

La désorption photo-induite : de l'astrochimie aux accélérateurs

Résumé Les molécules adsorbées sur une surface et exposées à une lumière de haute énergie (UV ou X) sont susceptibles de se détacher de la surface, retournant dans le gaz. Ce phénomène de désorption dit « non thermique » suit l'excitation d'électrons des molécules proches de la surface. Ce processus fondamental se trouve avoir des applications dans des domaines aussi divers que l'astrochimie ou la dynamique du vide dans les accélérateurs de particules. Le mécanisme moléculaire qui mène de l'excitation électronique à la désorption est élucidé et présenté dans cet article dans le cas de molécules adsorbées à la surface de la glace d'eau.

Mots-clés Désorption, photophysique, astrochimie, vide, glaces moléculaires.

Abstract Photon-induced desorption: from astrochemistry to accelerators

Molecules adsorbed at a surface and exposed to high energy light (UV or X-rays) can detach and be released to the gas phase. This so called "non thermal" desorption phenomenon follows the excitation of electrons of molecules near the surface. This fundamental process happens to have applications in fields as varied as astrochemistry and vacuum dynamics in particle accelerators. Here an example is presented where the mechanism at the molecular level by which an electronic excitation leads to desorption is elucidated, in the case of molecules adsorbed on water ice.

Keywords Desorption, photophysics, astrochemistry, vacuum, molecular ices.

L'adsorption peut être vue comme l'une des réactions chimiques hétérogènes les plus élémentaires qui soit : la transformation d'une espèce en phase gazeuse en cette même espèce, liée à une surface. En effet, une molécule qui s'adsorbe sur une surface forme une liaison, souvent faible, parfois forte, avec cette surface, et ce n'est donc pas tout à fait la même molécule. L'inverse de l'adsorption est la désorption, le détachement d'une molécule liée à une surface qui passe vers la phase gazeuse. La désorption requiert de l'énergie pour briser la liaison molécule-surface. Pourtant, le va-et-vient des molécules de l'air sur les surfaces est constant. À température ambiante, la seule énergie thermique suffit à briser la plupart des liaisons et désorber les molécules, qui ne vont donc pas rester bien longtemps accrochées aux surfaces qu'elles rencontrent. En revanche, à des températures plus basses, cela peut ne plus être le cas : l'eau qui se condense à la surface d'une vitre froide en est un exemple.

Adsorption et désorption : quand, comment, pourquoi ?

D'autres formes d'énergie que la chaleur sont susceptibles de fournir à des molécules adsorbées l'énergie nécessaire pour les renvoyer dans le gaz : l'irradiation par de la lumière de haute énergie (ultraviolet ou rayons X), ou des électrons/ions accélérés, par exemple. On parle alors de désorption induite par photons, électrons, etc. que l'on peut regrouper sous le terme de « désorption induite ». Ces processus fondamentaux de science des surfaces sont susceptibles d'intéresser des scientifiques dans des domaines aussi variés que l'astrochimie ou la physique du vide dans les grands accélérateurs de particules. Les questions auxquelles tentent de répondre les chercheurs qui s'intéressent à la désorption induite sont multiples : comment mettre des chiffres sur ce processus ? Comment varie-t-il en fonction des nombreux paramètres susceptibles de changer ? Et quel est le mécanisme pouvant décrire au niveau moléculaire ce qu'il se passe lorsqu'une molécule est excitée et finit par désorber ?

La première description du phénomène de désorption stimulée par électrons remonte à 1918 (voir encadré) et s'effectue dans le cadre des premières expériences menées sous vide. Aujourd'hui encore, elle reste un sujet d'intérêt pour les physiciens du vide. L'échelle a cependant changé. En effet, les physiciens du vide d'aujourd'hui ont en charge les chambres sous vide les plus sophistiquées qui soient : celles des accélérateurs de particules. Pas d'accélérateur fonctionnel sans un vide suffisamment poussé pour que le gaz résiduel ne gêne pas le faisceau de particules accélérées. Or ce dernier, notamment lorsqu'il tourne, produit des photons de haute énergie qui vont frapper les parois de la chambre et induire la désorption de molécules adsorbées, mais aussi créer des électrons qui vont aussi être accélérés et causer à nouveau la désorption. Ceci est d'autant plus important pour les accélérateurs modernes comme le LHC (Large Hadron Collider) du CERN qui opère entre 1,8 et 20 K. À de telles températures, l'essentiel du gaz résiduel se condense sur les parois, ce qui est très bien en termes de capacité de pompage, mais constitue en revanche un réservoir important de molécules faiblement liées pouvant être désorbées par les photons et les électrons.

Pour éviter que de tels phénomènes n'entravent le bon fonctionnement de ces coûteuses machines, mieux vaut en avoir une compréhension fine. C'est l'objet de recherches menées dans le département Technologie (TE-VSC : Vacuum, Surfaces and Coatings) du CERN, entre autres. Mais ce n'est pas le seul contexte où la désorption induite joue un rôle.

La désorption induite, jusque dans l'espace

Aussi étonnant que cela puisse paraître, ces phénomènes de désorption induite qui polluent les basses pressions des accélérateurs peuvent aussi être importants dans l'espace. Plus précisément dans le milieu interstellaire, dans les nuages de gaz et de poussières dits nuages moléculaires, lieux de formation des étoiles. Quelques deux cents molécules ont été détectées dans ces milieux, fruits de la chimie exotique qui résulte de conditions de température (de -260 à -170 °C

Une histoire de vide

En 1918, au tout début de la spectrométrie de masse, Arthur J. Dempster conduit une expérience où il bombarde une surface de phosphate d'aluminium avec des électrons accélérés [6]. Il constate la désorption d'ions dont il décrit la composition comme « particulièrement complexe ». Dempster ne donnera pas de suite particulière à cette étude, et dans les décennies qui suivent, le phénomène est à nouveau constaté dans de nombreuses expériences mais pas réellement étudié jusqu'au bout. À cette époque, la désorption induite par électrons est essentiellement un phénomène parasite dans les expériences menées sous vide : dans ce type d'expérience, l'utilisation d'électrons ou d'ions accélérés est très courante et leur interaction avec les parois de la chambre sous vide génère une augmentation de pression et des particules chargées qui interfèrent avec les mesures. C'est donc dans le domaine de la physique du vide (comprendre : la physique des basses pressions, puisqu'un gaz résiduel reste toujours présent dans une chambre à vide) que la désorption induite apparaît en premier.

Avec la systématisation des chambres sous ultravide, les années 1960 connaissent un essor important de la science des surfaces. C'est en 1964 que l'on peut dater le véritable début de l'intérêt pour les phénomènes de désorption induite, avec la publication à quelques semaines d'écart de deux articles indépendants proposant un mécanisme microscopique pour expliquer comment une excitation électronique peut mener à la désorption de molécules [7-8]. Le modèle proposé par ces scientifiques prendra leur nom : MGR (Menzel-Gomer-Redhead). Il reste encore une référence aujourd'hui, même si de nombreux mécanismes de désorption – comme celui qui sera illustré ici – ne suivent pas ce schéma.

Ces travaux vont donner l'impulsion pour la naissance d'un nouveau champ d'études à part entière au sein de la science des surfaces : celui de la désorption induite par transition électronique (DIET en anglais). Des années 1970 à 1990, de nombreux travaux s'intéressent à la désorption induite comme un moyen de caractérisation des surfaces, des molécules adsorbées à ces surfaces, d'étude de l'effet de l'irradiation sur ces systèmes, et bien d'autres applications encore [9].

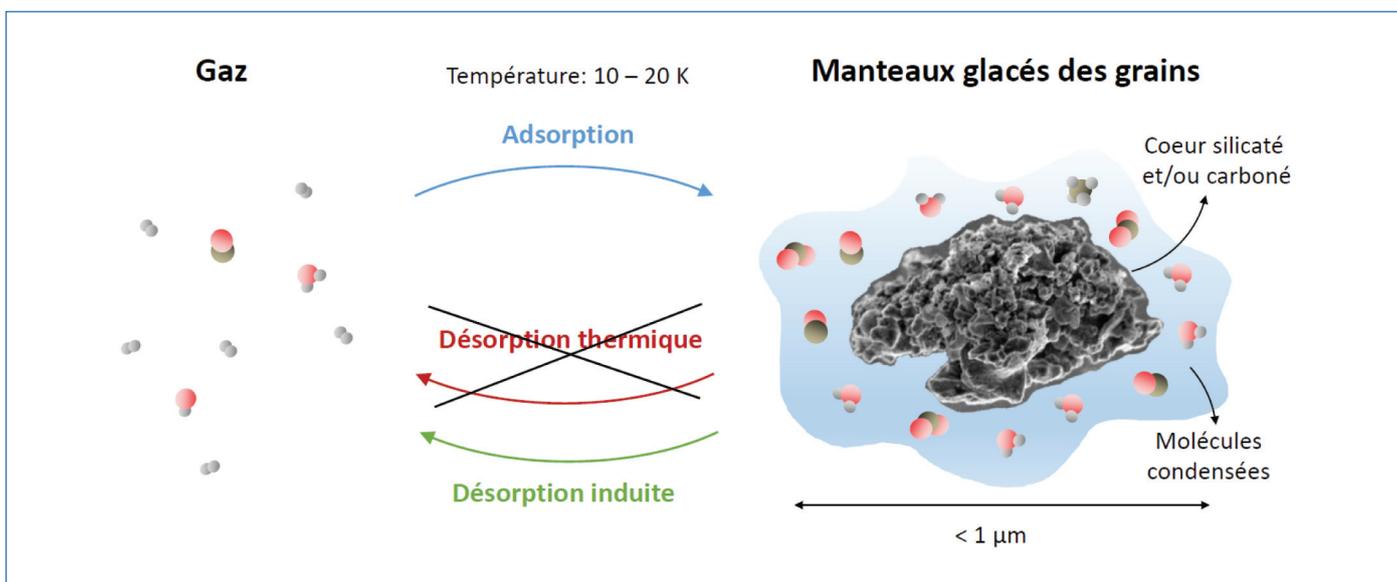


Figure 1 - Schéma représentant l'échange de molécules entre gaz et grains de poussière dans le milieu interstellaire, qui est dominé à basse température par la désorption induite.

environ), de densité ($1-10^4$ molécules/cm³) et d'abondances élémentaires bien différentes de celles que l'on trouve sur Terre [1]. Étudier les molécules du milieu interstellaire, c'est non seulement tenter de comprendre cette chimie exotique, mais aussi utiliser ces molécules comme traceurs des conditions physiques et de la dynamique de ces milieux, ou encore tenter de savoir quel inventaire moléculaire se transmet aux systèmes planétaires après la naissance des étoiles.

Un acteur important du milieu interstellaire est la poussière. Il s'agit de grains silicatés et/ou carbonés, d'une taille ne dépassant pas le micromètre. Ces grains offrent une surface sur laquelle une chimie hétérogène, différente de celle du gaz, peut avoir lieu. Aux températures très froides où se retrouvent ces grains (souvent moins de 20 K), les molécules qui se forment à leur surface, tout comme celles qui s'y condensent depuis le gaz, y restent. Se forment alors des « manteaux de glaces » sur les grains, constitués en grande partie d'eau et de monoxyde et dioxyde de carbone, mais aussi de nombreuses autres molécules – on le suppose, bien qu'il soit difficile d'en

détecter plus de quatre ou cinq – plus minoritaires, certaines potentiellement assez complexes [2]. Les phénomènes de désorption induite sont alors les seuls qui puissent renvoyer certaines de ces molécules dans le gaz (figure 1).

Comment sait-on que de tels processus sont à l'œuvre ? Tout d'abord, il existe des sources d'énergie (autres que thermiques) qui peuvent induire la désorption dans le milieu interstellaire. Il s'agit d'une part du rayonnement des étoiles alentours, notamment UV ou X, mais aussi des rayons cosmiques, ces particules chargées de haute énergie. Mais ce qui montre réellement l'impact de la désorption induite, ce sont les observations : si l'on observe dans le gaz des molécules qui devraient être toutes piégées à la surface des grains, alors il faut en conclure que de la désorption induite a bel et bien lieu. Les télescopes dont disposent les astronomes sont particulièrement efficaces pour détecter les molécules de la phase gazeuse, et les modèles complexes dont ils disposent montrent bien que sans l'ingrédient de la désorption induite, un certain nombre d'observations ne peuvent être expliquées.

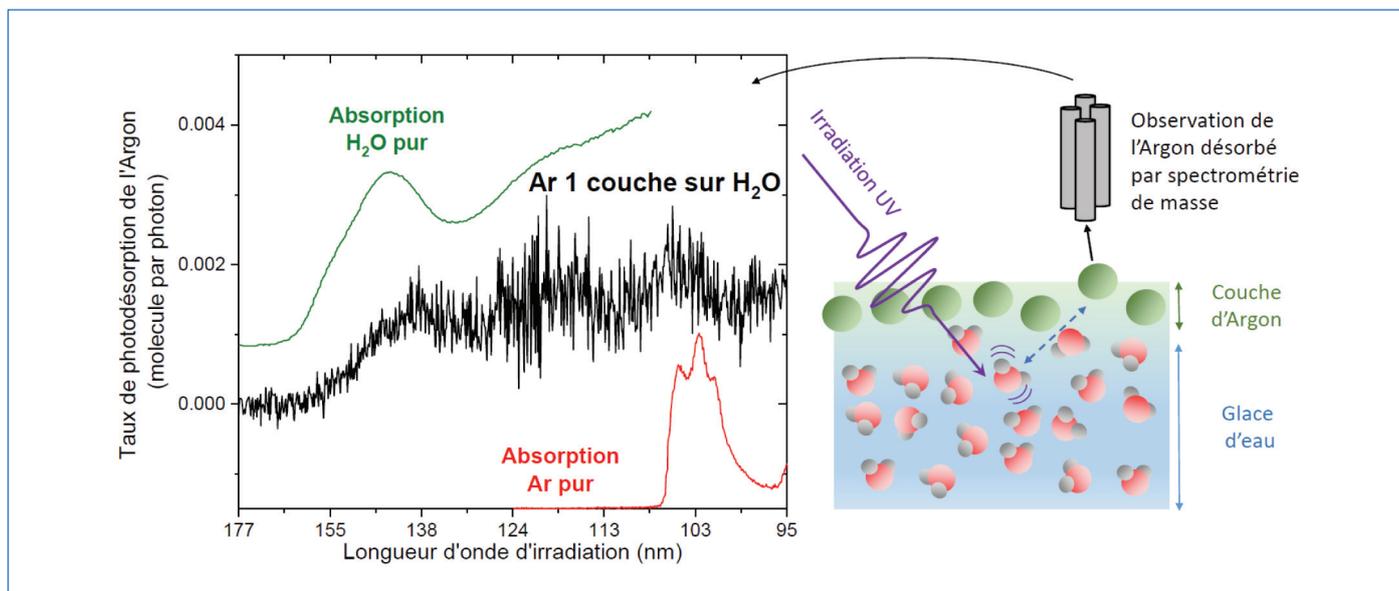


Figure 2 - Le principe de l'expérience est schématisé sur la droite, et sur la gauche sont présentés les résultats obtenus. On y voit le taux de désorption de l'argon pour une couche d'argon déposée sur la glace d'eau, en fonction de la longueur d'onde d'irradiation (en noir). Sont aussi tracés pour comparaison les spectres d'absorption de la glace d'eau pure (en vert) et de l'argon solide pur (en rouge). L'argon n'absorbe pas du tout les longueurs d'onde plus longues que 110 nm et il est donc possible d'exciter sélectivement les molécules d'eau. L'observation de la désorption de l'argon lorsqu'on excite l'eau démontre la désorption indirecte.

Désorption induite sur la glace d'eau

La désorption induite est donc un phénomène intéressant pour de nombreux domaines et plusieurs groupes dans le monde s'y intéressent. On tente alors de mettre des chiffres sur ce processus : combien de molécules désorbent, en moyenne, pour chaque photon, électron ou ion envoyé ? Est-ce que le chiffre varie selon les molécules, la température ou d'autres paramètres ? Quel est le « mécanisme » de désorption, c'est-à-dire la description au niveau moléculaire de l'ensemble des étapes entre l'excitation électronique initiale et la désorption finale d'une molécule ? Ceci requiert des expériences poussées, souvent en interaction avec des simulations théoriques. Prenons l'exemple de la désorption indirecte sur la glace d'eau, tiré d'un article récent [3].

La glace d'eau est une des glaces moléculaires les plus intéressantes à étudier, même dans le contexte de l'astrochimie, puisqu'il s'agit de la molécule la plus abondante des manteaux glacés des grains interstellaires. Nous nous sommes intéressés à un cas un peu dérivé : celui de la désorption *indirecte* d'autres molécules adsorbées à la surface de l'eau. La désorption indirecte indique un processus où la molécule qui est excitée et celle qui désorbe ne sont pas les mêmes, impliquant une forme de transfert d'énergie entre les deux espèces.

Dans nos expériences de désorption induite, une glace moléculaire est déposée sous ultraviolette et irradiée ; on peut détecter les espèces désorbées grâce à la spectrométrie de masse et donc identifier ces espèces en fonction de leur masse. L'irradiation se fait dans le domaine de l'UV lointain (gamme de longueur d'onde entre 100 et 150 nm, dans laquelle l'air n'est pas transparent), domaine rendu accessible grâce au rayonnement synchrotron fourni par la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin). Dans cette gamme d'énergie, différentes molécules sont caractérisées par des spectres d'absorption différents, liés à leurs états électroniques, et il est possible d'irradier sélectivement certaines molécules et pas d'autres, ce qui permet de mettre en évidence la désorption indirecte (figure 2).

Nous avons quantifié cette désorption indirecte pour un certain nombre d'espèces (Ar, Kr, N₂, CO) déposées sur la glace d'eau normale (H₂O) ou lourde (D₂O). Dans cette série de mesures, on fait les observations suivantes : plus une espèce est légère, plus son taux de désorption est élevé (CO > N₂ > Ar > Kr), et les taux de désorption de toutes les espèces sont systématiquement plus élevés pour l'eau lourde (D₂O). Ceci pointe du doigt un mécanisme en particulier, parmi plusieurs ayant été proposés par le passé.

Ce mécanisme, illustré par la figure 3, fonctionne de la manière suivante. La première étape est la photodissociation de la molécule d'eau due à l'excitation électronique, en un fragment OH et un atome d'hydrogène H. La rupture de la liaison O-H ne consomme qu'une partie de l'énergie portée initialement par le photon. Le reste de cette énergie va très majoritairement se retrouver sous forme d'énergie cinétique du fragment H. C'est cet atome d'hydrogène à grande vitesse qui va causer la désorption, par un mécanisme finalement très simple : une collision. En entrant en collision avec des espèces adsorbées à la surface, l'atome va transférer une partie de son énergie cinétique et impulser le mouvement de l'adsorbat vers le vide. Un tel mécanisme possède l'avantage de pouvoir être modélisé de façon très simple par un problème élémentaire de mécanique des solides : la collision de sphères dures. On assimile simplement les atomes et petites molécules à des billes qui rentrent en collision (de façon élastique).

Le modèle de collision de sphères dures prédit une relation intéressante : la fraction d'énergie cinétique transférée lors de la collision ne dépend que de la masse des deux sphères. On a ainsi :

$$E_{transf} = \frac{4m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} E_{ini}$$

E_{transf} est l'énergie transférée (ici de l'atome d'hydrogène vers l'adsorbat) et E_{ini} est l'énergie cinétique initiale (de l'atome d'hydrogène), tandis que m_A et m_B sont les masses respectives (de l'atome d'hydrogène et de l'adsorbat). En regardant comment se comporte cette relation, on s'aperçoit qu'elle

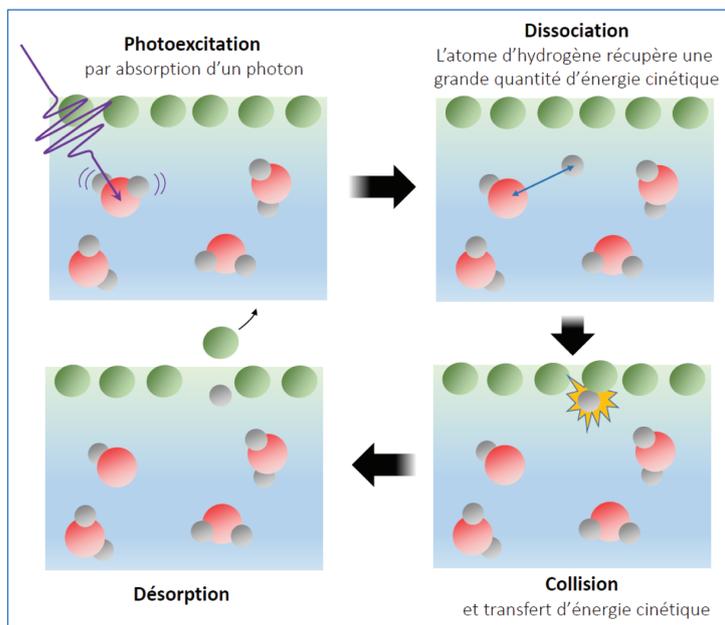


Figure 3 - Principe du mécanisme de désorption collisionnelle (ou de « kick-out »). La première étape est l'excitation d'une molécule d'eau par absorption d'un photon. Cette molécule se dissocie en H + OH, et le fragment H emporte une grande quantité d'énergie cinétique avec lui. Ce fragment rentre ensuite en collision avec un atome ou une molécule adsorbée à la surface et cause sa désorption.

correspond tout à fait aux observations expérimentales décrites plus haut. Plus la masse de l'adsorbat est élevée, moins le transfert d'énergie sera efficace. En revanche, si l'on remplace l'atome d'hydrogène (H) par un atome de deutérium (D), et donc que l'on double sa masse, le transfert d'énergie sera plus efficace. Plus le transfert d'énergie est efficace, plus le taux de désorption sera grand.

On peut aller un peu plus loin que ces observations qualitatives : il est possible d'estimer les quantités d'énergie mises en jeu ici. Pour un photon d'une énergie initiale de 9 électronvolts (eV), on peut estimer que l'atome d'hydrogène ou de deutérium partira avec une énergie cinétique d'environ 3 eV. On peut alors calculer avec la formule ci-dessus l'énergie transférée lors de la collision pour chaque cas. Cette énergie transférée varie de 100 à 600 meV – l'énergie de liaison des adsorbats avec la surface, donc l'énergie minimum à fournir pour qu'ils désorbent, étant d'environ 100 meV. On peut alors tracer le taux de désorption en fonction de l'énergie transférée pour chacun des cas étudiés, ce qui est montré en figure 4. On y voit aussi une comparaison avec un modèle issu d'une étude théorique donnant la relation entre probabilité de désorption et énergie cinétique reçue, qui confirme que la tendance dessinée par les données expérimentales est la bonne.

L'hypothèse du mécanisme de collision d'atome d'hydrogène/deutérium (aussi parfois appelé mécanisme de « kick-out ») est donc ainsi pleinement confirmée par ces expériences.

La désorption induite n'a pas livré tous ses secrets

Pouvoir élucider sans ambiguïté le mécanisme de désorption induite est peu fréquent, et le fait que dans le cas présent le mécanisme soit relativement simple aide certainement. Ce n'est cependant pas la seule chose que l'on peut étudier sur la désorption induite. Le fait de quantifier le processus est une étape très importante pour apporter aux astrochimistes ou dynamistes du vide les chiffres dont ils ont besoin dans leurs

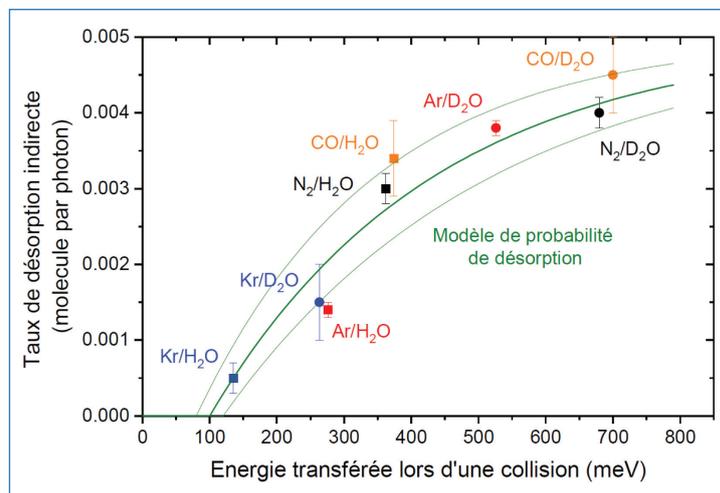


Figure 4 - Taux de désorption indirecte pour chacun des systèmes étudiés en fonction de l'énergie transférée lors d'une collision entre l'adsorbat et un atome H/D (calculé comme une simple collision de sphères dures). Un modèle théorique de la probabilité de désorption en fonction de l'énergie cinétique reçue est aussi tracé. Ce modèle théorique reproduit bien la tendance expérimentale observée.

modèles. S'intéresser à de nombreux systèmes différents et les comparer entre eux permet de dégager des tendances, comme l'effet de la taille des molécules ou de leur propension à être dissociées plus ou moins facilement. On peut aussi étudier d'autres types de rayonnements que les rayons UV (les plus étudiés ces dernières années), comme les rayons X [4] ou les électrons [5], et comparer les effets des différents rayonnements. Enfin, on peut aussi tenter de mettre au point des dispositifs expérimentaux nouveaux, qui permettent de sonder encore plus dans le détail les phénomènes de désorption induite, par exemple en s'intéressant aux états quantiques (rotationnels, vibrationnels, électroniques...) des molécules désorbées.

- [1] A.G.G.M. Tielens, *The molecular universe*, *Rev. Mod. Phys.*, **2013**, *85*, p. 1021-81.
- [2] E.A.C. Boogert, P.A. Gerakines, D.C.B. Whittet, *Observations of the icy universe*, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **2015**, *53*, p. 541-581.
- [3] R. Dupuy *et al.*, Mechanism of indirect photon-induced desorption at the water ice surface, *Phys. Rev. Lett.*, **2021**, *126*, 156001.
- [4] R. Dupuy *et al.*, X-ray photodesorption from water ice in protoplanetary disks and X-ray-dominated regions, *Nat. Astron.*, **2018**, *2*, p. 796-801.
- [5] R. Dupuy, M. Haubner, B. Henrist, J.-H. Fillion, V. Baglin, Electron-stimulated desorption from molecular ices in the 0.15- keV regime, *J. Appl. Phys.*, **2020**, *128*, 175304.
- [6] A.J. Dempster, A new method of positive ray analysis, *Phys. Rev.*, **1918**, *11*, p. 316-325.
- [7] P.A. Redhead, Interaction of slow electrons with chemisorbed oxygen, *Can. J. Phys.*, **1964**, *42*, p. 886-905.
- [8] D. Menzel, R. Gomer, Desorption from metal surfaces by low-energy electrons, *J. Chem. Phys.*, **1964**, *41*, p. 3311-328.
- [9] *Desorption Induced by Electronic Transitions DIETI: Proceedings of the First International Workshop* (Williamsburg, Virginia, E.-U., 12-14 mai 1982), N.H. Tolk, M.M. Traum, J.C. Tully, T.E. Madey (eds), Springer-Verlag, **1983**.

Rémi DUPUY,

Postdoctorant au Fritz Häber Institute (Berlin).

Il a effectué sa thèse sous la direction de Jean-Hugues Fillion au Laboratoire d'Études du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et Atmosphères (LERMA, Sorbonne Université, Paris).

Il a reçu le prix de thèse de la division Chimie physique (DCP) de la Société Chimique de France en 2020.

* dupuy@fhi-berlin.mpg.de

