme et l'autre en température décroissante).

Nous avons d'abord constaté (par TPD) que le coronène empêche la cristallisation de couche minces d'eau, alors que cette dernière a lieu sur le graphite. Les énergies de liaisons et la dynamique de désorption de l'eau sont différentes pour le coronène et pour le graphite. On note la présence d'un second pic ou famille de désorption pour le film

de coronène ainsi qu'un étalement des distribution d'énergies de désorption, semblant indiquer une difficulté pour les films d'eau de quelques monocouches à cristalliser sur le coronène. Les expériences de TP DED ont montré une propension plus marquée du film de coronène à accreter la glace. On ne sait pas cependant pas si c'est une effet de redésorption plus faible ou un effet de capture plus grand. Pour les deux substrats la présence de germe d'eau augmente la capture et elle devient plus efficace quand de la glace a commencé à se former. On note que la formation à 130 K et en dessous se fait dans une phase amorphe et non cristalline même si l'énergie de liaison des cristaux devrait être plus favorable à la croissance de glace cristalline. Aux épaisseurs testées on voit bien que le type de la surface est critique. On penche donc le scénario d'une efficacité accrue de capture (et nucléation) du film de coronène plutôt qu'à un effet lié à la présence d'énergies de liaison plus élevées. Ces dernières ne se révèlent de toute façon qu'à des épaisseurs plus importantes. Ainsi, le film de coronène accélère la croissance de la glace d'eau amorphe dans les conditions de faibles pression. La cristallisation semble difficile, et on a l'impression qu'elle ne se produit que par changement de phase, et non directement par formation. Ces expériences sont en bon accord avec les calculs théoriques de (Simon et al., 2019), qui ont montré que les petits agrégats de glace d'eau de 8 molécules qui isolés ont tendance à s'organiser en structures pré-CFC étaient perturbés par la présence d'un PAH, et on observe que les agrégats présentent un grand degré d'amorphisation. Or ces petits agrégats sont les germes de la glace, et on comprend que s'ils peinent à se former nous n'observons pas de glace cristalline.

Ces résultats pourraient avoir des implications astrophysiques. Nous pensons donc que l'on devrait peut être considérer l'énergie de liaison de la glace amorphe pour les processus d'accrétion et celle de la glace cristalline pour ceux de la désorption. Autrement dit, une fois remise ne phase gazeuse la glace d'eau a sans doute plus de difficulté à revenir en phase solide. Cela pourrait jouer en rôle dans les fronts de sublimation des glaces (snowlines) ou dans la dynamique désorption des comètes où l'on observe de la redéposition.

# Conclusions & perspectives

---

## 8.0.1 Conclusions

Pour aller plus loin dans la compréhension du processus de formation des étoiles et des planètes, et donc du MIS qui les engendre, il faut mieux comprendre l'interaction entre le gaz et les poussières interstellaires. Parmi ces poussières, les surfaces carbonées et leur évolution sont au coeur de la recherche actuelle. Au cours de cette thèse, nous avons cherché à comprendre si (ou comment) le graphite et un film coronène étaient des surfaces qui pouvaient présenter des différences à l'issue de leur interaction avec l'oxygène et l'eau.

Dans la première partie de cette thèse, nous avons ainsi étudié l'interaction de l'oxygène (atomique et moléculaire) avec nos deux surfaces modèles qui simulent les grains de poussière du milieu interstellaire. Ces expériences ont été faites avec le dispositif expérimental FORMOLISM installé à l'université de Cergy-Pontoise. Cette première partie porte sur quatre axes principaux :

Dans le chapitre 3, la désorption des molécules d'Oxygène ( $O_2$ ) a été étudiée expérimentalement sur un film de coronène et de graphite (HOPG) à 15 K dans les régimes sous-monocouche et monocouche, en utilisant la technique de TPD. Les résultats expérimentaux montrent que la désorption du  $O_2$  se fait à plus basse température sur le coronène que sur le graphite. Du point de vue énergétique nous avons montré que le  $O_2$  est moins lié au film de coronène qu'au graphite. En effet, l'énergie de liaison de l'oxygène adsorbé sur le graphite vaut 12,5 kJ/mol, et est plus élevée que l'énergie de liaison sur coronène qui vaut 10,6 kJ/mol. Ces résultats sont en bon accord avec les calculs théoriques du Dr Sabine Morisset (ISMO). L'ensemble nous montre que lors de la désorption de l' $O_2$ , ce sont les sites en couronne du coronène d'où provient l'essentiel des molécules. Les sites d'adsorption, bien centrés au dessus d'un cycle benzénique lui même entouré de 6 autres cycles benzéniques, sont rares sur un film de coronène alors qu'ils constituent l'essentiel de ceux du graphite. Par ce biais avons montré qu'on peut ainsi diagnostiquer si la surface de graphite est totalement couverte ou non de coronène.

Dans le chapitre 4 on cherche à obtenir une meilleure compréhension de la diffusion de l' $O_2$  sur la surface du graphite. Nous avons combiné une étude expérimentale et une

étude par simulation Monté-Carlo pour contraindre la diffusion et la désorption. Dans la partie expérimentale, nous avons introduit des sites de défaut à la surface du graphite. Alors nous avons pu observer des différences lorsque l'on fait varier la température de dépôt. Plus un dépôt est effectuée à une température proche de celle de la température de désorption, plus les molécules de l'  $O_2$  deviennent mobiles et peuvent diffuser à la surface pour trouver les sites défauts avec des énergies de liaison suffisamment élevées pour rester à la surface du graphite. Nous avons effectué des simulations Monté-Carlo et avons fait varier les paramètres de désorption et de diffusion sur la surface "propre" et vers les défauts. Nous avons faiblement contraint la diffusion sur la surface de graphite (le rapport entre énergie de diffusion et énergie de désorption est inférieur à 0,8), ce qui signifie que les molécules peuvent diffuser durant le TPD. Par contre la contrainte sur la diffusion vers les sites de défaut est plus forte, et dans ce cas le rapport entre diffusion et désorption doit être supérieur à 0,5. Mais comme on ne sait pas où sont localisés les défauts (nous avons fait l'hypothèse d'une répartition homogène), et que nous n'avons pas employé une grille assez grande permettant de bien contraindre la diffusion initiale, nous ne pouvons pas conclure définitivement.

Dans le chapitre 5, nous avons étudié l'interaction l'oxygène atomique sur le graphite à très basse température. Les expériences TPD de l'oxygène moléculaire que nous avons réalisé, ont servi d'outils pour étudier l'oxygénation du graphite. L'exposition de l'oxygène atomique sur le graphite conduit à une modification du réseau du graphitique et à la création des défauts sur la surface du graphite. Ces défauts induits par la présence ou l'action des atomes d'oxygènes induisent un changement de topologie de la surfaces. Cela crée des sites d'adsorption d'énergie plus élevées, mais également une distribution d'énergie de site plus étendue, signe de l'amorphisation (ou la cratérisation) de la surface. Ce résultat expérimental montre qu'il est possible d'oxyder efficacement du graphite à très basse température avec l'oxygène atomique.

Le chapitre 6 reprend l'article sur l'oxydation du coronène, auquel j'ai contribué en réanalysant les données et réalisant les figures. Dans ce travail, nous avons étudié la réactivité des atomes de  $O(^3P)$  avec des molécules de coronène déposées sur une surface en graphite. Expérimentalement, les systèmes coronène + H, coronène + O et coronène + H + O ont été considérés. Les principaux résultats sont que l'oxygénation du coronène est plus efficace que l'hydrogénation et entraîne des fragmentations importantes. À l'appui de ces résultats, des calculs DFT sur le système coronène +  $O(^3P)$  ont été effectués à l'ISMO par Dr Sabine Morisset, Dr Nathalie Rougeau et leurs collègues. L'un des principaux résultats est que les atomes d'O peuvent s'adsorber sur les bords des molécules de coronène avec une petite barrière (0,11 eV, c'est-à-dire  $\sim 1275$  K). Les calculs ont montré

que les réactions directes de fragmentation, conduisant aux molécules HCCO, ne sont pas énergétiquement favorables (en se limitant à l'état triplet). De plus, nous avons proposé un schéma de fragmentation, impliquant l'hydrogénation de molécules de  $C_{24}H_{12}O$ , qui peut mener à la formation de  $H_2CCO$ . Ce schéma de fragmentation est énergétiquement favorable. En estimant les taux de réaction des PAH avec l'oxygène dans le MIS, nous pouvons conclure que la barrière d'oxydation est suffisamment faible pour que, dans un gaz de 300 K, l'oxydation des PAH devienne une voie de destruction à prendre en compte et une source potentielle de kétène ou même de kétényle.

La seconde partie de la thèse porte sur l'interaction de l'eau avec les deux types de surface, et s'intéresse également aux différences lors de la phase de formation de la glace. Dans le dernier chapitre nous avons présenté les résultats des études préliminaires d'adsorption et de désorption de l'eau sur graphite et coronène. Nous avons utilisé deux méthodes (TPD et TP-DED) pour suivre l'adsorption et la désorption de l'eau sur les deux substrats. Nous avons constaté d'abord constaté que le coronène empêche la cristallisation de l'eau. Les énergies de liaisons et le comportement de l'eau vis à vis du coronène et graphite sont différents. On note la présence d'un second pic ou famille de désorption pour le film de coronène ainsi qu'un étalement des distribution d'énergies de désorption, semblant indiquer une difficulté pour les films d'eau de quelques monocouches à cristalliser sur le coronène. Les expériences de TP DED ont montré une propension plus marquée du film de coronène à accréter la glace. On ne sait pas cependant pas si c'est une effet de redésorption ou un effet de capture. Pour les deux substrats la présence de germe d'eau augment la capture et elle devient plus efficace quand de la glace à commencer à nucléer. On note que la nucléation à 130 K et en dessous se fait dans une phase amorphe et non cristalline même si l'énergie de liaison des cristaux devrait être plus favorable à la croissance de glace cristalline. Aux épaisseurs testées on voit bien que la présence de la surface est critique. On penche donc le scénario de la meilleure capture et nucléation du film de coronène plutôt qu'à des propriétés de binding énergies plus élevées. Ces dernière ne se révèlent de tout façon qu'à des épaisseurs plus importantes. Le film de coronène accélère la croissance de la glace d'eau amorphe dans les conditions de faible pression. La cristallisation semble difficile, et on a l'impression qu'elle ne se produit que par changement de phase, et non directement par formation.

## 8.0.2 Perspectives

Nous indiquons ici quelles pourraient être les pistes à poursuivre à l'issue de ce travail.

- La suite du chapitre 3 pourrait être la suivante : comme on a suggéré que l'énergie de désorption était plus importante pour les sites benzéniques de coeur, et non



de bord, il semble que la présence d'une grande surface de cycles benzéniques soit nécessaire pour voir apparaître le signature de ces sites d'adsorption, mais qu'à contrario les sites de bords ont une énergie très semblable. Nous pourrions donc tester cette hypothèse en utilisant des PAH ne possédant que des sites "de bord" tels que le benzène, naphthalène ou phénantrène, et au contraire l'ovalène ou plus grand.

- Chapitre 4 : il est important de refaire les simulations Monté-Carlo sur une grille plus grande de taille 30/75, afin de mieux simuler les contraintes expérimentales, et peut être réduire la borne supérieure du coefficient  $\alpha$ .
- chapitre 5 : il est sans doute nécessaire de refaire ces expériences à partir du meilleur graphite possible (grade-ZYA) et en supprimant par recuit thermique le maximum de défaut afin d'estimer les sections efficaces d'oxydation. En effet, l'oxydation rapide que nous avons constatée, est peut être rendue possible par ces défauts, qui ne feraient que croître sous l'effet de l'oxydation. De tels comportements ont en effet été observés avec l'hydrogénation. De surcroît, il semblerait utile d'étudier l'oxydation sous l'effet d'autres agents, tels que OH.
- Chapitre 6 : L'une des critiques de ce travail est que l'on ne sait pas si la surface de graphite qui se trouve sous le film de coronène influence l'oxydation de ces derniers. Pour tester ce point, on pourrait déposer les coronènes sur un film de Krypton qui isolerait de la surface de graphite, après avoir préalablement vérifié que l'oxygène atomique ne peut pas oxyder le graphite en diffusant au travers du Krypton. Enfin, il s'agirait de chercher à détecter directement les éléments de fragmentation du coronène, et l'on sait désormais que le kétène est à rechercher.
- chapitre 7 : Nous avons montré que l'état de surface, et probablement sa topologie à l'échelle moléculaire était un paramètre clé dans la dynamique de formation initiale de la glace. Nous aimerions bien savoir si on peut faire le lien avec des situations se produisant dans l'atmosphère terrestre et dans quelle mesure on peut adapter nos méthodes ou les extrapoler. On a vu cependant que ces processus étaient difficiles à appréhender. Il serait également intéressant de voir si des groupement chimiques, ou des singularités (comme l'inclusion d'un azote ou des groupes méthyliques ou alcooliques) changeraient le processus de nucléation initial de la glace.

Il va de soit que nos études pourraient être enrichies grâce à des données de spectroscopie infra-rouge, et nous espérons que le nouveau développement expérimental permettra de combiner plus efficacement les deux méthodes.

Je n'oublie pas que mon sujet de thèse initial prévoyait de réétudier l'hydrogénation des coronènes, même si cet aspect n'a pas pu aboutir. On espérait que la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène atomique sur des coronènes nous permettrait de répondre à la

question suivante : les PAH peuvent ils être les germes des manteaux glacés interstellaires, ou sont-ils transformés chimiquement lors de la croissance du manteau de glace ?

Au regard de ces trois années de travail, c'était un projet ambitieux, mais j'espère néanmoins avoir fait progresser la connaissance de l'interaction de l'oxygène avec les surfaces carbonées à très basse température, et avoir balisé les méthodes et outils de diagnostics nécessaires à la résolution de cette question.

# Bibliographie

---

- Accolla, M., Congiu, E., Manico, G., Dulieu, F., Chaabouni, H., Lemaire, J., and Pirronello, V. (2013). Morphology of the solid water synthesized through the pathway  $d+o_2$  studied by the sensitive tpd technique. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 429(4) :3200–3206.
- Acharyya, K., Fuchs, G., Fraser, H., Van Dishoeck, E., and Linnartz, H. (2007). Desorption of co and o2 interstellar ice analogs. *Astronomy & Astrophysics*, 466(3) :1005–1012.
- ADF2017 (2017). *SCM Theoretical Chemistry Vrije Universiteit, Amsterdam The Netherlands* <http://www.scm.com>.
- Agúndez, M., Cernicharo, J., and Guélin, M. (2015). Discovery of interstellar ketenyl (HCCO), a surprisingly abundant radical. *Astron. Astrophys.*, 577 :L5.
- Allain, T., Leach, S., and Sedlmayr, E. (1996). Photodestruction of pahas in the interstellar medium. ii. influence of the states of ionization and hydrogenation. *Astronomy and Astrophysics*, 305 :616.
- Allamandola, L., Tielens, A., and Barker, J. (1985). Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands-auto exhaust along the milky way. *The Astrophysical Journal*, 290 :L25–L28.
- Allamandola, L. J., Tielens, A. G. G. M., and Barker, J. R. (1989). Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons - The infrared emission bands, the excitation/emission mechanism, and the astrophysical implications. , 71 :733–775.
- Amiaud, L. (2006). *Interaction d'atomes et de molécules d'hydrogène avec des glaces d'eau à très basse température : formation de H2 dans le milieu interstellaire*. PhD thesis.
- Amiaud, L., Dulieu, F., Fillion, J.-H., Momeni, A., and Lemaire, J. (2007). Interaction of atomic and molecular deuterium with a nonporous amorphous water ice surface between 8 and 30 k. *The Journal of chemical physics*, 127(14) :144709.
- Andrews, H., Candian, A., and Tielens, A. G. G. M. (2016). Hydrogenation and dehydrogenation of interstellar PAHs : Spectral characteristics and H<sub>2</sub> formation. *Astron. Astrophys.*, 595 :A23.

- Appel, J., Bockhorn, H., and Frenklach, M. (2000). Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics : laminar premixed flames of C2 hydrocarbons. *Combust. Flame*, 12 :122.
- Bagsican, F. R., Winchester, A., Ghosh, S., Zhang, X., Ma, L., Wang, M., Murakami, H., Talapatra, S., Vajtai, R., Ajayan, P. M., et al. (2017). Adsorption energy of oxygen molecules on graphene and two-dimensional tungsten disulfide. *Scientific reports*, 7(1) :1774.
- Bansal, R., Vastola, F., and Walker Jr, P. (1970). Studies on ultraclean carbon surfaces : Ii. kinetics of chemisorption of oxygen on graphon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 32(2) :187–194.
- Barber, M., Evans, E., and Thomas, J. (1973). Oxygen chemisorption on the basal faces of graphite : an xps study. *Chemical Physics Letters*, 18(3) :423 – 425.
- Barckholtz, C., Barckholtz, T. A., and Hadad, C. M. (2001). A Mechanistic Study of the Reactions of H, O(<sup>3</sup>P), and OH with Monocyclic Aromatic Hydrocarbons by Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. A*, 105 :140–152.
- Beck, N., Meech, S., Norman, P., and Pears, L. (2002). Characterisation of surface oxides on carbon and their influence on dynamic adsorption. *Carbon*, 40(4) :531–540.
- Berné, O., Fuente, A., Goicoechea, J. R., Pilleri, P., González-García, M., and Joblin, C. (2009). Mid-Infrared Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and H<sub>2</sub> Emission as a Probe of Physical Conditions in Extreme Photodissociation Regions. , 706 :L160–L163.
- Berné, O., Joblin, C., Deville, Y., Smith, J. D., Rapacioli, M., Bernard, J. P., Thomas, J., Reach, W., and Abergel, A. (2007). Analysis of the emission of very small dust particles from Spitzer spectro-imagery data using blind signal separation methods. *Astron. Astrophys.*, 469 :575–586.
- Bernstein, M. P., Moore, M. H., Elsilá, J. E., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., and Zare, R. N. (2002). Side group addition to the polycyclic aromatic hydrocarbon coronene by proton irradiation in cosmic ice analogs. *The Astrophysical Journal*, 582(1) :L25–L29.
- Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., Gillette, J. S., Clemett, S. J., and Zare, R. N. (1999). UV Irradiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ices : Production of Alcohols, Quinones and Ethers. *Science*, 283 :1135–1138.
- Blyholder, G. and Eyring, H. (1959). Kinetics of graphite oxidation ii. *Journal of Physical Chemistry*, 63(6) :1004–1008.

- Boocock, G. and Cvetanovic, R. (1961). *Canadian J. Chem.*, 39 :2436.
- Boogert, A. C., Pontoppidan, K. M., Knez, C., Lahuis, F., Kessler-Silacci, J., van Dishoeck, E. F., Blake, G. A., Augereau, J.-C., Bisschop, S., Bottinelli, S., et al. (2008). The c2d spitzer spectroscopic survey of ices around low-mass young stellar objects. i. h<sub>2</sub>o and the 5-8  $\mu$ m bands. *The Astrophysical Journal*, 678(2) :985.
- Boonman, A., van Dishoeck, E., Lahuis, F., Wright, C., and Doty, S. (2000). Gas-phase h<sub>2</sub>o and co<sub>2</sub> towards massive protostars. In *ISO Beyond the Peaks : The 2nd ISO Workshop on Analytical Spectroscopy*, volume 456, page 67.
- Boschman, L., Reitsma, G., Cazaux, S., Schlathölter, T., Hoekstra, R., Spaans, M., and González-Magaña, O. (2012). Hydrogenation of PAH cations : a first step toward H<sub>2</sub> formation. *Astrophys. J.*, 761(2) :L33.
- Bot, C., Boulanger, F., Lagache, G., Cambrésy, L., and Egret, D. (2004). Multi-wavelength analysis of the dust emission in the small magellanic cloud. *Astronomy & Astrophysics*, 423(2) :567–577.
- Boukhvalov, D. W. and Katsnelson, M. I. (2008). Modeling of graphite oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 130(32) :10697–10701.
- Boulanger, F., Boissel, P., Cesarsky, D., and Ryter, C. (1998). The shape of the unidentified infra-red bands : analytical fit to isocam spectra. *Astronomy and Astrophysics*, 339 :194–200.
- Bouwman, J., Mattioda, A. L., Linnartz, H., and Allamandola, L. J. (2011). Photochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons in cosmic water ice. *Astronomy & Astrophysics*, 525 :A93.
- Broekhuizen, F. A. v. et al. (2005). *A Laboratory Route to Interstellar Ice*. PhD thesis, Sackler Laboratory for Astrophysics, Observatory, Faculty of Mathematics . . . .
- Brooke, T., Sellgren, K., and Geballe, T. (1999). New 3 micron spectra of young stellar objects with h<sub>2</sub>o ice bands. *The Astrophysical Journal*, 517(2) :883.
- Bussery, B. and Wormer, P. E. S. (1993). A van der waals intermolecular potential for (o<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 99(2) :1230–1239.
- Butkus, A. M., Yang, C. Y., Tsang, Y., and Fong, C. (1982). Model studies of oxygen-intercalated graphite. *Physical Review B*, 26(12) :6853.
- Callén, M., De la Cruz, M., López, J., Murillo, R., Navarro, M., and Mastral, A. (2008). Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (pah) at zaragoza (spain). *Chemosphere*, 73(8) :1357–1365.

- Capozza, G., Segoloni, E., Leonori, F., Volpi, G. G., and Casavecchia, P. (2004). Soft electron impact ionization in crossed molecular beam reactive scattering : The dynamics of the  $\text{o}(3\text{p}) + \text{c}2\text{h}2$  reaction. *The Journal of chemical physics*, 120(10) :4557–4560.
- Castanier, E. and Noguera, C. (1996). Oxygen vacancies on  $\text{mgo}(100)$ . *Surface Science*, 364(1) :1 – 16.
- Castellanos, P., Candian, A., Andrews, H., and Tielens, A. G. G. M. (2018). Photoinduced polycyclic aromatic hydrocarbon dehydrogenation. Molecular hydrogen formation in dense PDRs. *Astron. Astrophys.*, 616 :A167.
- Cazaux, S., Martín-Doménech, R., Chen, Y. J., Muñoz Caro, G. M., and González Díaz, C. (2017). CO Depletion : A Microscopic Perspective. , 849 :80.
- Cazaux, S., Minissale, M., Dulieu, F., and Hocuk, S. (2016). Dust as interstellar catalyst. II. How chemical desorption impacts the gas. *Astron. Astrophys.*, 585 :A55.
- Cazaux, S., Morisset, S., Spaans, M., and Allouche, A. (2011). When sticking influences  $\text{H}_2$  formation. *Astron. Astrophys.*, 535 :A27.
- Cazaux, S. and Tielens, A. (2010). Erratum :“ $\text{h}_2$  formation on grain surfaces”(2004, *apj*, 604, 222). *The Astrophysical Journal*, 715(1) :698.
- Cazaux, S. and Tielens, A. G. G. M. (2004).  $\text{H}_2$  Formation on Grain Surfaces. *Astron. Astrophys.*, 604 :222–237.
- Chaabouni, H., Bergeron, H., Baouche, S., Dulieu, F., Matar, E., Congiu, E., Gavilan, L., and Lemaire, J. L. (2012a). Sticking coefficient of hydrogen and deuterium on silicates under interstellar conditions. *Astron. Astrophys.*, 538 :A128.
- Chaabouni, H., Minissale, M., Manicò, G., Congiu, E., Noble, J. A., Baouche, S., Accolla, M., Lemaire, J. L., Pirronello, V., and Dulieu, F. (2012b). Water formation through  $\text{o}_2 + \text{d}$  pathway on cold silicate and amorphous water ice surfaces of interstellar interest. *The Journal of Chemical Physics*, 137(23) :234706.
- Chakarov, D. V., Oesterlund, L., and Kasemo, B. (1995). Water adsorption and coadsorption with potassium on graphite(0001). *Langmuir*, 11(4) :1201–1214.
- Chang, H. and Bard, A. J. (1990). Formation of monolayer pits of controlled nanometer size on highly oriented pyrolytic graphite by gasification reactions as studied by scanning tunneling microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 112(11) :4598–4599.
- Chang, H. and Bard, A. J. (1991). Scanning tunneling microscopy studies of carbon-oxygen reactions on highly oriented pyrolytic graphite. *Journal of the American Chemical Society*, 113(15) :5588–5596.

- Chang, H.-C., Huang, Y.-J., Chang, H.-Y., Su, W.-J., Shih, Y.-T., Huang, Y.-S., and Lee, K.-Y. (2014). Oxygen adsorption effect on nitrogen-doped graphene electrical properties. *Applied Physics Express*, 7(5) :055101.
- Chang, Q. and Herbst, E. (2012). A unified microscopic-macroscopic monte carlo simulation of gas-grain chemistry in cold dense interstellar clouds. *The Astrophysical Journal*, 759(2) :147.
- Chu, X. and Schmidt, L. (1991). Gasification of graphite studied by scanning tunneling microscopy. *Carbon*, 29(8) :1251–1255.
- Chu, X. and Schmidt, L. (1992). Reactions of no, o<sub>2</sub>, h<sub>2</sub>o, and co<sub>2</sub> with the basal plane of graphite. *Surface science*, 268(1-3) :325–332.
- Chu, X. and Schmidt, L. D. (1993). Intrinsic rates of nitrogen oxide (nox)-carbon reactions. *Industrial & engineering chemistry research*, 32(7) :1359–1366.
- Collins, P. G., Bradley, K., Ishigami, M., and Zettl, d. A. (2000). Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *science*, 287(5459) :1801–1804.
- Compiègne, M., Abergel, A., Verstraete, L., Reach, W. T., Habart, E., Smith, J. D., Boulanger, F., and Joblin, C. (2007). Aromatic emission from the ionised mane of the Horsehead nebula. *Astron. Astrophys.*, 471 :205–212.
- Congiu, E., Chaabouni, H., Laffon, C., Parent, P., Baouche, S., and Dulieu, F. (2012). Efficient surface formation route of interstellar hydroxylamine through NO hydrogenation. I. The submonolayer regime on interstellar relevant substrates. *The Journal of chemical physics*, 137(5) :054713.
- Cook, A. M., Ricca, A., Mattioda, A. L., Bouwman, J., Roser, J., Linnartz, H., Bregman, J., and Allamandola, L. J. (2015). Photochemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Cosmic Water Ice : The Role of PAH Ionization and Concentration. , 799(1) :14.
- Cooke, I. R., Öberg, K. I., Fayolle, E. C., Peeler, Z., and Bergner, J. B. (2018). Co diffusion and desorption kinetics in co<sub>2</sub> ices. *The Astrophysical Journal*, 852(2) :75.
- Cuadrado, S., Goicoechea, J. R., Cernicharo, J., Fuente, A., Pety, J., and Tercero, B. (2017). Complex organic molecules in strongly UV-irradiated gas. *Astron. Astrophys*, 603 :A124.
- Cuppen, H., Karssemeijer, L., and Lamberts, T. (2013). The kinetic monte carlo method as a way to solve the master equation for interstellar grain chemistry. *Chemical reviews*, 113(12) :8840–8871.

- Cuppen, H., Van Dishoeck, E., Herbst, E., and Tielens, A. (2009). Microscopic simulation of methanol and formaldehyde ice formation in cold dense cores. *Astronomy & Astrophysics*, 508(1) :275–287.
- Cuyllé, S. H., Allamandola, L. J., and Linnartz, H. (2014). Photochemistry of PAHs in cosmic water ice. The effect of concentration on UV-VIS spectroscopy and ionization efficiency. , 562 :A22.
- Dag, S., Gülseren, O., Yildirim, T., and Ciraci, S. (2003). Oxygenation of carbon nanotubes : Atomic structure, energetics, and electronic structure. *Physical Review B*, 67(16) :165424.
- Dartois, E. and d’Hendecourt, L. (1997). The ionisation state of pahs in interstellar environments. *Astronomy and Astrophysics*, 323 :534–540.
- de Barros, A. L. F., Mattioda, A. L., Ricca, A., Cruz-Diaz, G. A., and Allamandola, L. J. (2017). Photochemistry of Coronene in Cosmic Water Ice Analogs at Different Concentrations. , 848(2) :112.
- de Jong, A. and Niemantsverdriet, J. (1990). Thermal desorption analysis : Comparative test of ten commonly applied procedures. *Surface Science*, 233(3) :355 – 365.
- DeFrees, D., Miller, M., Talbi, D., Pauzat, F., and Ellinger, Y. (1993). Theoretical infrared spectra of some model polycyclic aromatic hydrocarbons-effect of ionization. *The Astrophysical Journal*, 408 :530–538.
- Desert, F.-X., Boulanger, F., Puget, J.-L., et al. (1990). Interstellar dust models for extinction and emission. *Astronomy and Astrophysics*, 237 :215.
- d’Hendecourt, L., Allamandola, L., Greenberg, J., et al. (1985). Time dependent chemistry in dense molecular clouds. i-grain surface reactions, gas/grain interactions and infrared spectroscopy. *Astronomy and Astrophysics*, 152 :130.
- Dohnalek, Z., Kimmel, G. A., Joyce, S. A., Ayotte, P., Smith, R. S., and Kay, B. D. (2001). Physisorption of co on the mgo (100) surface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(18) :3747–3751.
- Dorko, M. J., Bryden, T. R., and Garrett, S. J. (2000). Adsorption and photochemistry of cf<sub>2</sub>br<sub>2</sub> (halon 1202) on highly ordered pyrolytic graphite (hopg). *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(49) :11695–11703.
- Draine, B. T. (2003). Interstellar dust grains. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 41(1) :241–289.



- Draine, B. T. (2009). Interstellar dust models and evolutionary implications. *arXiv preprint arXiv :0903.1658*.
- Draine, B. T. (2010). *Physics of the interstellar and intergalactic medium*, volume 19. Princeton University Press.
- Dulieu, F., Amiaud, L., Congiu, E., Fillion, J.-H., Matar, E., Momeni, A., Pirronello, V., and Lemaire, J. (2010). Experimental evidence for water formation on interstellar dust grains by hydrogen and oxygen atoms. *Astronomy & Astrophysics*, 512 :A30.
- Figueiredo, J. L., Pereira, M., Freitas, M., and Orfao, J. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *carbon*, 37(9) :1379–1389.
- Fillion, J.-H., Amiaud, L., Congiu, E., Dulieu, F., Momeni, A., and Lemaire, J.-L. (2009). D 2 desorption kinetics on amorphous solid water : from compact to porous ice films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(21) :4396–4402.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N. (1986). Atmospheric chemistry. fundamentals and experimental techniques.
- Fraser, H. J., Collings, M. P., McCoustra, M. R., and Williams, D. A. (2001). Thermal desorption of water ice in the interstellar medium. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 327(4) :1165–1172.
- Fu, B., Han, Y.-C., Bowman, J., Angelucci, L., Balucani, N., Leonori, F., and Casavecchia, P. (2012). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 109 :9733.
- Fu, B., Han, Y.-C., Bowman, J. M., Angelucci, L., Balucani, N., Leonori, F., and Casavecchia, P. (2012). Intersystem crossing and dynamics in o (3p)+ c2h4 multichannel reaction : Experiment validates theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(25) :9733–9738.
- Garrod, R. T. and Pauly, T. (2011). On the formation of co2 and other interstellar ices. *The Astrophysical Journal*, 735(1) :15.
- Ghesquière, P., Ivlev, A., Noble, J., and Theulé, P. (2018). Reactivity in interstellar ice analogs : role of the structural evolution. *Astronomy & Astrophysics*, 614 :A107.
- Ghosh, A. K., Chaudhuri, P., Kumar, B., and Panja, S. S. (2016). Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies. *Fuel*, 185 :541–554.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., et al. (2009). Quantum espresso : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics : Condensed matter*, 21(39) :395502.

- Giannozzi, P., Car, R., and Scoles, G. (2003). Oxygen adsorption on graphite and nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*, 118(3) :1003–1006.
- Gibb, E., Whittet, D., Boogert, A., and Tielens, A. (2004). Interstellar ice : the infrared space observatory legacy. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 151(1) :35.
- Gudipati, M. S. and Allamandola, L. J. (2003). Facile generation and storage of polycyclic aromatic hydrocarbon ions in astrophysical ices. *The Astrophysical Journal*, 596(2) :L195–L198.
- Gudipati, M. S. and Allamandola, L. J. (2006). Unusual Stability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Radical Cations in Amorphous Water Ices up to 120 K : Astronomical Implications. , 638(1) :286–292.
- Guennoun, Z., Aupetit, C., and Mascetti, J. (2010). Photochemistry of coronene with water at 10K : first tentative identification by infrared spectroscopy of oxygen containing coronene products. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :7340–7347.
- Guzmán, V. V., Pety, J., Gratier, P., Goicoechea, J. R., Gerin, M., Roueff, E., Le Petit, F., and Le Bourlot, J. (2014). Chemical complexity in the Horsehead photodissociation region. *Faraday Discussions*, 168 :103–127.
- Habart, E., Boulanger, F., Verstraete, L., Walmsley, C. M., and Pineau des Forêts, G. (2004). Some empirical estimates of the H<sub>2</sub> formation rate in photon-dominated regions. *Astron. Astrophys.*, 414 :531–544.
- Hama, T., Kuwahata, K., Watanabe, N., Kouchi, A., Kimura, Y., Chigai, T., and Pirronello, V. (2012). The mechanism of surface diffusion of h and d atoms on amorphous solid water : Existence of various potential sites. *The Astrophysical Journal*, 757(2) :185.
- Hasegawa, T. I., Herbst, E., and Leung, C. M. (1992). Models of gas-grain chemistry in dense interstellar clouds with complex organic molecules. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 82 :167–195.
- He, J., Emtiaz, S. M., and Vidali, G. (2017a). Diffusion and clustering of carbon dioxide on non-porous amorphous solid water. *The Astrophysical Journal*, 837(1) :65.
- He, J., Emtiaz, S. M., and Vidali, G. (2017b). Diffusion and clustering of carbon dioxide on non-porous amorphous solid water. *The Astrophysical Journal*, 837(1) :65.
- He, J., Jing, D., and Vidali, G. (2014). Atomic oxygen diffusion on and desorption from amorphous silicate surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(8) :3493–3500.

- Herbig, G. H. (1995). The diffuse interstellar bands. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 33(1) :19–73.
- Herbst, E. (2014). Three milieux for interstellar chemistry : gas, dust, and ice. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(8) :3344–3359.
- Hirama, M., Tokosumi, T., Ishida, T., and ichi Aihara, J. (2004). Possible molecular hydrogen formation mediated by the inner and outer carbon atoms of typical pah cations. *Chemical Physics*, 305(13) :307 – 316.
- Hiraoka, K., Miyagoshi, T., Takayama, T., Yamamoto, K., and Kihara, Y. (1998). Gas-grain processes for the formation of ch<sub>4</sub> and h<sub>2</sub>o : Reactions of h atoms with c, o, and co in the solid phase at 12 k. *The Astrophysical Journal*, 498(2) :710.
- Hollenbach, D., Kaufman, M. J., Bergin, E. A., and Melnick, G. J. (2009). Water, O<sub>2</sub>, and Ice in Molecular Clouds. *Astrophys. J.*, 690 :1497–1521.
- Hollenbach, D. J. and Tielens, A. (1999). Photodissociation regions in the interstellar medium of galaxies. *Reviews of Modern Physics*, 71(1) :173.
- Hossain, M. Z., Johns, J. E., Bevan, K. H., Karmel, H. J., Liang, Y. T., Yoshimoto, S., Mukai, K., Koitaya, T., Yoshinobu, J., Kawai, M., et al. (2012). Chemically homogeneous and thermally reversible oxidation of epitaxial graphene. *Nature chemistry*, 4(4) :305.
- Incze, A., Pasturel, A., and Chatillon, C. (2003). Oxidation of graphite by atomic oxygen : a first-principles approach. *Surface science*, 537(1-3) :55–63.
- Ioppolo, S., Cuppen, H., Romanzin, C., Van Dishoeck, E., and Linnartz, H. (2008). Laboratory evidence for efficient water formation in interstellar ices. *The Astrophysical Journal*, 686(2) :1474.
- Jensen, P. A., Leccese, M., Simonsen, F. D. S., Skov, A. W., Bonfanti, M., Thrower, J. D., Martinazzo, R., and Hornekær, L. (2019). Identification of stable configurations in the superhydrogenation sequence of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 486(4) :5492–5498.
- Joblin, C. (1992). *Spectroscopie de molécules aromatiques. Test du modèle PAH en astrophysique*. PhD thesis, Paris 7.
- Jones, A. P., Fanciullo, L., Köhler, M., Verstraete, L., Guillet, V., Bocchio, M., and Ysard, N. (2013). The evolution of amorphous hydrocarbons in the ISM : dust modelling from a new vantage point. *Astron. Astrophys.*, 558 :A62.

- Karssemeijer, L. and Cuppen, H. (2014). Diffusion-desorption ratio of adsorbed co and co<sub>2</sub> on water ice. *Astronomy & Astrophysics*, 569 :A107.
- Katz, N., Furman, I., Biham, O., Pirronello, V., and Vidali, G. (1999). Molecular hydrogen formation on astrophysically relevant surfaces. *The Astrophysical Journal*, 522(1) :305.
- Kemper, F., Vriend, W., and Tielens, A. (2004). The absence of crystalline silicates in the diffuse interstellar medium. *The Astrophysical Journal*, 609(2) :826.
- Klusek, Z., Datta, P., and Kozłowski, W. (2003). Nanoscale studies of the oxidation and hydrogenation of graphite surface. *Corrosion science*, 45(7) :1383–1393.
- Köhler, M., Ysard, N., and Jones, A. P. (2015). Dust evolution in the transition towards the denser ISM : impact on dust temperature, opacity, and spectral index. , 579 :A15.
- Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud’Homme, R. K., Aksay, I. A., and Car, R. (2008). Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano letters*, 8(1) :36–41.
- Lagache, G. (1998). *Emission en infrarouge lointain et submillimétrique : du milieu interstellaire aux galaxies lointaines*. PhD thesis, Paris 11.
- Lamoen, D. and Persson, B. (1998). Adsorption of potassium and oxygen on graphite : A theoretical study. *The Journal of chemical physics*, 108(8) :3332–3341.
- Larciprete, R., Lacovig, P., Gardonio, S., Baraldi, A., and Lizzit, S. (2012). Atomic oxygen on graphite : chemical characterization and thermal reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(18) :9900–9908.
- Lauck, T., Karssemeijer, L., Shulenberger, K., Rajappan, M., Öberg, K. I., and Cuppen, H. M. (2015). Co diffusion into amorphous h<sub>2</sub>o ices. *The Astrophysical Journal*, 801(2) :118.
- Leger, A. and Puget, J. (1984). Identification of the ‘unidentified’ir emission features of interstellar dust ? *Astronomy and Astrophysics*, 137 :L5–L8.
- Lequeux, J. (2005). The interstellar medium, ed. *Lequeux, J.*
- Loebenstein, W. V. and Deitz, V. R. (1955). Oxygen chemisorption on carbon adsorbents. *The Journal of Physical Chemistry*, 59(6) :481–487.
- Lynch, B., Fast, P., Harris, M., and Truhlar, D. G. (2000). *J. Phys. Chem. A*, 104 :4811.

- Marchione, D., Collings, M. P., McCoustra, M. R. S., Rosu-Finsen, A., Frankland, V., and Lasne, J. (2015). Probing model interstellar grain surfaces with small molecules. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 449(2) :1826–1833.
- Marseille, M. and Cazaux, S. (2011). The snow border. *Astronomy & Astrophysics*, 532 :A60.
- Marsh, H., O’Hair, T., and Reed, R. (1965). Oxidation of carbons and graphites by atomic oxygen an electron microscope study of surface changes. *Transactions of the Faraday Society*, 61 :285–293.
- Matar, E., Congiu, E., Dulieu, F., Momeni, A., and Lemaire, J. (2008). Mobility of d atoms on porous amorphous water ice surfaces under interstellar conditions. *Astronomy & Astrophysics*, 492(1) :L17–L20.
- Melnick, G. and Bergin, E. (2005). The legacy of swas : Water and molecular oxygen in the interstellar medium. *Advances in Space Research*, 36(6) :1027–1030.
- Mennella, V., Hornekær, L., Thrower, J., and Accolla, M. (2012). The Catalytic Role of Coronene for Molecular Hydrogen Formation. , 745 :L2.
- Michoulier, E. (2017). *Influence de la glace d’eau sur les propriétés spectroscopiques et énergétiques d’hydrocarbures aromatiques polycycliques*. PhD thesis.
- Minissale, M. (2014). *Physics and chemistry on the surface of interstellar dust grains : the effect of O-atom diffusion and chemical desorption on the HCNO reaction network*. PhD thesis.
- Minissale, M., Congiu, E., Baouche, S., Chaabouni, H., Moudens, A., Dulieu, F., Accolla, M., Cazaux, S., Manicó, G., and Pirronello, V. (2013). Quantum tunneling of oxygen atoms on very cold surfaces. *Physical review letters*, 111(5) :053201.
- Minissale, M., Congiu, E., and Dulieu, F. (2016a). Direct measurement of desorption and diffusion energies of o and n atoms physisorbed on amorphous surfaces. *Astronomy & Astrophysics*, 585 :A146.
- Minissale, M., Congiu, E., and Dulieu, F. (2016b). Direct measurement of desorption and diffusion energies of O and N atoms physisorbed on amorphous surfaces. *Astron. Astrophys.*, 585 :A146.
- Minissale, M., Nguyen, T., and Dulieu, F. (2019). Experimental study of the penetration of oxygen and deuterium atoms into porous water ice. *Astronomy & Astrophysics*, 622 :A148.

- Mispelaer, F., Theulé, P., Aouididi, H., Noble, J., Duvernay, F., Danger, G., Roubin, P., Morata, O., Hasegawa, T., and Chiavassa, T. (2013). Diffusion measurements of co, hnco, h2co, and nh3 in amorphous water ice. *Astronomy & Astrophysics*, 555 :A13.
- Miyauchi, N., Hidaka, H., Chigai, T., Nagaoka, A., Watanabe, N., and Kouchi, A. (2008). Formation of hydrogen peroxide and water from the reaction of cold hydrogen atoms with solid oxygen at 10 k. *Chemical Physics Letters*, 456(1-3) :27–30.
- Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F., Maldonado-Hodar, F., and Rivera-Utrilla, J. (1998). Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. *Carbon*, 36(1-2) :145–151.
- Morisset, S., Rougeau, N., and Teillet-Billy, D. (2017a). *Chem. Phys. Lett.*, 679 :225.
- Morisset, S., Rougeau, N., and Teillet-Billy, D. (2017b). *Chem. Phys. Lett.*, 679 :225.
- Nguyen, T., Talbi, D., Congiu, E., Baouche, S., Karton, A., Loison, J.-C., and Dulieu, F. (2019a). Experimental and theoretical study of the chemical network of the hydrogenation of no on interstellar dust grains. *ACS Earth and Space Chemistry*.
- Nguyen, T., Talbi, D., Congiu, E., Baouche, S., Karton, A., Loison, J. C., and Dulieu, F. (2019b). Experimental and Theoretical Study of the Chemical Network of the Hydrogenation of NO on Interstellar Dust Grains. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3(7) :1196–1207.
- Nguyen, T. L., Peeters, J., and Vereecken, L. (2007). Theoretical reinvestigation of the  $O(^3P) + C_6H_6$  Reaction : Quantum Chemical and Statistical Rate Calculations. *J. Phys. Chem. A*, 111 :3836–3849.
- Nielsen, M. and McTague, J. P. (1979). Oxygen monolayers adsorbed on graphite studied by neutron scattering. *Physical Review B*, 19(6) :3096.
- Nilsson, A., Björneholm, O., Tillborg, H., Hernnäs, B., Guest, R., Sandell, A., Palmer, R., and Mårtensson, N. (1993). Core level spectroscopy of physisorbed molecules on graphite. *Surface Science*, 287-288 :758 – 769. Proceedings of the 8th International Conference on Solid Surfaces.
- Noble, J., Diana, S., and Dulieu, F. (2015). Segregation of o2 and co on the surface of dust grains determines the desorption energy of o2. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 454(3) :2636–2646.
- Noble, J. A., Jouvét, C., Aupetit, C., Moudens, A., and Mascetti, J. (2017). Efficient photochemistry of coronene :water complexes. , 599 :A124.

- Noble, J. A., Theule, P., Mispelaer, F., Duvernay, F., Danger, G., Congiu, E., Dulieu, F., and Chiavassa, T. (2012). The desorption of h<sub>2</sub>co from interstellar grains analogues. *A&A*, 543 :A5.
- Oba, Y., Miyauchi, N., Hidaka, H., Chigai, T., Watanabe, N., and Kouchi, A. (2009). Formation of compact amorphous h<sub>2</sub>o ice by codeposition of hydrogen atoms with oxygen molecules on grain surfaces. *The Astrophysical Journal*, 701(1) :464.
- Oba, Y., Watanabe, N., Hama, T., Kuwahata, K., Hidaka, H., and Kouchi, A. (2012). Water formation through a quantum tunneling surface reaction, oh+ h<sub>2</sub>, at 10 k. *The Astrophysical Journal*, 749(1) :67.
- Occhiogrosso, A., Viti, S., and Balucani, N. (2013). An improved chemical scheme for the reactions of atomic oxygen and simple unsaturated hydrocarbons - implications for star-forming regions. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 432 :3423–3430.
- Pacchioni, G. (2000). Ab initio theory of point defects in oxide materials : structure, properties, chemical reactivity. *Solid State Sciences*, 2(2) :161 – 179.
- Peeters, E., Allamandola, L., Hudgins, D., Hony, S., and Tielens, A. (2003). The unidentified infrared features after iso. *arXiv preprint astro-ph/0312184*.
- Peeters, E., Hony, S., Van Kerckhoven, C., Tielens, A., Allamandola, L., Hudgins, D., and Bauschlicher, C. (2002). The rich 6 to 9 m spectrum of interstellar pahs. *Astronomy & Astrophysics*, 390(3) :1089–1113.
- Peeters, E., Hony, S., Van Kerckhoven, C., Tielens, A. G. G. M., Allamandola, L. J., Hudgins, D. M., and Bauschlicher, C. W. (2002). The rich 6 to 9  $\mu$ m spectrum of interstellar pahs. *A&A*, 390(3) : 1089 – 1113.
- Pendleton, Y. J. and Allamandola, L. J. (2002). The organic refractory material in the diffuse interstellar medium : Mid-infrared spectroscopic constraints. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 138(1) :75.
- Petrenko, V. and Whitworth, R. (2002). Physics of ice. oxford univ.
- Pilleri, P., Joblin, C., Boulanger, F., and Onaka, T. (2015). Mixed aliphatic and aromatic composition of evaporating very small grains in NGC 7023 revealed by the 3.4/3.3  $\mu$ m ratio. *Astron. Astrophys.*, 577 :A16.
- Pontoppidan, K., Van Dishoeck, E., and Dartois, E. (2004). Mapping ices in protostellar environments on 1000 au scales-methanol-rich ice in the envelope of serpens smm 4. *Astronomy & Astrophysics*, 426(3) :925–940.

- Pun, B. (1970). Surface complexes on carbon. In *Chemistry and physics of carbon*, volume 6, pages 249–282. Marcell Dekker New York.
- Rapacioli, M., Calvo, F., Joblin, C., Parneix, P., Toubblanc, D., and Spiegelman, F. (2006). Formation and destruction of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters in the interstellar medium. *Astronomy & Astrophysics*, 460(2) :519–531.
- Rapacioli, M., Joblin, C., and Boissel, P. (2005). Spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons and very small grains in photodissociation regions. *Astronomy & Astrophysics*, 429(1) :193–204.
- Rapacioli, M., Joblin, C., and Boissel, P. (2005). Spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons and very small grains in photodissociation regions. *Astron. Astrophys.*, 429 :193–204.
- Ricca, A. and Bauschlicher, Charles W., J. (2000). The reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with OH. *Chemical Physics Letters*, 328(4) :396–402.
- Robertson, J. M. and White, J. (1945). 164. the crystal structure of coronene : a quantitative x-ray investigation. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 607–617.
- Rudzinski, W., Borowiecki, T., Panczyk, T., and Dominko, A. (2000). On the applicability of arrhenius plot methods to determine surface energetic heterogeneity of adsorbents and catalysts surfaces from experimental tpd spectra. *Advances in Colloid and Interface Science*, 84(1) :1 – 26.
- Ruffle, D. P. and Herbst, E. (2000). New models of interstellar gas-grain chemistry—i. surface diffusion rates. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 319(3) :837–850.
- Salama, F., Bakes, E., Allamandola, L., and Tielens, A. (1996). Assessment of the polycyclic aromatic hydrocarbon–diffuse interstellar band proposal. *The Astrophysical Journal*, 458 :621.
- Sandford, S. A. and Allamandola, L. J. (1993). Condensation and vaporization studies of ch<sub>3</sub>oh and nh<sub>3</sub> ices : Major implications for astrochemistry. *The Astrophysical Journal*, 417 :815–825.
- Santoso, I., Singh, R. S., Gogoi, P. K., Asmara, T. C., Wei, D., Chen, W., Wee, A. T., Pereira, V. M., and Rusydi, A. (2014). Tunable optical absorption and interactions in graphene via oxygen plasma. *Physical Review B*, 89(7) :075134.
- Scapinello, M., Martini, L. M., Tosi, P., Maranzana, A., and Tonachini, G. (2015). Molecular growth of PAH-like systems induced by oxygen species : experimental and theoretical study of the reaction of naphthalene with HO, O and O<sub>2</sub>. *RSC Adv.*, 5 :38581.



- Schlichting, H. and Menzel, D. (1993). Techniques for attainment, control, and calibration of cryogenic temperatures at small single-crystal samples under ultrahigh vacuum. *Review of scientific instruments*, 64(7) :2013–2022.
- Schlögl, R., Loose, G., and Wesemann, M. (1990). On the mechanism of the oxidation of graphite by molecular oxygen. *Solid State Ionics*, 43 :183–192.
- Sellgren, K. (1984). The near-infrared continuum emission of visual reflection nebulae. *The Astrophysical Journal*, 277 :623–633.
- Simon, A., Noble, J., Rouaut, G., Moudens, A., Aupetit, C., Iftner, C., and Mascetti, J. (2017). Formation of coronene : water complexes : Ftir study in argon matrices and theoretical characterisation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(12) :8516–8529.
- Simon, A., Rapacioli, M., Michoulier, E., Zheng, L., Korchagina, K., and Cuny, J. (2019). Contribution of the density-functional-based tight-binding scheme to the description of water clusters : methods, applications and extension to bulk systems. *Molecular Simulation*, 45(4-5) :249–268.
- Skov, A. W., Andersen, M., Thrower, J. D., Jørgensen, B., Hammer, B., and Hornekær, L. (2016). The influence of coronene super-hydrogenation on the coronene-graphite interaction. *J. Chem. Phys.*, 145(17) :174708.
- Sorescu, D. C., Jordan, K. D., and Avouris, P. (2001). Theoretical study of oxygen adsorption on graphite and the (8,0) single-walled carbon nanotube. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(45) :11227–11232.
- Speedy, R. J., Debenedetti, P. G., Smith, R. S., Huang, C., and Kay, B. D. (1996). The evaporation rate, free energy, and entropy of amorphous water at 150 k. *The Journal of chemical physics*, 105(1) :240–244.
- Szczepanski, J. and Vala, M. (1993). Infrared frequencies and intensities for astrophysically important polycyclic aromatic hydrocarbon cations. *The Astrophysical Journal*, 414 :646–655.
- Taatjes, C. A., Osborn, D. L., Selby, T. M., Meloni, G., Trevitt, A. J., Epifanovsky, E., Krylov, A. I., Sirjean, B., Dames, E., and Wang, H. (2010). Products of the Benzene + O (<sup>3</sup>P) Reaction. *J. Phys. Chem. A*, 114 :3355–3370.
- Tait, S. L., Dohnálek, Z., Campbell, C. T., and Kay, B. D. (2005). Methane adsorption and dissociation and oxygen adsorption and reaction with co on pd nanoparticles on mgo (1 0 0) and on pd (1 1 1). *Surface Science*, 591(1-3) :90–107.

- te Velde, G., Bickelhaupt, F., Baerends, E., Fonseca Guerra, C., van Gisbergen, S., Snijders, J., and Ziegler, T. (2001). *J. Comput. Chem.*, 22 :931.
- Thrower, J. D., Friis, E. E., Skov, A. L., Jørgensen, B., and Hornekær, L. (2014). Hydrogenation of PAH molecules through interaction with hydrogenated carbonaceous grains. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(8) :3381–7.
- Thrower, J. D., Friis, E. E., Skov, A. L., Nilsson, L., Andersen, M., Ferrighi, L., Jørgensen, B., Baouche, S., Balog, R., Hammer, B., et al. (2013). Interaction between coronene and graphite from temperature-programmed desorption and dft-vdw calculations : Importance of entropic effects and insights into graphite interlayer binding. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(26) :13520–13529.
- Thrower, J. D., Jørgensen, B., Friis, E. E., Baouche, S., Mennella, V., Luntz, A. C., Andersen, M., Hammer, B., and Hornekær, L. (2012). Experimental evidence for the formation of highly superhydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons through H atom addition and their catalytic role in H<sub>2</sub> formation. *Astrophys. J.*, 752(1) :3.
- Tielens, Hagen, A., Hagen, W., et al. (1982). Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles. *Astronomy and Astrophysics*, 114 :245.
- Tielens, A. G. (2005). *The physics and chemistry of the interstellar medium*. Cambridge University Press.
- Tielens, A. G. (2008). Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 46 :289–337.
- Tielens, A. G. and Allamandola, L. J. (1987). Composition, structure, and chemistry of interstellar dust. In *Interstellar processes*, pages 397–470. Springer.
- Tielens, A. G. G. M. (2013). The molecular universe. *Rev. Mod. Phys.*, 85 :1021–1081.
- Toney, M. F. and Fain, S. C. (1987). Low-energy electron diffraction study of molecular oxygen physisorbed on graphite. *Phys. Rev. B*, 36 :1248–1258.
- Tracz, A., Wegner, G., and Rabe, J. (1993). Kinetics of surface roughening via pit growth during the oxidation of the basal plane of graphite. 1. experiments. *Langmuir*, 9(11) :3033–3038.
- Ulbricht, H., Moos, G., and Hertel, T. (2002a). Physisorption of molecular oxygen on single-wall carbon nanotube bundles and graphite. volume 66, page 075404. American Physical Society.

- Ulbricht, H., Moos, G., and Hertel, T. (2002b). Physisorption of molecular oxygen on single-wall carbon nanotube bundles and graphite. *Phys. Rev. B*, 66(7) :075404.
- Ulbricht, H., Moos, G., and Hertel, T. (2003). Interaction of molecular oxygen with single-wall carbon nanotube bundles and graphite. volume 532-535, pages 852 – 856. Proceedings of the 7th International Conference on Nanometer-Scale Science and Technology and the 21st European Conference on Surface Science.
- van Dishoeck, E., Helmich, F., et al. (1996). Infrared absorption of h<sub>2</sub>o toward massive young stars.
- Van Dishoeck, E. F. (2004). Iso spectroscopy of gas and dust : from molecular clouds to protoplanetary disks. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 42 :119–167.
- Verstraete, L., Pech, C., Moutou, C., Sellgren, K., Wright, C. M., Giard, M., Léger, A., Timmermann, R., and Drapatz, S. (2001). The Aromatic Infrared Bands as seen by ISO-SWS : Probing the PAH model. *Astron. Astrophys*, 372 :981–997.
- Vidali, G. (2013). Cosmic low temperature physics : Making molecules on stardust. *Journal of Low Temperature Physics*, 170(1-2) :1–30.
- Wakelam, V., Bron, E., Cazaux, S., Dulieu, F., Gry, C., Guillard, P., Habart, E., Hornekær, L., Morisset, S., Nyman, G., et al. (2017a). H<sub>2</sub> formation on interstellar dust grains : The viewpoints of theory, experiments, models and observations. *Molecular Astrophysics*, 9 :1–36.
- Wakelam, V., Bron, E., Cazaux, S., Dulieu, F., Gry, C., Guillard, P., Habart, E., Hornekær, L., Morisset, S., Nyman, G., Pirronello, V., Price, S. D., Valdivia, V., Vidali, G., and Watanabe, N. (2017b). H<sub>2</sub> formation on interstellar dust grains : The viewpoints of theory, experiments, models and observations. *Mol. Astrophys.*, 9 :1–36.
- Wakelam, V. and Herbst, E. (2008). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Dense Cloud Chemistry. *Astrophys. J.*, 680(1) :371–383.
- Wakelam, V., Loison, J.-C., Hickson, K. M., and Ruaud, M. (2015). A proposed chemical scheme for HCCO formation in cold dense clouds. *Mon. Not. R. Astron. Soc*, 453 :L48–L52.
- Wang, H. and Frenklach, M. (1997). A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. *Combust. Flame*, 110(1-2) :173.
- Ward, M. D. and Price, S. D. (2011). *Astrophys. J.*, 741 :121.

- Watanabe, N., Kimura, Y., Kouchi, A., Chigai, T., Hama, T., and Pirronello, V. (2010). Direct measurements of hydrogen atom diffusion and the spin temperature of nascent  $\text{H}_2$  molecule on amorphous solid water. *The Astrophysical Journal Letters*, 714(2) :L233.
- Weingartner, J. C. and Draine, B. T. (2001). Dust Grain-Size Distributions and Extinction in the Milky Way, Large Magellanic Cloud, and Small Magellanic Cloud. *Astrophys. J.*, 548 :296–309.
- Whittet, D. C. B., Gerakines, P. A., Hough, J. H., and Shenoy, S. S. (2001). Interstellar Extinction and Polarization in the Taurus Dark Clouds : The Optical Properties of Dust near the Diffuse/Dense Cloud Interface. *Astrophys. J.*, 547 :872–884.
- Williams, D. A. and Herbst, E. (2002). It's a dusty universe : surface science in space. *Surface Science*, 500(1-3) :823–837.
- Yang, R. T. and Wong, C. (1981a). Kinetics and mechanism of oxidation of basal plane on graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 75(9) :4471–4476.
- Yang, R. T. and Wong, C. (1981b). Mechanism of single-layer graphite oxidation : evaluation by electron microscopy. *Science*, 214(4519) :437–438.
- Zacharia, R., Ulbricht, H., and Hertel, T. (2004). Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons. *Physical Review B*, 69(15) :155406.