

# La formation de molécules dans le milieu interstellaire

## À la recherche des mécanismes de formation de la molécule H<sub>2</sub> sur les grains de poussière interstellaire : l'expérience FORMOLISM

Jean-Louis Lemaire, Jean-Hugues Fillion, François Dulieu, Anouchah Momeni, Saoud Baouche, Lionel Amiaud et Vincent Cobut

### Résumé

Plus de 120 molécules sont observées dans le milieu interstellaire et la question de leur mécanisme de formation se pose évidemment. C'est le cas pour la plus simple d'entre elles, la molécule d'hydrogène. Alors qu'elle joue un rôle primordial dans la description de la dynamique du milieu interstellaire, notre connaissance de ses mécanismes de formation par catalyse hétérogène sur les grains de poussière demeure encore insuffisante. Cette réaction est étudiée ici à l'aide de l'expérience FORMOLISM, dans le cas des surfaces de glaces d'eau typiques de celles qui recouvrent les poussières du milieu interstellaire dense et froid. Les techniques d'ultravide, cryogénie, jets atomiques, spectrométrie de masse et spectroscopie UV sont réunies dans le but d'étudier les nombreux paramètres qui régissent l'efficacité de la réaction et son bilan énergétique. L'étude préliminaire de la désorption de l'hydrogène moléculaire s'est révélée indispensable à l'interprétation des expériences de formation. Nous avons mesuré les distributions d'énergie d'adsorption de H<sub>2</sub>, HD et D<sub>2</sub> sur différents types de glaces d'eau. Un mécanisme de ségrégation isotopique a été mis en évidence, d'importance certaine pour expliquer le développement d'une chimie deutérée sur les manteaux de glace. Les expériences préliminaires sur la formation révèlent des différences de comportement entre glaces amorphes poreuses et non poreuses.

### Mots-clés

**Astrophysique, astrochimie, milieu interstellaire, grains interstellaires, adsorption/désorption, formation de molécules, glace d'eau, ségrégation isotopique.**

### Abstract

**Formation of molecules in the interstellar medium. In search for formation mechanisms of molecular H<sub>2</sub> on the interstellar dust grains: the FORMOLISM experiment**

More than 120 molecules are observed in the interstellar medium. The question obviously arises of their formation mechanisms. It is still the case for the simplest of them, the hydrogen molecule. Although it plays a role of paramount importance in the description of the dynamics of the interstellar medium, our knowledge of its reaction of formation by heterogeneous catalysis on dust grains still remains insufficient. This reaction is studied here using the FORMOLISM experimental setup, in the case of water ice surfaces typical of those which cover dust grains in the dense and cold interstellar medium. Techniques of ultra-high vacuum, cryogenics, atomic jets, mass spectrometry and UV spectroscopy are assembled together with the aim of studying the many parameters which govern the reaction efficiency and its energy balance. The preliminary study of molecular hydrogen desorption appeared essential to the interpretation of the experiments on formation. We have measured the distributions of adsorption energy for H<sub>2</sub>, HD and D<sub>2</sub> on various types of water ices. An isotopic segregation mechanism has been highlighted which could be of great importance to explain the occurrence of a deuterated chemistry at the surface of icy mantles. Preliminary experiments on molecules formation reveal the different behaviour of porous and nonporous ices.

### Keywords

**Astrophysics, astrochemistry, interstellar medium, interstellar grain, adsorption/desorption, molecules formation, water ice, isotopic segregation.**

## Le contexte astrophysique

Plus de cent vingt molécules différentes ont été observées à ce jour dans le milieu interstellaire (MIS). Comme son nom l'indique, le terme « milieu interstellaire » englobe tout l'espace qui se trouve entre les étoiles ou à leur voisinage. Derrière un vocable simple, il recouvre en fait toute une variété de régions de densité, température et mode d'excitation très différents (*tableau 1*) [1] : depuis des nuages diffus peu denses et chauds jusqu'à des nuages denses et froids au sein desquels des condensations vont se former qui pourront conduire à la formation de nouvelles étoiles. Trois questions fondamentales pour la connaissance de ce milieu et de son évolution sont toujours sans réponses : (i) comment expliquer

l'abondance de l'hydrogène sous forme moléculaire H<sub>2</sub> ; (ii) quels sont les mécanismes réactionnels à l'origine des molécules simples ou complexes formées à partir des constituants principaux de ce milieu (H, O, N ainsi que C) ; (iii) comment expliquer, dans certaines régions, l'abondance anormale par rapport à la proportion galactique de molécules deutérées (c'est le cas des régions de formation d'étoiles de faible masse) ? La compréhension des mécanismes de formation de toutes ces molécules est une étape capitale puisque ce sont eux qui vont déterminer l'évolution et la dynamique dans les différents types du milieu interstellaire. Ce sont eux en particulier qui vont régir l'évolution de la formation des étoiles, depuis le grand nuage moléculaire primitif jusqu'à la formation de cœurs pré-stellaires denses.

## Glossaire

Les mots suivis d'un astérisque\* dans le texte sont définis ci-dessous.

**ALMA** (« Atacama Large Millimeter Array ») : réseau de 64 antennes radio-télescopes de 12 m dans le domaine millimétrique et sub-millimétrique (projet international : Europe, Japon, États-Unis et Chili).

**FORMOLISM** : formation de molécules dans le milieu interstellaire (« FORmation of MOlecules in the InterStellar Medium »).

**FT-RAIRS** : « Fourier Transform Reflection Absorption InfraRed Spectroscopy ».

**Herschel** : observatoire spatial de l'ESA (« European Space Agency », Agence spatiale européenne), radio-télescope de 3,5 m, dans le domaine de l'infrarouge lointain au submillimétrique, pour l'exploration de la formation des étoiles et des galaxies (lancement 2008).

**ISO** (« Infrared Space Observatory ») : observatoire spatial de l'ESA (« European Space Agency », Agence spatiale européenne), 1995-2006.

**LERMA/LAMAp** : Laboratoire atomes et molécules en astrophysique. Localisé à l'Université de Cergy-Pontoise, c'est un laboratoire membre du LERMA (Laboratoire d'étude du rayonnement et de la matière en astrophysique), Observatoire de Paris, dans le cadre de l'UMR 8112 du Ministère de l'Éducation nationale et du CNRS. Le LERMA regroupe des laboratoires de l'Observatoire de Paris et de Meudon, de l'ENS et des Universités Paris 6 et Cergy-Pontoise.

**MIS** : milieu interstellaire.

**NAOS-CONICA** (« Nasmyth Adaptive Optics System-COoled Near Infrared CAmera ») : instrument de l'un des VLT\* pour l'observation et la spectroscopie à haute résolution spatiale (optique adaptative) dans l'infrarouge proche.

**OMC1** : « Orion Molecular Cloud 1 ».

**pc** : parsec, unité de longueur, distance à laquelle une UA\* est vue sous un angle de une seconde d'arc (1 pc = 206-265 UA).

**QMS** : « Quadrupole Mass Spectrometer ou Spectrometry ».

**REMPI** : « Resonantly Enhanced Multi Photon Ionization ».

**Stardust** : Mission NASA (« National Aeronautics and Space Administration », Agence spatiale des États-Unis) qui a collecté des échantillons de comètes.

**TDS** : « Thermal Desorption Spectroscopy ».

**TOF-MS** : « Time Of Flight Mass Spectrometry ».

**TPD** : « Thermally Programmed Desorption ».

**UA** : Unité Astronomique (distance moyenne Terre/Soleil).

**VLT-ESO** (« Very Large Telescope-European Southern Observatories ») : quatre télescopes de 8,2 m de diamètre installés au Chili.

Le nombre croissant de données spectroscopiques (résultant d'observations au sol ou par satellites) sur H<sub>2</sub> et les autres molécules en phase gazeuse comme sur les matériaux constituant les grains de poussière interstellaire (comme ceux rapportés récemment par la mission Stardust\*) renforce simultanément le besoin croissant de connaissances sur les interactions entre espèces atomiques et moléculaires, et principalement l'hydrogène, l'oxygène et l'azote (ainsi que les autres gaz ambiants) et divers matériaux représentatifs des grains, de nature et composition (matières carbonées, silicates, glaces) et de morphologie (amorphe, cristalline) variées, pour une vaste gamme de températures (8 K-10<sup>3</sup> K).

Si une partie des molécules complexes observées dans le milieu interstellaire peut résulter de chaînes de réactions impliquant des ions et/ou des radicaux en phase gazeuse, par contre, certaines molécules d'importance fondamentale pour la compréhension de la formation stellaire ne peuvent se former efficacement en phase gazeuse mais nécessitent le rôle indispensable d'un médiateur – les grains de poussière interstellaire – pour activer des réactions de chimie catalytique entre atomes à leur surface. La plupart de ces réactions

Tableau I - Les différentes phases du milieu interstellaire [1].  
n : densité d'hydrogène, M : masse en unités de masse solaire M<sub>⊙</sub>.

Phase	Milieu	n (cm <sup>-3</sup> )	T (K)	M (10 <sup>9</sup> M <sub>⊙</sub> )
Ionisée	coronal	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>6</sup>	–
	diffus	0,1	8 000	1,0
Neutre	chaud	0,5	8 000	2,8
	froid	50	80	2,2
Moléculaire		10 <sup>2</sup> -10 <sup>6</sup>	10	1,3

sont encore presque totalement méconnues. Le premier exemple est celui de H<sub>2</sub> qui est l'espèce moléculaire la plus importante dans l'Univers car 1) la plus abondante ; 2) entrant dans tous les schémas réactionnels en phase gazeuse conduisant à la formation d'autres molécules ; et 3) fournissant un mécanisme de refroidissement des nuages interstellaires favorisant la formation stellaire et influençant donc forme et dynamique des galaxies. D'autres exemples concernent des molécules simples comme CO<sub>2</sub> (observé quasi exclusivement en phase solide) et H<sub>2</sub>O (constituant majoritaire du manteau de glace des grains interstellaires dans les nuages denses). Les mêmes questions se posent pour O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>, qui ont toutes les deux été observées récemment dans le milieu interstellaire, et pour les molécules de plus en plus complexes auxquelles elles peuvent donner naissance. De plus, aucun modèle physico-chimique ne parvient à expliquer l'abondance avec laquelle certaines molécules sont parfois observées, pas plus que les abondances isotopiques de leurs variétés deutérées. À la suite de quelles interactions, par quels mécanismes réactionnels ces molécules se forment-elles dans les conditions du MIS\* et quel est le bilan énergétique de chaque processus de formation ? Résoudre ces questions est la finalité principale assignée à notre programme d'astrophysique de laboratoire.

L'avènement prochain d'une nouvelle génération d'instruments en radioastronomie millimétrique – avec le satellite Herschel puis avec le radiotélescope interférométrique ALMA – va révolutionner notre connaissance du milieu interstellaire, et pour ce dernier instrument, tant par sa résolution angulaire que par sa sensibilité dans tout le domaine des ondes millimétriques. De nouvelles espèces chimiques complexes plus rares comme les espèces deutérées, indétectables avec les instruments actuels, vont pouvoir être observées et des rapports isotopiques vont pouvoir être mesurés avec précision. L'interprétation des observations se fera par le biais de modèles de physico-chimie du milieu interstellaire. Mais pour être réalistes, ces modèles devront incorporer les données d'astrophysique de laboratoire, actuellement manquantes, que nous avons commencé à mesurer.

### L'hydrogène moléculaire dans le milieu interstellaire

Un exemple de l'omniprésence de la molécule H<sub>2</sub> dans le milieu interstellaire est donné par la figure 1 qui présente une partie de la région très complexe OMC1\* située au sud du célèbre objet BN (Becklin-Neugebauer), très lumineuse dans l'infrarouge. Sur cette image trichrome en fausses couleurs, l'émission de l'hydrogène moléculaire à 2,12 μm est codée en rouge tandis que l'émission des continus à 2,24 et 2,27 μm est codée en vert et bleu, respectivement. Ainsi, l'émission des étoiles et celle du continu apparaissent en blanc. La transition de H<sub>2</sub> à 2,12 μm est une transition quadrupolaire interdite, c'est-à-dire ayant une très faible probabilité de se

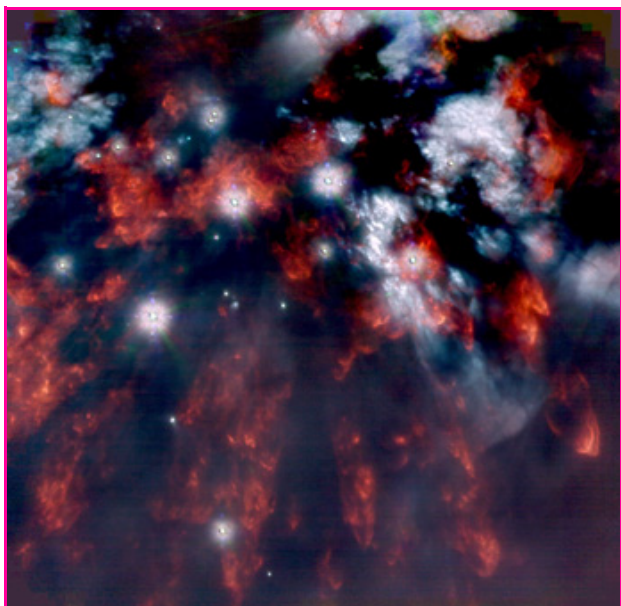


Figure 1 - Région sud de OMC1\* (MLT-ESO\*, instrument NAOS-CONICA\*).

Voir [19] pour d'autres références à nos travaux dans ce domaine.

produire ; son observation indique donc que la densité de colonne de molécules excitées sur la ligne de visée est très grande. En effet, l'image couvre un champ d'environ 32'' x 32'', c'est-à-dire qu'à la distance de OMC1 (~ 450 pc\*) il a une étendue de 0,07 pc (ou 14 500 UA\*). Ainsi, la structure en forme d'accent, à droite dans le quart inférieur droit de la figure, a donc des dimensions moyennes d'environ 1'', soit 500 UA (environ dix fois le rayon du système solaire). L'hydrogène moléculaire, dissocié en atomes au voisinage des étoiles sous l'effet de leur fort rayonnement UV ou des ondes de choc créées lors de leur formation, se recombine sur les grains de poussière interstellaire dans les zones protégées des sources d'excitation précédentes. Une partie de l'énergie libérée dans la réaction de formation (4,5 eV) peut produire H<sub>2</sub> dans des états vibrationnellement et rotationnellement excités du niveau fondamental de cette molécule. Un rayonnement à 2,12 μm (entre autres) est alors émis qui contribuera à refroidir le nuage. L'autre partie de l'énergie peut être soit transmise à la molécule sous forme d'énergie cinétique, soit transférée sous forme de chaleur au grain ; ces deux processus contribueront à chauffer le nuage. La synthèse des processus possibles est donnée sur la figure 2. C'est du bilan thermique global que résulteront la physico-chimie et par voie de conséquence l'évolution dynamique du nuage. Il est donc de la plus haute importance d'étudier les processus de formation moléculaire au laboratoire.

### L'expérience FORMOLISM

L'expérience FORMOLISM (pour « FORMation of MOlecules in the InterStellar Medium ») a été construite au LERMA/LAMAp\* pour étudier la formation de molécules dans le milieu interstellaire. Afin de travailler au laboratoire dans les conditions les plus proches possibles de celles du milieu interstellaire, il est indispensable de disposer

d'une enceinte ultravide (on atteint des pressions inférieures à 10<sup>-10</sup> mbar après évacuation) ainsi que d'échantillons ultrafroids (on travaille jusqu'à 8 K).

### Le dispositif expérimental

La figure 3 présente le schéma de principe de l'expérience avec les différents diagnostics qui la composent. Il s'agit d'une enceinte ultravide équipée de trois systèmes de pompage (turbo-moléculaire 1 000 L/s, ionique et à sublimation de titane). Avant toute série d'expériences, cette enceinte doit être évacuée jusqu'à 150 °C pendant plusieurs jours afin d'éliminer le plus possible les gaz résiduels (le plus difficile à éliminer étant H<sub>2</sub>). De la sorte, la pression de base dans

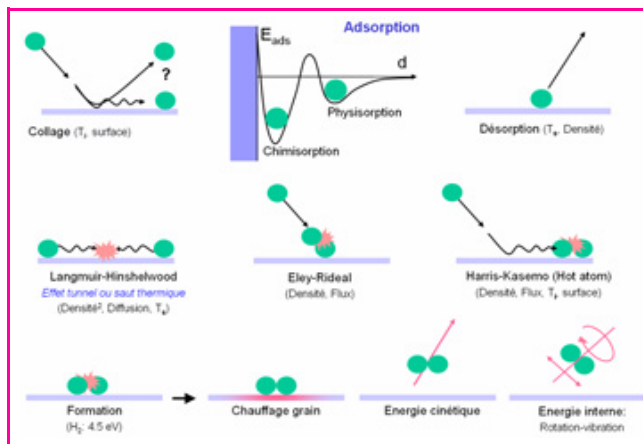


Figure 2 - Les trois lignes de cette figure décrivent successivement : 1) les processus de collage et de désorption ; 2) trois schémas réactionnels théoriques conduisant à la formation d'une molécule ; et 3) les trois modes de transfert de l'énergie de formation.

Pour chacun de ces processus sont donnés les paramètres importants qui les gouvernent : T<sub>i</sub> la température des atomes incidents, la densité d'atomes sur la surface, T<sub>s</sub> la température de surface et le flux d'atomes incidents.

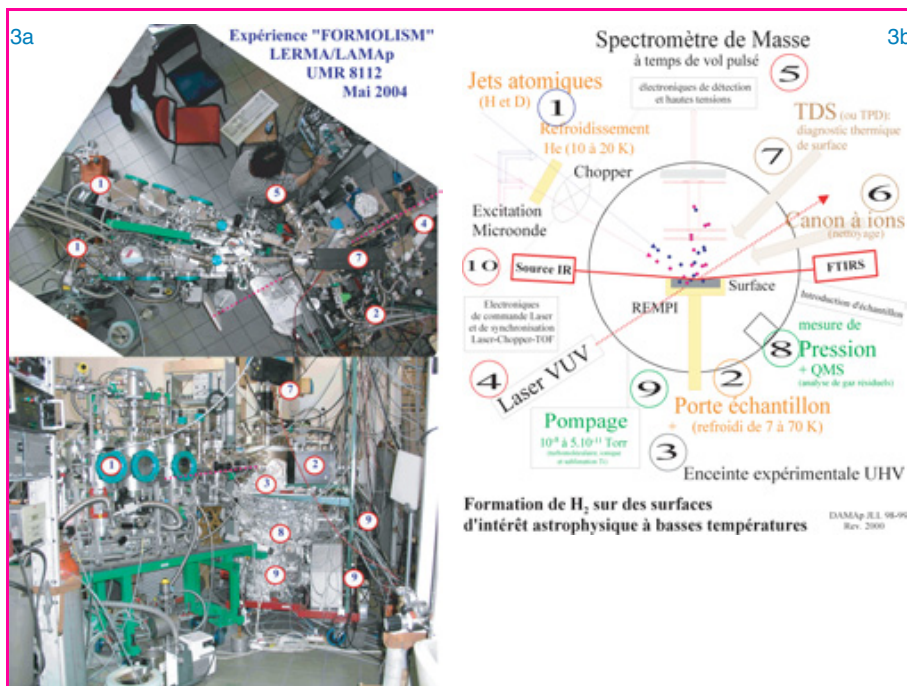


Figure 3 - L'expérience FORMOLISM\*.

1) Jets de gaz atomique et/ou moléculaire, 2) cryogénérateur, 3) enceinte ultravide, 4) laser UV, 5) spectromètre de masse à temps de vol, 6) nettoyage de surface (non implanté), 7) spectromètre de masse à quadrupole, 8) mesures de pression, 9) pompages, 10) spectroscopie infrarouge à incidente rasante (en cours d'installation).

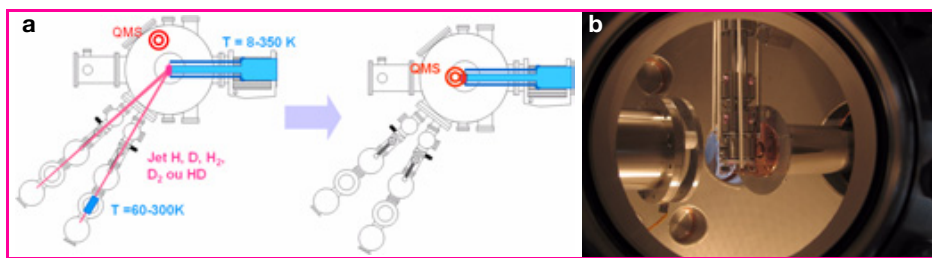


Figure 4 - Schéma d'une expérience de TPD\*.

a) Dépôt de gaz (atomique ou moléculaire) sur l'échantillon, b) insertion du QMS\* devant l'échantillon. La photo est vue dans l'axe des jets.

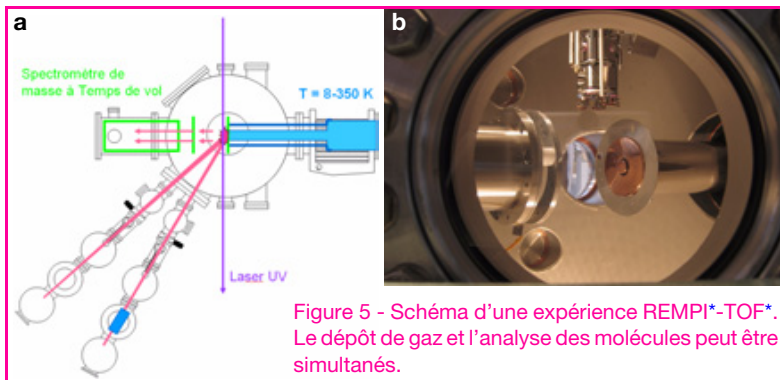


Figure 5 - Schéma d'une expérience REMPI\*-TOF\*. Le dépôt de gaz et l'analyse des molécules peut être simultanés.

l'enceinte est d'environ  $5.10^{-11}$  mbar. L'échantillon à étudier est déposé sur un petit cylindre de cuivre fixé à l'extrémité du doigt froid d'un cryogénérateur capable d'atteindre théoriquement une température de 4,2 K. Les pertes thermiques avec les parois de l'enceinte et les appareils situés à l'intérieur font que la température de travail réelle la plus basse est de 8 K. Deux jets sont dirigés vers l'échantillon, la dissociation des gaz moléculaires étant réalisée par une source micro-onde à 2,45 GHz. La dissociation de H<sub>2</sub> ou D<sub>2</sub> n'est pas totale mais elle peut être mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse à quadrupole (cf. ci-après).

### Les matériaux simulant les grains interstellaires

Il existe schématiquement deux types d'échantillons : soit des surfaces sèches, représentatives des grains dans les régions chaudes du milieu interstellaire comme les nuages diffus, soit des surfaces recouvertes de glaces (d'eau princi-

palement), représentatives des grains dans les régions froides comme les nuages denses. Dans les deux cas, la composition chimique, la structure (cristalline, semi-cristalline ou amorphe) et la morphologie (dense ou poreux) des matériaux constituant ces surfaces jouent un rôle déterminant dans les mécanismes de formation de H<sub>2</sub>. Dans les nuages froids, la présence majoritaire d'eau, solide ou gazeuse, a été prouvée grâce à la signature spectrale de cette molécule, par les observations du satellite infrarouge ISO\*

dans le milieu interstellaire. Nous nous sommes intéressés pour nos premières expériences à un substrat couvert d'une glace d'eau.

### Les diagnostics utilisés

Afin de caractériser les molécules désorbant de la surface, soit spontanément soit sous l'effet du réchauffement du substrat, trois types principaux d'expériences sont mis en œuvre. Pour les molécules légères, deux techniques sont utilisées qui relèvent de différentes variétés de la spectroscopie de masse : 1) la spectroscopie de désorption programmée en température (TPD\* ou TDS\*) faisant appel à un quadrupole de masse (QMS\*) pour une analyse en quantité totale désorbée pour une masse donnée quand on augmente la température de l'échantillon (figure 4) ; et 2) l'analyse par spectroscopie laser (excitation multi-photonique résonante, REMPI\*) associée à la spectrométrie de masse par temps de vol (TOF-MS\*) (figure 5). Un laser UV est utilisé pour ioniser les molécules qui sont formées dans un état excité du fondamental ( $X^1\Sigma_g^+, v'', J''$ ), puis celles-ci sont détectées par un spectromètre de masse à temps de vol classique. Cette dernière technique permet, pour chaque masse, la discrimination des états quantiques rovibrationnels (en ajustant la fréquence d'excitation du laser UV à la valeur de la transition  $X^1\Sigma_g^+, v'', J'' \rightarrow E, F^1\Sigma_g^+, v', J'$  avec deux photons puis un photon pour l'ionisation dans l'état  $X^2\Sigma_g^+$ ) et donc l'analyse niveau par niveau de l'état d'énergie interne des molécules formées sur une surface. Un exemple de spectre est présenté figure 6. Pour la formation de molécules plus lourdes, comme d'ailleurs pour le diagnostic des dépôts de glaces, il sera fait appel à la spectroscopie à transformée de

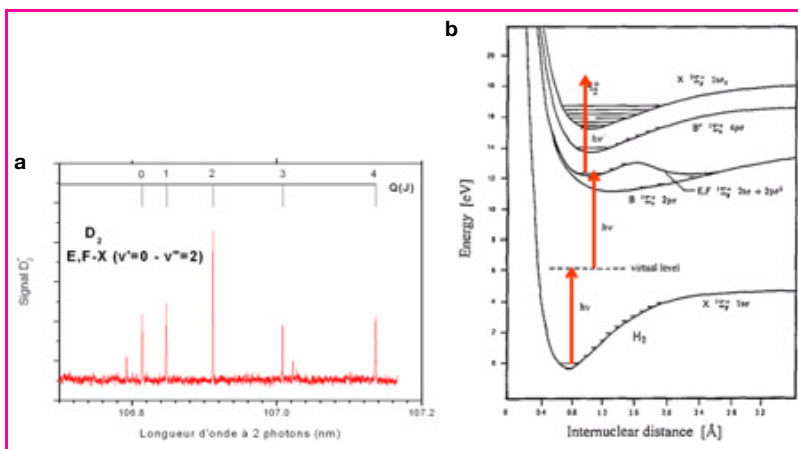


Figure 6 - Test du diagnostic REMPI\*-TOF\* : spectre de D<sub>2</sub> excité dans une lampe à filament chauffant.

On observe les populations dans les états rotationnels J = 0-4 du niveau vibrationnel v' = 2 du fondamental. La fréquence du laser balaye à deux photons les transitions  $X^1\Sigma_g^+, v'' = 2, J'' = 0-4 \rightarrow E, F^1\Sigma_g^+, v' = 0, J' = 0$  comme schématisé sur le diagramme des niveaux d'énergie.

Fourier par réflexion-absorption sous incidence rasante dans l'infrarouge (FT-RAIRS\*). Ce dernier diagnostic est en cours d'installation sur l'expérience (figure 7). Il est important de noter que les expériences TPD-QMS qui nécessitent la descente et le positionnement du QMS au plus près de la surface (figure 4) ne peuvent être réalisées qu'après dépôt des gaz atomiques et moléculaires sur la surface. Le QMS, dont la tête de détection est à géométrie ouverte grâce à deux ouvertures symétriques, peut également, après rotation, être utilisé pour mesurer le taux de dissociation des jets moléculaires. Le QMS peut enfin servir, lorsqu'il est remonté au-dessus de la surface, à mesurer les pressions partielles des gaz résiduels dans l'enceinte (figure 4, schéma de gauche). Dans les expériences REMPI-TOF par contre, le sondage des molécules désorbant de la surface peut être réalisé, même pendant le dépôt (figure 5). Des expériences combinant analyse TPD et technique REMPI-TOF permettent d'étudier la désorption d'une espèce donnée dans un état quantique donné quand la température de la surface augmente. Elles seront utiles pour sonder, dans le cas de H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub>, la

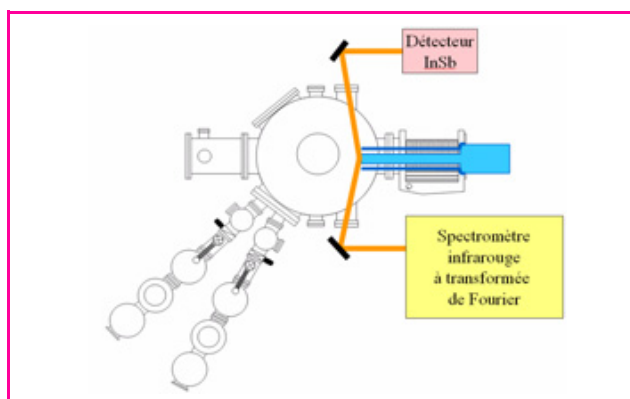


Figure 7 - Diagnostic FT-RAIRS\* de la surface.

formation des molécules dans des états ortho ou para (définis en fonction de l'orientation respective des spins nucléaires des deux atomes de la molécule).

### Le contexte international

Notre équipe est l'une des quatre équipes mondiales, avec la Syracuse University (NY, E.-U.) en collaboration avec l'Università di Catania (Italie), l'University College (London, G.-B.) et l'Odense Universitet (Danemark), citées par ordre d'antériorité de leurs publications, travaillant sur ce thème de grande actualité (six conférences nationales ou internationales incluant ce thème dans leur programme en 2005 et 2006), alliant l'astrophysique et l'astrochimie à la physique atomique et moléculaire. Nous avons une collaboration étroite avec l'équipe américano-italienne, pionnière sur ce thème, et l'équipe danoise. Des différences significatives entre des résultats [2-5], en principe identiques, obtenus par ces deux équipes sur la formation de la molécule HD sur des glaces d'eau nous ont incités à reprendre en détail et d'un œil critique les différents processus conduisant à la formation d'une molécule sur une telle surface. Une grande partie de nos travaux est détaillée dans les références suivantes [6-10].

### Les premiers résultats

Ainsi que cela a été présenté dans la *figure 2*, le processus de formation d'une molécule H<sub>2</sub> par interaction gaz/surface peut être schématisé en trois étapes : 1) le collage d'atomes sur la surface (ou dans le cas contraire leur diffusion, c'est-à-dire leur réflexion sur la surface) ; 2) la rencontre de deux atomes et la formation de la molécule ; et enfin 3) la désorption de cette dernière et le transfert de l'énergie de formation vers les trois modes décrits précédemment. Les interactions mises en jeu entre atome et/ou molécule et surface (ou éventuellement en volume si le matériau est poreux) aux températures auxquelles les expériences sont faites, sont très faibles (25-100 meV), comme on le verra. On parle dans ce cas d'une interaction de physisorption (par opposition à chimisorption où les énergies de liaison sont plus grandes). Lors d'une expérience de spectroscopie TPD, qui consiste à mesurer le nombre de molécules désorbées lorsqu'on augmente la température de la surface de l'échantillon, les molécules formées seront libérées dans la phase gaz en fonction de leurs énergies de liaison avec la surface. Les molécules peu liées seront libérées à des températures plus basses que celles qui sont plus fortement liées. De plus, nous avons vu que le jet d'atome qui irradie la surface n'est pas purement atomique mais comporte aussi le reliquat des molé-

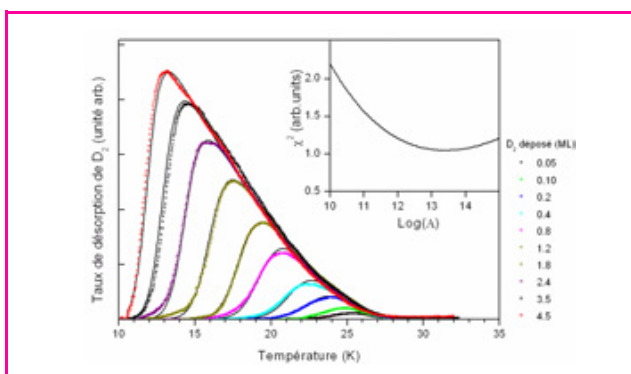


Figure 8 - Spectres de désorption TPD pour différents taux de couverture de D<sub>2</sub> déposés à 10 K sur une glace d'eau amorphe poreuse de 10 ML (symboles carrés). Simulation par le modèle (traits pleins).

cules non dissociées. Nous avons donc choisi de commencer notre étude par la dernière étape, celle de la désorption des molécules, de façon à comprendre et interpréter le plus correctement possible les spectres de désorption TPD obtenus.

### Désorption de molécules d'hydrogène adsorbées sur une glace d'eau amorphe poreuse

Dans une première série d'expériences, nous avons donc étudié en détail l'adsorption à 10 K de molécules d'hydrogène sur une glace d'eau amorphe poreuse (un dépôt d'eau non poreux d'environ 150 ML (monolayer, ou monocouche) a été fait au préalable à 120 K pour isoler la glace poreuse du substrat en cuivre), suivi de leur désorption entre 10 et 32 K (*figure 8*). L'expérience est réalisée pour différentes doses (ou couvertures) de gaz sur la même glace. On constate que les courbes de désorption commencent à des températures de plus en plus basses et que le maximum de désorption se déplace également vers les basses températures quand la dose augmente ; par contre, les courbes de désorption tendent à températures élevées vers une asymptote commune pour toutes les doses, la désorption cessant vers 30 K quand toute la dose initiale a été libérée. Nous interprétons la dynamique de la désorption observée à l'aide d'un nouveau modèle fondé sur trois hypothèses : 1) le taux de désorption est représenté par une loi d'Arrhenius du premier ordre  $r_{\text{des}} = AN \exp(-E_{\text{ads}}/kT)$ , où  $A$  est le facteur d'efficacité de la désorption,  $E_{\text{ads}}$  l'énergie d'adsorption et  $N$  le nombre total d'adsorbats sur la surface à la température  $T$  ; 2) l'énergie d'adsorption sur la surface n'est pas unique mais relève d'une distribution caractérisant les différents sites d'adsorption disponibles sur la surface et représentée par la loi  $g(E) = a(E_0 - E)^b$ , où  $E_0$  est l'énergie d'adsorption maximum et  $a$  et  $b$  des coefficients (*figure 9*) ; et 3) un site donné ne pouvant être occupé que par une seule molécule (ou aucune), une statistique de type Fermi-Dirac s'applique. Les valeurs du coefficient d'efficacité de désorption  $A$  et des paramètres de la distribution d'énergie d'adsorption  $a$ ,  $b$  et  $E_0$  sont obtenus par un ajustement par moindres carrés à l'ensemble des courbes expérimentales. Les résultats des simulations par ce modèle sont représentés sur la *figure 8*, confirmant ainsi la justesse de nos hypothèses et en particulier de la seconde. La *figure 9* montre aussi l'évolution de la distribution des énergies de liaison pour différentes températures de la surface de glace. Elle donne l'expression du nombre de sites occupés par unité d'énergie ainsi que la relation de fermeture qui permet le calcul du potentiel chimique intervenant dans la statistique de Fermi-Dirac.

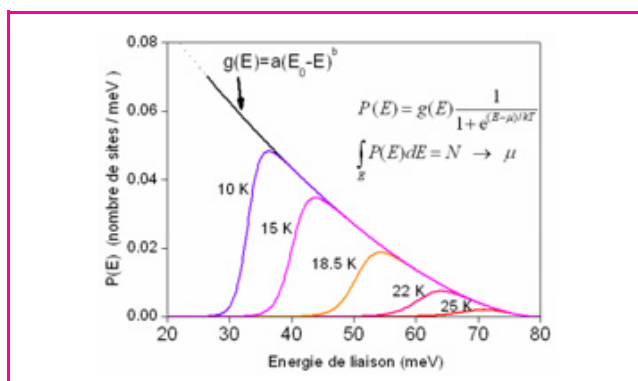
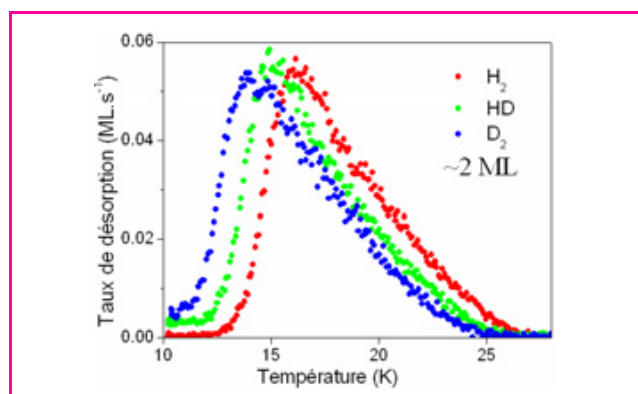


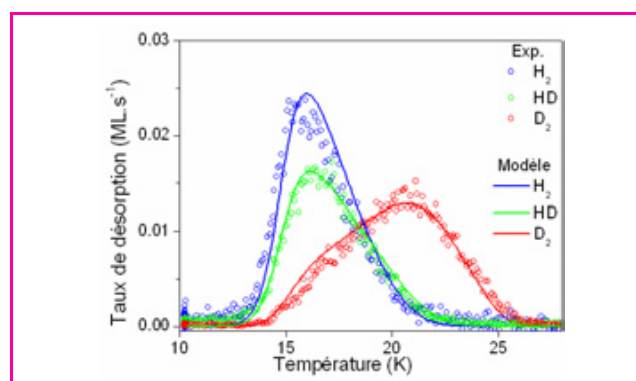
Figure 9 - Modèle.

$g(E)$  : distribution des énergies de liaison sur les sites disponibles sur la surface d'eau ;  $P(E)$  : nombre de sites disponibles par unité d'énergie.

Figure 10 - Spectres de désorption TPD de  $H_2$ , HD et  $D_2$  considérés séparément.

### Effet de ségrégation isotopique sur une glace d'eau amorphe poreuse

Ayant initialement pensé, afin de nous affranchir des effets de la pollution inévitable par  $H_2$ , étudier la formation de la molécule HD, il était nécessaire, puisque la dissociation par micro-onde dans les jets n'est pas totale, de réaliser une seconde série d'expériences pour étudier la désorption d'un mélange de molécules  $H_2$  et  $D_2$  (et également le mélange triple  $H_2$ , HD et  $D_2$ ). C'est ainsi que nous avons découvert un important effet de ségrégation isotopique qui se traduit par le fait que lorsque les trois isotopes sont présents simultanément sur une surface, et quel qu'ait été l'ordre dans lequel ils ont été déposés, lors d'une expérience TPD,  $H_2$  désorbe en premier à des températures plus basses que celles auxquelles désorbe  $D_2$ . Cela signifie que  $D_2$  occupe toujours des sites plus liants que  $H_2$ , et ce même si  $H_2$  a été déposé en premier sur la surface. Cet effet de ségrégation est illustré par les figures 10 et 11. La figure 10 montre les courbes de désorption TPD pour chaque isotope considéré séparément. On observe une différence d'environ 1 K sur la position de leurs maxima de désorption. Cette différence minime induit des différences suffisamment importantes sur les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $E_0$  de chaque isotope pour obtenir les effets observés pour la désorption TPD d'un mélange des trois isotopes (figure 11). En effet, la quantité  $A \cdot \exp(-E_{ads}/kT)$  représente l'inverse du temps de résidence  $\tau_{res}$  d'une molécule sur la surface. Ce temps de résidence est par conséquent extrêmement sensible aux variations de  $E_{ads}$ . Le modèle décrit précédemment a été complété pour décrire les effets dus à la coexistence de deux ou trois isotopes, ce qui permet de rendre compte des expériences (figure 11).

Figure 11 - Spectres de désorption TPD de  $H_2$ , HD et  $D_2$  pour un mélange initial des trois isotopes.

### Conséquences possibles en astrophysique

Il est bien évident que cet effet doit avoir des conséquences extrêmement importantes concernant la physico-chimie du milieu interstellaire et plus particulièrement celle des milieux froids et denses, c'est-à-dire les régions de formation stellaire. Il pourrait en particulier fournir une clé pour interpréter la surabondance en éléments deutérés observée autour d'objets proto-stellaires ou de cœurs denses de faible masse [11-13]. En effet, on observe dans ces régions des espèces deutérées (méthanol, formaldéhyde, eau...) ayant une abondance, par rapport à celles hydrogénées, supérieure à l'abondance galactique  $D/H \sim 1,5 \cdot 10^{-5}$ . Un scénario possible a été proposé autrefois [14-15] qui semble confirmé par les observations récentes [16-17]. Les différentes étapes de ce scénario d'évolution sont les suivantes : 1) dans les nuages moléculaires denses,  $H_2$  et  $D_2$  collent sur les grains, qu'elles soient déjà présentes dans la phase gaz ou bien qu'elles résultent d'un processus de formation sur le grain ; 2) au tout début de l'effondrement gravitationnel du nuage et pendant qu'un cœur proto-stellaire se forme,  $H_2$  est plus facilement désorbé dans la phase gaz suite au léger réchauffement du milieu, favorisant ainsi pendant cette période une chimie sur le manteau de glace du grain où le deutérium prévaut ; et 3) ultérieurement, à l'étape du jeune objet stellaire (YSO) et alors que la température augmente, l'évaporation de ce manteau intervient, relâchant dans la phase gaz une proportion plus importante de molécules deutérées. Les observations témoigneront de l'évolution de la température pendant les phases 2 et 3 et pourront fournir un diagnostic précis sur les conditions physiques juste avant l'effondrement gravitationnel de l'étoile. Notons enfin que le rayonnement d'une étoile nouvellement formée peut agir sur les restes du nuage moléculaire dont elle est issue. Si des glaces interstellaires subsistent dans ces nuages, se produit alors sous l'irradiation une chimie complexe [18] au cours de laquelle pourraient se former les molécules du vivant.

Une nouvelle série d'expériences est par ailleurs en cours, concernant les états ortho et para des molécules  $H_2$  ou  $D_2$ . La mesure des rapports isotopiques comme celle des rapports ortho/para peut également servir de diagnostic sur les conditions physiques et sur la chimie dans les régions froides du milieu interstellaire [16-17].

### Formation de molécules d'hydrogène sur des glaces d'eau amorphe poreuse et non poreuse

Des résultats préliminaires ont été obtenus concernant l'étape suivante qui est celle de la mesure par détection

REMPI-TOF de l'énergie interne rovibrationnelle des molécules formées sur une glace d'eau. Ils révèlent que sur les glaces poreuses, l'énergie libérée dans la réaction est transmise à la surface suite à leur rétention par ré-adsorptions successives dans les pores, tandis que sur des glaces non poreuses, elles sont directement libérées en phase gazeuse où elles sont détectées dans des états rovibrationnellement excités.

## Conclusions

L'interaction entre l'hydrogène moléculaire ( $D_2$ , HD ou  $H_2$ ) et une glace d'eau amorphe poreuse a été étudiée grâce à la spectroscopie TPD. Nous avons montré qu'il existait une distribution des énergies d'adsorption des molécules sur la surface et que cette distribution dépendait beaucoup de la dose initialement déposée sur cette surface. Un effet isotopique particulièrement important permettant à  $D_2$  d'occuper les sites les plus liants aux dépens de  $H_2$  quel que soit l'isotope déposé en premier a été découvert. Un modèle à quatre paramètres (par espèce présente) reproduit bien l'ensemble des expériences, qu'il s'agisse de la cinétique de désorption ou de l'effet de ségrégation isotopique.

La complexité des expériences présentées ici réside dans la nécessaire alliance des méthodes et techniques de la physique atomique et moléculaire aussi bien que de celle de la physique des solides et de l'interface gaz/solide. Toutes les conditions expérimentales doivent être parfaitement maîtrisées, depuis la fabrication de l'échantillon de glace d'eau jusqu'à l'interprétation des différents diagnostics. Ces travaux sur un matériau couvert de glace d'eau seront complétés et poursuivis par des études sur des analogues de grains secs formés de matériaux carbonés ou composés de silicates. Leur existence dans le milieu interstellaire est également attestée par les observations, avec un paramètre supplémentaire concernant leur état cristallin, amorphe ou semi-cristallin.

## Remerciements

Les auteurs remercient le Conseil régional d'Île-de-France (dans le cadre du programme SESAME E1315) et le Conseil général du Val d'Oise pour l'aide financière importante apportée au développement de l'expérience FORMOLISM, ainsi que le programme national PCMI (Physique et chimie du milieu interstellaire, financé par le CNRS) pour son appui scientifique.

## Références

- [1] Tielens A.G.G.M., *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*, Cambridge University Press, **2005**.
- [2] Manico G., Raguni G., Pironello V., Roser J.E., Vidali G., Laboratory measurements of molecular hydrogen formation on amorphous water ice, *The Astrophysical J.*, **2001**, *548*(2), p. L253.
- [3] Roser J.E., Manicò G., Pironello V., Vidali G., Formation of molecular hydrogen on amorphous water ice: Influence of morphology and ultraviolet exposure, *The Astrophysical J.*, **2002**, *581*, p. 276.
- [4] Hornekaer L., Baurichter A., Petrunin V.V., Field D., Luntz A.C., Importance of surface morphology in interstellar  $H_2$  formation, *Science*, **2003**, *302*, p. 1943.
- [5] Hornekaer L., Baurichter A., Petrunin V.V., Luntz A.C., Kay B.D., Al-Halabib A., Influence of surface morphology on  $D_2$  desorption kinetics from amorphous solid water, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, p. 124701.
- [6] Dulieu F., Amiaud L., Baouche S., Fillion J.-H., Momeni A., Lemaire J.-L., Isotopic segregation of molecular hydrogen on water ice surface at low temperature, *Chem. Phys. Letters*, **2005**, *404*, p. 187.



J.-L. Lemaire



J.-H. Fillion



F. Dulieu



A. Momeni

- [7] Amiaud L., Fillion J.-H., Baouche S., Dulieu F., Momeni A., Lemaire J.-L., Interaction of  $D_2$  with  $H_2O$  amorphous ice studied by temperature programmed desorption experiments, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, p. 94702.
- [8] Baouche S., Formation d'hydrogène moléculaire sur des surfaces d'intérêt astrophysique: premiers résultats sur des glaces d'eau à très basse température et sur le graphite à haute température, Thèse de doctorat, Université Paris 6 et Université de Cergy-Pontoise, **2004**.
- [9] Amiaud L., Interaction d'atomes et de molécules d'hydrogène avec des glaces d'eau, à très basse température. Formation de  $H_2$  dans le milieu interstellaire, Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise et Observatoire de Paris, **2006**.
- [10] Dulieu F., Étude expérimentale de l'interaction gaz-poussière interstellaire: Formation et interaction de l'hydrogène sur des glaces d'eau, Habilitation à diriger les recherches, **2006**.
- [11] Ceccarelli C., Castets A., Loinard L., Caux E., Tielens A.G.G.M., Detection of doubly deuterated formaldehyde towards the low-luminosity protostar IRAS 16293-2422, *Astronomy and Astrophysics*, **1998**, *338*, p. L43.
- [12] Loinard L., Castets A., Ceccarelli C., Tielens A.G.G.M., Faure A., Caux E., Duvert G., The enormous abundance of  $D_2CO$  in IRAS 16293-2422, *Astronomy and Astrophysics*, **2000**, *359*, p. 1169.
- [13] Parise B., Castets A., Herbst E., Caux E., Ceccarelli C., Mukhopadhyay I., Tielens A.G.G.M., First detection of triply-deuterated methanol, *Astronomy and Astrophysics*, **2004**, *416*, p. 159.
- [14] Tielens A.G.G.M., Surface chemistry of deuterated molecules, *Astronomy and Astrophysics*, **1983**, *119*, p. 177.
- [15] Turner B.E., Detection of doubly deuterated interstellar formaldehyde ( $D_2CO$ ) - an indicator of active grain surface chemistry, *The Astrophysical J.*, **1990**, *362*, p. L29.
- [16] Vastel C., Caselli P., Ceccarelli C., Phillips T., Wiedner M.C., Peng R., Houde M., Dominik C., The distribution of ortho- $H_2D^+(1_{1,0}-1_{1,1})$  in L1544: Tracing the deuteration factory in prestellar cores, *The Astrophysical J.*, **2006**, *645*, p. 1198.
- [17] Lis D.C., Gerin M., Roueff E., Vastel C., Phillips T.G., Ground state rotational lines of doubly deuterated ammonia as tracers of the physical conditions and chemistry of cold interstellar medium, *The Astrophysical J.*, **2006**, *636*, p. 916.
- [18] Chiavassa T., Borget F., Aycard J.-P., Dartois E., D'hendecourt L., La chimie des glaces interstellaires, *L'Act. Chim.*, **2005**, *283*, p. 12.
- [19] Lemaire J.-L., Testor G., Field D., Rouan D., Galactic (OMC1) and extragalactic (MCS) star-forming regions observed in the infrared with adaptive optics, VIRA: Vision for InfraRed Astronomy Conference, March 2006, Paris, *Instrumentation, Mesure, Métrologie*, **2007**, *6*, p. 31.

**Jean-Louis Lemaire** est professeur à l'Université de Cergy-Pontoise<sup>1</sup> et chercheur au LERMA/LAMAp<sup>2</sup> de l'Observatoire de Paris<sup>2</sup>.

**Jean-Hugues Fillion** a été maître de conférences à l'Université de Cergy-Pontoise et chercheur au LERMA/LAMAp. Depuis novembre 2006, il est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie<sup>3</sup>.

**François Dulieu, Anouchah Momeni et Vincent Cobut** sont maîtres de conférences à l'Université de Cergy-Pontoise<sup>1</sup> et chercheurs au LERMA/LAMAp de l'Observatoire de Paris<sup>2</sup>.

**Saoud Baouche**<sup>4</sup> a effectué sa thèse de doctorat (2004) au LERMA/LAMAp. Après un post-doctorat à l'Université d'Odense (Dk) (2004-2006), il est actuellement en post-doctorat à l'Université d'Aarhus (Dk). **Lionel Amiaud**<sup>5</sup> a effectué sa thèse de doctorat (2006) au LERMA/LAMAp. Depuis septembre 2006, il est post-doctorant au Centre d'étude des environnements terrestres et planétaires (CETP), Saint-Maur.

<sup>1</sup> Université de Cergy-Pontoise, LERMA/LAMAp, UMR 8112, 95031 Cergy Cedex.

<sup>2</sup> Observatoire de Paris, LERMA, Bât. 18, 92195 Meudon Cedex.

Courriels : jean-louis.lemaire@obspm.fr, francois.dulieu@u-cergy.fr, anouchah.momeni@u-cergy.fr, vincent.cobut@u-cergy.fr

<sup>3</sup> Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de physique moléculaire pour l'atmosphère et l'astrophysique (LPMAA), UMR 1043 du CNRS, Case 76, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

Courriel : jean-hugues.fillion@upmc.fr

<sup>4</sup> Courriel : baouche@fysik.sdu.dk

<sup>5</sup> Courriel : lionel.amiaud@cetp.ipsl.fr



V. Cobut



S. Baouche



L. Amiaud