

Thèse de doctorat de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité chimie analytique physique et théorique

Ecole doctorale: Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre

Présentée par

Nourry Sendres

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'université Pierre et Marie Curie

Sujet de thèse:

Astrochimie radicalaire: vers la synthèse des acides aminés

Jury de thèse composé de :

Joëlle Mascetti	Directeur de recherche	Rapporteur
Philippe Parent	Directeur de recherche	Rapporteur
Stéphane Carniato	Professeur	Président du jury
Thierry Chiavassa	Professeur	Examineur
Claire Pirim	Maître de conférence	Examineur
Lahouari Krim	Professeur	Directeur de thèse

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION	1
I. De l'ère Aurignacien à l'ère de l'astrochimie	3
II. Le milieu interstellaire	5
1. Le cycle de la matière	8
a. Vie et mort d'une étoile	9
b. Les milieux ionisés	10
• Le gaz coronal, nommé également HIM (Hot Ionized Medium).	10
• les régions HII (le II précise que l'atome d'hydrogène est ionisé 1 fois).	11
• Le WIM (Warm Ionized Medium) peut avoir plusieurs origines.	11
c. Les milieux neutres	11
• Le WNM (Warm Neutral Medium) ou milieu diffu chaud.	11
• Le CNM (Cold Neutral Medium) ou milieu diffus froid.	12
• Les nuages moléculaires (Molecular Medium) et les cœurs pré-stellaires.	12
2. La chimie des nuages moléculaires et des cœurs pré-stellaires	14
a. La phase gazeuse	14
b. Les grains de glace	15
• Les grains interstellaires	15
• Evolution des grains interstellaires dans le MIS	15
• Formation des grains de glaces	16
• La chimie des manteaux de glace	18
III. L'azote dans le milieu interstellaire	18
1. Les Régions diffuses	19
2. Les régions denses	19
IV. Problématique et plan de la thèse	20
Bibliographie	22
II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	29
I. Dispositif expérimental	31
1. La chambre cryostatique (photo ci-contre et figure II.4)	31
a. Le cryostat (voir figure II.1)	31
• Le compresseur	31
• La tête du cryostat	31
b. Porte-échantillon (figure II.1 et II.2)	32
c. La résistance chauffante	33
d. Mesure de la température	34
e. Système de pompage (figure II.4)	34
• Dans la chambre cryostatique:	34
• Dans les rampes d'injection:	35
2. Le système d'injection	35
3. Formation des échantillons en phase solide	37

II. La technique d'isolation en matrice	40
1. Développement de la technique	40
2. Protocole de formation d'échantillons en matrice	41
3. Nature des matrices.....	42
4. Spectroscopie en matrice et spectroscopie en phase gazeuse	43
a. Spectroscopie d'espèces instables	43
b. Exploitation des spectres infrarouges.....	44
c. Stabilité de précurseurs	46
5. Les différents environnements matriciels	46
a. Effet de matrice.....	46
b. Effet de site	48
c. Effet de température.....	50
d. Concentration des précurseurs	51
e. Epaisseur des matrices	51
III. La décharge micro-onde.....	51
1. Principe de formation du plasma :	52
2. Production des atomes d'azote :	53
IV. Caractérisation de l'azote.....	54
1. Les différents états de l'azote:.....	54
2. Durée de vie des états métastables de l'azote:.....	55
a. En phase gazeuse	55
b. En phase solide	56
3. Chimie de l'azote en phase solide	57
V. Contexte du travail de thèse vers la formation de molécules prébiotiques	60
Bibliographie.....	62
III. REACTIVITE DE L'AZOTE ATOMIQUE AVEC LA MOLECULE CH₄ : FORMATION DU RADICAL CH₃	67
Introduction.....	69
I. Irradiation de glaces de CH₄ et formation du radical CH₃: du passé aux travaux actuels.....	70
1. La réaction N + CH ₄	70
2. Irradiation de glace de méthane	72
3. Modélisation interstellaire et implication des réactions radicalaires.....	74
II. Caractérisation de la réaction N(⁴S) + CH₄.....	75
1. Caractérisation de la réaction par exposition d'une glace de CH ₄ à un flux d'azote atomique à 10 K....	75
a. Formation des échantillons (figure III.2.):	76
b. Superposition d'un solide d'azote moléculaire sur une glace de méthane	77
c. Perturbation réactionnelle N + N ₂	79
2. Caractérisation de la réaction CH ₄ + N par coinjection à 10 K.....	80
3. Caractérisation de la réaction N + CH ₄ par coinjection à 3 K.....	84
III. Discussion.....	88
Bibliographie.....	93

**IV. REACTIVITE DE LA MOLECULE NH₃ EN PRESENCE D'AZOTE N(⁴S) :
FORMATION D'HYDRURES NH ET NH₂ 101**

Introduction..... 103

I. Caractérisation de la réaction : N(⁴S) + NH₃ 107

1. Formation du radical NH₂..... 107
2. Formation d'agrégats (NH₂)(NH₃)_n..... 109

II. Discussion..... 113

Conclusion 114

Bibliographie..... 117

**V. REACTIVITE DE L'AZOTE ATOMIQUE AVEC UN SUBSTRAT A PLUSIEURS
GROUPEMENTS FONCTIONNELS : CAS DU METHANOL CH₃OH 121**

Introduction..... 123

I. Caractérisation de la réaction N + CH₃OH 127

1. Bombardement d'une glace de méthanol par des atomes d'azote à 10 K..... 127
 - a. Méthanol piégé dans de l'azote solide :..... 128
 - b. Produits de fragmentation de méthanol:..... 130
2. Coinjection de CH₃OH + N/N₂ 10 K..... 135
3. Chauffage du produit de fragmentation H₂CO..... 136
4. Coinjection CH₃OH + N/N₂ à 3 K..... 138

II. Discussion..... 143

1. Chemins réactionnel de fragmentation de CH₃OH en phase solide..... 143
2. La réaction N + CH₃OH dans le contexte du milieu interstellaire 145

Conclusion 148

Bibliographie..... 149

**VI. PROJET EN COURS: VERS L'EXOBILOGIE. ETUDE DE REACTIONS A
TROIS CORPS : N + X + Y [X & Y = CH₄, NH₃, CH₃OH, CO, H₂O] 153**

Introduction..... 155

I. Etude de la réaction N + CO à 10 K..... 157

II. Etude de la réaction N + CO+ X à 10 K (X= CH₄, CH₃OH, NH₃ et H₂O) 157

Conclusion 163

Bibliographie..... 164

CONCLUSION GENERALE 169

Bibliographie..... 175

ANNEXE	179
Méthode de sonde : spectroscopie infrarouge	181
1. Introduction.....	181
2. Les radiations infrarouges.....	182
3. Quantification de l'énergie d'une molécule	182
4. La spectroscopie vibrationnelle	184
5. Approche simplifiée.....	185
6. Approche de l'oscillateur harmonique	186
7. L'approche de l'oscillateur anharmonique.....	188
a. L'anharmonicité électrique	188
b. L'anharmonicité mécanique	188
8. Molécules poly-atomiques	190
9. Modes harmoniques, de combinaisons et dégénérescence d'états:	191
a. Modes harmoniques	191
b. Modes de combinaisons	192
c. Dégénérescence d'état	192
10. Le spectromètre à transformée de Fourier Bruker 120	193
a. Constitution du spectromètre FTIR:.....	193
b. Trajet du faisceau infrarouge :	195
c. Production des spectres en absorbance d'un échantillon solide	196
d. Intensité des bandes	198
Bibliographie.....	199

*A Mme Morgane Flodrops
A Mélanie Lecoq
En hommage au professeur Thierry Cartailier
A ma famille*

Remerciements

Nullle thèse sans ses remerciements. Remerciements certainement trop nombreux pour les écrire ici, mais nécessaires pour ne pas oublier dans le futur, quand mes cheveux ne seront qu'un souvenir et que ma mémoire me fera défaut, chacune des personnes présentes tout au long de cette grande aventure.

Il me paraît important avant ces remerciement, de rappeler comment et pourquoi tout ceci est arrivé. Pour que chaque personne lisant ces lignes saisisse l'importance personnelle d'avoir réalisé tout cela. Tout cela a commencé il y a 8 ans : un grand gamin (enfin grand...) de 25 ans qui vivait simplement, ne se souciant jamais trop de l'avenir, sans aucun projet ou but dans la vie, un travail alimentaire, ne souriant à rien, s'amusant de tout mais au fond se demandant sans cesse, un peu déçu, si sa vie ne se résumerait finalement qu'à ça.

Un premier remerciement s'impose alors à celle qui, trainant son bagage d'étudiante passionnée près de moi m'a donné le déclic et l'envie, un jour de juin 2009 à 10 h 25 (environ), de dire à ma sous-chef 5 minutes après avoir reçu une fiche de paie déplaisante que je souhaitais un rendez-vous pour me faire licencier afin de reprendre mes études : j'ai nommé Mélanie. Je dois la remercier pour son exemple à ce moment mais aussi pour son soutien sans condition (et ce malgré mon très mauvais caractère) tout au long de ma reprise en seconde année.

Le second remerciement, et pas des moindres non plus, est à celle qui m'a donné l'envie et la motivation de commencer cette thèse: ma binôme, ma coéquipière de souffrance, de prise de tête, de déprime mais aussi et surtout de travail, et ce, du moment où j'ai signé jusqu'au dernier instant pour l'organisation du pot de victoire (ouf!), Morgane. Merci d'avoir été là tout ce temps.

Un troisième remerciement, tout aussi important que les deux précédents, doit aller à mon directeur de thèse, le professeur Lahouari Krim, qui a su non seulement me donner ma chance, me donner sa confiance (pas toujours méritée), mais également rester présent, compréhensif et même me soutenir de force lorsque qu'à un moment de grande faiblesse durant lequel j'ai commencé à perdre pied, en croyant en moi sûrement beaucoup plus que moi-même et en me poussant à m'accrocher jusqu'au bout. Merci pour tout, du début à la fin.

Je dois, bien entendu, même si ils ne sont pas intervenus directement dans ma thèse, remercier ma famille pour ma vie avant qui m'y a mené, mais également pendant ma thèse. Le bon, le mauvais, ceux qui ont cru en moi, tout m'a mené vers cet aboutissement en fin de compte.

Comme il se fait traditionnellement, je vais passer en revue les personnes du laboratoire LADIR (aussi MONARIS). Mais avant ça, je souhaite faire un remerciement groupé à cette entité pour son cadre, son ambiance, la vie qui y régnait, l'entente, la bonne humeur, comme nos chefs venant nous demander de ne pas trop agiter nos bras du haut du toit interdit d'accès des anciens locaux, voire venant s'y assoir avec nous pour boire un dernier verre (de vin) avant de rentrer. Idem pour ces petites séances à boire quelques verres dans un bureau ou un autre caché de personne, parce que personne n'abusait et personne ne jugeait cela. Cette richesse et cette ambiance me manqueront, ne changez rien.

En espérant ne pas en fâcher l'un ou l'autre dans l'ordre ou le désordre, des remerciements spéciaux à Marine, Feas, Caïredine, Michael, Sasy et Marlène pour tellement de bons moments dans et hors labo (même si pour certains nos chemins ont dû prendre des directions différentes). Merci à eux, pour avoir supporté les blagues pourries, avoir rit aux miennes également et pour toute chose qui me faisait sans cesse lever les yeux aux ciel ou rire même aux moments les plus stressants et épuisants. Heureusement qu'ils étaient tous là. Merci à Mathilde pour sa bonne humeur envahissant le labo, même, et surtout quand elle râlait. Mais la question : est-ce vraiment seulement l'accent du sud qui fait ça? Un sujet de thèse de sciences humaines à prévoir sûrement.

Merci aussi à Thierry pour sa bonne humeur et sa dispo dès que je demandais quelque chose... Et puis aussi pour ses bons goûts musicaux. Ah oui je souhaiterais au milieu de ces remerciements m'excuser également auprès de chacun pour le son peut être un tantinet trop fort (Il s'entendait jusqu'au bout du couloir à ce que j'ai compris). Des remerciements également à Ludo, David, Emilie, Bruno, Yann, Pascale, Benoît (j'espère ne pas en oublier ou je leur prie de me pardonner) pour les nombreux moments de discussion, l'aide, les conseils, les repas du midi, les verres de vin en fin de journée etc... tellement de petites choses qui ont rendu cette expérience magique d'un bout à l'autre. Et puis les autres du labo, hors labo, les anciens, les nouveaux et tous les oubliés de cette liste, merci à tous pour ces 3 années.

Merci enfin aux membres de mon jury ayant pris de leur temps pour lire ma thèse et s'étant déplacés jusqu'à mon université pour assister à ma soutenance.

C'est un rêve qui s'est réalisé. L'aventure se finit mais sa magie et les personnages du conte resteront présents dans ma tête, qu'importe ce que le futur me réserve.

Merci à tous

Sendres

I.

INTRODUCTION

I. De l'ère Aurignacien à l'ère de l'astrochimie

Du plus loin où l'on remonte dans l'histoire de l'homme, celui-ci a toujours tenté d'observer, d'interpréter et de comprendre son environnement, ou à défaut, de l'expliquer pour lui donner corps et sens. Ceci s'applique aussi bien à son environnement proche qu'aux plus éloignés tels que sont le ciel et l'espace. L'astronomie, l'étude des astres et des étoiles, est peut-être l'une des plus anciennes sciences à laquelle l'homme s'est adonné. Ainsi, les premières preuves révélées à ce jour d'une observation astronomique remontent à l'époque Aurignacienne de l'Homo Sapiens (35.000



Figure I.1 : L'amas des Pléiades dans la constellation du Taureau. © 2010 - Les Pléiades, Julien Tschäppät

ans avant notre ère). Une première découverte mise à jour par Marcel Baudouin en 1916 (Baudouin M. 1916) porte sur une représentation de l'amas des Pléiades dans la constellation du Taureau (Figure I.1). Une seconde, dont la démarche montre nettement une volonté de comprendre le fonctionnement des astres, met en scène l'évolution des différentes phases de la Lune observée durant 69 jours consécutifs sans doute dans un but religieux ou agricole (Jegues-Wolkiewiez C., 1969).

La chimie, quant à elle, bien que déjà utilisée dans les cuissons et autres utilisations des éléments dans le quotidien, apparaît beaucoup plus tard dans l'histoire de l'homme comme une science. La première trace de son utilisation par nos ancêtres est datée d'environ 3 800 ans avec la découverte par le peuple égyptien de la formation du verre à partir de la fusion du sable et de natron mêlés à de la chaux.

L'astrochimie enfin, du grec ancien *ἄστρον*, *astron* (« étoile ») et de *chemia* ou *chymia* (art de transformer les métaux, alchimie), se rapporte dans son contexte physico-chimique, l'espace, à la diversité des molécules, aux mécanismes intervenant dans leur formation, leur destruction mais également leurs propriétés et leurs interactions. La problématique est semblable à celle de l'astronomie : l'astrochimiste cherche à retracer la vie des éléments dans l'Univers d'un point de vue chimique, depuis le "BigBang jusqu'à la mort des étoiles mais en

s'intéressant particulièrement à la chimie prébiotique¹ et l'apparition de la vie sur Terre et donc la place de l'homme dans l'univers.

Jusqu'au XVII^e siècle, la question de l'origine de l'homme n'est pas posée : la vie a toujours existé, son commencement résulte d'une intervention divine. Au XVIII^e siècle, deux hypothèses révolutionnaires font (ou refont) leur apparition :

Une première hypothèse (bien que la seconde chronologiquement) émerge au milieu des années 50 pour donner naissance à l'expérience Urey-Miller qui publie en 1953 (Miller S., 1953; Miller S., 1959) une expérience démontrant la faisabilité de la théorie du biochimiste Oparine et du biologiste Haldane qui veut que l'apparition des molécules organiques soit due à l'apport de gaz dans l'atmosphère terrestre primitive par le soleil riche en éléments tels que CH₄, NH₃ et H₂O et par le dégazage de la terre en H₂O, CO₂ et H₂S. Cette atmosphère primitive sous l'influence des rayonnements UV du soleil, des décharges électriques des éclairs et de l'énergie thermique apportée par les volcans, fournissant l'énergie nécessaire, aurait apporté le berceau idéal à l'apparition des premières molécules organiques nécessaires à l'apparition du vivant. La réalité est différente : l'atmosphère était différente des prévisions puisque les molécules d'ammoniac et de méthane sont très peu stables et sont très rapidement dégradées dans l'atmosphère sous les rayonnements solaires. Quant au dihydrogène H₂, au vu de sa très faible densité, il échappe rapidement à l'attraction terrestre. Ainsi l'expérience Urey-Miller ne pouvait plus rendre compte de la réalité.

La seconde hypothèse développée à l'origine par Hermann Eberhard Friedrich Richter (1808 - 1876) en 1865 suivie de Thomson (Kelvin) (1824-1907), Von Helmholtz (1821-1894), Arrhenius (1859-1927) à l'instar d'Anaxagore (pourtant 5 siècles avant notre ère), propose une Terre pollinisée depuis l'espace : c'est l'hypothèse de la panspermie selon laquelle des germes de micro-organismes (cosmozoaires) sont contenus dans des particules produites dans l'espace et amenées sur terre par les météorites. Cette idée a ensuite évolué avec des connaissances plus récentes vers l'hypothèse de la lithopanspermie selon laquelle les molécules organiques ont pu être synthétisées dans l'espace au sein des milieux interstellaires et alimenter la Terre grâce aux météorites et astéroïdes (Delsemme A.H., 2000). C'est cette dernière idée sur laquelle s'appuient les recherches effectuées dans le cadre de cette thèse sur la formation d'éléments clés dans la chimie prébiotique des nuages interstellaires.

Pourtant, dans des conditions aussi extrêmes que celles de l'espace, pouvait-on penser qu'une telle chimie serait possible? Arthur Stanley Eddington disait en 1926 de cette hypothèse :

¹ La chimie prébiotique est une branche de la chimie organique qui se concentre sur l'étude de la formation et l'évolution des molécules organiques responsables de l'apparition de la vie sur Terre

«Il est difficile d'admettre l'existence de molécules dans l'espace interstellaire, parce qu'une fois qu'une molécule est dissociée, il semble n'y avoir aucune chance pour que les atomes se rejoignent à nouveau. » (Arthur Stanley Eddington - 1926)

C'est pourtant dans certaines de ces régions, les plus froides, comme les nuages moléculaires ou les cœurs pré-stellaires qu'est supposée avoir débuté la formation des premières molécules organiques à la surface de grains de glaces (Oro J., 1961). Ce travail de thèse a pour but d'apporter de nouvelles informations sur les origines possibles de processus chimiques pouvant initier la formation de telles molécules dans ces régions. L'azote atomique à l'état fondamental y ayant une place conséquente tout comme l'azote moléculaire, (Maret et *al.*, 2006), nous nous intéressons tout particulièrement à sa réactivité dans les conditions si spécifiques de ces nuages froids et sombres.

II. Le milieu interstellaire

En levant nos yeux vers le ciel, au delà des nuages, nous apercevons des étoiles, parfois des planètes, la Voie Lactée... mais cela ne représente au final peut-être que 10 % de l'étendue de notre regard. Les 90 % restants constituent le néant. Anaxore disait "Ce qui semble vide ouvre nos regards sur l'invisible". L'homme s'est longuement questionné en regardant l'espace pour le comprendre avant de se rendre compte qu'il était infini et d'une richesse inimaginable. On sait de nos jours qu'il contient une quantité importante de matière ténue constituée d'atomes, de molécules, d'ions et même de particules pouvant atteindre plusieurs centimètres (Messenger et *al.* 2003; Mostefaoui & Hoppe, 2004). Ce milieu entre les étoiles se nomme milieu interstellaire (MIS). Il est présent dans l'ensemble de notre galaxie mais ne représente pourtant que 5 % de la masse baryonique de la masse totale des étoiles (Cassé M., 2000). Il est le berceau et le cimetière des systèmes solaires, des étoiles et des planètes.

Il est composé de 2 phases :

- une phase gazeuse représentant 99 % du MIS.
- une phase solide constituée de grains de poussière parfois nommés dans certaines conditions grains de glaces, formés d'agrégats de molécules et d'atomes.

Le MIS est constitué de 90.8 % d'hydrogène (70.4 % en masse), 9.1 % d'hélium (28.1 %) et de seulement 0.12 % d'atomes plus lourds nommés par abus de langage "métaux" en

astrophysique, constitués à 98.5 % d'atomes O, C, N, ... (Ferriere K.M., 2001; Waszczak A., 2013). Avec l'hydrogène, ces atomes représentent les 4 briques élémentaires à la base de toute la chimie du vivant. Leurs proportions sont estimées par rapport à l'hydrogène dans le MIS à $n_C = 1,3 \cdot 10^{-7}$ pour le carbone (Savage & Sembach, 1996), $n_N = 7,5 \cdot 10^{-5}$ pour l'azote (Meyer et al., 1997) et $n_O = 3,2 \cdot 10^{-4}$ pour l'oxygène (Meyer et al. 1998).

Les caractéristiques chimiques et physiques du MIS sont beaucoup plus extrêmes que celles rencontrées dans notre sphère terrestre :

- Des densités variant en moyenne de 10^{-3} à 10^6 particule.cm⁻³, bien loin des 10^{19} particules.cm⁻³ de notre atmosphère.
- Des températures extrêmes, de 10 à plusieurs millions de Kelvin.
- Un rayonnement électromagnétique intense couvrant la totalité des longueurs d'onde, des rayons gamma aux micro-ondes, ajouté au rayonnement cosmique constitué de particules très énergétiques (protons, ions, électrons) dont certaines approchent la vitesse de la lumière dans les régions diffuses ou au contraire des régions sombres et denses où rayonnements et particules énergétiques sont en très majorité filtrée. Dans toutes ces conditions extrêmes, il y a un siècle, il semblait remarquable que des molécules aient pu se former. Pourtant en 1968, à l'aide de la spectroscopie, les astrophysiciens détectent la première molécule polyatomique : l'ammoniac NH₃ (Cheung et al., 1968), suivie en 1969 de la molécule H₂O (Cheung et al., 1969), en 1970 du premier alcool CH₃OH (Cheung et al., 1970), du premier précurseur de la liaison peptidique HNCO (Rubin et al., 1971). Il fallut attendre encore 20 ans pour observer le méthane CH₄ (Lacy et al., 1991). A l'heure actuelle, on dénombre plus de 200 molécules détectées dans le milieu interstellaire (tableau I. On y recense une importante quantité de molécules organiques observées principalement dans les nuages moléculaires et les cœurs pré-stellaires (dont près de la moitié dans le nuage Sagittarius B2). On peut citer l'exemple de l'amino-acétonitrile, précurseur direct de l'acide aminé la glycine (Belloche et al., 2008) et qui constitue l'une des plus importantes observations de la chimie prébiotique. Ces molécules et d'autres plus complexes comme des acides aminés (plus de 70) ont également pu être observées dans des comètes (Bockelée et al., 2000; Sandford et al., 2006) et des météorites (Pizzarello et al., 2001), dont beaucoup sont originaires de ces régions froides.

La formation et l'évolution de la matière organique dans ces nuages est à l'origine du travail de cette thèse. C'est pourquoi il semble intéressant et important d'en définir et d'en comprendre les particularités et la place au sein du MIS et au sein de notre galaxie.

2 atomes	3 atomes	4 atomes	5 atomes	6 atomes	7 atomes	8 atomes	9 atomes
H ₂	C ₃	<i>c</i> -C ₃ H	C ₅ *	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H
AlF	C ₂ H	<i>l</i> -C ₃ H	C ₄ H	<i>l</i> -H ₂ C ₄	CH ₂ CHCN	HC(O)OCH ₃	CH ₃ CH ₂ CN
AlCl	C ₂ O	C ₃ N	C ₄ Si	C ₂ H ₄	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ COOH	(CH ₃) ₂ O
C ₂	C ₂ S	C ₃ O	<i>l</i> -C ₃ H ₂	CH ₃ CN	HC ₅ N	C ₇ H	CH ₃ CH ₂ OH
CH	CH ₂	C ₃ S	<i>c</i> -C ₃ H ₂	CH ₃ NC	CH ₃ CHO	C ₆ H ₂	HC ₇ N
CH ⁺	HCN	C ₂ H ₂ *	H ₂ CCN	CH ₃ OH	CH ₃ NH ₂	CH ₂ OHCHO	C ₈ H
CN	HCO	NH ₃	CH ₄	CH ₃ SH	<i>c</i> -C ₂ H ₄ O	<i>l</i> -HC ₆ H	CH ₃ C(O)NH ₂
CO	HCO ⁺	HCCN	HC ₃ N	HC ₃ NH ⁺	H ₂ CCHOH	CH ₂ CHCHO	C ₈ H ⁻
CO ⁺	HCS ⁺	HCNH ⁺	HC ₂ NC	HC ₂ CHO	C ₆ H ⁻	CH ₂ CCHCN	C ₃ H ₆
CP	HOC ⁺	HNCO	HCOOH	NH ₂ CHO	CH ₃ NCO	H ₂ NCH ₂ CN	CH ₃ CH ₂ SH
SiC	H ₂ O	HNCS	H ₂ CNH	C ₅ N		CH ₃ CHNH	
HCl	H ₂ S	HOCO ⁺	H ₂ C ₂ O	<i>l</i> -HC ₄ H			
KCl	HNC	H ₂ CO	H ₂ NCN	<i>l</i> -HC ₄ N			
NH	HNO	H ₂ CN	HNC ₃	<i>c</i> -H ₂ C ₃ O			
NO	MgCN	H ₂ CS	SiH ₄	H ₂ CCNH			
NS	MgNC	H ₃ O ⁺	H ₂ COH ⁺	C ₅ N ⁻			
NaCl	N ₂ H ⁺	<i>c</i> -SiC ₃	C ₄ H ⁻	HNCHCN			
OH	N ₂ O	CH ₃	HC(O)CN				
PN	NaCN	C ₃ N ⁻	HNCNH				
SO	OCS	PH ₃	CH ₃ O				
SO ⁺	SO ₂	HCNO	NH ₄ ⁺				
SiN	<i>c</i> -SiC ₂	HOCN	H ₂ NCO ⁺				
SiO	CO ₂	HSCN	NCCNH ⁺				
SiS	NH ₂	H ₂ O ₂					
CS	H ₃ ⁺	C ₃ H ⁺					
HF	SiCN	HMgNC					
HD	AlNC	HCCO					
FeO	SiNC						
O ₂	HCP						
CF ⁺	CCP						
SiH	AlOH						
PO	H ₂ O ⁺						
AlO	H ₂ Cl ⁺						
OH ⁺	KCN						
CN ⁻	FeCN						
SH ⁺	HO ₂						
SH	TiO ₂						
HCl ⁺	C ₂ N						
TiO	Si ₂ C						
ArH ⁺							
NO ⁺							

10 atomes	11 atomes	12 atomes	>12 atomes
CH ₃ C ₅ N	HC ₉ N	<i>c</i> -C ₆ H ₆ *	HC ₁₁ N
(CH ₃) ₂ CO	CH ₃ C ₆ H	<i>n</i> -C ₃ H ₇ CN	C ₆₀ *
(CH ₂ OH) ₂	C ₂ H ₅ OCHO	<i>i</i> -C ₃ H ₇ CN	C ₇₀ *
CH ₃ CH ₂ CHO	CH ₃ OC(O)CH ₃	C ₂ H ₅ OCH ₃ ?	C ₆₀ ⁺ *

Tableau I.1 Molécules détectées dans le milieu interstellaire et dans les coquilles circumstellaires actuellement
Données recueillies et mises à jour en aout 2016 à l'Université de Cologne, Allemagne

1. Le cycle de la matière

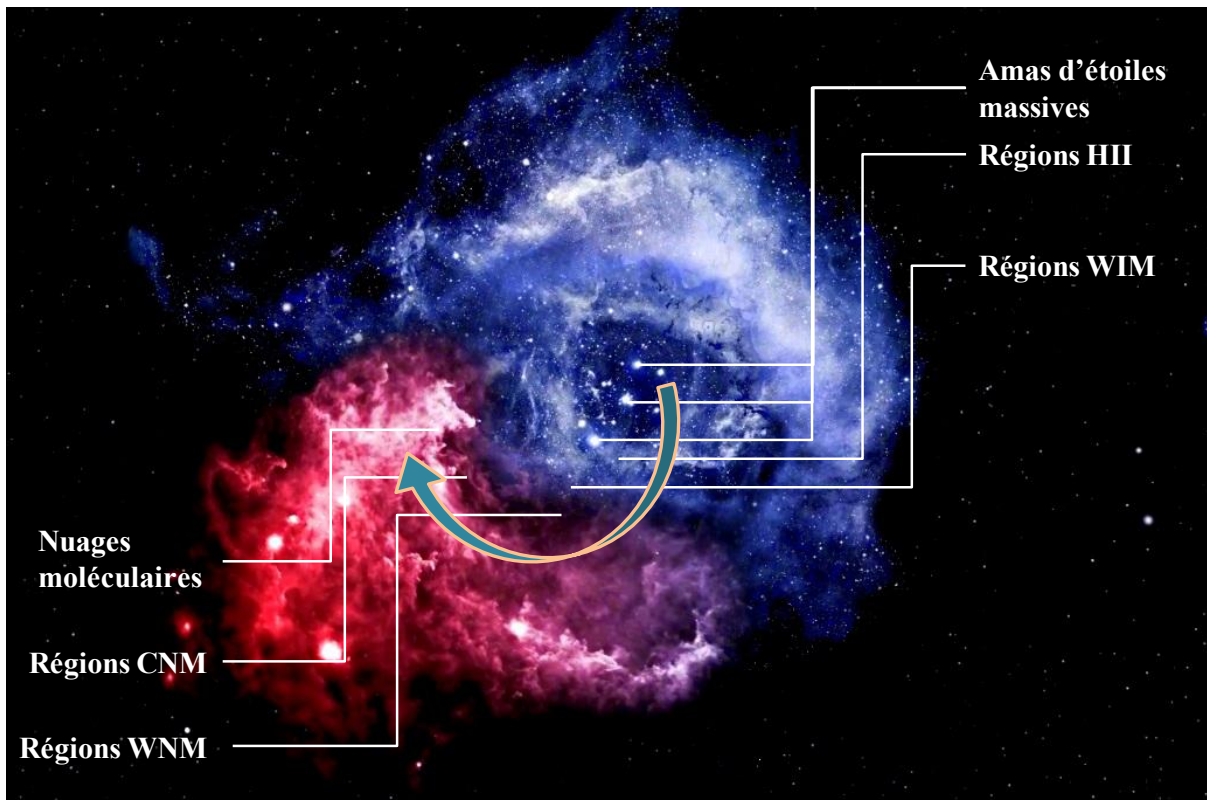


Figure I.2 le cycle de la matière à travers les régions HII (vue d'artiste). En bleu : image de la nébuleuse de la rosette observée dans le visible. En rouge : image d'un nuage moléculaire géant enregistré en infrarouge © 2011 picturing star motion novae factory.

Au commencement (ou à 10^{-43} sec temps de Planck à la naissance de l'univers) : le Big-Bang, avec une température de naissance 10^{32} K (Schramm D.N., 1981).

1 min - 300.000 ans : la température mesurée dans l'univers est de 10^6 K. La vitesse de refroidissement de l'univers est si forte que seul les atomes d'hydrogène et d'hélium peuvent se former, constituant les 99 % de la matière actuelle.

15 milliards d'années : l'Univers tel que nous le connaissons.

Les différentes régions du milieu interstellaire sont classifiées à l'origine grâce aux modèles de McKee & Ostriker (McKee & Ostriker, 1977) et de Donald P. Cox (Donald P. Cox, 2005), reposant sur l'état de la matière, les températures, ainsi que les densités.

Un premier milieu où les températures sont très élevées (supérieure à 8000 K) avec des densités faibles et où les éléments sont à l'état d'atomes et ionisés : on peut y distinguer les milieux diffus chauds (WIM), les milieux diffus très chauds (HIM) et les milieux HII.

Un second milieu où les températures varient de 50 à 8000 K avec des densités faibles et où les atomes sont sous forme neutres: on peut y distinguer les phases froides (CNM) et les phases "tièdes" (WNM).

Un troisième milieu où les températures sont plus froides (inférieures à 100 K) mais avec des densités beaucoup plus élevées dans lequel on retrouve les nuages moléculaires et les cœurs pré-stellaires. Ces régions froides ne constituent qu'un très faible pourcentage du volume du MIS mais concentrent pourtant la majorité des molécules et la grande majorité de la chimie du milieu interstellaire.

Les températures évaluées pour décrire toutes ces régions constituant le MIS résultent des mesures d'ionisations des atomes à partir de mesures spectroscopiques depuis la Terre. Elles sont généralement le reflet de la température cinétique des atomes dans la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann et donc de la température des gaz (Katia Ferriere 1998).

Le MIS n'est pas homogène et il est généralement très éloigné d'un quelconque équilibre thermodynamique. Une classification hiérarchisée de ses différentes phases en fonction de leur diverses caractéristiques figurent dans le tableau I.2. Le cycle de la matière entre une région d'ionisation HII et jusqu'aux régions les plus froides est illustré dans la figure I.2.

Bien que le travail de cette thèse soit à terme la compréhension de mécanismes chimiques dans les nuages moléculaires, il est important de replacer ce travail dans son contexte et donc de comprendre la composition et l'évolution de ces nuages dans le MIS et dans le cycle de formation des étoiles. De leur fin de vie, à l'effondrement des cœurs pré-stellaires lors de la formation des nouvelles étoiles, les différentes régions, chaudes ou froides, diffuses ou denses, ionisées ou neutres, se succèdent, se mélangent et se croisent. Chacune d'entre elles est une étape dans la formation d'une nouvelle étoile (Ferrière K.M., 2001; Snow & McCall 2006).

a. Vie et mort d'une étoile

Les étoiles sont des corps chauds formés de gaz incandescents dont les tailles peuvent varier de jusqu'à mille fois celle de notre soleil et dont les masses vont d'un vingtième à cinquante fois la masse solaire. Ils prennent vie au sein de nuages moléculaires par contraction de la matière, dans une phase protostellaire.

Deux types d'étoiles se distinguent : les étoiles de faibles masses et des étoiles massives. Tout au long de sa vie, une étoile brûle, alimentée par la fusion de son cœur d'hydrogène menant à la formation de l'hélium, puis en cascade de fusion, à des éléments plus lourds dans un processus de nucléosynthèse stellaire (Smilgys & Bonnell, 2015).

Dans le cas d'étoiles de faible masse, ce processus s'arrête de manière générale à la formation de carbone, du fait d'une température insuffisante pour initier la fusion d'éléments plus lourds. Ces étoiles en fin de vie voient leur noyau vidé d'hydrogène et d'hélium expulsant "lentement" la matière sous forme de nébuleuse planétaire autour d'un noyau nommé naine blanche qui se refroidit (Kutter & Savedoff, 1969).

Dans le cas d'étoiles massives, les températures beaucoup plus importantes permettent de passer la barrière du carbone et d'autres éléments lourds comme l'oxygène, l'azote etc... A la fin de leur vie, leur cœur est entouré de multiples couches d'éléments lourds. L'ensemble de ces éléments sont couramment nommés, par abus de langage dans le domaine de l'astrophysique, "métaux". Lorsque l'hydrogène du cœur est intégralement consommé, celui-ci se contracte en moins d'une seconde ce qui provoque une explosion de l'étoile en supernova. Ce mouvement expulse l'hélium et l'ensemble des métaux à travers le milieu interstellaire, provoquant alors l'enrichissement, le chauffage et la ionisation intégrale des régions environnantes (K. Nomoto *et al.*, 2013).

b. Les milieux ionisés

Il en existe trois types:

- **Le gaz coronal, nommé également HIM (Hot Ionized Medium).**

Il est le résultat de l'éjection de matière dans le MIS par des rémanents de supernova qui ionisent intégralement des mélanges de gaz chauds et de vents stellaires. Il est caractérisé par de très hautes températures de l'ordre de 10^6 K, une très faible densité particulière de l'ordre de 10^{-3} cm^{-3} et l'hydrogène ainsi que l'ensemble des éléments s'y trouvant sont ionisés et sous forme atomique. Les conditions physico-chimiques des plasmas de ce type de milieu sont déterminées principalement par l'observation de raies d'émission d'espèces comme O^{7+} (Schnopper *et al.*, 1982), ou de raies d'absorption UV de N^{4+} (Jenkins E. B., 1974) et C^{3+} (York D. G., 1974). Ces régions diffuses si chaudes sont sans cesse en expansion et forment des tunnels quasi systématiquement, les reliant jusqu'au halo de la galaxie et permettant un brassage atomique et une circulation des rayons cosmiques et des photons dans tout le corps de la galaxie. Pour illustrer sa place dans le cycle de la matière, dans la figure I.2, il suffit de considérer qu'une région HIM ionisée par un rémanent de supernova est similaire à une région HII ionisée par les étoiles.

- **les régions HII (le II précise que l'atome d'hydrogène est ionisé 1 fois).**

Les températures de ces régions sont de 10^4 K en moyenne et la densité particulaire y est un peu plus élevée de l'ordre de $n = 10 \text{ cm}^{-3}$. Elles sont le produit de l'interaction entre le MIS et le rayonnement UV de certaines étoiles massives en formation ou jeunes. Elles se présentent sous forme de coquilles autour des étoiles et sont parfois surnommées pouponnières d'étoiles.

- **Le WIM (Warm Ionized Medium) peut avoir plusieurs origines.**

Il peut être le résultat du simple refroidissement et de la contraction de régions HIM sous l'effet de la pression des gaz environnants. Il peut être également le résultat de l'éjection de matière par des régions HII dans des régions chaudes neutres limitrophes. La température de ce type de milieu atteint 8000 K et sa densité, toujours très faible autour de $n = 0.3 \text{ cm}^{-3}$. Les éléments sont encore sous forme atomique mais l'ionisation est moins importante que dans les milieux HII ou HIM : les principaux indicateurs observables des conditions de ces régions sont les raies d'absorption UV et visible de O^{2+} (Struve and Elvey, 1938).

c. Les milieux neutres

Dans ce milieu, les radiations cosmiques et les rayonnements électromagnétiques sont atténués. L'énergie des photons ne permet plus la photo-ionisation de l'hydrogène mais il reste encore à 90% sous forme atomique. Ce milieu est aussi parfois nommé milieux diffus ou encore régions HI en référence à l'hydrogène sous sa forme principalement atomique et neutre (en opposition aux milieux HII). Il est composé principalement de deux phases en équilibre entre elles: une phase chaude ou milieu diffus chaud et une phase plus froide ou milieu diffus froid.

- **Le WNM (Warm Neutral Medium) ou milieu diffu chaud.**

Il représente 30 % du milieu interstellaire. Les températures y sont encore élevées, de l'ordre de 8000 K et la densité y est encore basse $n = 0.25 \text{ cm}^{-3}$. Les éléments sont encore intégralement (ou presque) dans leur forme atomique. La photo-ionisation y est encore importante sauf dans le cas de l'hydrogène. L'origine de ces régions est encore incertaine, mais l'hypothèse la plus probable actuellement est qu'elles sont le résultat de la condensation de régions WIM (Wolfire et *al.*, 2003; Cox and Helenius 2003, Lockman 2004).

- **Le CNM (Cold Neutral Medium) ou milieu diffus froid.**

Ce milieu est une composante secondaire se formant de manière épisodique au sein des régions WNM. On observe cependant une véritable fracture avec les précédents milieux: les densités sont en moyenne de $n = 25$ à 500 cm^{-3} . Les températures varient de 30 ou 40 K en moyenne et ne dépassent jamais les 100 K. 10 % de l'hydrogène est observé sous sa forme moléculaire et le carbone lui même, bien qu'encore en grande partie ionisé (plus de 50 %) peut se trouver sous sa forme atomique mais également sous la forme moléculaire CO. Des systèmes moléculaires tels que NH, N₂, CO, CH⁺, H₂CO (pour les plus complexes et abondantes) sont formées grâce aux processus photochimiques qui jouent un rôle crucial dans la chimie des nuages diffus (Snow, T. P, 2006).

- **Les nuages moléculaires (Molecular Medium) et les cœurs pré-stellaires.**

Ce sont les régions du MIS les plus particulières et importantes. Autant vis-à-vis du monde vivant que vis-à-vis du cycle des étoiles. Elles sont le berceau de nouveaux systèmes solaires, d'étoiles ainsi que de planètes comme la Terre. Leur volume ne représente pas plus de 1% du milieu interstellaire mais on y recense pourtant la moitié de sa masse. Pour cette raison, elles sont parfois nommées régions (ou nuages) denses, du fait de pressions substantiellement importantes de l'ordre de $n = 10^6$ particules.cm⁻³. On les nomme aussi parfois régions (ou nuages) froides, les températures n'y dépassant pas les 30 K en moyenne. Les cœurs pré-stellaires comme le cœur L183 présentent même des températures de 3 à 8 K pour des densités $n \geq 10^6$ particules .cm⁻³ (Paganini et *al.*, 2011). A ces températures et aux pressions plus basses que le meilleur vide possible sur Terre, notre chimie Terrienne ne peut concevoir traditionnellement la formation de molécules. C'est pourtant dans ces conditions que se concentre la majorité de la chimie du milieu interstellaire et que s'est formée la grande majorité des 200 molécules déjà détectées actuellement. Ces régions sont constituées d'une phase gazeuse et d'une phase solide nommée grains de glace (partie I.2.b). Du fait de la taille de ces grains, de l'ordre du nanomètre au centimètre, on constate une importante extinction des rayonnements énergétiques depuis l'extérieur, dès la périphérie des nuages leur donnant l'aspect (et leur dernier nom) de régions (ou nuages) sombres. L'absence de photons UV rend la chimie radicalement différente de celle des régions CNM dans lesquelles les processus photochimiques sont dominants: les phénomènes de photodissociation, qui mènent à la destruction des molécules et empêchent la formation de molécules (comme dans les nuages diffus) sont notamment limités (Van Dishoeck EF, 1998). Dans ces conditions, les processus chimiques les plus favorables pourraient reposer seulement sur des réactions sans barrière

d'activation impliquant des réactions ion-molécule, atome-molécule, radical-molécule, ou simplement molécule-molécule à des températures inférieures à 30 K. C'est dans ces régions que l'on recense pourtant la plus importante diversité et complexité des molécules : H₂ (Hollenbach et *al.*, 1971), CO, molécule la plus abondante après H₂ (CO/H₂ = 10⁻³) suivies des molécules H₂O, NH₃, CH₄ et CH₃OH ainsi que d'autres molécules plus complexes comme des sucres avec le glycoaldéhyde (Hollis et *al.*, 2000), des molécules polycycliques aromatiques hydrogénées (PAH)... Ces molécules organiques fragiles ne peuvent exister que dans les nuages moléculaires, seules régions qui ne leur sont pas hostiles. On dénombre ainsi plus de 150 molécules organiques dont une grande majorité observée dans le nuage moléculaire Sagittarius B2 (Belloche et *al.*, 2014). Cette abondance peut s'expliquer du fait que 4 des éléments les plus abondants du MIS sont les éléments de base constituant ce type de molécules (les atomes H, C, N et O).

Milieu	Phases	Type de chauffage	T°(K)	Densité particulière	Volumes
Ionisé	HIM	Photo-ionisation	10 ⁶	3.10 ⁻³	50 %
	HII	Photo-ionisation	10 ⁴	≥10	<1 %
Atomique	WIM	Photoélectrique	6000	0.1	15 %
		soft-Xray	- 10000		
	WNM	Photoélectrique soft-Xray Chocs interstellaires	500 - 8000	0.25	30 %
Moléculaire (et Cœurs Préstellaires)	CNM	Photoélectrique par les grains	40	25	4 %
		soft-Xray	- 100		
	MM	Photoélectrique par les grains Chauffage chimique Chocs interstellaires Echange gaz-grains	3-40	≥10 ⁶⁻⁸	1 %

Tableau I.2 Les différentes phases du milieu interstellaire (Kalberla & Kerp, 2009; Stahler & Palla, 2005; Wooden et *al.*, 2004; Dickey et *l.* 2003)

2. La chimie des nuages moléculaires et des cœurs pré-stellaires

Dans l'univers, il existe plusieurs types de chimie : celle qui dégage spontanément de la chaleur, dite exothermique, et celle qui nécessite un apport d'énergie extérieur, dite endothermique. Compte tenu des conditions des nuages moléculaires (de faibles températures, une absence de photons et d'autres particules énergétiques), les réactions exothermiques doivent être très largement majoritaires. Il existe deux types d'environnements différents, lieu de chimies différentes dans ces régions : une phase gazeuse et une phase solide que l'on nomme couramment "grains de glace".

a. La phase gazeuse

Les densités de la phase gazeuse dans les nuages moléculaires, bien que supérieures au reste du MIS, restent extrêmement faibles. Ces faibles densités ont pour première conséquence une très faible probabilité de rencontre entre les molécules et donc une faible probabilité pour des réactions en phase gazeuse de manière générale : le temps caractéristique entre deux collisions entre deux particules dans l'atmosphère terrestre est de l'ordre de la nanoseconde tandis que dans le MIS il peut être de plusieurs jours. A contrario, cette chimie n'est pas inexistante puisque les temps "disponibles" pour des réactions dans les nuages moléculaires se comptent en million d'années.

Une autre conséquence concerne l'état énergétique des atomes ou molécules au sein de la phase gazeuse de ces nuages. Comme dit précédemment, le temps caractéristique entre deux collisions entre des particules est conséquent. Les molécules ou les atomes ayant acquis un excès d'énergie lors d'une collision ou d'une irradiation disposent donc d'un temps suffisamment important pour relaxer en rayonnant leur excès énergétique dans la phase gazeuse. Ainsi on peut supposer qu'au sein des nuages moléculaires, les atomes ainsi que les molécules sont susceptibles d'être en grande majorité à l'état fondamental lors de leur rencontre avec la phase solide.

Ainsi, la très grande majorité des molécules détectées dans la phase gazeuse sont conjecturées pour être issues de réactions en phase solide au sein des manteaux de grains de glace interstellaires. Ceux-ci se subliment par la suite lors d'une phase de réchauffement libérant en phase gazeuse l'ensemble des espèces moléculaires produites en phase solide.

b. Les grains de glace

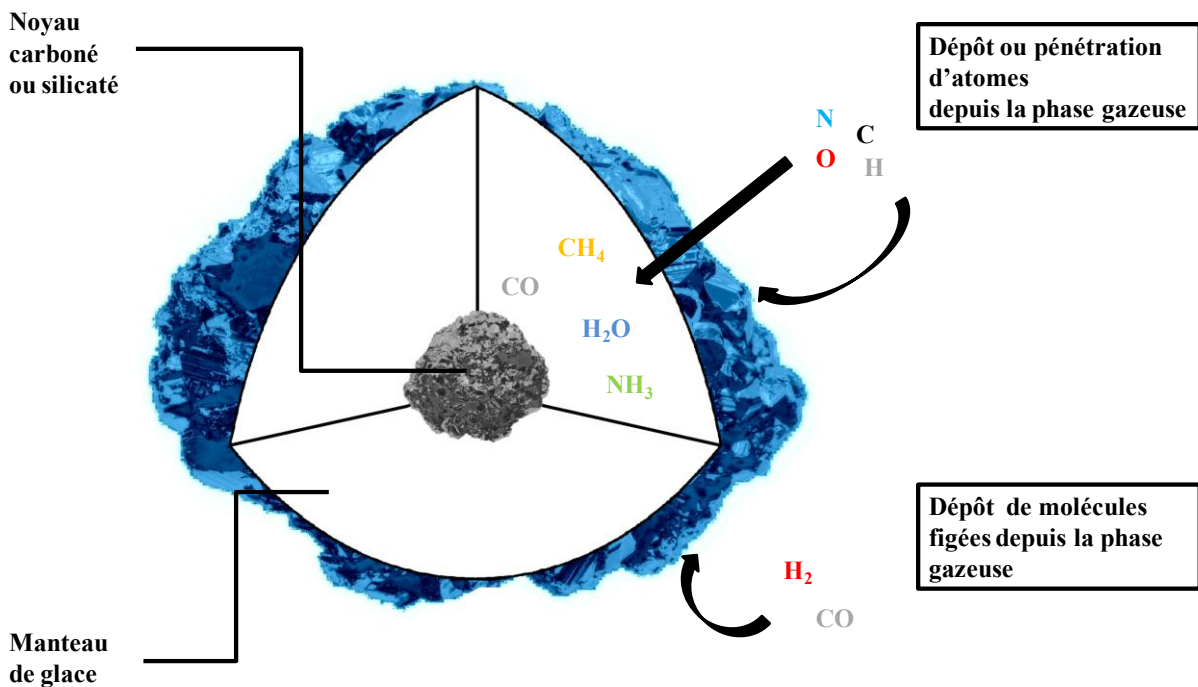


Figure I.3 Coupe schématique d'un grain de glace

• Les grains interstellaires

Dés 1930 (R.J. Trumpler, 1930 a, b & c), l'extinction de la lumière visible dans certaines zones du MIS est constatée. Ces zones correspondent à des nébuleuses (plus précisément des régions moléculaires). Il en incombe la responsabilité à de petites particules, de tailles comparables à ces longueurs d'onde, de l'ordre de 0.1 à 1 micromètre, qui prolifèrent dans ces régions. Par la suite, les recherches démontrent que ces particules absorbent non seulement la lumière visible mais également l'ensemble du rayonnement électromagnétique de hautes énergies et petites longueurs d'ondes de type visible, UV et X. On sait actuellement que ces particules sont présentes dans l'ensemble du MIS à des tailles différentes en fonction des conditions des régions. Ces particules interstellaires représentent seulement 1 % de la masse totale des milieux interstellaires mais jouent un rôle important autant dans la formation des systèmes solaires que dans la chimie prébiotique.

• Evolution des grains interstellaires dans le MIS

L'origine et les processus de formation, de destruction ou même d'évolution de ces particules au cours du cycle des étoiles sont encore mal connus à ce jour. Leur absence au sein des supernovas et leur présence dans les rémanents de supernovas suggèrent qu'elles se forment et grossissent très vite entre ces deux stades du cycle des étoiles.

Dans les régions chaudes et diffuses, ceux-ci sont nommés grains de poussières. Ils sont constitués de carbones, carbonates ou encore silicates, bien qu'il existe en réalité une grande diversité de composition de grains. Ils peuvent évoluer, être détruits ou grossir par accréation ou encore fusionner avec d'autres grains (Gall et *al.*, 2014).

- **Formation des grains de glaces**

La véritable transformation se déroule au sein des nuages moléculaires, régions d'extinction de lumière visible observée par R.J. Trumpler. A une densité en moyenne de 10^6 particules.cm⁻³, à des températures inférieures à 30 K et protégés des rayonnements énergétiques, les atomes et molécules peuvent se coller et s'accumuler sur les surfaces de grains de poussières sous forme de couches. Ces couches successives constituent les manteaux de glace des grains interstellaires, nommés alors grains de glace. L'énergie disponible étant faible dans ces conditions froides et sombres, seules les liaisons de type van der Waals ou hydrogènes sont possibles. On parle alors de physisorption par opposition à la chimisorption² (Tielens & Amandola 1987). Le mot "glace" qualifiant ces grains fait référence aux molécules majoritairement volatiles à de plus hautes températures (100 K) qui forment ces manteaux. La diversité des atomes et molécules que l'on y trouve vient de son enrichissement permanent par le bombardement depuis la phase gazeuse en atomes H, O, C et N... Ces atomes qui se condensent à la surface des manteaux sont suffisamment petits et disposent d'une énergie cinétique juste suffisante aux alentours de 10 K pour diffuser et à la surface et à l'intérieur des couches du manteau. Les systèmes moléculaires plus gros, comme ceux constituant le noyau du grain ou toutes autres molécules qui s'y sont formées où collées, ne peuvent se mouvoir à de telles températures dans le manteau (figure I.3.).

L'existence de ce manteau de glace, figé, permet aux atomes et molécules d'accéder à une échelle de temps réactionnel largement supérieure à celle disponible en phase gazeuse. Certaines réactions à haute barrières réactionnelles deviennent alors possibles grâce notamment à l'effet tunnel³ comme c'est le cas de la formation de la molécule H₂, qui se forme à la surface des grains de glace (Pirronello & Giulio, 2004).

² chimisorption : processus conduisant à une modification de la structure des molécules et demandant une quantité importante d'énergie.

³ L'effet tunnel : dans les conditions telles que sur les manteaux ou les réactions sont de l'ordre uniquement à l'échelle moléculaire, les réactions ne peuvent plus être considérées avec la mécanique classique. Les réactifs doivent être considérés comme objets quantiques et les réactions sont donc régies par la mécanique quantique. Ainsi dans le cas où des réactifs sont "bloqués" par une barrière réactionnelle trop importante mais que le temps disponible est important avec une densité de probabilité de présence est suffisamment "étendue" pour franchir la barrière réactionnelle tout en assurant une probabilité non-nulle d'existence du produit, la réaction peut se dérouler (bien qu'en mécanique classique, à plus grande échelle, elle serait impossible).

On recense dans ces manteaux une majorité de molécules organiques dont certaines très complexes. Ce type de molécule est normalement particulièrement très fragile et devrait généralement se dissocier à proximité d'autres réactions exothermiques. Néanmoins, une autre propriété importante des manteaux de glace est de permettre une diffusion de l'énergie produite lors de réactions exothermiques, stabilisant ainsi l'environnement et donc les molécules organiques environnantes en empêchant cette décomposition (van Dishoeck, 2014). Les manteaux de glace sont constitués principalement de petites molécules, telles que H₂O, CO₂, CH₃OH, NH₃ et CH₄ pour les principales, mais également des molécules organiques plus complexes. La composition chimique finale de ces manteaux est déterminée par les conditions physiques et chimiques de leur environnement. Elle dépend des proportions des atomes H, C, O, N qui sont les 4 des 5 éléments les plus abondants dans la phase gazeuse (l'hélium étant le second). Elle dépend également de la composition du cœur de ces grains de glaces (les grains de poussières) : dans un modèle simplifié, les manteaux formés sur des cœurs carbonés sont généralement apolaires : le manteau présente peu de molécules organiques, peu d'hydrogène peu d'eau et est composé majoritairement de monoxyde de carbone. Dans le cas de grain au cœurs silicatés, il se forme des couches de glaces polaires constituées en grande majorité d'eau (Gilet et *al.*, 1973) mais également de grandes quantités de monoxyde de carbone (jusqu'à 50% en eau) (Ehrenfreund et *al.*, 1998), de dioxyde de carbone, de méthanol (avec des proportions observées de 5 à 25% parfois) (Gibbs et *al.*, 2003, Pontoppidan 2014), puis en plus faibles quantités, de méthane, d'ammoniac, d'azote et d'oxygène moléculaire (Ehrenfreund et *al.*, 1992 ; Tielens & Hagens., 1982), ainsi que de formaldéhyde (Tielens, 2013; van Dishoeck, 2004). Ces modèles de compositions des grains sont une généralité établie sur des observations faites sur les dernières décennies. Dans la réalité, les proportions peuvent varier d'une région à une autre. Les manteaux des grains de glaces peuvent être majoritairement composés d'ammoniac ou de monoxyde de carbone ou encore d'azote moléculaires ou même être formés de successions de couches polaires et apolaires. Dans les régions moléculaires, les grains ainsi couverts de manteaux de glace atteignent donc des tailles de l'ordre de 0.1 μm pour une centaine de monocouches de glace pouvant même atteindre parfois quelques centimètres de diamètre (Testi et *al.*, 2014; Oliveira et *al.*, 2011). Ce sont donc ces grains de glace qui rendent si sombres les nuages moléculaires observés par R.J. Trumpler en 1930. Pour une revue récente des dernières observations et hypothèses concernant la formation des grains de glaces, se référer à l'article du groupe de Gibbs publié en 2004 (Gibbs et *al.*, 2004).

- **La chimie des manteaux de glace**

La chimie se déroulant sur des grains de glace est en grande majorité présentée à partir d'irradiation UV ou de particules cosmiques énergétiques qui permettent d'apporter l'énergie nécessaire à certaines réactions chimiques (dissociation par exemple). Dans le cas des photons UV, lors de réactions chimiques, les ions ou les radicaux produits perdent rapidement leur énergie qui se diffuse (avec un temps de relaxation de l'ordre de la picoseconde) et se retrouvent piégés dans la glace (Andersson *et al.*, 2006).

Pourtant, dans les nuages moléculaires et encore plus dans les cœurs pré-stellaires, les photons UV sont filtrés. Quant aux rayons cosmiques, ils sont généralement associés à un réchauffement des nuages moléculaires (Padovan & Gall, 2015). Pourtant de récentes observations ont démontré que des molécules complexes se sont formées dans des régions moléculaires dont les températures n'ont jamais dépassé les 10 K, confirmant la possibilité d'une chimie plus complexe au cœur de certains nuages moléculaires en l'absence presque totale de rayonnements énergétiques que ce soit sous forme de photon ou des particules énergétiques (Oberg *et al.*, 2010; Arce *et al.*, 2008; Oberg *et al.*, 2011; Bacmann *et al.*, 2012). Bien que les radicaux bombardant les grains depuis la phase gazeuse soient généralement piégés lors de leur condensation, de petits atomes tels que H, C, O et N peuvent diffuser à ces températures dans les manteaux de glace. Dans ces zones froides isolées en grande partie de rayonnements et de particules énergétiques omniprésents dans le reste du milieu interstellaire, ces simples atomes pourraient donc initier une chimie pouvant mener à la formation de molécules complexes comme des molécules prébiotiques.

III. L'azote dans le milieu interstellaire

L'azote est l'un des 5 éléments les plus abondants du milieu interstellaire et l'un des 4 éléments de base constituant l'ensemble des molécules organiques. A ce jour, plus de 70 espèces détectées dans les nuages moléculaires contiennent de l'azote. Les 3 formes les plus représentées d'espèces azotées sont l'azote atomique, l'azote moléculaire et l'ammoniac.

Dans le MIS, la détermination de l'abondance de l'azote sous forme atomique ou moléculaire représente un défi très complexe.

1. Les Régions diffuses

La lumière des étoiles nous parvient. La faible densité de ces régions et l'absence de grains de glace laisse une entière liberté à la circulation des rayons cosmiques, mais également aux rayonnements électromagnétiques tels que les photons UV-visible. Ces rayonnements interagissent avec les atomes et les molécules d'azote sur leur parcours (provoquant des transitions électroniques par absorption d'une partie de la lumière). Les astrophysiciens peuvent utiliser ces variations du spectre électromagnétique qui nous parviennent pour remonter à l'identité des molécules et atomes et estimer leurs abondances relatives dans ces régions diffuses.

2. Les régions denses

Dans ce type de régions, comme les nuages moléculaires, le défi des observations est tout autre. Les photons de type UV-visible ne nous parviennent pas, ceux-ci étant absorbés en périphérie des nuages par les grains de glaces. Seul les rayonnements de plus grandes longueurs d'onde de type infrarouge peuvent traverser ces régions. Les radiations infrarouge interagissent uniquement avec les liaisons des systèmes moléculaires et dans certaines conditions bien précises (voir Partie II.2). Ces interactions n'existent donc pas dans le cas d'atomes et ne sont pas observables dans le cas des molécules symétriques telles que N_2 . L'observation directe de molécules ou d'atomes d'azote n'est donc pas possible dans les régions denses, comme les nuages moléculaires ou les cœurs pré-stellaires, où se situe pourtant l'essentiel de la chimie du milieu interstellaire et de la chimie prébiotique. Dans ces régions, les abondances relatives d'azote atomique et moléculaire font donc controverse encore actuellement. Depuis 40 ans, des modèles comparatifs se sont succédés afin de déterminer l'abondance des molécules dans le MIS et en particulier l'abondance des espèces azotées. L'abondance de N_2 a tout d'abord été déterminée à partir d'une modélisation de la phase gazeuse des milieux interstellaires (Herbst et *al.* 1973) et de l'observation de N_2H^+ (Linke et *al.* 1983). N_2H^+ est connu pour être un sous produit de N_2 résultat d'une réaction avec H_3^+ . Une réaction similaire avec un rendement identique aboutit à la formation de HCO à partir de la molécule de CO. Et ces deux molécules hydrogénées sont également détruites de la même manière généralement à partir de leur recombinaison avec un électron. A partir de la détermination des abondances de CO, HCO et N_2H^+ observées (Bergin et *al.* 2002, Pagani et *al.* 2005) et du modèle utilisé pour simuler la phase gazeuse, l'abondance relative en N_2H^+/HCO pouvait donc être une bonne représentation indirecte du rapport N_2/CO et menait à l'évaluation de l'abondance en N_2 . Ce premier modèle en arrivait à la conclusion que l'azote est

principalement sous sa forme N_2 dans les nuages moléculaires. En 2006, l'équipe de Maret (Maret et *al.*, 2006) s'appuyant également sur le travail de Charnley & Rodgers (Charnley & Rodgers 2004) mettent en avant le fait que le modèle ne prend pas en compte l'ensemble des chemins de formation ou destruction possibles de ces molécules indépendamment les unes des autres. Dans leur travail, ils comparent leur nouveau modèle aux rapports observés dans les comètes et dans le nuage B68. Ils arrivent ainsi à un ensemble de nouvelles conclusions sur les abondances relatives des espèces azotées dans les nuages moléculaires. Tout d'abord, dans la phase gazeuse de ces régions denses, l'espèce azotée prédominante est l'azote atomique avec une abondance relative à l'hydrogène $n_N=10^{-6}-10^{-7}$. Concernant les grains de glace, la faible énergie de liaison des atomes d'azote avec la surface ne leur permet pas de s'y coller (Gibbs et *al.* 2004). Ils vont donc préférentiellement soit réagir immédiatement avec d'autres espèces chimiques, soit se diffuser à la surface ou à l'intérieur du manteau (Hidaka et *al.*, 2011). L'espèce azotée qui y est donc détectée majoritairement est l'ammoniac comme en conclut le groupe de Maret, molécule connue pour être le résultat de réactions entre l'azote atomique et des atomes d'hydrogène ($n_{NH_3}=10^{-5}$) (Daranlot et *al.*, 2013; Maret et *al.*, 2006). L'espèce majoritaire suivante est l'azote moléculaire ($n_{N_2}=10^{-6}$) comme produit de recombinaison de deux atomes d'azote. Son abondance relative serait d'un à plusieurs ordres de grandeur supérieur à celle de la phase gazeuse ($n_{N_2}=10^{-6}-10^{-8}$) (Maret et *al.*, 2006) au fur et à mesure que l'on pénétrerait dans le cœur du nuage. Ce modèle complète ainsi celui du groupe de Gibbs de 2004 conjecturant que la concentration des espèces azotées (N, N_2 , CN, NH, NH_2 ...) dans les manteaux des grains de glace est plus importante qu'en phase gazeuse.

Problématique et plan de la thèse

Ce travail de thèse a pour but principal l'étude de réactions radicalaires sans apport énergétique pouvant avoir lieu sous des conditions physico-chimiques mimant la chimie en phase solide des nuages moléculaires du milieu interstellaire. Il doit nous permettre de mettre en évidence la faisabilité de réactions non-énergétiques pouvant être à l'origine d'importants processus réactionnels primordiaux dans l'apparition de molécules complexes organiques dans l'univers. En outre, ce travail est centré autour de l'étude de la réactivité des atomes d'azote à l'état fondamental en présence de petites molécules parmi les plus abondantes dans

le milieu interstellaire. Le choix des molécules étudiées a été tourné vers les molécules les plus simples, représentatives de leur famille : les hydrocarbures avec le méthane CH_4 , les alcools avec le méthanol CH_3OH , l'ammoniac NH_3 pour ses dérivés : les amines.

Ce manuscrit est composé de 5 chapitres :

Un premier chapitre sera consacré à la description des méthodes expérimentales utilisées pour ce travail en rappelant les notions spectroscopiques de base pour sonder nos réactions.

Le second chapitre décrit les réactions de formation du radical méthyle CH_3 à partir de la réaction $\text{N} + \text{CH}_4$.

Le troisième chapitre décrit la formation des hydrures d'azote simple comme NH et NH_2 à partir de la réaction $\text{N} + \text{NH}_3$.

Le quatrième chapitre décrit le rôle de la fonction OH dans la réactivité de l'azote atomique avec le méthanol CH_3OH , une molécule qui dérive de CH_4 par substitution d'un atome H par un groupement OH.

Le cinquième chapitre, une introduction aux projets futurs, sera dédié à des réactions à trois corps du type $\text{N} + \text{CH}_4 + \text{NH}_3$, $\text{N} + \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{N} + \text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$. Mais également en introduisant des hétéro molécules comme CO ou H_2O : $\text{N} + \text{CH}_4 + \text{CO}$, $\text{N} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$. Ces réactions à trois corps peuvent jouer un rôle important dans la description de la complexité moléculaire de l'univers.

Bibliographie

Andersson S., Al-Halabi A., Kroes G.-J., van Dishoeck E. F., 2006. Molecular-dynamics study of photodissociation of water in crystalline and amorphous ices *J. Chem. Phys.*, 14, 124

Bacmann A., Taquet V., Faure A., Kahane C., Ceccarelli C., 2012 *stron. Astrophys.*, Detection of complex organic molecules in a prestellar core: a new challenge for astrochemical models. *Astronomy & Astrophysics*, 541, 12

Ball J.A., Gottlieb C.A., Lilley A.E., Radford H.E., 1970. Detection of Methyl Alcohol in Sagittarius. *Astrophysical Journal*, 162, 203

Baudouin Marcel, 1916. La préhistoire des étoiles au paléolithique. Les pléiades à l'époque aurignacienne et le culte stello-solaire typique au solutréen. *Bulletins et Mémoires de la Société d'anthropologie*, 7, 274

Belloche A., Garrod R.T., Muller H.S.P., Menten K. M., Comito C., Schilke P., 2014. Increased complexity in interstellar chemistry: Detection and chemical modeling of ethyl formate and n-propyl cyanide in Sgr B2(N). *Astronomy & Astrophysics manuscript no. 11550*

Belloche A., Menten K.M., Comito C., Müller H.S.P., Schilke P., Ott J., Thorwirth S., Hieret C., 2008. Detection of amino acetonitrile in Sgr B2(N). *Astronomy & Astrophysics*, 482, 179

Bergin, E. A., Alves, J., Huard, T., Lada, C. J., 2002. N₂H⁺ and C¹⁸O depletion in a cold dark cloud. *The Astrophysical Journal Letters*, 570, 101

Bockelée-Morvan D., Lis D. C., Wink J. E., Despois D., Crovisier J., Bachiller R., Benford D., Biver J., N., Colom P., Davies J. K., Gérard E., Germain B., Houde M., Mehringer D., Moreno R., Pabert G., Phillips T. G., Rauer H., 2000. New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). Investigating the link between cometary and interstellar material *Astronomy & Astrophysics*, 353, 1101

Cassé Michel, 2000. *Généalogie de la matière. Retour aux sources célestes des éléments*. Ed. Odile Jacob

Charnley S. B., Rodgers S. D., 2002. The end of interstellar chemistry as the origin of nitrogen in comets and meteorites. *The Astrophysical Journal*, 569, 133,

Cheung A. C., Rank D. M., Townes C. H., Thornton D. D., Welch W. J., 1968. Detection of NH₃ molecules in the interstellar medium by their microwave emission. *Phys. Rev. Lett* 25, 1701

- Cheung A. C., Rank D. M., Townes C. Thornton H., D. D., Welch W. J., 1969. Delection of Water in Interstellar Regions by its Microwave Radiation. *Nature*, 221, 626
- Cox Donald P., 2005. The Three-Phase Interstellar Medium Revisited. *Annual Review of Astronomy & Astrophysics*, 43, 337
- Cox Donald P., Helenius Louise, 2003. Flux-Tube Dynamics and a Model for the Origin of the Local Fluff. *The Astrophysical Journal*, 583, 205
- Daranlot J., Hu X., Xie C., Loison J.-C., Caubet P., Costes M., Wakelam V., Xie D., Guo H., Hickson K.M., 2013. Low temperature rate constants for the $N(^4S) + CH(X^2\Pi r)$ reaction. Implications for N_2 formation cycles in dense interstellar clouds. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 13888
- Delsemme, A. H., 2000. 1999 Kuiper prize lecture: Cometary Origin of the Biosphere. *Icarus*, 146, 313
- Dickey J.M., McClure-Griffiths N.M., Gaensler B.M., Green A.J., 2003. *The Astrophysical Journal*, 585,801
- Ehrenfreund P., Breukers, R. d'Hendecourt L. et al., 1992. On the possibility of detecting solid O_2 in interstellar grain mantles. *Astronomy & Astrophysics*. 260, 431
- Ehrenfreund, P., Boogert A.C.A., Gerakines P.A., 1998. Apolar ices. *Faraday Discussion* 109, 463
- Ewine F., van Dishoeck, 2014. Astrochemistry of dust, ice and gas: introduction and overview. *Faraday Discussion*, 168, 9
- Ferriere K. M., 2001. The interstellar environment of our galaxy. *Reviews of Modern Physics*, 73, 4
- Gall Christa, Hjorth Jens, Watson Darach, Dwek Eli, Maund Justyn R., Fox Ori, Leloudas Giorgos, Malesani Daniele, Day-Jones A.C., 2014. Rapid formation of large dust grains in the luminous supernova, *Nature*, 511, 326
- Gibbs E.L., Whittet D.C.B., Boogert A.C.A, Tielens A.G.G.M., 2004 Interstellar ice: The infrared space observatory Legacy. *Astrophysical Journal*, 151, 35
- Gillett, F.C., Forest, W.J., 1973. Spectra of the Becklin-Neugebauer point source and the Kleinmann-Low nebula from 2.8 to 13.5 microns. *The Astrophysical Journal*, 179, 483

Herbst E., Klemperer. W., 1973. The formation and depletion of molecules in dense interstellar clouds. *The Astrophysical Journal*, 185, 505

Hidaka H., Watanabe M., Kouchi A., Watanabe N., 2011. FTIR study of ammonia formation via the successive hydrogenation of N atoms trapped in a solid N₂ matrix at low temperatures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 15798

Hollenbach D.J., Werner M.W., Salpeter E. 1971. Molecular Hydrogen in Hi Regions. *The Astrophysical Journal*. 163, 165

Hollis, J. M.; Lovas, F. J.; Jewell, P. R, 2000. Interstellar glycolaldehyde. The first sugar. *The Astrophysical Journal*, 540, 107

Jegues-Wolkiewiez C., 2005. Aux racines de l'astronomie, ou l'ordre caché d'une œuvre paléolithique. *Antiquités nationales*, 37, 43

Jenkins, E.B., 1978. Coronal gas in the Galaxy. II. A statistical analysis of O VI absorptions, *Astrophysical Journal*, 220, 107

Kalberla Peter M.W., Kerp Jurgen, 2009 The Hi Distribution of the Milky Way, *Annual Review of Astronomy & Astrophysics*, 47, 27

Knauth D.C., Andersson B-G., Mccandliss Stephan r., W moos H., 2004. The interstellar N₂ abundance towards HD 124314 from far-ultraviolet observations. *Nature* 429, 636

Kutter G.S., Savedoff M.P., 1969. Evolution of initially pure ¹²C stars and the production of planetary nebulae. *The astrophysical journal*, 157, 1021

Ferriere Katia, 1998. Global model of the interstellar medium in our galaxy with new constraints on the hot gas component. *The astrophysical journal*, 497, 759

Lacy J. H., Carr J. S., Evans N.J., Baas F., Achtermann J.M., Arens J.F., 1991. Discovery of Interstellar Methane - Observations of Gaseous and Solid CH₄ Absorption Toward Young Stars in Molecular Clouds. *Astrophysical Journal*, 376, 556

Lockman P.R., Koziara J.M., Mumper R.J., Allen D.D., 2004. Nanoparticle surface charges alter blood-brain barrier integrity and permeability. *Journal of Drug Targeting*, 12, 635

Linke, R.A., Langer, W.D., Guelin, M., 1983. Detection of H¹⁵NN⁺ and HN¹⁵N⁺ in interstellar clouds. *The Astrophysical Journal Letters*, 271, 85

Maret S., Bergin, Lada E.A., Lada C.J., 2006. A low fraction of nitrogen in molecular form in a dark cloud. *Nature*, 442, 425

- McKee C.F., Ostriker J.P., 1977. A theory of the interstellar medium - Three components regulated by supernova explosions in an inhomogeneous substrate. *Astrophysics Journal*, Part 1, 218, 148
- Messenger S., Keller LP, Stadermann FJ, Walker RM, Zinner E, 2003. Samples of stars beyond the solar system: Silicate grains in interplanetary dust. *Science*, 300, 105
- Meyer D.M., Cardelli J.A., Sofia U.J., 1997. The Abundance of Interstellar Nitrogen. *Astrophysical Journal*, 490, 103
- Miller S., 1953. Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science* 117, 528
- Miller S.L., Urey Harold C., 1959. Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth . *Science*, 130, 245
- Mostefaoui S., Hoppe P., 2004. Discovery of abundant in situ silicate and spinel grains from red giant stars in a primitive meteorite. *The Astrophysical Journal*, 613, 149
- Nomoto K., Kobayashi C., Tominaga N., 2013. Nucleosynthesis in Stars and the Chemical Enrichment of Galaxies. *Astronomy & Astrophysics*, 51,457
- Öberg I., Bottinelli S., Jorgensen J.K. van Dishoeck E. F. A Cold Complex Chemistry Toward the Low-mass Protostar B1-b: Evidence for Complex Molecule Production in Ices K *The Astrophysical Journal*, 2010, 716, 825-834
- Öberg K.I., van der Marel N., Kristensen L.E., van Dishoeck E.F., 2011. Complex Molecules toward low-mass protostars: The Serpens Core. *The Astrophysical Journal*, 740, 14
- Oliveira I., Olofsson J., Pontoppidan K.M., van Dishoeck E.F., Augereau J.-C. Merin B., 2011. On the evolution of dust mineralogy, from protoplanetary disks to planetary systems *The Astrophysical Journal*, 734, 51.
- Oro J. 1961. Comets and the Formation of Biochemical Compounds on the Primitive Earth. *Nature*, 190, 389
- Padovan M., Gall D., 2014. Cosmic-ray heating of molecular cloud cores, *Proceedings. 3rd Meeting on Cosmic rays and their interstellar medium (CRISM 2014)*, Montpellier
- Pagani L., Bacmann A., Cabrit S., Vastel C., Depletion and low gas temperature in the L183 prestellar core : the N_2H^+ - N_2D^+ tool. *Astronomy & Astrophysics manuscript no.*
- Pirronello V., Manico G., 2004. H_2 Formation on dust grains. *ASP Conference Series*, 309, 529

Pizzarello S., Huang Y., Becker L., Poreda R. J., Nieman R. A., Cooper G., Williams M. 2001. The organic content of the Tagish lake meteorite. *Science*, 293, 2236

Pontoppidan K.M., Dartois, E., van Dishoeck E.F., et *al.*, 2003. Detection of abundant solid methanol toward young low mass stars. *Astronomy & Astrophysics*, 404, 17

Rubin R.H., Swenson G.W.Jr., Solomon R.C., Flygare H.L., 1971. Microwave Detection of Interstellar Formamide. *Astrophysical Journal*, 169, 39

Sandford S.A., Aléon J., Alexander C.M.O'D., Araki T., Bajt S., Baratta G.A., Borg J., Bradley J.P., Brownlee D.E., Brucato J.R., Burchell M.J., Busemann H., B.A., Clemett S.J., Cody G., Colangeli L., Cooper G., D'Hendecourt L., Djouadi Z., Dworkin J.P., Ferrini G., Fleckenstein H., Flynn G.J., Franchi I.A., Fries M., Gilles M.K., Glavin D.P., Gounelle M., Grossemy F., Jacobsen C., Keller L.P., Kilcoyne A.L.D., Leitner J., Matrajt G., Meibom A., Mennella V., Mostefaoui S., Nittler L.R., Palumbo M.E., Papanastassiou D.A., Robert F., Rotundi A., Snead C.J., Spencer M.K., Stadermann F.S.J., A., Stephan T., Tsou P., Tylliszczak T., Westphal Andrew J., Wirick Sue, Wopenka B., Yabuta H., Zare R.N., Zolensky M.E., 2006. Organics captured from comet 81P/wild 2 by the stardust spacecraft. *Science*, 314, 1720

Savage B.D., Sembach K.R., 1996. Interstellar Gas-Phase Abundances and Physical Conditions toward Two Distant High-Latitude Halo Stars. *Astrophysical Journal*, 470, 893

Schnopper, H. W., Delvaille, J. P., Rocchia, R., Blondel, C., Cheron, C., Christy, J. C., 1982. Carbon and oxygen X-Ray line emission from the interstellar medium, *Astrophysical Journal*, 253, 131

Schramm David N.1981. Biotic Crises in Ecological and Evolutionary Time. *Biotic Crises in Ecological and Evolutionary Time: The astrophysical framework of life.* Ed. Matthew H. Nitecki, 13

Smilgys R., Bonnell I.A., 2016. Star formation in Galactic flows. *MNRAS* 459, 1985

Snow, T. P., 2004. Interstellar chemistry: Molecular nitrogen in space. *Nature* 429, 615

Snow, T.P. & McCall, B.J. 2006, Diffuse atomic and molecular clouds. *Annu. Rev. Astronomy & Astrophysics*, 44, 367

Stahler S. W., Palla F. 2005. *The Formation of Stars.* Ed Wiley-VCH

Struve, O., Elvey, C.T, 1938. Emission Nebulosities in Cygnus and Cepheus. *Astrophysical Journal*, 88, 364

- Testi L., Birnstiel T., Ricci L., Andrews S., Blum J., Carpenter J., Dominik C., Isella A., Natta A., Williams J. Wilner D., 2014. In *Protostars & planets VI*. Ed. H.Beuther, R. Klessen, K. Dullemond, Th. Henning, Univ. Arizona Press, Tucson
- Tielens A.G.G.M., Hagen W., 1982, Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles. *Astronomy & Astrophysics*, 114, 245
- Tielens, A.G.G.M. Allamandola, L.J. 1987. In *NATO ASIC Proc. 210: Physical Processes in Interstellar Clouds*, Ed. G. E. Morfill, Scholer M., 333–
- Tielens, A. G.G.M , 2013. The molecular universe. *Reviews of modern physics*, 85, 1021
- Trumpler R.J., 1930. Absorption of light in the galactic System. *PASP*, 42, 214
- Trumpler R.J., 1930. Preliminary results on the distances, dimensions and space distribution of open star clusters. *Lick Observatory Bulletin*, 14, 154
- Trumpler R.J., 1930. Spectrophotometric measures of interstellar Light absorption. *PASP*, 42, 267
- van Dishoeck E.F., 1998. In *The molecular Astrophysics of stars and galaxies*, Ed TW Hartquist, DA Williams, p 53, Oxford: Clarendon
- van Dishoeck, E.F. , 2004. *ISO Spectroscopy of Gas and Dust: From Molecular Clouds to Protoplanetary Disks Annual Review of Astronomy & Astrophysics*, 42, 119
- Waszczak A., 2013. Hydrogen and nitrogen cosmochemistry: a review. *GE*, 232
- Wolfire M. G., McKee C. F., Hollenbach D., Tielens A. G. G. M., 2003. Neutral atomic phases of the interstellar medium in the galaxy. *Astrophysical Journal*, 587,278
- Wooden D.H., Charnley S.B., Ehrenfreund P., 2004. Composition and evolution of molecular clouds. In: *Comets II*. Ed. Festou M.C., Keller H.U., and Weaver H.A., Univ. Arizona Press, 33–66
- York, D. G. , 1974. Highly ionized atoms observed with Copernicus, *Astrophysical Journal*, vol. 193, 127

II.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Dispositif expérimental

1. La chambre cryostatique (photo ci-contre et figure II.4)

a. Le cryostat (voir figure II.1)

Le système de cryo-refroidissement est assuré à l'aide d'un cryogénérateur, model CRYOMECH PT-405. C'est un système couramment dit à tube-pulsé. Il peut descendre en température jusqu'à 3 K grâce à un système sous fluide d'hélium. Il est constitué de deux parties :

- **Le compresseur**

Il alimente le cryostat en hélium circulant en circuit fermé à l'aide d'un tube flexible. L'hélium gazeux qui y circule permet d'évacuer la chaleur accumulée par les porte-échantillons en suivant un cycle thermodynamique de Gifford-McMahon (Weber et *al.*, 1998; Wang et *al.*, 2000; Wang et *al.*, 2004). L'arrivée de l'hélium dans la seconde partie du cryogénérateur se faisant à haute pression et la sortie à basse pression, le va-et-vient provoquant sa compression et son expansion dans les tubes pulsés peut provoquer des vibrations. Néanmoins, celles-ci sont suffisamment faibles pour ne pas compromettre les connections entre chaque partie et donc l'enregistrement des spectres infrarouge (Wang C., 2004).

- **La tête du cryostat**

Elle est mobile et constituée de deux sous-parties sur deux étages :

- L'étage inférieur où est fixé le bloc central : le porte échantillon.
- L'étage supérieur qui sert à thermaliser le câblage et refroidir à 40 K la température d'un écran thermique situé autour du porte-échantillon.

La température du porte-échantillon, sous vide secondaire, atteint 3 K et descend en 3h sous l'action du cryostat depuis la température ambiante.



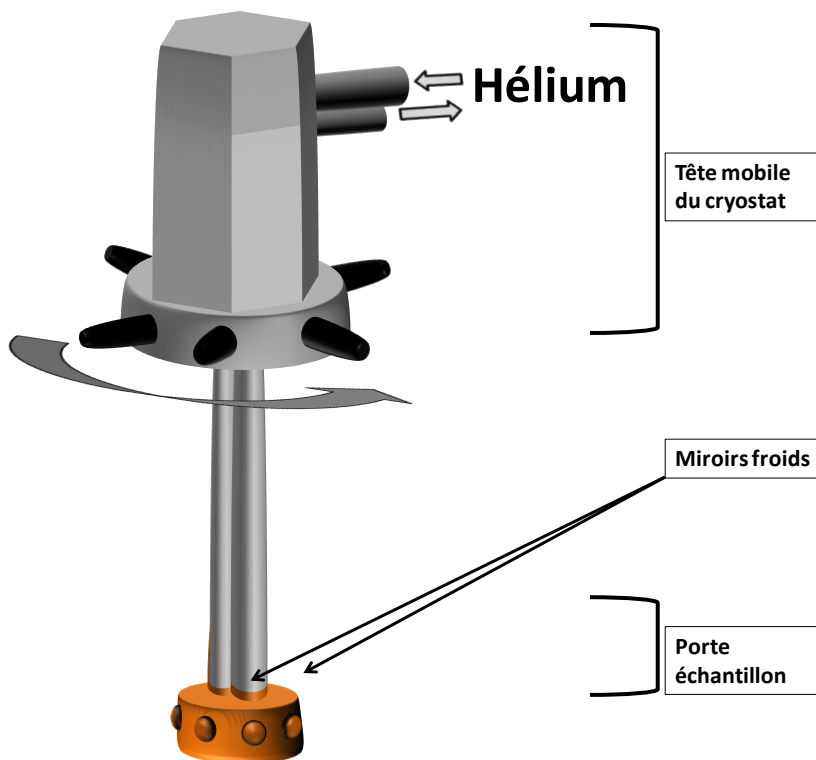


Figure II.1 Cryostat et porte-échantillon (coupe vue de face)

b. Porte-échantillon (figure II.1 et II.2)

Le porte-échantillon est la pièce centrale de la chambre d'analyse. Il est constitué d'un bloc hexagonal de cuivre pour ses qualités de conduction thermique. Sur chacune de ses 6 faces sont fixés 6 miroirs en cuivre, optiquement polis et rhodiés par dépôt électrochimique. Ils assurent la conduction thermique et permettent de conserver une bonne stabilité de la température. Ils mesurent 10 mm de diamètre. Ces 6 miroirs permettent jusqu'à 6 dépôts d'échantillons différents ou identiques, en une fois (diffusion de certaines espèces possibles dans la chambre cryostatique) ou par dépôts consécutifs, dans une même journée.

Le bloc central est suspendu au milieu de la chambre sous la tête du cryostat pour rester isolé de l'enceinte extérieure et minimiser ainsi les pertes par conduction thermique. Un premier écran thermique en laiton refroidi à 40 K est fixé à la tête du cryostat et descend tout autour du porte échantillon. Il est percé de 6 trous de 12 mm, chacun faisant face à l'un des 6 miroirs du porte-échantillon. Un second écran thermique autour du premier est relié à un réservoir de 3 L d'azote liquide. Le réservoir est situé sous l'enceinte de la chambre sans aucun contact avec le porte-échantillon. Il est rempli avant allumage du cryostat, refroidissant l'écran thermique à 80 K. Ce dernier permet alors d'alléger la charge de travail du cryostat lors de la descente en température. Etant fixe par rapport à l'enceinte, il est percé de 4 ouvertures : une

face au spectromètre infrarouge, une face au système d'injection des gaz, deux autres pouvant être utilisées pour des photoirradiations. Les 4 ouvertures sont situées à 90° les unes des autres comme schématisé sur la figure II.2.

La tête du montage mobile, soutenant cryostat et porte-échantillon, peut être tournée manuellement à 360°. Cela permet d'orienter chacun des miroirs face à l'une ou l'autre des 4 ouvertures ou encore à les isoler de toutes pollutions radiatives.

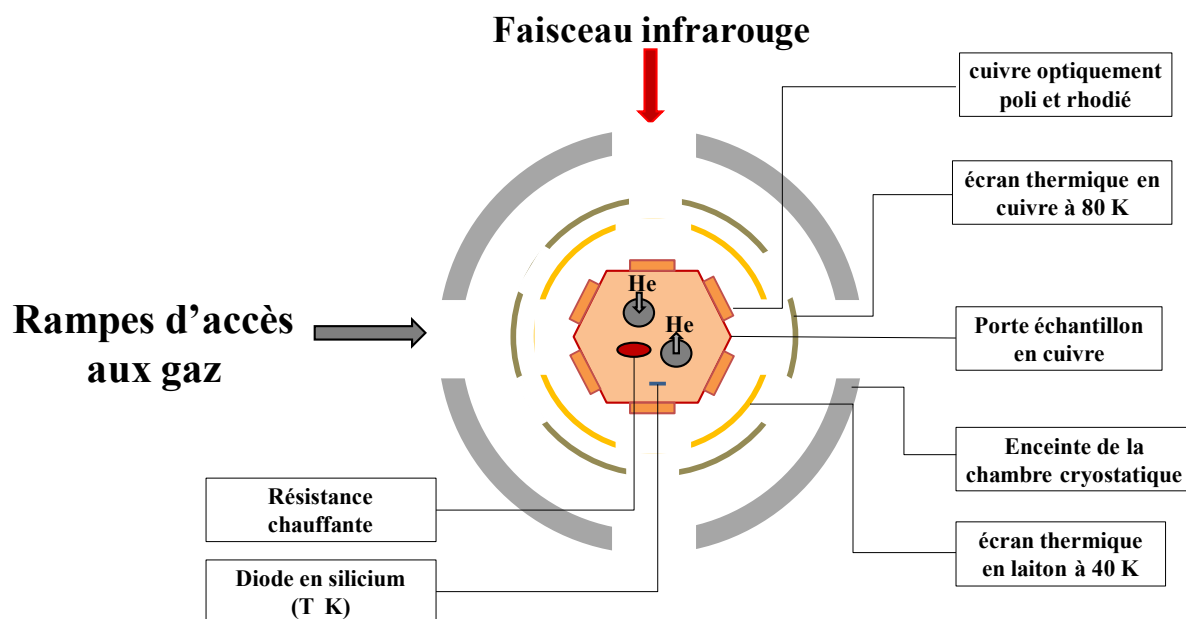


Figure II.2 Schéma du porte échantillon (vue du dessus)

c. La résistance chauffante

Une résistance chauffante de 100 Ohms est située au sein du bloc central hexagonal et permet de réchauffer le porte-échantillon (figure II.2).

Cette résistance permet de réguler de manière stable les températures en compensant le refroidissement dû au cryostat. Pour effectuer des analyses à des températures plus élevées $T > 40$ K, il est nécessaire d'éteindre le cryostat, de chauffer jusqu'à la température souhaitée, puis de rallumer le cryostat, résistance éteinte, quelques secondes afin de casser la montée en température. A ce stade le porte-échantillon, sous vide secondaire, peut être considéré à température semi-statique (remontée inférieure à $0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) le temps d'enregistrer un spectre (2 min en moyenne).

Cette résistance permet également de réchauffer le porte-échantillon de 3 à 300 K en environ 5 heures. Un réchauffement complet, entre deux expériences, quant à lui, nécessite 5 heures supplémentaires (sous vide secondaire). Elles sont nécessaires afin d'assurer un

réchauffement homogène des parois et ainsi évaporer les particules pouvant s'être collées sur les surfaces froides lors de l'injection de gaz dans la chambre.

d. Mesure de la température

Une diode en silicium est fixée sur la tête du porte échantillon (figure II.2) et permet de suivre la température en temps réel. Une comparaison entre les connaissances théoriques et expérimentales des températures de sublimation de l'azote et du néon ont permis d'établir un gradient de température entre sa mesure et la température à la surface du porte-échantillon estimé à $\pm 1\text{K}$.

e. Système de pompage (figure II.4)

- **Dans la chambre cryostatique:**

Un vide secondaire est maintenu de manière permanente atteignant 10^{-8} mbar. Ce vide est maintenu pour limiter la présence d'impuretés dans la chambre ainsi que les pertes thermiques par convection lors d'expériences à très basses températures. Il est mesuré à l'aide d'une sonde située sur l'enceinte au niveau du porte-échantillon. On utilise 3 systèmes de pompes différents:

- Une pompe primaire, qui permet d'atteindre un premier palier de vide de 10^{-2} mbar nécessaire à l'amorçage du pompage par la pompe secondaire.
- Une pompe secondaire à diffusion (Edwards, Standart Diffstack 160/700P) qui permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-8} mbar. La pompe est située sous la chambre. Elle fonctionne grâce à un système de vaporisation d'huile de très faible vapeur saturante à une vitesse supersonique par des fentes (Santovac 5), grâce à une résistante chauffante situé au bas de la pompe. L'huile piège les molécules de gaz résiduels et les entraîne par les éjecteurs en direction des parois où elles sont refroidies par un système de circulation d'eau. C'est en se recondensant ensuite que l'huile et les molécules par choc élastique jusqu'à un tuyau d'évacuation où, plus lourdes, elles sont emportées par une pompe primaire.
- Le réservoir d'azote de 3 L relié à l'écran thermique de cuivre. Agissant comme une cryopompe, il permet de piéger les impuretés encore présentes à température ambiante et participe à l'amélioration du vide dans la chambre.

Ces basses pressions sont amplement suffisantes pour que les impuretés présentent dans la chambre telle que le CO, CO₂ et H₂O restent à l'état de traces dans les dépôts d'échantillons (Danset D., 2004).

- **Dans les rampes d'injection:**

Le système de pompage des deux rampes est commun. N'ayant pas de pièce à très basse température à protéger comme le porte-échantillon, un vide aussi poussé que dans la chambre n'est pas nécessaire. Ainsi le vide est maintenu à seulement $3 \cdot 10^{-6}$ mbar en permanence par un système de deux pompes :

- Une pompe primaire qui permet d'obtenir un vide de 10^{-2} mbar, vide nécessaire à l'amorçage de la pompe secondaire.
- Une pompe secondaire (Edwards, Standart Diffstack 63/150M). Elle a le même fonctionnement que le modèle 160/700P) et permet d'atteindre un vide de 10^{-6} mbar à température ambiante.

Le système d'injection est constitué de 2 rampes en acier inoxydable indépendantes dans lesquelles sont effectués les mélanges de gaz avant dépôt sur les miroirs froids. Les deux sorties en gaz dans la chambre sont contiguës et s'arrêtent de part et d'autre d'une des 4 ouvertures situées dans l'écran thermique de cuivre à quelques millimètres seulement du porte-échantillon pour former des échantillons homogènes. Dans le cas où certaines molécules pourraient être difficiles à pomper (avec un pouvoir de collage important sur les parois), elles sont également « rincées » en utilisant le néon, l'azote ou avec les réactifs gazeux eux mêmes pour éliminer d'éventuelles traces d'impuretés possiblement adsorbées.

2. Le système d'injection

La rampe A (Figure II.3 et 4) est destinée à la dilution de gaz réactifs NH_3 , CH_4 , CH_3OH , H_2O et CO ainsi qu'aux mélanges binaires $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$, $\text{NH}_3:\text{CH}_4$, $\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ et $\text{CH}_4:\text{CH}_3\text{OH}$... dilués dans du néon ou de l'azote. La majorité des réactifs sont gazeux à température ambiante (température des rampes) et sont conservés dans des bouteilles de gaz pour alimenter la rampe. CH_3OH et H_2O , liquides à température ambiante, sont conservés dans des ballons. Leurs pressions de vapeur saturante moyennes permettent une alimentation suffisante en gaz pour ces deux réactifs. Le volume des mélanges dans la rampe A est estimé à 30 cm^3 .

La rampe B (Figure II.3) est destinée à la dilution d'azote dans le néon de 0 à 100 %. Les gaz sont conservés en bouteille. Les dilutions sont réalisées dans un ballon de grande contenance portant le volume total de la rampe à 1 L. Ces gaz doivent traverser une décharge micro-onde (page 52) avant d'être injectés dans la chambre.

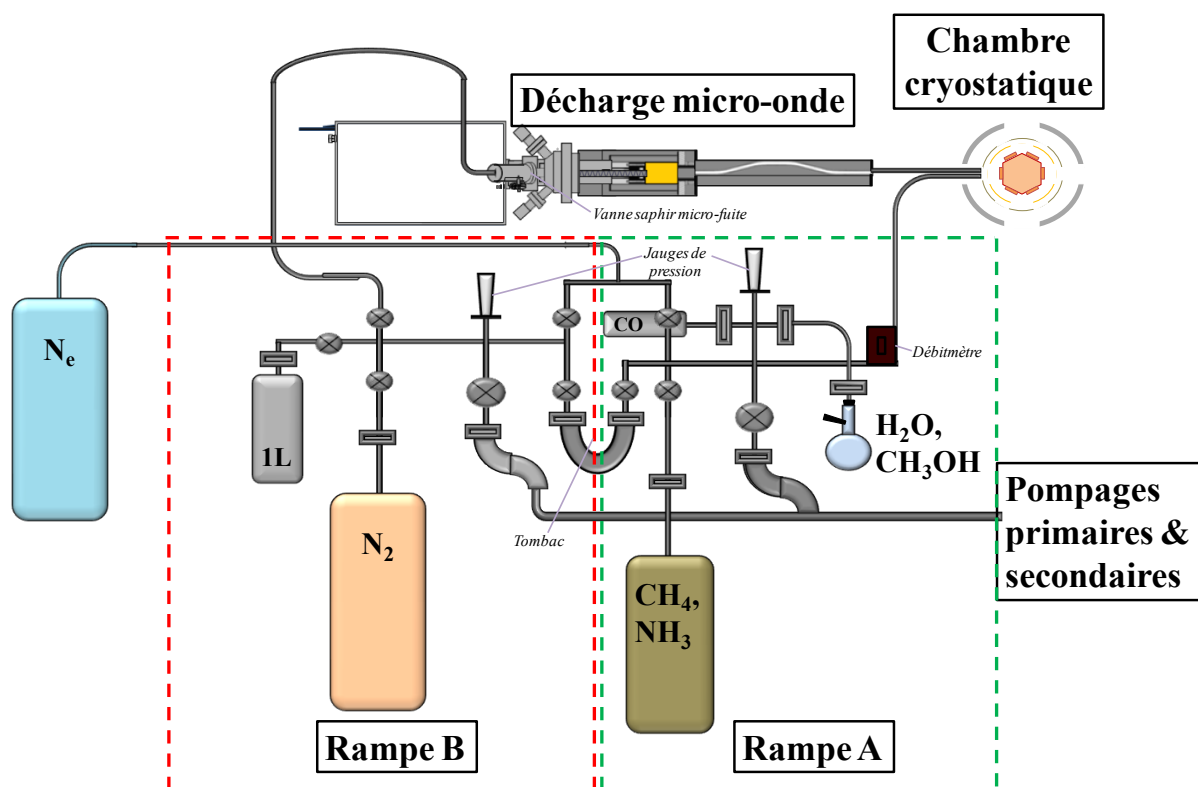


Figure II.3 Schéma des rampes d'alimentation de la chambre cryostatique.

Le débit de chaque rampe est suivi à l'aide de la variation de pression dans la chambre d'analyse et les injections sont contrôlées à l'aide d'un débitmètre dans le cas de la vanne A et d'une vanne micro-fuite manuelle située en amont de la décharge micro-onde pour la rampe B. Les rampes sont équipées de jauges de pressions piézoélectriques (Pression lue jusqu'à 2 bar avec une précision de 0.1 mbar).

Connaissant les quantités de gaz réactifs purs ou dilués dans chacune de ces rampes et leurs volumes, leurs débits peuvent être évalués approximativement en utilisant la loi des gaz parfaits $\Delta n = \frac{\Delta PV}{RT}$, ce qui permet des estimations pour des comparaisons de quantités relatives.

Pour la rampe A le flux moyen est estimé à $6 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$.

Pour la rampe B, le flux moyen est estimé à $11,5 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$.

$$V_{\text{rampe A}} = 30 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3; V_{\text{rampe B}} = 10^{-3} \text{ m}^3; R = 8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}; T = 293 \text{ K}$$

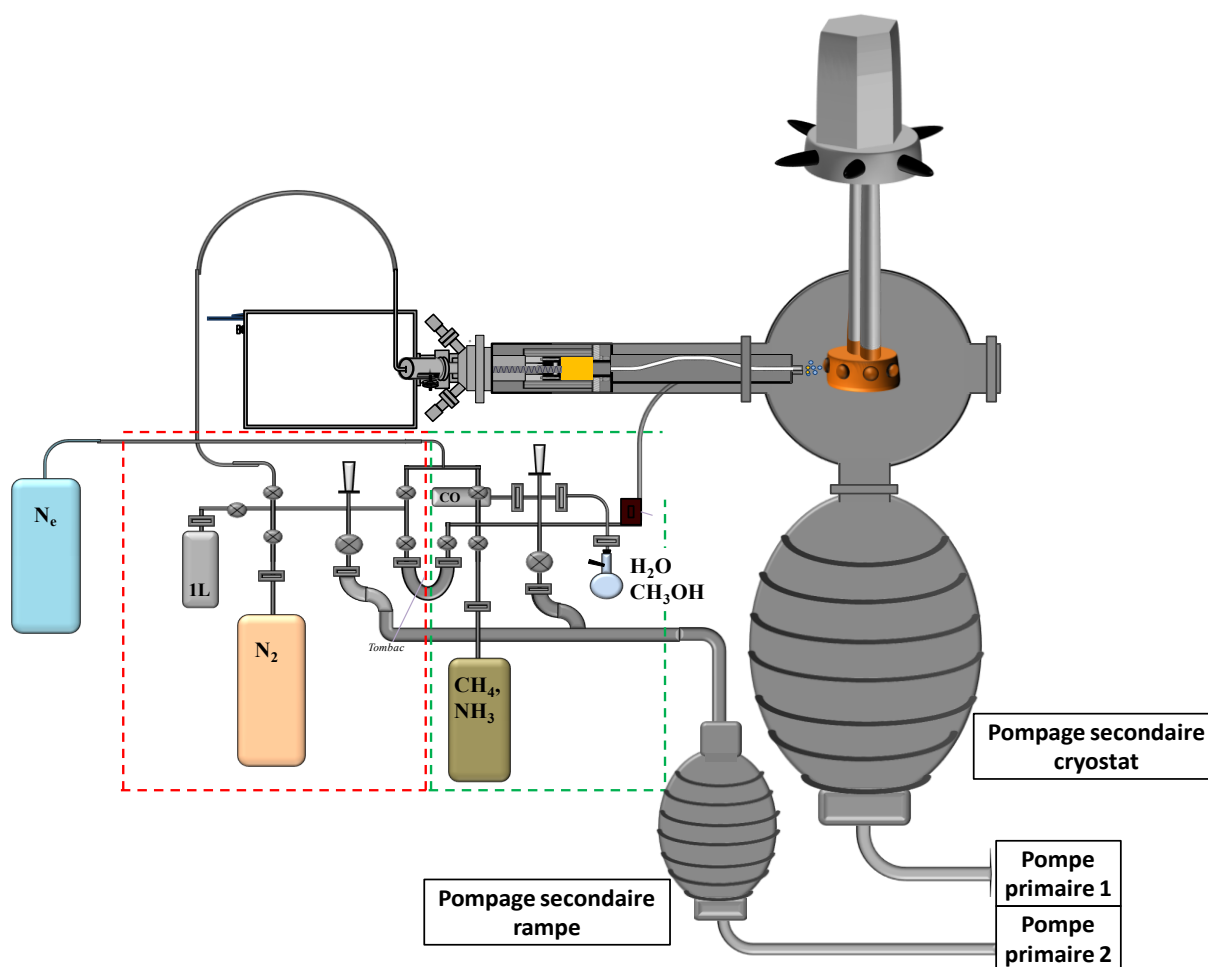


Figure II.4 Montage expérimentale. Sur la gauche :a décharge microonde et les rampes. A droite la chambre cryostatique. En dessous les systèmes de pompages des rampes et de la chambre cryostatique

3. Formation des échantillons en phase solide

Dans le cadre de cette thèse, la réactivité d'échantillons solides contenant des atomes d'azote et des molécules avec $[N + CH_4]$, $[N + NH_3]$ et $[N + CH_3OH]$ et $[N + CO + H_2O]$ a été étudiée en phase solide à très basse température.

La préparation des échantillons solides condensés sur les miroirs froids nécessite au préalable la préparation d'échantillons gazeux dans les rampes.

Pour chacun de ces différents systèmes deux types d'expériences ont été menées:

a) Des expériences à partir d'échantillons préparés par condensation de gaz de CH_4 , NH_3 , CH_3OH , CO ou H_2O pur ou de mélanges binaires de ces mêmes molécules à 3 ou 10 K, puis exposés à un flux d'atomes d'azote à l'état fondamental. Les échantillons ainsi formés sont composés de glaces mixtes de méthane et d'azote.

b) Des expériences à partir d'échantillons de gaz de CH₄, NH₃, CH₃OH, CO ou H₂O ou de mélanges binaires de ces mêmes molécules, pures ou diluées dans du néon ou de l'azote gazeux, co-injectés avec des mélanges gazeux N/N₂ pur ou N/N₂/Ne sur des miroirs à 3 ou 10 K. Ces échantillons sont composés de matrices d'azote moléculaire et/ou de néon, contenant des atomes d'azote et des molécules de méthane.

Dans les deux cas, les atomes d'azote sont générés à partir de la source atomique à décharge micro-onde alimentée par de l'azote moléculaire gazeux ou un mélange mixte N₂/Ne gazeux. Les concentrations de mélanges d'azote moléculaire dans du néon passant à travers la source radicalaire atomique à décharge microonde, peuvent varier de 0 à 100%. Le néon gazeux provient de chez "Air Liquide" avec une pureté de 99,9995 %. L'azote et le méthane, l'ammoniac, le méthanol et le monoxyde de carbone sous leur forme gazeuse proviennent de chez Messer avec une pureté de 99,9995% . La pureté des échantillons solides obtenus est caractérisée spectroscopiquement à l'aide du spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF).

Pour chacun des systèmes étudiés, la formation des échantillons solide se déroule à 3 ou 10 K. La température de 10 K est préférable pour se positionner à température de grain de glace, mais la température de 3 K permet un meilleur contrôle des réactions. A cette température, tous les réactifs sont gélés, y compris l'azote. La mobilité des atomes d'azote étant possible seulement à partir de 8 K, une formation d'échantillon à 3 K donne accès à la maîtrise de l'instant d'initialisation de la réaction. Préalablement à ce début de réaction, ces mêmes échantillons peuvent être conservés dans l'obscurité à 3 K pendant des périodes allant de une minute à plusieurs heures. Les réactifs étant figés, ce type de réaction dans le noir peut permettre à des éléments potentiellement énergétiquement excités de relaxer sans provoquer de modification chimique des échantillons. Ils peuvent par la suite être réchauffés de 3 à 50 K afin d'induire progressivement la mobilité de petits éléments comme l'azote atomique, et ainsi contrôler "doucement" l'évolution de la réaction dans l'échantillon lors de la montée en température.

En tenant compte de toutes les concentrations de mélanges gazeux, dix environnements différents ont été créés à 3 et 10 K. Un récapitulatif des différents environnements obtenus lors des formation d'échantillons pour l'ensemble des système est présentés ci dessous.

- **Expériences menées avec la source atomique radicalaire à plasma éteinte :**

- Un premier environnement est constitué d'un solide CH_4 , NH_3 , CH_3OH , H_2O ou $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ exposé à un flux de gaz pur de N_2 : les échantillons formés sont dans un solide mixte N_2 -MH, avec $\text{MH}=[\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O} \text{ ou } \text{CO} + \text{H}_2\text{O}]$.

- Un second environnement est constitué d'un solide CH_4 , NH_3 , CH_3OH , H_2O ou $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$ exposé au flux du mélange gazeux N_2/Ne : les échantillons obtenus sont formés dans un solide mixte N_2/Ne -MH, avec $\text{MH}=[\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O} \text{ ou } \text{CO}+\text{H}_2\text{O}]$.

- Un troisième environnement est formé à partir de gaz de CH_4 , NH_3 , CH_3OH , H_2O ou $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$ non-dilué ou d'un mélange gazeux MH/N_2 avec $\text{MH}=[\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O} \text{ ou } \text{CO}+\text{H}_2\text{O}]$ co-injecté avec du N_2 : les échantillons formés sont constitués de CH_4 , NH_3 , CH_3OH , CO ou H_2O ou $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$ piégés dans un solide d'azote moléculaire.

- Un quatrième environnement est préparé à partir d'un mélange gazeux MH/Ne avec $\text{MH}=[\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O} \text{ ou } \text{CO}+\text{H}_2\text{O}]$ co-injecté avec du N_2 , ou, séparément, à partir de gaz de CH_4 , NH_3 , CH_3OH , H_2O ou $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$ non-dilué co-injecté avec le mélange gazeux N_2/Ne : les échantillons formés sont constitués de CH_4 , NH_3 , CH_3OH , H_2O ou $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$ piégés dans un solide mixte $\text{Ne}:\text{N}_2$.

- Un cinquième environnement est préparé à partir d'un mélange de MH/Ne avec $\text{MH}=[\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O} \text{ ou } \text{CO}+\text{H}_2\text{O}]$ co-injecté avec un mélange gazeux N_2/Ne ou, séparément, du CH_4 , NH_3 , CH_3OH , H_2O ou $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$ dilué dans du Ne co-injecté avec un mélange gazeux N_2/Ne : les échantillons formés sont constitués de CH_4 , NH_3 , CH_3OH , H_2O ou $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$ et de N_2 piégés dans un solide de néon.

Tous ces échantillons sont considérés comme des échantillons de référence moléculaire dans différents environnements pour étudier la réactivité des systèmes $[\text{N} + \text{CH}_4]$, $[\text{N} + \text{NH}_3]$ et $[\text{N} + \text{CH}_3\text{OH}]$ et $[\text{N} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}]$ en phase solide.

- **Expériences menées avec la source atomique radicalaire à plasma allumée :**

- Un premier environnement est constitué d'un solide CH_4 , NH_3 , CH_3OH , H_2O ou $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ exposé au flux du mélange gazeux $\text{N}:\text{N}_2$, issu du gaz de N_2 pur circulant à travers la source à plasma : les échantillons obtenus permettent d'étudier la réactivité des atomes d'azote piégés dans un solide mixte $\text{N}_2:\text{MH}$, avec $\text{MH}=[\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O} \text{ ou } \text{CO} + \text{H}_2\text{O}]$.

- Un second environnement est constitué d'un solide CH_4 , NH_3 , CH_3OH , H_2O ou $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$ exposé au flux du mélange gazeux $\text{N}/\text{N}_2/\text{Ne}$: les échantillons obtenus permettent d'étudier la réactivité des atomes d'azote piégés sur dans un solide $\text{N}_2:\text{Ne}:\text{MH}$, avec $\text{MH}=[\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O} \text{ ou } \text{CO}+\text{H}_2\text{O}]$.

- Un troisième environnement est formé à partir de gaz de CH₄, NH₃, CH₃OH, H₂O ou CO + H₂O non-dilué ou d'un mélange gazeux MH/N₂ avec MH=[CH₄, NH₃, CH₃OH, H₂O ou CO+H₂O] co-injecté avec un mélange gazeux N/N₂: les échantillons formés permettent d'étudier la réactivité des atomes d'azote en présence de CH₄, NH₃, CH₃OH, H₂O ou CO + H₂O dans un solide de N₂.

- Un quatrième environnement est obtenu à partir d'un mélange gazeux MH/Ne avec MH=[CH₄, NH₃, CH₃OH, H₂O ou CO+H₂O] co-injecté avec un mélange N/N₂, ou, séparément, du gaz de CH₄, NH₃, CH₃OH, H₂O ou CO+H₂O non-dilué co-injecté avec un mélange gazeux N/N₂/Ne: les échantillons formés permettent d'étudier la réactivité des atomes d'azote en présence de CH₄, NH₃, CH₃OH, H₂O ou CO+H₂O dans un solide mixte de N₂:Ne.

- Un cinquième environnement est préparé à partir d'un mélange gazeux MH/Ne avec MH=[CH₄, NH₃, CH₃OH, H₂O ou CO+H₂O] co-injecté avec un mélange gazeux N/N₂/Ne, ou, séparément, du gaz de CH₄, NH₃, CH₃OH, H₂O ou CO+H₂O dilué dans du néon co-injecté avec un mélange N/N₂/Ne : les échantillons formés permettent d'étudier la réactivité des atomes d'azote en présence de CH₄, NH₃, CH₃OH, H₂O ou CO+H₂O dans un solide de Ne.

Ce type de solides, constitués essentiellement d'éléments comme du néon ou de l'azote, sont généralement nommés "matrice". Leurs nombreuses propriétés telles que structurelles ou optiques par exemple, donnent accès à l'expérimentateur à certaines possibilités particulières d'étude de la chimie. Les particularités nécessaires à la compréhension de cette thèse sont détaillés dans la partie suivante.

II. La technique d'isolation en matrice

1. Développement de la technique

La technique d'isolation en matrice fut développée par George Pimentel en 1950 mais c'est en 1954 qu'il propose des matrices de néon ou d'argon comme support pour stabiliser des espèces comme des radicaux (White, 1954). Il définit le terme d'isolation en matrice comme «...*trap active molecules in a solid matrix of inert material, crystalline or glassy.*» : une technique permettant d'isoler une ou plusieurs espèces chimiques au sein de matériaux solides inertes qu'ils soient cristallins, polymères ou amorphes. Cette technique permet notamment de piéger

et observer des espèces réactives ou des produits tels que des radicaux, des ions, des intermédiaires réactionnels ou d'autres espèces instables. Dans le cadre de travaux de cette thèse, les échantillons étaient préparés à partir de dilution de réactifs dans des gaz inertes : du néon et/ou de l'azote moléculaire.

2. Protocole de formation d'échantillons en matrice

Accès Rampe d'injection A (avec source radicalaire)

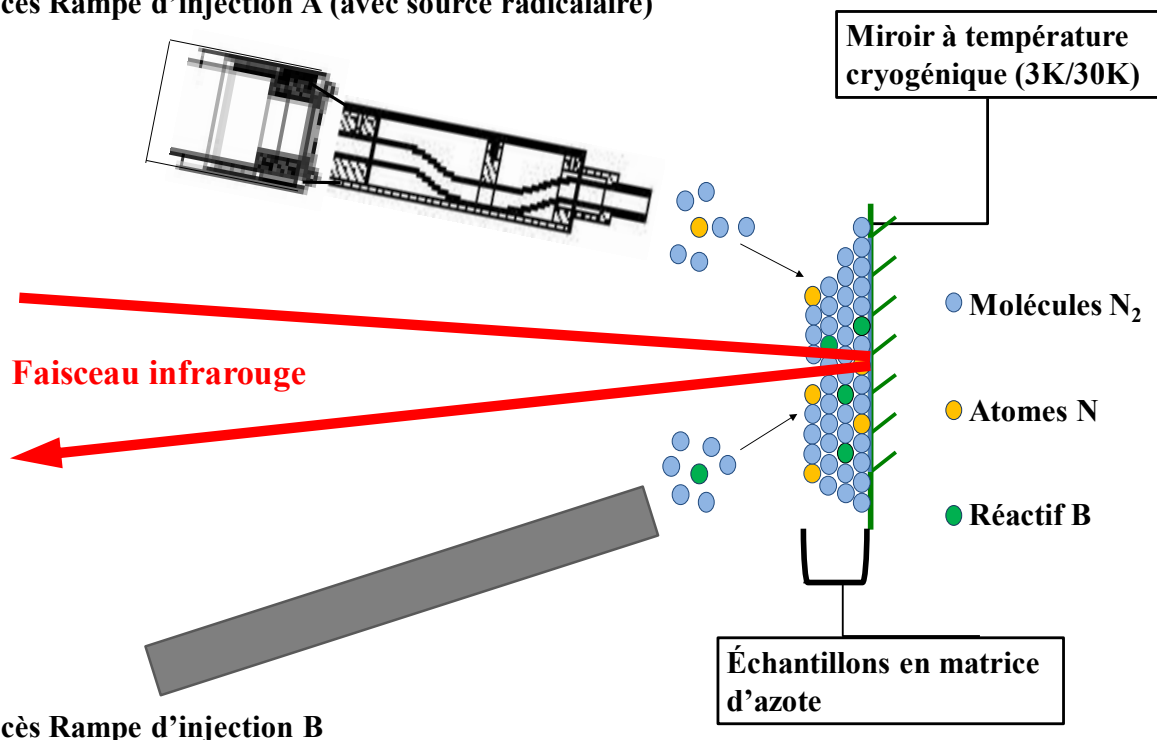


Figure II.5 Coinjection d'un échantillon composé à partir de: -la rampe B d'azote atomique et moléculaire dilué dans du néon; - la rampe A, d'un second réactif X (CH₄,NH₃ ou CH₃OH)

Avant formation des échantillons solides, les réactifs à température ambiante sont à l'état gazeux lors des mélanges et dilutions nécessaires. Les dilutions de molécules cibles (dans le cas de la formation d'azote atomique à partir d'azote moléculaire) ou de réactifs sont faites pour des proportions de 1:1000 à 1:100 au maximum dans un gaz vecteur. Ce gaz vecteur est choisi pour avoir la propriété de cristalliser quand il est déposé sur une surface à température cryogénique et être transparent aux techniques d'analyse utilisées pour sonder les échantillons solides. En cristallisant ainsi, ce gaz forme une matrice ou cage matricielle qui force les espèces diluées à se refroidir également, les piégeant et les isolant les uns des autres (II.5). Ces espèces réactives dans les échantillons solides peuvent ensuite être caractérisées ou soumises à divers processus chimiques (bombardement, photolyse, chauffage...) pour

provoquer des réactions chimiques caractérisables ainsi à l'échelle moléculaire à l'aide de techniques spectroscopiques adaptées.

3. Nature des matrices

Pour être utilisé dans la constitution d'une matrice inerte, un gaz vecteur doit répondre à plusieurs conditions préalables :

- Il doit être le plus inerte possible vis-à-vis des molécules ciblées dans l'échantillon. Les gaz rares comme le néon, l'argon et le xénon sont les plus utilisés. Le xénon, bien que gaz rare potentiellement inerte peut créer des liaisons voire s'insérer dans certaines molécules modifiant l'équilibre réactionnel et provoquant un déplacement des fréquences vibrationnelles (Pettersson et *al.*, 2000). L'azote est également couramment utilisé puisqu'il reste inerte dans la majorité des cas. D'autres molécules comme le CO, le CH₄ et O₂ sont utilisés plus rarement pour répondre à des questions de reproduction de l'environnement naturel de la réaction ou pour un apport catalytique de la matrice dans le cas de processus chimiques particuliers.

- la température du point triple, correspondant théoriquement à environ trois fois la température de sublimation de l'espèce, doit être suffisamment haute par rapport aux températures des échantillons pour éviter leur désorption. Expérimentalement, on peut estimer les températures de rigidité des matrices au delà desquelles les espèces piégées peuvent devenir mobiles et diffuser dans l'échantillon qui se déforme, ainsi que leur température de sublimation. Dans le cas d'une matrice de néon, la limite de rigidité est atteinte aux environs de 10 K; au delà de cette température, le cristal commence à se déformer puis sublime à 12 K environ. La matrice d'azote quant à elle reste intacte jusqu'à environ 30 K avant de se déformer également puis sublimer à 32 K.

-La température initiale de formation des échantillons peut également avoir un impact sur les propriétés structurelles et la transparence de la matrice lors d'utilisation de techniques d'analyse telles que la spectroscopie IR (employée lors de ce travail de thèse voir Annexe), mais aussi la spectroscopie UV et la résonance de spin électronique (ESR). Ainsi, les plus hautes températures favorisent une meilleure formation de la structure cristalline de la matrice lors du dépôt. De meilleures structures diffusent mieux la lumière à la surface de l'échantillon et améliorent la dispersion de l'énergie emmagasinée par les molécules, notamment dans leurs formes énergétiquement excités ou lors de réactions chimiques au sein du cristal matriciel, sous forme de phonons. En contrepartie la formation d'agrégats amorphes des réactifs peut

être plus importante bien qu'elle puisse être limitée en améliorant la dilution de ces précurseurs dans le gaz matriciel avant formation des échantillons. Une explication du principe de cette dispersion de l'énergie est décrite dans la thèse de Cedric Pardanaud (Pardanaud C., 2007). Au final la formation de chaque échantillon de qualité dépend d'un équilibre complexe entre les choix de température de dépôt, de dilution et du gaz vecteur pour obtenir l'échantillon en matrice souhaité.

4. Spectroscopie en matrice et spectroscopie en phase gazeuse

Avant les années 50, les observations en spectroscopie infrarouge de réactifs instables ou hautement réactifs étaient faites uniquement en phase gazeuse. Ceci posait plusieurs problèmes lors des suivis expérimentaux pouvant être évités lors d'expériences en matrice :

a. Spectroscopie d'espèces instables

Des espèces instables, des radicaux ou des ions dont les durées de vies sont parfois de l'ordre de la femtoseconde sont très difficiles, voire impossibles à observer avec des techniques d'acquisition classique, la phase gazeuse n'offrant aucun moyen d'empêcher leur décomposition ou leur recombinaison avec d'autres composés. De la même manière, les espèces intermédiaires ne sont pas accessibles, compliquant ainsi la détermination des chemins réactionnels.

Dans une matrice suffisamment rigide, les espèces diluées se retrouvent piégées instantanément lors de la cristallisation à basse température. L'énergie en excès d'espèces instables piégées dans la matrice est diffusée sous forme de phonons à travers le réseau cristallin. Dans de telles conditions, à de si basses températures, piégées dans cette matrice froide, les espèces sont stabilisées et la population d'états vibrationnels autres que ceux fondamentaux est peu probable. Les spectres obtenus sont finalement exemptés de la présence d'autres bandes que les bandes fondamentales correspondant aux vibrations des molécules. Dans les cage froides formées par les matrices, ces espèces piégées, qu'elles soient stables ou instables, se retrouvent figées et ce pour les réactifs, les produits de réaction, mais également les intermédiaires réactionnelles et l'ensemble des espèces stables ou instables sauf radicaux atomiques de petites tailles tels H ou encore N, Cet propriété de la matrice se nomme "effet de cage".

En phase gazeuse, beaucoup de produits instables ou d'intermédiaires réactionnels ne sont pas observables, souvent du fait de durées de vie trop faibles en phase gazeuse. Grâce à cet effet de cage, il est alors possible de piéger ces espèces pour les observer à l'aide des techniques d'analyse adaptées, mais également de les contrôler, notamment dans le cas de réactions chimiques recherchées en les utilisant comme réactifs. C'est le cas d'étude de photochimie qui peuvent être réalisées facilement, mais aussi dans le cas de bombardement de matrices par d'autres espèces réactives ou même simplement en provoquant une diffusion des espèces dans la matrice à un instant t choisi en dépassant la limite de rigidité de la matrice... Chaque étape, avant/au point zéro/lors du déroulement de la réaction, peut être alors suivi et peut permettre de caractériser chaque espèce piégée à l'instant souhaité avant, pendant et après la réaction. Bien entendu dans certains cas cet effet de cage peut également avoir des effets néfastes notamment lors de la fragmentation d'une molécule en 2 produits instables par exemple pouvant être forcés de se recombinaison, soit pour donner un isomère du réactif soit le réactif lui-même.

b. Exploitation des spectres infrarouges

Dans un spectre en phase gazeuse, les bandes rotationnelles s'ajoutent aux bandes vibrationnelles complexifiant l'aspect des spectres. Ces bandes s'étendent parfois sur des centaines de cm^{-1} . Ces ensembles de bandes peuvent donc rapidement se chevaucher entre différentes molécules rendant difficile, voire impossible l'identification de certains composés. Les cages matricielles empêchent ces rotations dans la majorité des cas (en moindre mesure dans le cas de certaines très petites molécules comme H_2O (Reddington & Milligan, 1962). Les spectres A et B présentés dans la figure 6 illustrent cette comparaison en phase gazeuse et en matrice dans le cas du mode d'absorption de la déformation des molécules d'eau dans la gamme spectrale $1300 - 1900 \text{ cm}^{-1}$.

Le spectre A est enregistré dans le cas de l'isolation en matrice de néon d'une molécule d'eau pour une dilution de 1 : 1000. La température est de 10 K et la pression dans l'ensemble du montage est maintenue basse de manière constante.

Le spectre B correspond à un spectre enregistré lors d'une redescende en pression après remise à l'air du spectromètre. L'eau étant une molécule difficile à pomper, elle est encore présente en petite quantité après 30 min de pompage ce qui permet l'enregistrement de son spectre.

Sur le spectre A, on distingue seulement 3 bandes fines importantes précises à $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ et parfaitement caractéristiques de la molécule H_2O piégée en matrice de néon. Ces 3 raies suffisent à identifier indubitablement la molécule.

Sur le spectre B, on distingue une multitude de bandes d'intensités comparables (au moins 20). Leurs identifications nécessitent un relevé précis du fait que plusieurs bandes sont très proches les unes des autres. L'ensemble des bandes s'étend sur presque 600 cm^{-1} , soit une largeur spectrale supérieure de 6 fois à celle de la molécule isolée en matrice de néon.

Les raies en phase gazeuse sont multipliées et la largeur de cet ensemble de raies est de plusieurs centaines de cm^{-1} autour de la vibration fondamentale de la déformation de H_2O . Le spectre en phase gazeuse est enregistré à basse pression pour une faible quantité de molécules H_2O . Dans des conditions normales de pression et pour des mélanges gazeux, ces structures de raies vont donc s'élargir, s'entrecouper et se chevaucher avec les bandes d'autres molécules, ce qui nécessite des enregistrements de plus haute résolution beaucoup plus longs et également de plus longues et plus complexes exploitations des spectres obtenus.

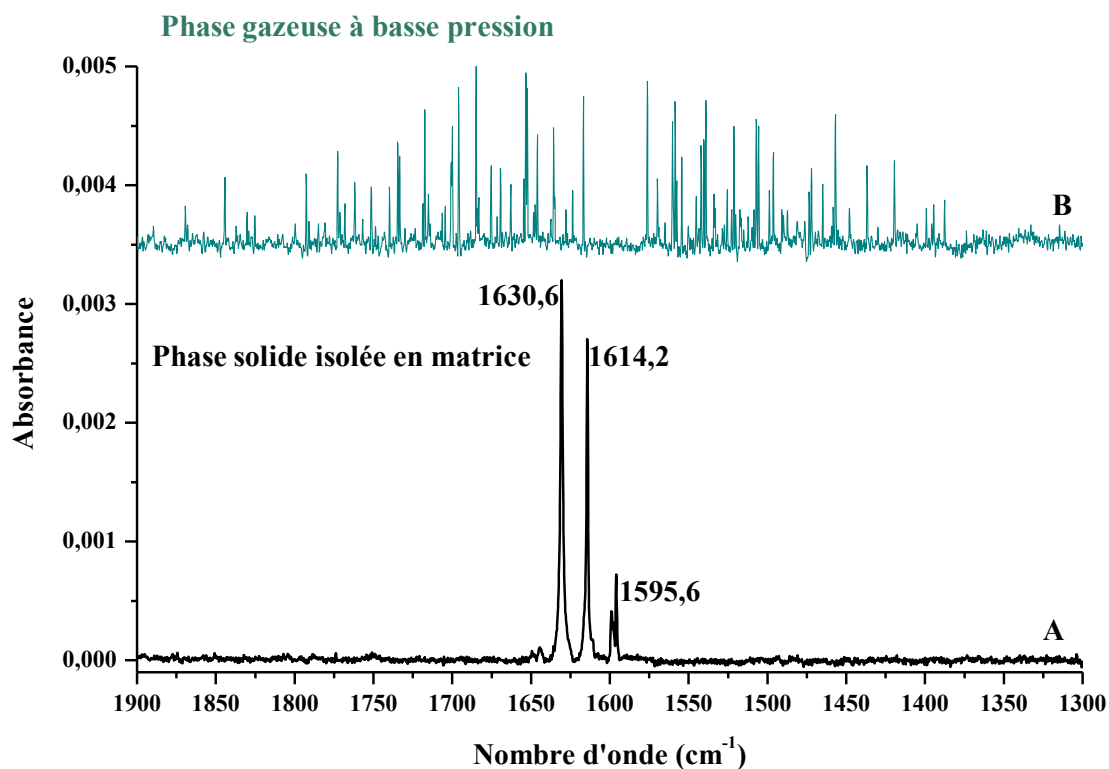


Figure II.6 Spectres de la région du pliage ν_2 (bending) de la molécule H_2O (1300 cm^{-1} à 1900 cm^{-1}) en phase gaz et en matrice. Spectre A (noir) : Molécule H_2O piégée en matrice de néon à 10 K. On distingue seulement 3 bandes qui se distinguent clairement: une bande à 1695.6 cm^{-1} qui correspond à la molécule d'eau figée; deux bandes à 1614.2 cm^{-1} et 1630.6 cm^{-1} qui correspondent à deux transitions de molécules d'eau tournant dans leur cage matricielle. Spectre B (rouge): Molécules d'eau à l'état gazeux à T_{amb} après ouverture du spectromètre à l'air, lors de la redescente en pression. On distingue une multitude de raies qui forment deux ailes caractéristiques de la phase gazeuse centrées à 1595 cm^{-1} et s'étendant de 1375 cm^{-1} à 1875 cm^{-1} .

c. Stabilité de précurseurs

Un autre inconvénient des spectres en phase gazeuse concerne le maintien d'une ou plusieurs espèces en suspension, car certaines de ces espèces ciblées peuvent être peu volatiles. Dans ce cas, il est parfois nécessaire de chauffer pour les obtenir et les maintenir sous forme de gaz. Ce chauffage peut avoir des effets secondaires indésirables sur le mélange : il peut ne pas être compatible avec la stabilité de certains composés et provoquer leur dissociation. Il peut provoquer également des réactions secondaires, augmentant le nombre d'espèces dans les échantillons et compliquant en plus les spectres ou inversement, bloquer la réaction.

Dans le cas d'expériences en matrice, les précurseurs sont préalablement préparés sous forme gazeuse. Si certains nécessitent des conditions de préparation spécifiques incompatibles, ou si l'on souhaite suivre la réaction entre ces précurseurs après la formation des échantillons solides, les dilutions (ou les mélanges) peuvent être faits séparément dans plusieurs compartiments puis déposés ou co-déposés à la surface d'un des miroirs du porte échantillon à température cryogénique empêchant ou du moins limitant fortement les réactions chimiques. En effet, pour une température suffisamment basse, les précurseurs sont figés instantanément qu'ils soient stables, instables ou énergiquement excités, leur énergie étant ensuite diffusée dans le réseau matriciel sous forme de phonons.

5. Les différents environnements matriciels

a. Effet de matrice

Dans une matrice inerte idéale, les interactions entre la matrice et les molécules piégées peuvent être considérées comme négligeables en comparaison des interactions intramoléculaires. Les bandes vibrationnelles des spectres infrarouges devraient donc être les mêmes qu'en phase gazeuse. Sur la figure II.7, sont représentés des échantillons de protoxyde d'azote (N_2O) dilués respectivement pour les spectres A, B, C dans une matrice de néon, une matrice mixte néon-azote 20:80, et une matrice d'azote pur. L'élongation antisymétrique du groupement N_2O est caractérisée en phase gazeuse à 2223.8 cm^{-1} . On remarque un léger déplacement de cette bande dans le cas de la dilution en matrice de néon à 2224.9 cm^{-1} (spectre A). La bande est légèrement déplacée lors de l'utilisation d'une matrice mixte néon-azote pour se positionner à 2228 cm^{-1} (spectre B). Elle atteint un maximum de déplacement en nombre d'onde pour une matrice composée essentiellement d'azote à 2235.6 cm^{-1} (spectre C). Expérimentalement, ces déplacements s'expliquent par l'existence de faibles interactions entre les cristaux matriciels et la molécule piégée N_2O . Ce type d'interactions peut provoquer une

légère variation de l'énergie de la vibration de la molécule. Cette énergie étant modifiée, le nombre d'onde qui lui correspond est modifié également et on peut constater un déplacement plus ou moins important de la position de la bande vibrationnelle sur le spectre infrarouge. La modification énergétique provoquée par cette interaction est généralement limitée, de l'ordre de 2%, par rapport à la valeur en phase gazeuse (Fridgen T., 1999). Le néon est un gaz rare très inerte et peu polarisable, c'est pourquoi il est utilisé pour former une matrice la plus inerte possible. La bande vibrationnelle du N_2O en matrice de néon est donc très proche de la valeur de la vibration mesurée en phase gazeuse. L'azote moléculaire peut être considéré comme inerte ou comme matrice réactive selon les cas : il peut seulement y avoir de simples interactions faibles entre les molécules de la matrice et les molécules piégées légèrement plus fortes que dans le cas du néon et provoquer juste un déplacement de bande un peu plus important par rapport à la phase gazeuse. Dans certains cas au contraire, l'azote, utilisé comme matrice, peut également participer à des processus réactionnels désirés ou non-souhaités.

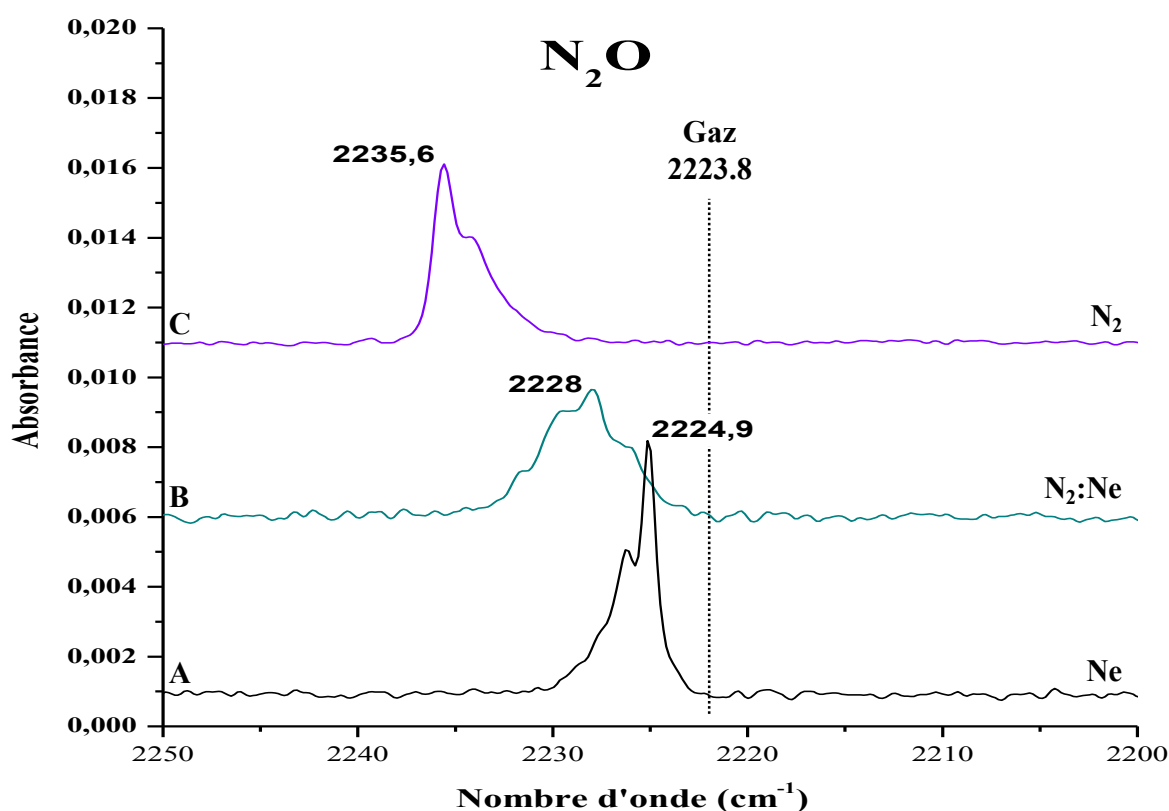


Figure II.7 Effet de différentes matrices sur le déplacement d'une bande vibrationnelle du N_2O (élongation asymétrique). A) spectre IR en matrice de Ne pur, B) spectre IR en matrice mixte de N_2 :Ne (20:80), C) spectre IR en matrice de N_2 pur. Le nombre d'onde de la vibration en phase gazeuse est indiqué en référence.

Néanmoins, l'abondance relative de l'azote dans le MIS, comparée à celle du néon, semble en faire un élément plus représentatif d'un environnement possible dans les grains de glaces de régions très froides comme nous avons tenté de les simuler dans ces travaux de thèse. Le déplacement des bandes augmente en conséquence, mais le maximum de déplacement en nombre d'onde entre les deux matrices constaté pour l'ensemble des molécules observées lors de ce travail atteint au maximum environ une dizaine d'unités spectrales comme dans le cas du N_2O ($+10.7 \text{ cm}^{-1}$). Ce type de variation d'inertie des matrices est classifiée et peut être renseignée à titre indicatif pour les gaz rares et l'azote, le néon étant le plus inerte : $Ne < N_2 \approx Ar < Kr < Xe$

b. Effet de site

En matrice, on observe parfois sur les spectres l'apparition de multiplets là où, normalement, une seule et unique bande de vibration est relevée en phase gazeuse. Ces "pics" satellites sont attribués à des changements d'environnements autres que la constitution des matrices des molécules pour diverses raisons. Dans le cas idéal d'une matrice cristalline, les molécules sont piégées dans un site cristallographique toujours identique. Expérimentalement, les matrices disposent de différents sites disponibles où peuvent se loger les réactifs sans provoquer de déformation du réseau : des sites interstitiels. On différencie les sites interstitiels, les sites tétraédriques et octaédriques, des sites de substitution. Les matrices d'azote et de néon cristallisent en structure cubique face centrée.

Les sites tétraédriques des cristaux de néon, de diamètre 0.71 \AA sont trop petits pour contenir d'autres éléments que des atomes d'hydrogène. Les sites octaédriques des matrices de néon (1.31 \AA), tout comme les sites tétraédriques et octaédriques dans les mailles d'azote⁴, permettent une insertion d'atomes d'azote avec de légères déformations dans le réseau (Delannoy et *al.* 1978). Les sites de substitutions correspondent au remplacement d'un ou plusieurs atomes du cristal par les atomes ou de petites molécules piégées. Ils sont de plus grande taille: 3.16 \AA dans le cas du néon et 4 \AA pour l'azote et permettent l'insertion d'azote et de petites molécules sans déformation de la matrice. Dans une même matrice il peut exister différents sites de substitutions.

L'exemple type est celui de la molécule de N_3 , formée à 3 K en matrice d'azote. Elle se forme en matrice dans deux sites de substitution différents. Ces environnements produisent de

⁴ Le calcul de la taille des sites dans une maille de N_2 diffère de celui d'une maille de néon : Le rayon d'un azote seul mesure 1.5 \AA , la longueur centre à centre dans la molécule d'azote mesure 1.1 \AA seulement alors que le diamètre des deux sphères réunies mesure 3.5 \AA

légères variations d'interactions entre le cristal d'azote et le radical N_3 qui se traduisent par de légers déplacements de bandes sur les spectres : on observe ainsi deux bandes proches apparaissant à 1652.5 cm^{-1} pour le site A et 1657.1 cm^{-1} pour le site B lors de la formation simultanée du N_3 sur le spectre B de la figure II.8.

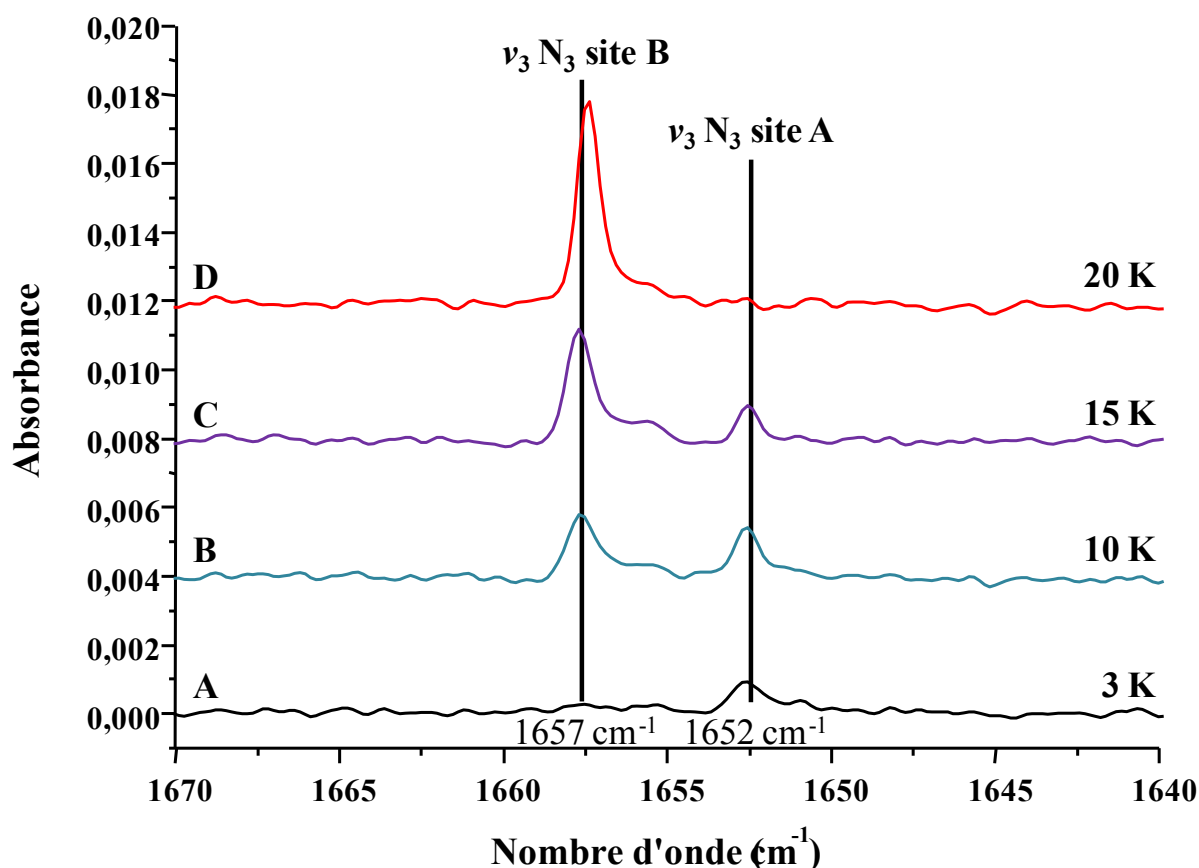


Figure II.5 Effet de site dans la formation du radical N_3 en fonction de la température en matrice d'azote. Gamme spectrale $1670\text{-}1640 \text{ cm}^{-1}$: région de la vibration d'élongation ν_3 du radical N_3 . A) Spectre à 3K après formation de l'échantillon contenant des atomes d'azote piégés en matrice d'azote. Site de formation du N_3 : site A. B) Chauffage de l'échantillon à 10 K. Site de formation du N_3 : A et B en compétition. C) Chauffage de l'échantillon à 15 K. Site de formation du N_3 : site B uniquement. D) Chauffage de l'échantillon à 20 K. Site de formation du N_3 : site B seul et disparition du site A. Le radical N_3 entre 15 et 20 K subit un réarrangement de site $A \rightarrow B$. Le site de piégeage B est plus favorable énergétiquement que le site A.

-A 3 K, on peut supposer une formation du radical azide N_3 à partir d'un site géométrique favorisé lors de la formation du N_3 dont la bande à 1652.5 cm^{-1} est caractéristique (spectre A).

-A partir de 8 K, la diffusion des atomes d'azote devient possible, des atomes et des molécules d'azote excités se forment dans la matrice (Voir chapitre II.5). Une seconde bande apparaît à 1657.1 cm^{-1} (spectre B) et augmente plus rapidement que la bande à 1652.5 cm^{-1} .

Ce second site de formation de N_3 correspond sans doute à un second chemin réactionnel dans un second site de géométrie différente (Jamieson & Kaiser 2007). Il entre en compétition avec le premier et semble plus favorable pour la formation de radicaux N_3 .

- A 15 K, la diffusion des atomes d'azote est totale. La seconde bande à $1657.1.1 \text{ cm}^{-1}$ a encore poussée (spectre B) mais la seconde bande à 1652.5 cm^{-1} reste constante. la réaction de formation du N_3 est complète. Le site de formation B est favorisé par rapport au site de formation A.

-A 20 K, la bande correspondant au site B a encore poussée, alors que dans le même temps la bande correspondant au site A a disparu. Les radicaux N_3 piégés dans ce site ont subi un réarrangement $A \rightarrow B$. Ceci permet de confirmer l'existence de deux sites de formation (et donc de piégeage) différents du radical N_3 dans la matrice d'azote dont le site B est le plus favorable énergétiquement.

c. Effet de température

A température de rigidité de la matrice, les systèmes moléculaires sont isolés et leur mobilité est réduite. Les réactions chimiques classiques ne pouvant se dérouler, elles sont alors qualifiées de gelées. L'échantillon peut être alors légèrement chauffé sans provoquer la désorption de la matrice pour une durée courte, de l'ordre de la dizaine de seconde. Cette technique se nomme "annealing" (recuit). De cette manière, un réarrangement de site de piégeage des espèces peut se produire vers les sites les plus favorables énergétiquement. Ce type de chauffage graduel maîtrisé permet également d'initier certaines réactions grâce au contrôle de la mobilité des réactifs. Dans ce dernier cas, on peut répéter l'étape de chauffage pour encourager une légère diffusion autant de fois que désirée et jusqu'à épuisement des réactifs disponibles tout en suivant l'évolution du processus réactionnel à l'aide de caractérisations de l'échantillon par la spectroscopie infrarouge. Les quantités de produits, d'intermédiaires réactionnels obtenus ainsi que de réactifs consommés, peuvent être observés en continu en prenant note de l'évolution des bandes vibrationnelles entre chaque étape de chauffage après redescende à température de glaciation des réactions. Par ce type de manipulation associée à la spectroscopie infrarouge, on peut déterminer les chemins réactionnels des processus chimiques, voire dans certains cas étudier leur cinétique réactionnelle. Dans le cas des travaux de cette thèse, la température de gel des réactifs est fixée à 3 K. A cette température, les matrices d'azote et de néon restent parfaitement rigides.

d. Concentration des précurseurs

La dilution des réactifs lors de la préparation en phase gazeuse avant formation des échantillons solides est de l'ordre au maximum 1:1000 à quelques pourcents près pour ne pas risquer de modifier les propriétés mécaniques et optiques des matrices.

Les concentrations les plus faibles favorisent l'isolation des espèces alors que les concentrations les plus fortes favorisent la formation de dimères, trimères ou de plus gros agrégats. Une formation de tels agrégats peut être recherchée pour reproduire un type d'environnement précis mais peut également être à l'origine de bandes larges non désirées pouvant même recouvrir une partie des spectres et limiter leur interprétation.

e. Epaisseur des matrices

Le passage du faisceau à travers la matrice peut provoquer des franges d'interférences qui se traduisent par des sinusoïdes visibles sur les spectres infrarouges (voir Annexe). Ces franges d'interférences sont liées à l'épaisseur de la matrice. On peut alors utiliser la méthode décrite par Heaven en 1965 et Tam & Fajado en 2001 qui proposent de calculer l'épaisseur de l'échantillon en utilisant l'équation :

$$e = \frac{N}{2\Delta_\nu \sqrt{n^2 - \sin^2\theta}}$$

n étant indice de réfraction de la matrice.

N étant le nombre de franges relevé sur le spectre

Δ_ν étant l'écart en nombre d'onde total pour ces N franges.

θ étant l'angle d'incidence du faisceau.

A partir de plusieurs échantillons en matrice relevés sur les expériences, l'ordre d'épaisseur des échantillons a pu être estimé à $e = 30 \mu\text{m}$ en moyenne.

III. La décharge micro-onde

Bien que l'azote représente quasiment 80% de notre atmosphère sous sa forme moléculaire N_2 , il n'existe pas sous sa forme atomique à l'état naturel. Il est donc nécessaire de le produire. Les atomes d'azote, ou radicaux azote, sont produits à partir d'un jet gazeux d'azote

moléculaire traversant une source radicalaire à plasma à décharge micro-onde (SPECS, PCS-ECR) en photo et schématisée sur la figure II.9. La production de ce plasma stable repose sur le couplage de phase entre l'énergie d'ondes microonde et un champ magnétique.

1. Principe de formation du plasma :

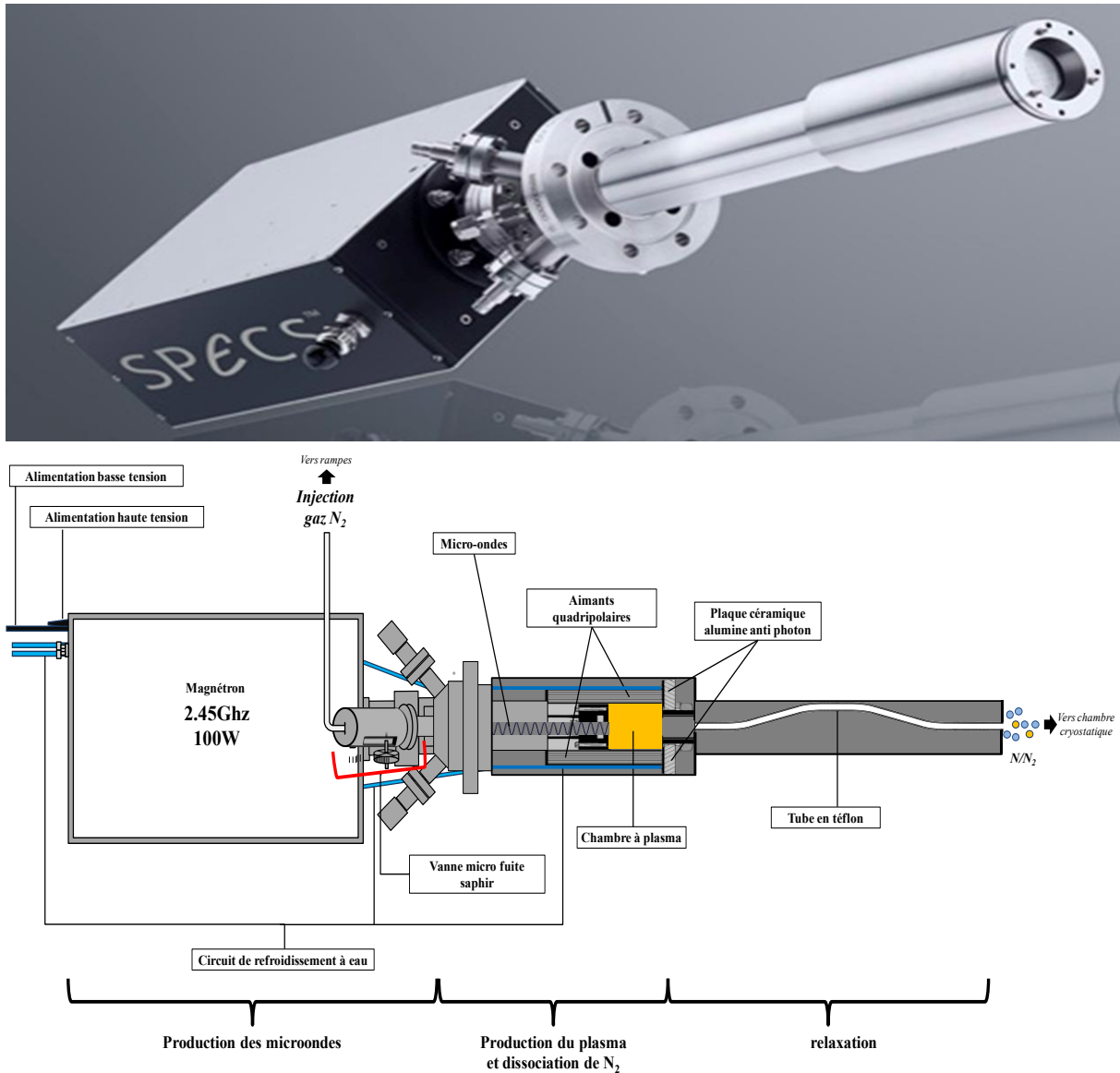


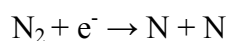
Figure II.9 Photo et schéma de production d'atomes d'azote à travers la source de plasma à décharge micro-onde et résonance cyclotron électronique (SPECS, PCS-ECR) lors de l'injection d'un gaz contenant des molécules d'azote.

Dans une cavité résonante à basse pression, on applique un champ électromagnétique micro-onde de 2.45 GHz généré par le magnétron pour accélérer les électrons. A basse pression, les principales pertes électroniques sont dues aux collisions des électrons contre les parois de la chambre. Pour pallier à ce défaut on applique le long de la chambre un confinement

magnétique grâce à 4 quadripôles d'une valeur $B_0=87\text{mT}$. Sous l'action de ce champ, les électrons subissent une force de Lorentz perpendiculaire à leur trajectoire qui les force à décrire un cercle autour de la ligne de champ. Les électrons tournent alors à une fréquence f correspondant exactement à la fréquence du champ électromagnétique micro-onde appliqué, soit $f = eB_0/(2\pi me) = 2.45 \text{ GHz}$. Les électrons, dans le plasma déjà accélérés par la décharge micro-onde à la même fréquence arrivent sous influence du champ magnétique en résonance cyclotronique électronique. Ceci provoque une modification de leur trajectoire qui devient hélicoïdale. Leurs trajets s'allongent et leur durée de vie s'accroît. La densité électronique augmente donc dans la chambre favorisant substantiellement la probabilité de collision. C'est le principe des sources à plasma RCE (Résonance Cyclotronique Electronique) (Vinh Tran T., 2006).

2. Production des atomes d'azote :

Des dilutions de 0 à 100 % d'azote gazeux dans du néon sont préparés dans la rampe A. Ces mélanges sont ensuite introduits à travers un tube coaxial en alumine (Al_2O_3) dans la décharge micro-onde à l'aide d'une vanne saphir micro-fuite. En arrivant dans la chambre à plasma les molécules d'azote subissent des collisions avec les électrons accélérés provoquant leurs dissociations. Des radicaux azote sont alors formés grâce à la réaction :



Lors de leur formation, ces radicaux sont hautement réactifs. Ils vont subir une multitude de collisions. En premier lieu, les collisions dans la chambre avec le reste des particules conduisent à un premier abaissement de leur énergie. Le gaz moléculaire est ensuite refroidi en traversant 5 orifices de 0.2 mm, puis un tube de téflon coudé de 20 cm de longueur et de 10 mm de diamètre. La détente, due à la différence entre les pressions dans la décharge avant les 5 orifices (10 mbar) et la pression de la chambre d'analyse (10^{-5} mbar), produit un jet moléculaire qui favorise le processus de thermalisation provoqué par la multitude de collisions contre les parois du tube en téflon et avec les autres particules. Cette méthode de relaxation de radicaux par ce processus de thermalisation permet de limiter leur recombinaison (Pirim C., 2011). Le tube en téflon permet également de filtrer les derniers photons encore présents à la sortie de la décharge.

Lorsque la décharge est hors-tension, ce flux est uniquement constitué d'azote moléculaire. Lorsque la décharge est allumée, le flux de gaz sortant de la source radicalaire, est une

combinaison de d'azote atomique et moléculaire N et N₂. Le taux de dissociation des molécules d'azote était estimée autour de 4 % dans un flux d'azote pur et autour 50% dans un mélange N₂:Ne dilué à 1:10.

Le flux d'azote atomique atteignant l'échantillon en formation a pu être estimé en réalisant une étude statistique comparative d'expériences réalisées décharge allumée et décharge éteinte pendant 30 min ensuite condensé sur un miroir froid maintenu à 3 K. Chacun de ces échantillons en phase solide était ensuite caractérisé par spectroscopie infrarouge. Il est bien connu que l'azote moléculaire n'absorbe pas en infrarouge. Pourtant, piégé dans un échantillon solide, du fait d'interaction avec certaines impuretés présentes dans l'échantillon comme le dioxyde de carbone, il devient possible d'observer sa présence à l'aide de la bande relative à l'énergie d'élongation de la liaison N₂ perturbé par CO₂ alors observable autour de 2328 cm⁻¹. La différence entre les spectres réalisés décharge allumée puis éteinte permet alors de mesurer la variation de l'intensité de la bande de la vibration N₂ pour une même quantité d'azote moléculaire injecté dans la source et donc d'en déduire le taux de dissociation d'azote moléculaire. Ainsi, en tenant compte de la quantité d'azote moléculaire injecté dans la source à plasma et du rendement de la dissociation des molécules N₂ dans le mélange déchargé, le flux d'atomes d'azote atteignant l'échantillon en formation a ainsi pu être estimé autour de 10¹⁵ atomes.cm⁻².s⁻¹.

IV. Caractérisation de l'azote

1. Les différents états de l'azote:

Le terme spectral de l'état fondamental de l'azote atomique N est ⁴S. Ses deux premiers états excités accessibles (Fonerand & Hudson, 1962) sont situés à 2.38 eV et 3.58 eV de l'état fondamental, pour le premier niveau, de terme spectral ²D, et le second niveau, de terme spectral ²P, respectivement.

Le terme spectral de l'état fondamental de l'azote moléculaire N₂ est X¹Σ_g⁺. Ses trois premiers états énergétiquement excités accessibles sont situés à 6.17 eV, 7.35 eV et 10.4 eV de l'état fondamental, pour le premier niveau, de terme spectral A³Σ_u (Foner et al. 1962), le second niveau, de terme spectral B³Π_g (Gilmore F.R., 1965), et le troisième C³Π_u (Bristov et al., 1987), respectivement.

La production dans la décharge des atomes $N(^4S)$ est réalisée grâce au phénomène de dissociation d'azote moléculaire $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ dans un plasma froid. Ce type de production de radicaux est réputé pour produire normalement des radicaux à l'état fondamental. Néanmoins, il est possible dans notre cas que des atomes ou des molécules d'azotes excités soient également produits dans la chambre à plasma et donc à sa sortie en phase gazeuse. La méthode de relaxation en sortie de la chambre à plasma, le long du trajet jusqu'à l'enceinte cryostatique, doit leur permettre de se relaxer. Toutefois, il n'est pas prouvé que lors de leur arrivée dans la chambre d'analyse, cette relaxation soit complète. Il serait donc possible de trouver dans de très petites quantités, des atomes ou molécules excités $N(^2D)$, $N(^2P)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$. Ces atomes et molécules excités sont hautement énergétiques et donc très réactifs. Ainsi, leur présence potentielle et leur influence ne devait donc pas être négligé

2. Durée de vie des états métastables de l'azote:

a. En phase gazeuse

- N_2

La transition entre les états moléculaires $^3\Pi_g \rightarrow ^3\Sigma_g^+$ étant autorisée, la durée de vie de la formes excitées $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(C^3\Pi_u)$ sont très faibles : 25 μs (Chen & Anderson, 1977) et 37 ns (Krames et *al.*, 2001), respectivement.

La transition entre les états moléculaires $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^+$ étant quant à elle interdite par la règle de sélection de spin, la durée de vie de la forme excitée $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ est plus longue. Elle est estimée entre 1 et 3 secondes au maximum (Carleton & Olenberg, 1962; Gilmore et *al.*, 1992; Shemansky D.E., 1969; Zipf, J., 1963; Fonerand R.L. Hudson, 1962).

- N

La transition entre les états atomiques $^2P \rightarrow ^4S$ est également interdite. La durée de vie de la forme excitée 2P est estimée à 12 secondes (Fonerand & Hudson, 1962).

La transition entre les états atomiques $^2D \rightarrow ^4S$ est sans doute la plus problématique. Elle est hautement interdite et la durée de vie de l'état 2D atteint $9,4 \cdot 10^4$ secondes soit près de 27 heures (Fonerand & Hudson, 1962). Cette durée de vie dépasse largement l'ordre de grandeur des temps de formation des échantillons utilisés lors de nos expériences (<45 min).

Dans le cas où la relaxation des espèces énergétiquement excitées en sortie de la source à plasma ne serait pas totale et au vue des durées de vies en phase gazeuse des certaines espèces azotée, il serait possible qu'en sortie de la source radicalaire, certaines de ces espèces métastables soit encore présentes. Lors de la formation des échantillons solides, il serait donc possible que les échantillons contiennent des formes métastables d'azote moléculaire $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ou atomique $N(^2D/2P)$. De part leurs courtes de durées de vie, de l'ordre de la dizaine de la microseconde en phase gazeuse au maximum, on peut considérer que dans le cas ou de faibles quantités d'azote $N_2(B^3\Pi_g)$ ou $N_2(C^3\Pi_u)$ seraient produites dans la décharge, ceux-ci auraient disparus à l'arriver du flux dans l'échantillon en formation.

b. En phase solide

Dans les matrices, la règle de sélection de spin qui interdit ces dernières transitions est affaiblie. Les interactions moléculaires avec les molécules du cristal modifient fortement cette règle. Il semble de plus, que ces modifications augmentent avec la taille des atomes composant le cristal (Kuszner & Schwentner, 1993).

En ce qui concerne les molécules d'azote, la durée de vie de l'état excité $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ne dépasse pas les quelques secondes de la phase gazeuse en une matrice de néon (Tinti & Robinson, 1962).

C'est dans le cas de la forme excitée 2D de l'atome d'azote que ces interactions modifient le plus spectaculairement cette durée de vie. La transition $^2D \rightarrow ^4S$ a été observée par thermoluminescence et spectroscopie d'émission en matrice d'azote à 4 K respectivement par Herzfeld & Broida en 1956 puis par Brocklehurst & Pimentel en 1962 et à 17 K par Kajihara *et al.* en 1994. Ils arrivent à mesurer respectivement un temps de demi-vie de l'azote $N(^2D)$ de l'ordre de 15 à 30 secondes à 4 K et une durée de vie de 42 secondes à 17 K.

Notons enfin que les états vibrationnellement excités de la molécule d'azote en matrice d'azote sont connus pour avoir des durées de vie de la dizaine de secondes pour le premier état excité $v=1$ (Dressler *et al.*, 1975), jusqu'à une durée de l'ordre de la centaine de secondes pour les plus hauts états excités vibrationnellement (Kunsch P.L., 1979).

Après dépôts des échantillons pour chaque réaction à deux corps, des temps de latence de plusieurs heures étaient systématiquement imposés permettant de limiter totalement la présence d'atomes ou de molécules d'azote excité vibrationnellement ou électroniquement après la phase de formation des échantillons.

3. Chimie de l'azote en phase solide

Un diagramme d'énergie des états fondamentaux et premiers états excités d'azote moléculaire et atomique est présenté sur la figure II. 10. On peut y lire les différents niveaux énergétiques relatifs à l'état fondamental N_2 et à l'état fondamental N , respectivement. Les recombinaisons possibles et d'intérêt dans le cas de ce travail, sont indiqués pour les premiers niveaux énergétiques d'espèces présentant des durées de vie supérieures à la dizaine de nanoseconde.

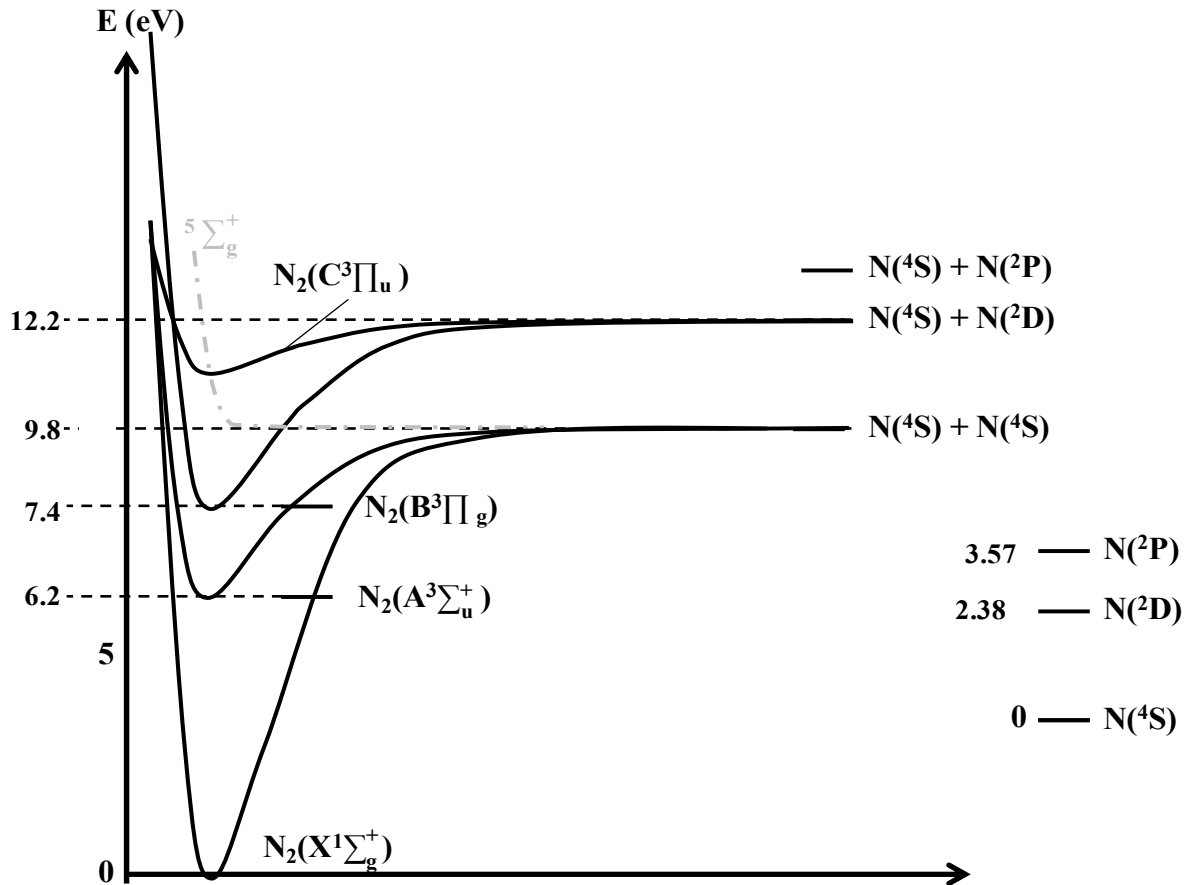
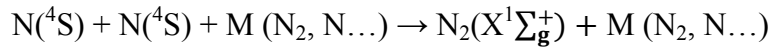


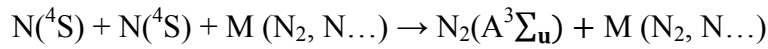
Figure II.10 Schéma simplifié du diagramme d'énergie de N et N_2 (Lofthus & Krupenie, 1977)

• N_2

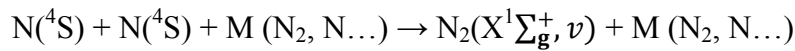
Les premiers états électroniquement excités de l'azote moléculaires $N_2(A^3\Sigma_u)$ (Pravilov et al., 1987), $N_2(B^3\Pi_g)$ ou $N_2(C^3\Pi_u)$ (Bristov et al., 1987) pourraient être susceptibles d'être produits dans la source radicalaire mais également en formation dans les échantillons. Comme nous le montre le diagramme de la figure II.10, issue des travaux de Lofthus et Krupenie en 1977, la recombinaison de deux atomes d'azote à l'état fondamental $N(^4S) - N(^4S)$, peut produire des molécules d'azote à l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ ou à l'état excité $N_2(A^3\Sigma_g)$ par les réactions:



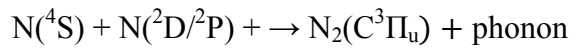
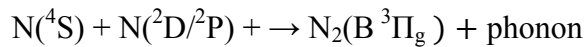
et



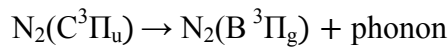
La recombinaison des atomes $\text{N}(^4\text{S})$ peut également donner lieu à la production d'états vibrationnellement excités de la molécule à l'état fondamental $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+, \text{high } \nu)$ (Pravilov, 1987; Eslami, 2005) selon le chemin :



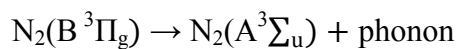
Des états excités de plus haute énergie peuvent également être accessibles dans nos conditions. Ils nécessitent cependant une recombinaison entre un état atome d'azote à l'état fondamental mais aussi un atome d'azote excité comme pour les cas de $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$ et $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$:



En phase gazeuse les durées de vies des espèces excitées $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$ et $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ sont déjà faibles. Dans un échantillon solide à température cryogénique, cette durée de vie est raccourcie du fait des interactions avec le solide. Néanmoins, leur relaxation se fait en désintégration radiative en cascade qui mène à un enrichissement de la concentration en espèces métastable $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u)$ selon les deux réactions (Krames et *al.*, 2001):



et



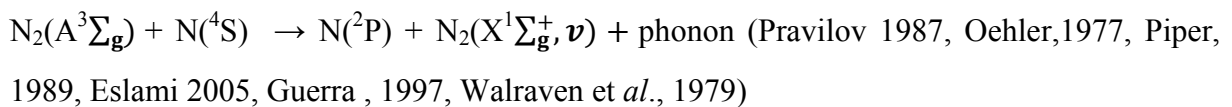
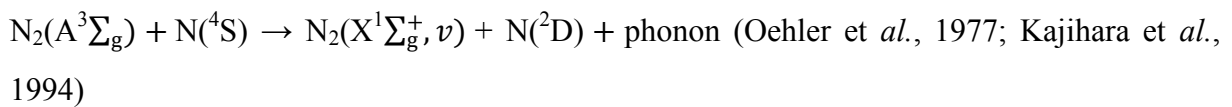
ou



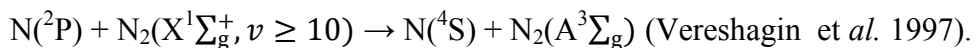
A contrario, bien que sa formation soit assez lente (Eslami, 2005), l'état excité $N_2(A^3\Sigma_g)$ dispose d'une durée de vie de quelques secondes. De même, les états vibrationnels hautement excités disposent d'une durée de vie de 10 à 100 secondes. Ces états métastables de l'azote moléculaire peuvent être donc être présent lors de la formation des échantillons ou issus de recombinaison d'atomes d'azote dans les échantillons solide.

• *N*

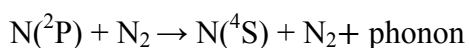
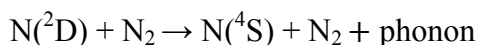
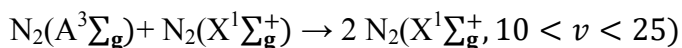
Les atomes d'azote à l'état fondamental peuvent être excités vers un état énergétique supérieur via un transfert énergétique avec une molécule d'azote excité $N_2(A^3\Sigma_g)$:



Ces dernières réactions étant d'ailleurs réputées pour être fortement efficace. En contrepartie, en présence de molécules vibrationnellement excitées, la réaction inverse est également prédite comme étant très efficace :



D'autres processus réactionnels peuvent avoir lieu provoquant la relaxation des molécules et des atomes excités (Herron T.J. 1999):



V. Contexte du travail de thèse vers la formation de molécules prébiotiques

Au sein de certains nuages moléculaires, les températures ne dépassent généralement pas les 30 K et la présence de corps glacés (d'une taille de l'ordre du μm au mm) est responsable de la filtration de l'essentiel des radiations et des particules énergétiques depuis l'extérieur. Pourtant, dans les manteaux des grains de glaces, des atomes et de petites molécules évoluent constamment, participant à la complexification de la matière à des échelles de temps cosmique. Dans ces conditions, d'aspects si défavorables pour la majorité des processus chimiques connus, comment certaines réactions présentant des barrières réactionnelles importantes peuvent-elles se produire et conduire à cette complexification?

Dans l'optique d'apporter certaines réponses à une telle question, plusieurs expériences ont été réalisées dans notre laboratoire. Des échantillons sont formés en phase solide sous haut-vide (10^{-8} mbar) et à de très basses températures (3/10 K), en l'absence de tout apport d'énergie extérieur pour reproduire des conditions similaires à celles des grains de glaces. Ces échantillons étaient préparés sous forme de glaces bombardées d'atomes d'azote à l'instar de la surface des grains de glaces ou en matrice réactive constituée d'azote figurant parmi les éléments les plus abondantes du milieu interstellaire (Snow P.T., 2004 ; Knauth et *al.*, 2004, Maret et *al.*, 2006) ou encore en matrice inerte en utilisant du néon.

Les espèces dont la réactivité était sondée sont essentiellement les atomes d'azote à l'état fondamental produits par notre source radicalaire à décharge microonde en présence de petites molécules simples, parmi les plus abondantes des nuages moléculaires (CH_4 , CH_3OH , NH_3 , CO , H_2O). La caractérisation et le suivi de ces échantillons étaient faits à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Les résultats de ces expériences sont présentés et traités dans les 4 chapitres suivants. Les 3 premiers chapitres se concentrent sur la réactivité des atomes d'azote à l'état fondamental impliqués dans des processus chimiques à deux corps avec les molécules CH_4 , NH_3 et CH_3OH , conduisant à la formation d'espèces radicalaires réactives, respectivement pour les chapitres II, III et IV : CH_3 , NH_2 , et les fragments CH_3O , CH_2OH et HCO . Le V^{ème} chapitre introduit un projet qui rentre dans la continuité de ce travail de thèse. Il sera dédié à la réactivité de l'atome d'azote à l'état fondamental impliqué dans des réactions à 3 corps

pouvant conduire à la formation de molécules complexes dans des conditions similaires à celles des nuages moléculaires.

Bibliographie

Bystrov D.S., Vilesov A.F., Pravilov A.M., Smirnova, L.G. Kinetics of Chemiluminescence in the 1st Positive and Y-Systems of N₂ under the Recombination of Nitrogen N(⁴S) Atoms. *Khimicheskaya Fizika* 6, 1173

Brocklehurst B., Pimentel George C., 1962. Thermoluminescence of Solid Nitrogen after Electron Bombardment at 4.2°K. *J. Chem. Phys*, 36, 2040

Carleton N.P., Olenberg O., 1962. Lifetime of the lowest excited level of N₂. *J. Chem. Phys*, 36, 3460

Chen S.T., Anderson R.J., 1975. Excitation of the B³Π_g state of N₂ by electron impact. *J. Chem. Phys.* 63, 1250

Danset, D. 2004. Thèse: Etude des étapes réactionnelles de l'oxydation du cobalt mono et diatomique par l'oxygène moléculaire par isolation en matrice de gaz rare et spectroscopies d'absorption électronique et vibrationnelle. UMPC, Paris, France

Delannoy D.D., Tribollet B., Valadier F. Erbeia A., 1978. ESR of nitrogen atoms in multiple trapping sites—Nitrogen matrix. *J. Chem. Phys* 68, 2252

Dressler K., Oehler O., Smith D. A., 1975. Measurement of Slow Vibrational Relaxation and Fast Vibrational Energy Transfer in Solid N₂. *Phys. Rev. Lett*, 34, 1364

Eslami E., 2005. Thèse: Etude des mécanismes de formation de la zone d'ionisation secondaire en post-décharge d'un plasma micro-onde d'azote. Joseph Fourier – Grenoble I

Foner N., Hudson R.L., 1962. Mass spectrometric studies of metastable nitrogen atoms and molecules in active nitrogen. *J. Chem. Phys* 37, 1662

Foner S.N. Hudson R.L., 1962. Mass Spectrometric Studies of Metastable Nitrogen Atoms and Molecules in Active Nitrogen. *J. Chem. Phys* 37, 1662

Gifford W.E., Mc Mahon H.O., Proceedings. 10th International Congress of refrigeration. 1959. Vol1.

Gifford, W.E., Mc Mahon, H.O., 1960. Closed-cycle helium refrigeration. *Solid State Electronics*, 1, 273

Gilmore R., Laher R.R., Espy P.J., 1992. Franck–Condon Factors, r-Centroids, Electronic Transition Moments, and Einstein Coefficients for Many Nitrogen and Oxygen Band Systems. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21, 1005

- Gilmore F.R., 1965. Potential energy curves for N₂, NO, O₂ and corresponding ions; J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 5, 369
- Guerra, V., Loureiro, J., 1997. Electron and heavy particle kinetics in a low-pressure nitrogen glow discharge. Plasma sources science & technology, 6, 361
- Heavens O.S., 1965. Optical Properties of thin solid films. Optical Properties of Thin Solid Films by O. S. Heavens, Ph.D. New York, NY: Dover Publications, INC
- Herron J. T., 1999. Evaluated Chemical Kinetics Data for Reactions of and in the Gas Phase. J. Phys. Chem., 28, 1453
- Herzfeld C.M., Broida H.P., 1956. Interpretation of Spectra of Atoms and Molecules in Solid Nitrogen Condensed at 4.2°K. Phys. Rev.B., 101, 606
- Hidaka H., Watanabe M., Kouchi A., Watanabe N., 2011, Physical Chemistry Chem. Phys., 13, 15798
- Jamieson C.S., Kaiser R.I., 2007. Isotopic study of the formation of the azide radical (N₃).. Chem. Phys. Letters 440, 98
- Kajihara H., Okadan F., Koda S., 1994. Multi-phonon induced atomic nitrogen production in a low temperature nitrogen crystal. Chem. Phys., 186, 395
- Knauth D. C., Andersson B-G, McCandliss S. R. Moos H. W., 2004. The interstellar N₂ abundance towards HD 124314 from far-ultraviolet observations. Nature, , 429, 636
- Krames B., Glenewinkel-Meyer T., Meichsner J., 2001. Spatial density profiles of the N₂ metastable state A³Σ_u⁺, the B³Πg and C³Πu states in an asymmetric rf discharge. J. Phys. D: Appl. Phys., 34, 1789
- Kunsch P.L., 1979. Molecular model of phonon sidebands in nonpolar molecular crystals. J. Chem. Phys, 70, 1343
- Kuszner D., Schwentner N., 1993. Vibrational relaxation in the lowest electronically excited state of N₂ in solid Kr and Xe. J. Chem. Phys., 98, 6965
- Lofthus A., Krupenie P.H., 1977. The spectrum of molecular nitrogen. J. Phys. Chem. Ref. Data 6, 113
- Maret S., Bergin E.A., Lada C. J., 2006. A low fraction of nitrogen in molecular form in a dark cloud. Nature. 442, 425

Oehler O., Smith, D. A., Dressler K.J., 1977. Luminescence spectra of solid nitrogen excited by electron impact. *Chem. Phys.*, 66, 2097

Padanaud C., 2007. Thèse: Etude de la conversion de spin nucléaire de l'eau en matrices de gaz rares: mesures, modélisation de l'influence des interactions spin-spin intermoléculaires et contexte astrophysique, UPMC, Paris, France

Pettersson M., Khriachtchey L., Lundell J., Jolkkonen S., Raesaenen M., 2000. Photochemistry of HNCO in Solid Xenon: Photoinduced and Thermally Activated Formation of HXeNCO. *J. Phys. Chem.*, 104, 3579

Piper L.G., 1989. The excitation of $N(^2P)$ by $N_2(A^3\Sigma_g^-, v'=0,1)$. *J. Chem. Phys.*, 90, 7087

Pirim C., 2011. Thèse: Etude de la réaction $[H+CO]$ par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. De la phase diluée à la phase condensée. UPMC, Paris, France.

Pravilov A.M., Smirnova L.G., Vilesov A.F.. The mechanism of $N_2(B^3\Pi_g)$ deactivation by N_2 *Chem. Phys. Letters*, 1444, 469

Reddington, R.L., Milligan, D.E., 1962. Infrared Spectroscopic Evidence for the Rotation of the Water Molecule in Solid Argon. *J. Chem. Phys.*, 37, 2162.

Shemansky D-E., 1969. N_2 Vegard–Kaplan System in Absorption. *J. Chem. Phys.*, 51, 689

Snow, T. P., 2004. Interstellar chemistry : Molecular nitrogen in space. *Nature* 429, 615

Tam, S., Fajado, M.E., 2001. Single and Double Infrared Transitions in Rapid-Vapor-Deposited Parahydrogen Solids: Application to Sample Thickness Determination and Quantitative Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 115, 1634

Tinti D.S., Robinson G.W., 1968. Spectroscopic Evidence for Slow Vibrational and Electronic Relaxation in Solids. The Vegard–Kaplan and Second Positive Systems of N_2 in Solid Rare Gases. *J. Chem. Phys.* 49, 3229

Travis Fridgen, 1999. Thèse: FT-infrared Spectroscopic Computational studies of the matrix-isolated Formed Following Gas-Phase Electron Bombardment of Rare-Gas Organic Molecule Mixtures. Queen's University Kingston, Ontario, Canada

Vereshagin K.A., Smirnov V.V., Shakhatov V.A., 1997. CARS study of the vibrational kinetics of nitrogen molecules in the burning and afterglow stages of a pulsed discharge. *Tech. Phys.*, 42, 487

Vinh Tran T., 2006. Thèse : Caractérisation et modélisation des plasmas micro-onde multidipolaires application à la pulvérisation assistée par plasma multidipolaire. Univ. Grenoble I

Walraven J.T.M., Eliel E.R., Silvera I.F., 1979. An atomic beam technique for the study of active solid nitrogen. *Physics Letters A*, 73, 119

Wang C., 2004 Characteristics of 4 K pulse tube cryocoolers in applications. *Proceedings of the Twentieth International Cryogenic Engineering Conference*, Beijing, China, 265

Wang, C. and Gifford, P.E, 2002. Development of 4 K pulse tube cryorefrigerators at cryomech. *AIP Conf. Proc.* 613, 641

Weber, J. *Handbook of applied superconductivity*. 1998. Vol 2. P 657-679

White E., Dows D. A., Pimentel G & C., 1954. Matrix isolation method for the experimental study of unstable species *J. Chem. Phys*, 22, 1943

William W. Coblenz, *Investigations of Infra-Red Spectra*, HardPress Publishing, 28 janvier 2013 (1re éd. 1905), 366 p

Zipf E.C., 1963. Measurement of the Diffusion Coefficient and Radiative Lifetime of Nitrogen Molecules in the $A^3\Sigma^+$ State. *J. Chem. Phys* 38, 2034

III.

REACTIVITE DE L'AZOTE ATOMIQUE AVEC LA MOLECULE CH_4 : FORMATION DU RADICAL CH_3

Introduction

La molécule de méthane CH_4 est la molécule organique la plus stable à base de carbone. Elle est présente dans le milieu interstellaire, formée par hydrogénation du carbone à la surface des grains de glaces au sein des nuages moléculaires. Les modèles la prédisent pour être l'une des molécules interstellaires les plus abondantes des nuages moléculaires et l'un des principaux constituants des grains de glaces. En 2003, Gibbs et *al.* rapportent l'abondance du méthane dans 8 comètes du nuage d'Oort basée sur des spectres infrarouges à haute dispersion (Gibb et *al.*, 2003). Leurs résultats indiquent une distribution quasi-identique des molécules de méthane pour chacune des comètes du nuage d'Oort s'étendant de 0,15 à 1.5% par rapport à H_2O . Oberg et *al.* en 2008 mettent en évidence sa haute abondance dans le nuage moléculaire Ophiuchus avec une proportion en moyenne de 4.7% par rapport à H_2O . Elle est également réputée pour être l'un des premiers maillons de la synthèse des molécules organiques complexes dans la chimie prébiotique (Markwick et *al.*, 2000).

L'azote est considéré comme l'un des éléments les plus abondants de ces régions froides de l'espace sous ses formes atomiques (Maret et *al.*, 2006; Daranlot et *al.*, 2012; Waszczak, 2013). Des études plus récentes (Hily-Blant et *al.* 2010) mais controversées (Daranlot et al 2012) suggéreraient même qu'il pourrait être également l'espèce azotée majoritaire dans les grains de glace des nuages moléculaires.

La présence constatée de molécules complexes, comme des carbonitriles, des alcools dans les manteaux de glace (Belloche et *al.*, 2006), mais aussi la glycine sur la comète 67P/Churyumov-gerasimenko caractéristique de la constitution des glaces de la nébuleuse primitive dans laquelle s'est formé le système solaire (Altwegg et *al.*, 2016), semble révéler de nombreux processus chimiques dans ces régions. Généralement, les modèles développés à partir de ces observations font intervenir le rayonnement cosmique ou la photolyse pour expliquer la formation de précurseurs de ces molécules prébiotiques. L'un de ces précurseurs conjecturé n'est autre que le radical CH_3 . Ce radical méthylique, à partir d'une cascade de réactions prenant leur source dans la décomposition du méthane en présence de monoxyde de carbone, est même considéré comme pouvant être à l'origine de molécules d'importance majeure dans le domaine de l'astrobiologie comme le glycoaldéhyde (Kaiser et *al.*, 2014). Dans leurs modèles d'évolution chimique des nuages moléculaires, Ruffle & Herbst (Ruffle & Herbst, 2001) et le groupe de Garrod (Garrod et *al.*, 2008) conjecturent une formation de ce radical à la surface ou dans les manteaux de glace à partir de CH_4 irradié par des photons

énergétiques ou par des particules cosmiques. Pourtant les grains de glace contenant entre autres, une proportion relative importante de méthane, sont constamment exposés également à des radicaux atomiques comme H, N, O, voire moléculaires avec OH, NH... Une température de grains aussi basse que 10 K force la majorité des atomes et molécules qui entrent en collision avec le manteau de glace à s'y coller. Dans le cas des atomes d'azote, la faible énergie de liaison avec la surface des grains ne leur permet pas de s'y coller. Au contraire ces atomes vont pouvoir diffuser à la surface ou au sein des manteaux jusqu'à l'instant où ils interagiront avec d'autres espèces présentes dans cette phase solide froide pour former de nouveaux produits, participant ainsi à l'enrichissement de la complexité moléculaire des grains de glaces interstellaires et des nuages moléculaires (Gibbs et *al.*, 2004).

I. Irradiation de glaces de CH₄ et formation du radical CH₃: du passé aux travaux actuels

1. La réaction N + CH₄

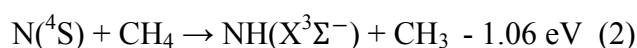
Dans les dernières décennies, la dissociation de la liaison C-H dans la molécule de méthane a suscité beaucoup d'intérêt notamment dans le milieu interstellaire en vue de produire le radical CH₃, radical hautement réactif pouvant être impliqué dans la formation de molécules organiques complexes. L'énergie de dissociation de la liaison C-H pour la molécule de méthane est estimée autour de 5 eV (Duchovic et *al.*, 1984 ; Azenkenga et *al.*, 2007).

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressés aux réactions entre l'azote atomique à l'état fondamental et le méthane dans des conditions similaires à celles des grains de glaces, à très basse température et sans apport énergétique extérieur. Ces réactions peuvent être d'un intérêt primordial dans l'explication de la complexification de la chimie des grains de glace et des régions les plus froides du milieu interstellaire. Le but est de déterminer si l'atome d'azote à l'état fondamental N(⁴S) peut jouer un rôle dans l'activation d'une molécule stable comme le méthane. Cette réaction N(⁴S) + CH₄ est connue pour être hautement endothermique avec une très haute barrière d'activation. De plus, la faible présence de rayons cosmiques et les températures extrêmement basses des régions des nuages moléculaires peuvent présenter des conditions moins favorables pour qu'une telle réaction se produise.

Dans les dernières années, la réactivité de l'atome d'azote à l'état excité avec la molécule de méthane a été le sujet de nombreuses investigations expérimentales, (Ottinger et *al.*, 2001; Jauberteau et *al.*, 2002; Kowalski et *al.*, 2004; Balucani et *al.*, 2009) et théoriques (Kurosaki et *al.*, 1998; Jursic, 1999; Takayanagi et *al.*, 1999; Takayanagi et *al.*, 2000; Roberto-Neto et *al.*, 2006; Ouk et *al.*, 2009; Ouk et *al.*, 2012). La réaction (1), impliquant des espèces excitées telles que N(²D) et N(²P), est fortement exothermique, avec une énergie d'activation presque inexistante. Cette abstraction d'un atome d'hydrogène de la molécule de CH₄ par l'atome d'azote excité N(²D/²P) mène principalement à la formation du radical CH₃ dans la réaction :



La question d'une abstraction d'un atome d'hydrogène par un atome d'azote à l'état fondamental mène au mécanisme réactionnel 2 (Jursic, 1999; Roberto-Neto et *al.* 2006):



A partir de leurs modèles théoriques respectifs, en tentant de caractériser les mécanismes réactionnels et leurs propriétés énergétiques, les groupe de Jursic et Roberto-Neto arrivent à la conclusion que cette réaction mène également à la formation du radical méthyle mais les conditions énergétiques différent de la réaction impliquant N(²D/²P). En effet, la réaction est fortement endothermique à hauteur de 102.9 kJ.mol⁻¹ (1.09 eV) et elle nécessite une énergie d'activation importante de 137.6 kJ.mol⁻¹ (1.43 eV). Les diagrammes simplifiés des surfaces d'énergie potentielle de ces deux réactions, issus des ces travaux théoriques, sont présentés dans les figures III.1A et B. Considérant ces modèles théoriques, la réaction (2) ne devrait pas se produire à très basse température et sans apport énergétique supplémentaire.

C'est la raison pour laquelle Ottinger et *al.* développent en 2001 une étude de chemiluminescence d'atomes-chauds (Ottinger et *al.*, 2001). Ils montrent que la réaction d'abstraction de l'hydrogène par l'atome N(⁴S) nécessite une énergie supplémentaire apportée sous forme d'une énergie cinétique, produite par accélération les atomes N(⁴S) à 10–1000 eV. Le faisceau d'atomes d'azote N(⁴S) accélérés lors de la collision avec les molécules CH₄ provoque la fragmentation du méthane.

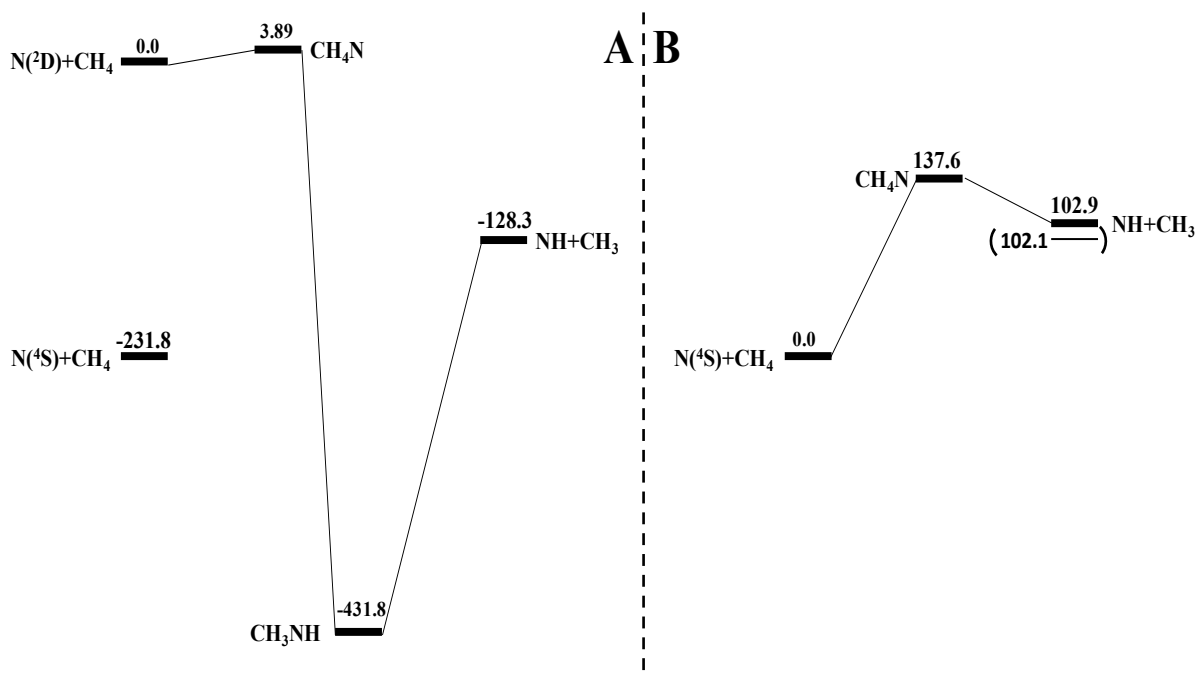


Figure III.1 Diagramme d'enthalpie réactionnelle (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour la réaction $\text{N}+\text{CH}_4$. A) Diagramme d'enthalpie dans la réaction d'abstraction de l'hydrogène par l'azote dans la réaction $\text{N}(^2\text{D})+\text{CH}_4$ calculé avec la méthode $\text{MRCI}+\text{P}/\text{AVTZ}$ ^a. B) Diagramme d'enthalpie dans la réaction d'abstraction de l'hydrogène par l'azote dans la réaction $\text{N}(^4\text{S})+\text{CH}_4$ calculé avec la méthode $\text{CCSD}(\text{T})$ ($\text{CBSQ}-5$)^b. Résultat expérimental entre parenthèse (Ottinger et al. 2001)

^a Diagramme inspiré du diagramme Roberto-Nello et al. 2006.

^b Diagramme de Ouk et al., 2012.

Jusque là, les études théoriques et expérimentales réalisées en phase gazeuse ont mis en évidence qu'une réaction entre $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_4$ ne peut se dérouler sans un apport conséquent d'énergie extérieure pour surmonter la barrière réactionnelle. Ces conclusions avancées, aucune expérience n'a été réalisée pour étudier la réactivité de ce même système en phase solide dans des conditions similaires aux grains de glace. Pourtant, en s'inspirant de plusieurs travaux précédents dont particulièrement celui de Sato et al. (Sato et al., 1999), Dutuit et al. ont conjecturé dans leur « review » (Dutuit et al., 2013) qu'il était alors admis que les atomes $\text{N}(^4\text{S})$ ne seraient pas réactifs avec les hydrocarbures.

1. Irradiation de glace de méthane

Jusque là, les seules études réalisées en phase solide dans la formation du radical méthylique CH_3 était principalement effectuées à partir d'irradiation de glaces mixtes $\text{N}_2 + \text{CH}_4$ par des photons et des particules énergétiques, (Wilson et al., 2000 ; Cottin et al., 2003 ; Moore et al., 2003 ; Bennett et al., 2006 ; Hodyss et al., 2009 ; Hodyss et al., 2011 ; Wu et al., 2012).

Milligan et Jacox en 1968 isolent les isotopes du radical CH_3 produits à partir d'irradiation de matrices d'argon et d'azote contenant des molécules de méthane par des photons eux-mêmes générés par une décharge microonde dans des flux d'hydrogène et d'hélium à 1216 Å (soit 121 nm en UV lointain - ou 10,2 eV). Ils caractérisent ainsi pour la première fois en matrice la bande fondamentale de déformation hors-plan ν_2 du radical CH_3 à 611 cm^{-1} .

Dans les deux dernières décennies, cette réaction de dissociation de la molécule de CH_4 en phase solide à basse température a été étudiée par plusieurs équipes sur une large gamme énergétique d'irradiation de particules cosmiques. Kaiser & Roessler en 1998 sont les premiers à étudier l'irradiation par des rayons cosmiques de glace de méthane en tentant de reproduire les conditions des nuages moléculaires. Ils forment des glaces de CH_4 pur à 10 K et les irradient avec des particules alpha très énergétiques et des protons accélérés respectivement à 9 MeV et 7.3 MeV. Ils observent la formation du radical CH_3 ainsi que d'autres hydrocarbures. Plus tard, le modèle de Wilson & Atreya en 2000 prédit la production du radical méthyle à partir de la photolyse de la molécule CH_3 dans l'atmosphère de Titan. En 2002, le groupe de Barrata (Barrata *et al.* en 2002) bombarde des glaces mixtes de $\text{N}_2:\text{CH}_4$ à 10 K avec des photons de 10.2 eV. En 2003, c'est Moore & Hudson qui analysent la décomposition du méthane dans des glaces mixtes $\text{N}_2:\text{CH}_4$ à la surface de corps froids à l'image des environnements de Pluton et Triton modélisé par Wilson & Atreya. Avec leur expérience de bombardement par des photons à 7.4 eV d'une glace mixte de $\text{CH}_4\text{-N}_2$, le groupe de Moore ne réussit pas à détecter le radical CH_3 . Dans ce même travail, ils irradient des glaces mixtes de $\text{N}_2:\text{CH}_4$ formées à 12 K par des protons accélérés d'énergie 0.8 MeV. Ces bombardements de plus haute énergie provoquent la décomposition du CH_4 ce qui permet la caractérisation de nouvelles espèces de produits de fragmentation, dont les radicaux CH_3 , C_2H_6 formés par recombinaison des radicaux CH_3 , ainsi que d'autres espèces hétérogènes comme HCN, HNC. En comparant leurs échantillons aux observations faites par Ohishi & Kaifu (Ohishi & Kaifu, 1998) dans les nuages moléculaires, ils proposent l'hypothèse selon laquelle ces mêmes phénomènes provoquent la décomposition du CH_4 dans ces régions. A contrario, leur étude comparative avec les précédentes les amène à suggérer que la formation du radical CH_3 n'est possible qu'à l'aide de rayons cosmiques hautement énergétiques dans les nuages moléculaires. Pourtant, une étude plus récente (Wu *et al.*, 2012) utilise des photons ultraviolet entre 9.5 eV et 13.5 eV produits à partir du rayonnement synchrotron qui engendrent la photolyse du méthane dispersé dans de l'azote moléculaire solide. Néanmoins, dans leur expériences, le radical CH_3 est formé à partir d'atomes d'azote hautement excités $\text{N}(^2\text{D})$ issus de la photodissociation des molécules d'azote, certainement au même titre que

l'expérience du groupe de Barrata en 2002. En 2006, c'est le groupe de Bennett qui étudie des échantillons de glaces mixtes $\text{CH}_4:\text{N}_2$ irradiées cette fois-ci par des électrons de 5 keV. Ils confirment l'apparition de radicaux CH_3 mais également d'autres hydrocarbures comme C_2H_6 , C_2H_4 , les radicaux C_2H_3 , C_2H_5 et $\text{CH}_3\text{CH}\dots$

Enfin, en 2005, Moore & Hudson à l'instar des modèles proposés par les équipes de Garrod et Herbst (Garrod et Herbst, 2006), de Herbst (Ruffle & Herbst, 2001) ou de Wilson (Wilson & Atreya, 2000) formulent l'hypothèse que la formation de la majorité des molécules complexes dans les nuages moléculaires prend sa source dans des réactions induites par photo-irradiation ou irradiation cosmiques.

2. Modélisation interstellaire et implication des réactions radicalaires

La présence de rayons cosmiques de très hautes énergies (GeV, TeV) n'est constatée et supposée que dans les régions très proches de rémanents de supernova (Schuppan *et al.*, 2012). La présence et donc le taux de rayons cosmiques de plus basse énergie dans les nuages moléculaires n'est quant à elle pas mesurable directement. Elle est estimée à partir de l'observation de l'abondance de certaines espèces chimiques comme $\text{DCO}^+/\text{HCO}^+$ (Caselli *et al.*, 1998) ou le radical OH (Padovani *et al.*, 2009), considérés par les mêmes modèles comme issu de ce rayonnement.

Les photons énergétiques extérieurs, type VUV sont absorbés en périphérie des nuages et ce, du fait de la taille des grains de glace qui absorbent ces rayonnements. Il n'est pas impossible non plus que dans le cœur des nuages moléculaires les taux de rayons cosmiques soient plus faibles que dans les premières estimations. C'est d'ailleurs une remarque qui peut être établie au regard du dernier modèle chimique dans la formation de la glycine dans les régions denses proposé Robin T. Garrod en 2013 (Garrod, 2013). Dans ce dernier modèle, il considère en première étape la photo-dissociation de l'eau dans les manteaux de glace comme étant très efficace dans le cycle de formation de radicaux réactifs comme le CH_3 produit par une abstraction d'un atome H par le fragment OH de l'eau sur une molécule CH_4 . Il conjecture même selon son modèle, que la production de telles espèces radicalaires réactives M^\cdot semble plus importante dans des réactions de type $\text{OH} + \text{MH} \rightarrow \text{M}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$ que dans la cas de photo-dissociation UV des mêmes molécules. Un processus en plusieurs étapes pourrait, à l'instar des radicaux OH, être initié cette fois ci par des atomes d'azote à l'état fondamental $\text{N}(^4\text{S})$ sans apport énergétique extérieur en présence de CH_4 pour mener à la formation de radicaux

CH₃. Un tel processus, pris en compte dans un modèle similaire, pourrait augmenter l'importance des espèces radicalaires par rapports aux processus de photo-irradiations UV (et donc potentiellement la part et la présence des rayons cosmiques) dans la participation aux réactions chimiques intervenant dans les manteaux de glace.

Le travail réalisé dans le cadre de ce chapitre de thèse s'est donc appuyé à reproduire, de manière simplifiée, un environnement similaire à ces glaces interstellaires présentant des abondances relatives en hydrocarbures, avec le méthane, ainsi qu'en atome d'azote à l'état fondamental N(⁴S). En phase gazeuse, toute réaction chimique entre ces éléments exigerait un apport important d'énergie extérieure pour pouvoir se dérouler. A l'inverse dans ce chapitre, nous montrons qu'au sein d'un environnement solide, la simple diffusion d'atomes d'azote provoquée thermiquement, entre 3 et 8 K (soit 0.0004 eV ou 0.04 kJ.mol⁻¹) pourrait être à l'origine d'un ensemble de processus réactionnels conduisant à la formation de différents radicaux à partir d'hydrocarbure comme du méthane.

II. Caractérisation de la réaction N(⁴S) + CH₄

1. Caractérisation de la réaction par exposition d'une glace de CH₄ à un flux d'azote atomique à 10 K

Couramment, lors d'études portant sur des réactions radicalaires de type radical-molécule à très basse température, sans apport énergétique extérieur, la méthode expérimentale la plus fréquemment utilisée consiste à exposer une glace moléculaire à un flux de radicaux à 10 K. C'est d'une part la température moyenne estimée des grains de glace au cœur des nuages moléculaires, et d'autre part la température cinétique (ou température thermodynamique minimum) de diffusion des atomes d'azote dans un solide. En principe, c'est donc la température idéale pour tenter d'étudier la réactivité des atomes d'azote dans un échantillon solide similaire aux manteaux des grains interstellaires.

Pour cette raison, la première expérience réalisée dans le cadre de ce travail consiste à effectuer un bombardement d'une glace de méthane par un flux contenant des atomes d'azote à 10 K, en mettant en place un suivi continu des échantillons grâce à la caractérisation par spectroscopie infrarouge, et ce, afin de tenter d'observer la réaction N + CH₄.

a. Formation des échantillons (figure III.2.):

La première étape consiste à déposer du méthane gazeux pendant seulement quelques secondes sur un miroir refroidi à 10 K. Le méthane se fige instantanément sous forme d'une glace. Un premier spectre infrarouge est alors enregistré, afin de caractériser l'échantillon de méthane solide (figure III.3 spectre à 0 min).

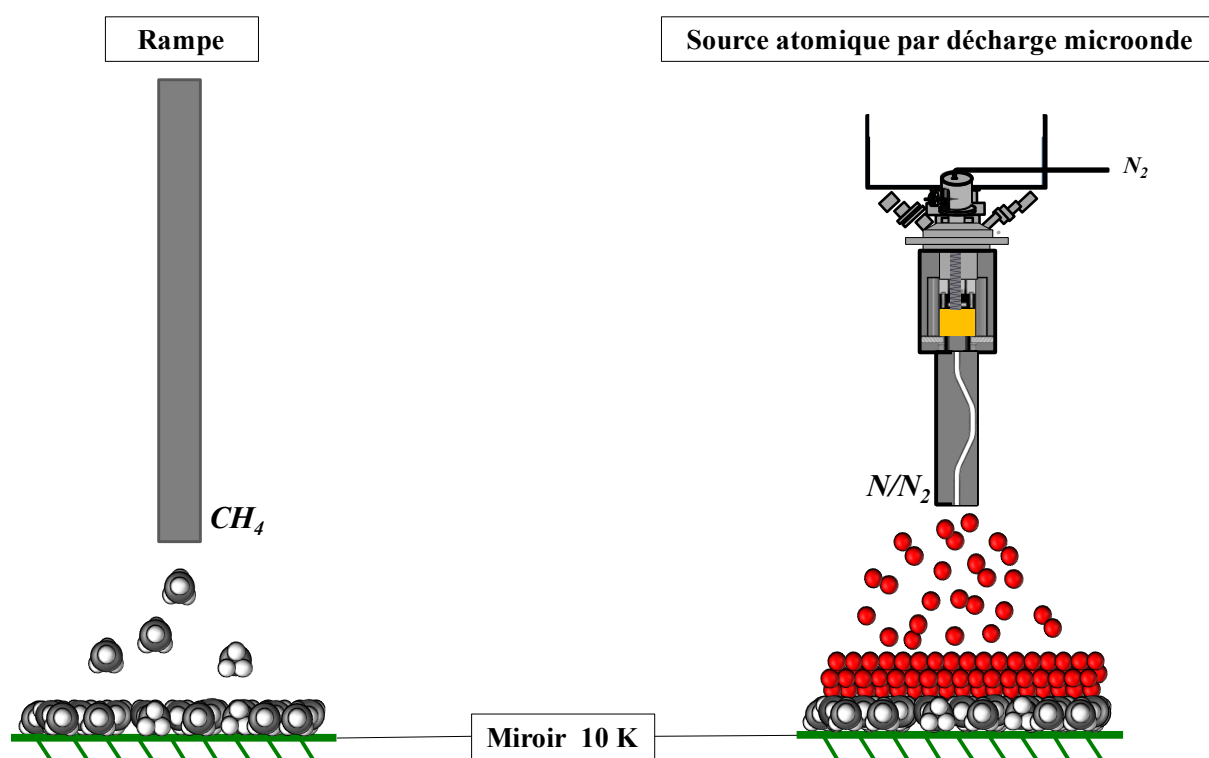


Figure III.2 Schéma de préparation d'un échantillon de glace de méthane à 10 K bombardé par un flux d'azote atomique dilué dans du N_2 . L'azote atomique est le résultat de la dissociation de l'azote moléculaire à travers la décharge microonde.

La seconde étape consiste à exposer cette glace à un flux d'atomes d'azote produit à partir d'azote moléculaire circulant à travers la source à plasma, pendant 40 min. Afin de suivre l'évolution de l'échantillon ainsi soumis au flux d'atomes d'azote, des spectres infrarouges sont enregistrés à 10, 20, 30 et 40 min (figure III.3 spectre à 10, 20, 30 et 40 min). Pour caractériser ces échantillons, quatre gammes spectrales sont présentées ici entre 2338 et 2318 cm^{-1} , 1550 et 1050 cm^{-1} , 1675 et 1645 et 675 et 645 cm^{-1} , correspondant respectivement au mode d'élongation de N_2 en phase solide, au mode de déformation ν_1 de CH_4 , au mode de vibration de N_3 et au mode de déformation de CH_3 .

b. Superposition d'un solide d'azote moléculaire sur une glace de méthane

La gamme spectrale A de la figure III.3 entre 2337 cm^{-1} et 2318 cm^{-1} permet de suivre la quantité de N_2 dans l'échantillon. Les règles de sélection n'autorisent normalement pas l'observation de cette molécule en spectroscopie infrarouge. Elle est pourtant visible du fait de la modification du moment dipolaire résultant de l'interaction de N_2 avec d'autres molécules telles que le CO_2 , mais aussi le CH_4 présent dans nos échantillons, présentes sous forme de traces dans la surface azotée de l'échantillon (Bernstein & Standford, 1999).

La bande caractéristique de la vibration d'élongation de N_2 se situe à 2328.4 cm^{-1} . Dans l'échantillon de glace de CH_4 , cette bande est absente. La bande apparaît seulement sur le spectre après 10 min d'exposition au faisceau gazeux $\text{N}:\text{N}_2$. La concentration en N_2 est alors suivie grâce à l'intégration de la surface de la bande vibrationnelle d'élongation (indiqué sur les spectres par l'indice S_i , i étant relatif à la durée d'exposition au flux de $\text{N}:\text{N}_2$). L'absorption de la molécule N_2 étant faible, son évolution permet seulement de confirmer une augmentation relativement continue de la concentration en N_2 dans l'échantillon.

La gamme spectrale B de la figure III.3 entre 1350 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} permet de suivre l'évolution de la quantité de CH_4 dans l'échantillon. Cette région de vibration correspond au mode de déformation fondamental ν_1 du méthane dilué dans l'azote (Albert *et al.* 2009). On y observe deux bandes. La première est centrée en 1296 cm^{-1} . Elle correspond aux molécules de méthane agrégées sous forme de glace. Elle est caractéristique de la quantité de méthane formant la glace (spectre 0 min). Une seconde bande, beaucoup plus fine, apparaît à 1306 cm^{-1} dès le début de l'exposition de la glace au flux gazeux N/N_2 . Ce premier résultat montre que le bombardement de la glace de méthane par le flux continu N/N_2 provoque une faible désorption et une recondensation immédiate de molécules de la surface de la glace de méthane. Néanmoins, comme atteste la faible bande de $\text{CH}_4:\text{N}_2$, cette désorption reste très faible et limitée aux premières minutes de l'exposition de la glace au flux N/N_2 (spectres B de la figure III-3).

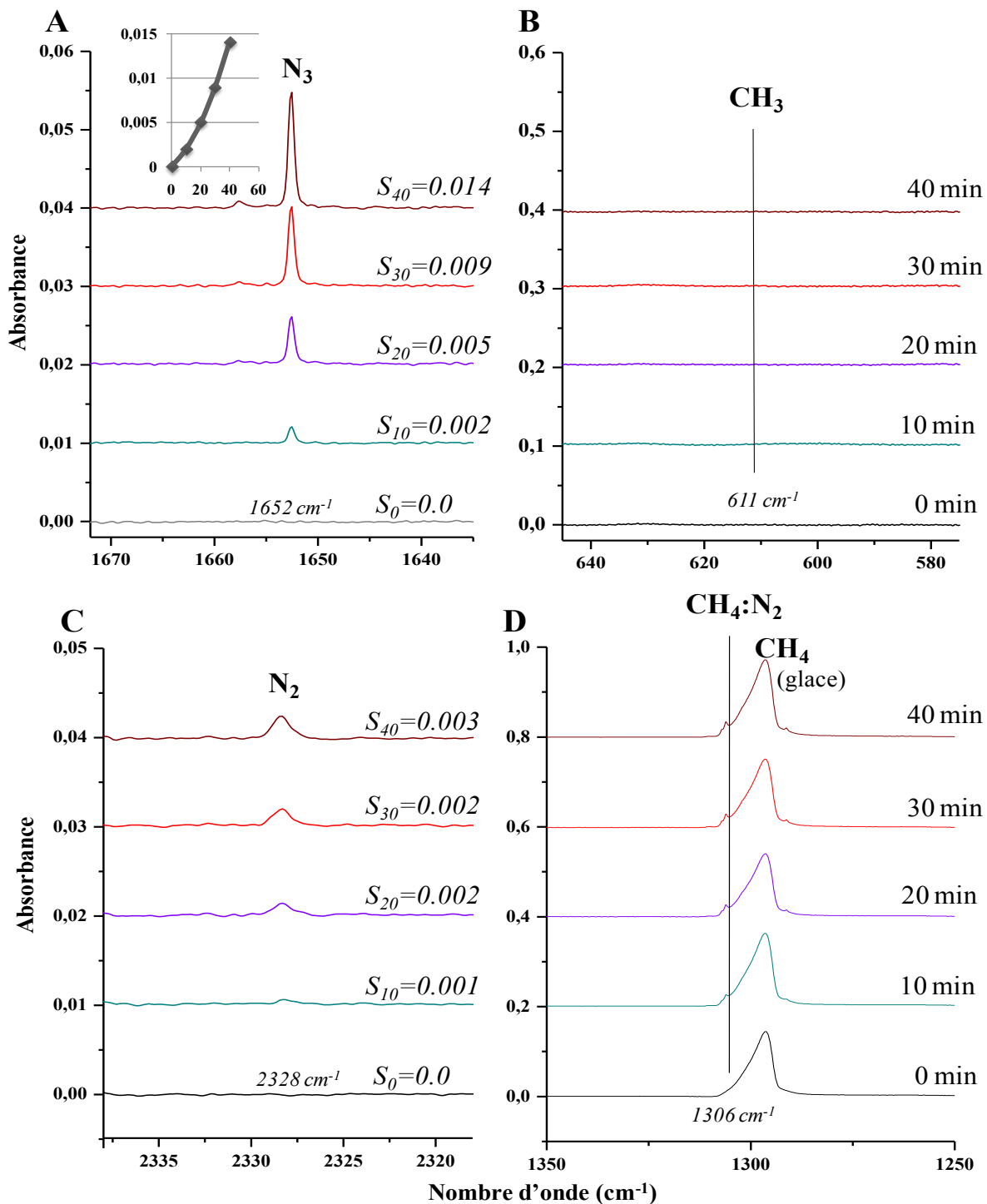


Figure III.3 Observation par spectroscopie infrarouge de l'exposition à un flux d'azote atomique à l'état fondamental d'une glace de méthane à basse température. Gamme spectrale A: zone de vibration de N_3 et courbe d'évolution de la surface de la bande du N_3 en fonction du temps Gamme spectrale B : zone de vibration de déformation du CH_3 . Gamme spectrale C : zone de l'élongation N_2 perturbée par l'interaction avec CH_4 . Gamme spectrale D : zone de déformation ν_1 du CH_4 . Spectres 0 min : glace de méthane pur déposée à 10 K. Spectre 10, 20, 30 et 40 Spectres successifs enregistrés après 10, 20, 30 et 40 min de bombardement en azote atomique de la glace de méthane à 10 K. "Si" : surfaces de bande intégrées pour chaque spectre. Les surfaces de bandes d'absorption S et S' sont exprimées en Absorbance. cm^{-1} .

c. Perturbation réactionnelle N + N₂

La gamme spectrale C de la figure III.3 entre 1675 cm⁻¹ et 1635 cm⁻¹, permet de suivre la formation du radical azide N₃ dans l'échantillon. En effet, celui-ci se forme à partir de la réaction N + N₂. Il n'apparaît pas sur le spectre enregistré après la formation de la glace de méthane. La bande à 1652.5 cm⁻¹ ainsi qu'une seconde très faible bande à 1657.1.7 cm⁻¹ (correspondant à un second site interstitiel occupés par N₃ dans l'échantillon), commence à apparaître entre 0 et 10 minutes d'exposition. Cette bande est un bon indicateur de la présence d'azote atomique dans les échantillons solides d'azote moléculaire (Hudson & Moore, 2002; Amicangelo et al., 2007; Jamieson & kaiser, 2007). Dans les spectres suivants à 20, 30 puis 40 min, les intégrations des surfaces de bande sont indiquées sur les spectres par l'indice S'_i, i étant relatif à la durée d'exposition au flux de N:N₂. On constate une augmentation de type exponentielle des surfaces spectrales de la bande d'absorption du N₃ avec à la durée du bombardement de la glace de méthane par le mélange N:N₂ N₂ (courbe de la figure III-3.A). L'apparition du radical N₃ piégé dans une matrice d'azote moléculaire peut s'expliquer par l'aspect structural du solide en formation. Comme dit précédemment (chapitre II page 54), la dissociation des molécules de N₂ produit dans la décharge est assez faible, de l'ordre 4% dans un écoulement d'azote gazeux pur. La glace de méthane est donc bombardée par un mélange composé seulement de 8 % d'atomes N dilué dans 92 % d'azote moléculaire. Dans ce cas de figure, des couches N:N₂ recouvrent successivement le surface de méthane durant l'exposition et chaque nouvelle couche contenant des atomes N est plus éloignée que la précédente des molécules de CH₄ de la surface de la glace. Cet éloignement des deux réactifs augmentant avec le temps, la réactivité du système [N + CH₄] est d'autant plus improbable. Ceci favorise la réactivité des atomes d'azote diffusant dans la matrice réactive N₂ et favorise donc la formation du radical N₃. Une grande partie de l'azote atomique est alors consommé lors de la réaction de formation de ce radical. La seconde partie de la figure III.2 illustre très bien ce phénomène.

La gamme spectrale D de la figure III.3 est choisie entre 645 cm⁻¹ et 575 cm⁻¹. Dans cette expérience, le résultat attendu dans la réaction N + CH₄ serait la dissociation de la molécule de méthane en présence des atomes d'azote, ce qui devrait mener à la formation du radical méthyle CH₃. Le mode de déformation de la hors-plan du radical méthyle CH₃ a été mesuré à 611, 617 et 603 cm⁻¹, respectivement dans l'azote solide, en matrice de néon et dans l'argon solide (Milligan et al., 1967; Ogilvie et al., 2011). La figure III.3 montre la région spectrale correspondant au mode de déformation hors-du-plan du radical méthyle. Comme on le constate sur les spectres, aucune trace du produit de réaction attendu n'a été détectée lors de

l'exposition de la glace de méthane aux atomes d'azote N, et ce, même après une heure d'exposition.

Dans cette expérience, la formation du radical méthyle n'est pas observée sur nos spectres, bien qu'il soit possible qu'une très faible quantité de radical CH_3 puisse être produit dans les premiers instants de l'exposition, mais ne puisse être détectée faute de sensibilité suffisante. Le seul signal dépendant des atomes N qui ait pu être observé dans nos spectres infrarouges lors du bombardement d'une glace de méthane à 10 K par les atomes N est une bande autour de 1650 cm^{-1} (Figure 3), facilement attribuable au radical azide N_3 . Comme nous l'avons déjà indiqué, la formation de ce radical N_3 dans les échantillons de glace de méthane bombardés par de l'azote atomique N (spectres de la figure III.3.D), souligne le fait qu'il peut y avoir une compétition réactionnelle entre la formation du radical N_3 et la formation du radical CH_3 . Ce scénario a pu d'ailleurs être corroboré au regard de l'augmentation très forte de la concentration de N_3 , caractérisée par les intégrations des surfaces de bande calculées sur le spectre C de la figure III.3. Cette augmentation est corrélée avec l'épaississement de la couche du solide $\text{N}:\text{N}_2$ déposé sur la glace de méthane et donc avec l'augmentation de la distance surface-de-l'échantillon/glace-de-méthane.

Pour augmenter la quantité d'atomes d'azote disponibles par molécule CH_4 dans l'échantillon dans l'étude de la réactivité du système $[\text{N} + \text{CH}_4]$, les réactifs ont donc été par la suite co-injectés simultanément, ceci assurant une meilleure proximité des réactifs N et CH_4 lors de la formation des échantillons.

2. Caractérisation de la réaction $\text{CH}_4 + \text{N}$ par coinjection à 10 K

Une illustration de la co-injection est montré sur la figure III.4 et un comparatif de spectres infrarouges enregistrés pour des co-injections $[\text{CH}_4 + \text{N}]$ et un bombardement d'une glace de CH_4 est présenté sur la figure III-5. La première région spectrale présentée sur la figure III.5.A correspond au mode de pliage du réactif CH_4 tandis que les figures 5B et 5C correspondent respectivement aux deux produits des deux réactions en compétition dans les échantillons : les radicaux CH_3 et N_3 , respectivement.

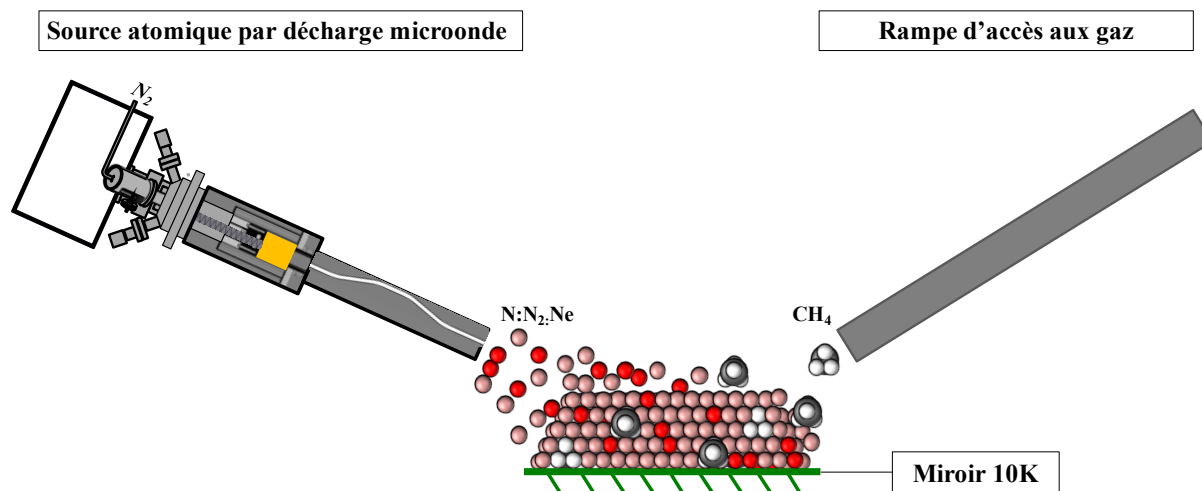


Figure III.4 Illustration d'une co-injection d'un mélange gazeux N/N_2 , obtenu à travers la source radicalaire, et d'un mélange gazeux de CH_4 dilué dans du néon, co-condensés sur un miroir à 10 K. On remarque des atomes et des molécules d'azote, des molécules de méthane et des radicaux CH_3 formés lors de la réaction $N + CH_4$. (Les molécules d'azote et les radicaux N_3 et N ne sont pas différenciables dans la matrice formée essentiellement d'azote moléculaire.

Après une co-injection de gaz de méthane pur avec un mélange contenant de l'azote atomique produit à travers la source atomique à plasma, nous avons pu observer, sur les spectres infrarouge, l'apparition d'un signal dû aux radicaux CH_3 détectés à 610 cm^{-1} (figure III.5.B, spectre b et c), montrant que la formation de radicaux CH_3 est favorisée en augmentant les interactions entre les atomes d'azote et des molécules de méthane. Le spectre a de la figure III.5 est enregistré après 30 minutes d'exposition d'une glace de méthane au mélange gazeux N/N_2 . Le spectre b de la figure III.5 est enregistré après 30 minutes de co-injection de CH_4 pur et du mélange gazeux N/N_2 . La comparaison entre ces deux spectres montre qu'en augmentant la formation de radicaux méthyle, la production de radicaux N_3 est considérablement réduite et inversement. Une telle situation peut être analysée à travers les illustrations de la figure III.6.

Comme démontré précédemment, dans une glace de méthane exposée au mélange N/N_2 , tous les atomes d'azote sont piégés dans un cristal moléculaire d'azote. La réaction $N + N_2$ est alors favorisée par la plus grande proximité des atomes d'azote avec les molécules d'azote formant le solide (figure III.6A). Cette dernière réaction consomme alors l'essentiel des atomes d'azote piégés dans le solide et réduit donc la quantité d'azote atomique disponible pour la réaction $N + CH_4$. Dans l'échantillon issu de la co-injection de CH_4 et N/N_2 , les distances entre les atomes d'azote et les molécules de méthane sont réduites en comparaison de l'échantillon de méthane exposé au flux N/N_2 (figure III.6B). On peut alors constater, sur le

spectre b de la figure III.5.B, l'apparition du signal du radical méthyle corrélée avec une plus faible production de radicaux azide dans l'échantillon.

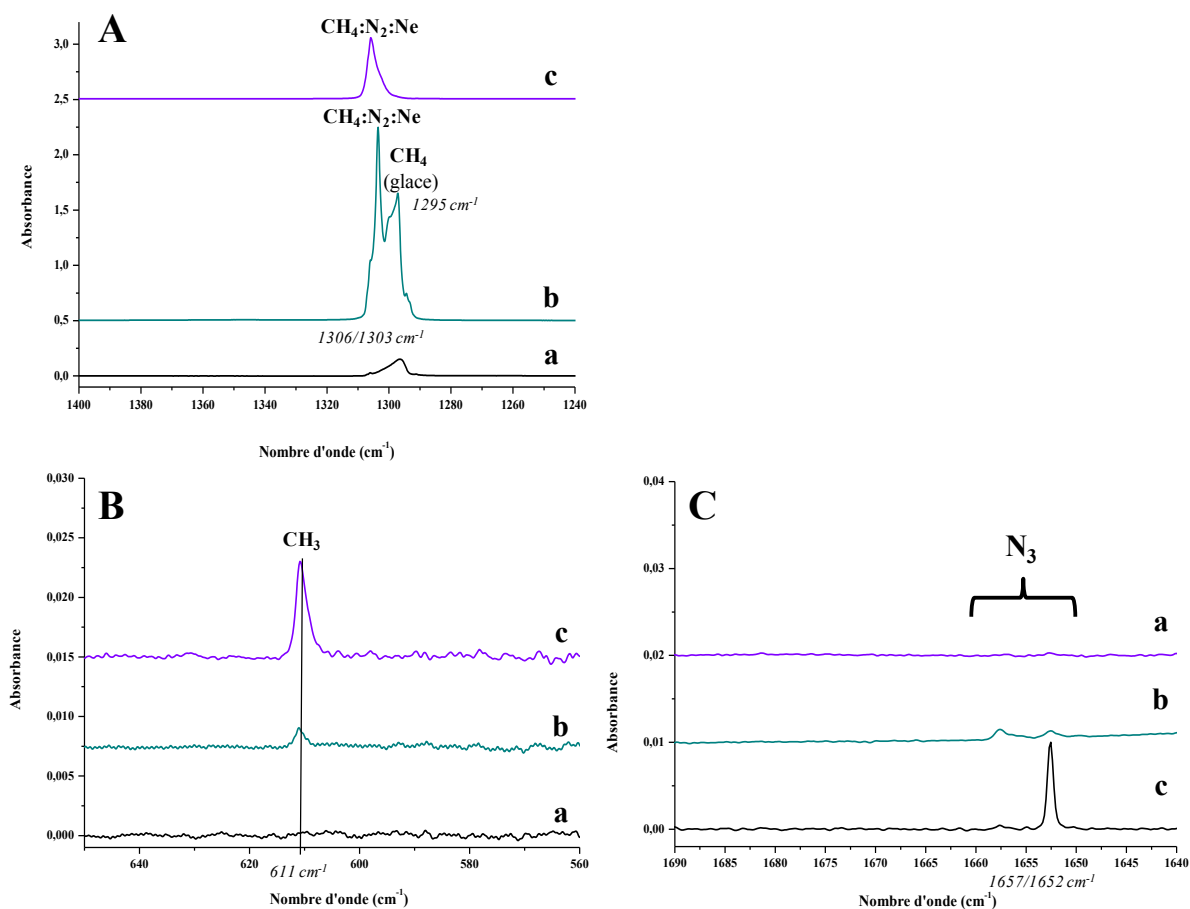


Figure III.5: 5A Région spectrale du mode de pliage du réactif CH_4 , 5B: Région spectrale du mode de déformation hors-plan du radical méthyle, 5C: Région spectrale du mode du radical azide N_3 . Spectre a: bombardement de la glace de méthane par le mélange N/N_2 à. Spectre b: coinjection de CH_4 pur et du mélange déchargé $\text{N}:\text{N}_2$. Spectre c: coinjection de CH_4 avec simultanément le mélange $\text{N}:\text{N}_2:\text{Ne}$ déchargé.

Dans ces conditions les deux réactions $\text{N} + \text{N}_2$ et $\text{N} + \text{CH}_4$ sont en compétition et conduisent respectivement à la formation de radicaux N_3 et CH_3 (figure III.6B). En substituant les molécules d'azote par une autre espèce inerte telle que les atomes de néon, nous diminuons encore la quantité d'azote moléculaire présent dans les échantillons. Le spectre c des figures III.5 était enregistré pour un échantillon formé à partir d'une coinjection de gaz de CH_4 et d'un mélange gazeux $\text{N}/\text{N}_2/\text{Ne}$ formé à travers la source atomique à plasma. On constate une forte augmentation de la formation du radical méthyle sur le spectre c de la figure III.5.B, corrélé cette fois ci avec l'absence de bande vibrationnelle caractéristique du radical N_3 . La forte réduction de la quantité de molécules d'azote injectées lors de la formation de l'échantillon favorise significativement la réaction $\text{N} + \text{CH}_4$ (figure III.6C).

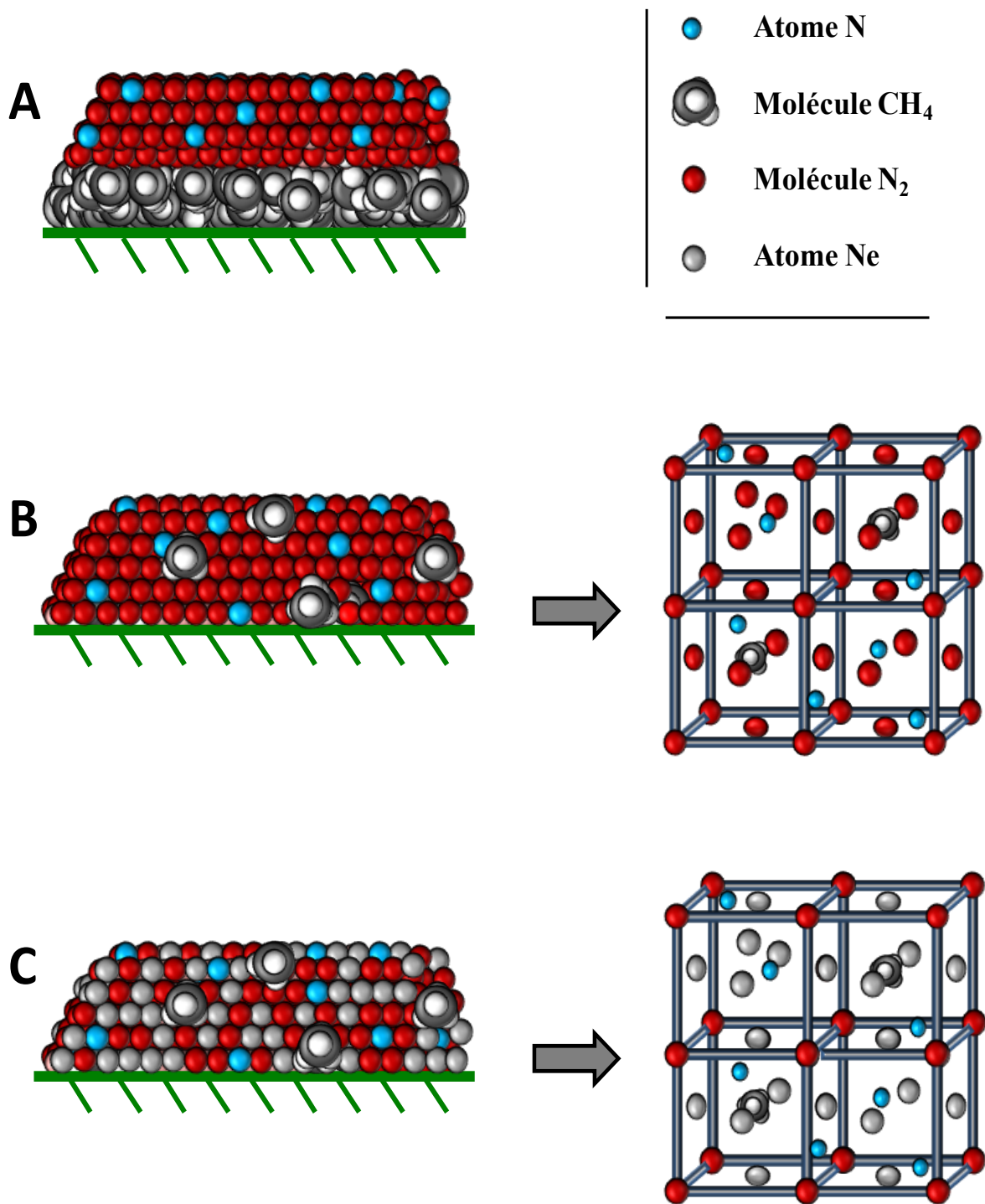


Figure III.6 Illustration schématisée d'échantillons en glaces lors de leur formation à 10 K avant toute réaction. A: Glace de méthane exposée à un flux N/N₂. Les atomes d'azote sont piégés dans un cristal moléculaire d'azote et sont à distance de la glace de méthane. La réaction N + N₂ est favorisée pour former des radicaux N₃. B: coinjection de CH₄ pur et du mélange N/N₂ à 10 K. Les molécules de méthane et les atomes d'azote sont piégés ensemble dans le solide d'azote moléculaire. Les deux réactions des systèmes [N + N₂] et [N + CH₄] sont en compétition, conduisant respectivement à la formation de radicaux N₃ et CH₃. C: coinjection de CH₄ et du mélange N:N₂:Ne à 10 K. Les molécules de néon sont substituées aux molécules d'azote. La diminution substantielle d'azote moléculaire dans le solide en formation favorise drastiquement la réaction N + CH₄.

Les spectres a et b de la figure III.5 permettent de comparer la formation du radical CH_3 à 10 K pour des échantillons caractéristiques issus respectivement du bombardement de glace de méthane par des atomes d'azote, ainsi que pour la coinjection d'atomes d'azote et de molécules. Néanmoins, à 10 K, toute réaction faisant intervenir les espèces $\text{N}(^4\text{S})$ et CH_4 semble terminée : tous les produits de réaction sont observés dès la formation l'échantillon et l'on ne constate aucune évolution de l'échantillon par la suite. Avec cette méthodologie expérimentale, il est très compliqué, voire impossible de s'assurer que toutes les espèces atteignant l'échantillon solide, notamment les espèces azotées sortant de la source à plasma, sont à l'état fondamental. Des espèces telles que les atomes d'azote excités $\text{N}(^2\text{D})$ et $\text{N}(^2\text{P})$ ou la molécule d'azote excité $\text{N}_2(\text{A})$ sont des espèces métastables en phase solide. Elles disposent de durées de vie de 3 à 40 secondes suffisamment importantes (page 56) pour participer à la formation du radical CH_3 dès la formation de l'échantillon. De plus, même si ces espèces sont à l'état fondamental, elles pourraient aussi atteindre l'échantillon solide avec une certaine énergie cinétique qui pourrait contribuer à l'initiation des processus réactionnels. A ce stade il serait donc impossible d'affirmer que la réaction étudiée se produit uniquement avec des précurseurs dans leur état fondamental.

Pour éviter cette lacune, il était donc nécessaire de contrôler le déroulement de la réaction et particulièrement son initiation. La même réaction a donc été réitérée, cette fois ci à une température plus basse de 3 K. A cette température, la mobilité des réactifs est sensiblement réduite : l'initiation du processus de réaction peut être gelée et peut ensuite être contrôlé en chauffant progressivement l'échantillon solide entre 3 et 10 K..

3. Caractérisation de la réaction $\text{N} + \text{CH}_4$ par coinjection à 3 K

Les échantillons contenant $[\text{CH}_4 + \text{N}/\text{N}_2]$ sont obtenus par coinjection des réactifs CH_4 et N/N_2 sous forme gazeuse, condensés sur un miroir à 3 K. Un spectre de l'échantillon ainsi formé est présenté sur la figure III.7.a. Comme référence, le spectre d'un échantillon contenant seulement $[\text{CH}_4 + \text{N}_2]$ est représenté sur la figure III.7.b. La comparaison entre ces deux spectres montre qu'il n'y a pas de nouveaux produits de réaction dû à la réaction $\text{CH}_4 + \text{N}$ à 3 K.

La seule possibilité de s'assurer que toutes les espèces piégées du système $[\text{N}, \text{CH}_4 \text{ et } \text{N}_2]$ sont à l'état fondamental avant la réaction est de laisser l'échantillon, une fois qu'il est formé à 3 K, dans l'obscurité pendant plusieurs heures, loin de toute source d'énergie afin d'avoir une relaxation complète de toutes les espèces isolées dans l'échantillon solide.

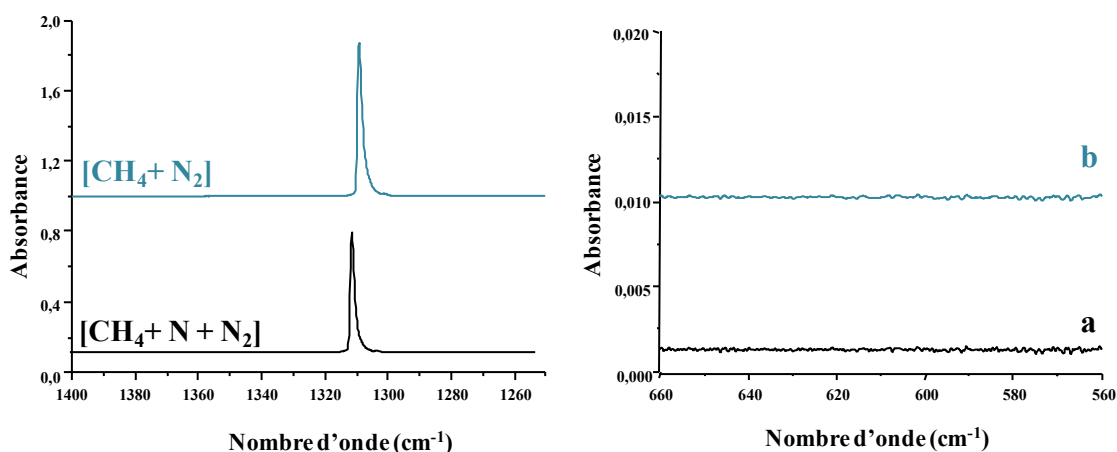


Figure III.7 a: Echantillon contenant $[\text{CH}_4 + \text{N}/\text{N}_2]$ à 3K. Région du mode spectral de pliage du réactif CH_4 , et région du mode spectral de déformation hors plan du radical méthyle CH_3 . Le produit CH_3 n'est pas détecté. b: Echantillon contenant $[\text{CH}_4 + \text{N}_2]$ à 3K. Région du mode spectral de pliage du réactif CH_4 , et région du mode spectral de déformation hors plan du radical méthyle CH_3

Ainsi qu'il est précisé dans le chapitre II.4, certains états excités de l'azote atomique (Tinti et *al.*, 1968; Walraven et *al.*, 1979; Sayer et *al.*, 1981) et de l'azote moléculaire (Tinti et *al.*, 1968; Coletti et *al.*, 1977; Kuszner et *al.*, 1993), sont des espèces métastables avec des durées de vie relativement longues en phase solide, de l'ordre de la nanoseconde, jusqu'à quelques dizaines de secondes.

Laisser l'échantillon solide isolé de toute source énergétique dont celle de la lumière est la seule méthode permettant de s'assurer de la relaxation complète de l'ensemble des espèces azotées dans nos échantillons. Ainsi plusieurs heures dans l'obscurité, aucun changement n'a été remarqué dans les échantillons et ces derniers pouvaient être considérées ne contenant que des espèces réactives à l'état fondamental avant d'initier la réaction. Il est donc possible d'être certain que toute évolution du système $[\text{N} + \text{CH}_4]$, ne peut provenir que des précurseurs CH_4 et N qui à 3 K étaient dans leurs états fondamentaux.

En outre, l'un des intérêts les plus importants de cette expérience à une température plus faible de 3 K, est que l'échantillon solide peut être chauffé progressivement jusqu'à des températures au delà de 10 K. Ce recuit progressif permet de contrôler la mobilité des réactifs sans pour autant provoquer la désorption de l'échantillon. Le moment de départ du processus réactionnel peut ainsi être choisi et maîtrisé manuellement.

La figure III.8 montre les résultats de recuit de l'échantillon entre 3 et 11 K. Les spectres sont enregistrés à 3 K. Un signal dû au CH_3 est détecté aux alentours de 8 K. Le signal CH_3 atteint un maximum autour de 11 K, puis commence à diminuer autour de 12 K.

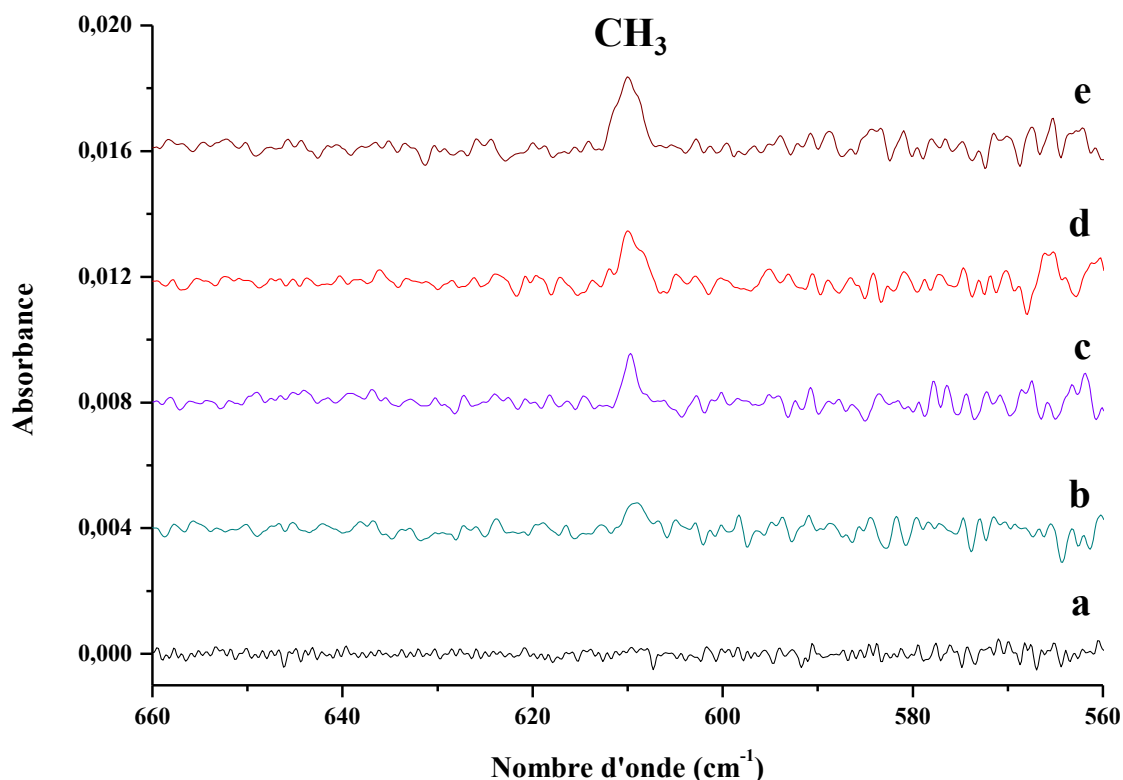


Figure III.8 Spectre IR de recuit d'un échantillon contenant $[\text{CH}_4 + \text{N}/\text{N}_2]$ entre 3 et 11 K. Région du mode spectral de déformation hors-plan du radical méthyle. a: Spectre de l'échantillon enregistré après 2h d'isolation de toute source énergétique dans le noir à 3 K. b: Spectre de l'échantillon à 3 K après recuit à 8 K. c: Spectre de l'échantillon à 3 K après recuit à 9 K. d: Spectre de l'échantillon à 3 K après recuit à 10 K. e: Spectre de l'échantillon à 3 K après recuit à 11 K. Le signal dû au CH_3 apparaît à partir de 8 K.

Le contrôle de la réactivité des espèces, à partir de la mobilité thermique des atomes d'azote entre 3 et 11 K permet également de caractériser l'échantillon par spectroscopie infrarouge avant et après le déroulement de la réaction. A partir du calcul des intégrations des surfaces de bande caractéristiques du CH_4 isolé dans du N_2 à 3 et 11 K, il est possible de déterminer les concentrations relatives de méthane isolé dans l'échantillon avant et après la dissociation d'une partie des molécules de CH_4 . Le calcul du rapport entre les deux surfaces spectrales permet ensuite d'estimer le pourcentage de CH_4 réagissant lors du recuit à 11 K. Ce recuit peut conduire les molécules de CH_4 à être dissociées par la réaction $\text{N} + \text{CH}_4$. Sachant que la dissociation du CH_4 ne peut se dérouler que dans un échantillon contenant des atomes d'azote, l'évolution des surfaces spectrales des bandes d'absorption du méthane dans les systèmes $[\text{N}, \text{CH}_4 \text{ et } \text{N}_2]$ et $[\text{CH}_4 \text{ et } \text{N}_2]$ préparés dans des conditions similaires peut permettre d'évaluer la quantité de méthane qui a réagi lors de la réaction $\text{N} + \text{CH}_4$. La figure III.9 montre les intensités de bandes intégrées à 3 et 11 K pour le mode d'élongation C-H et de pliage H-C-H du méthane.

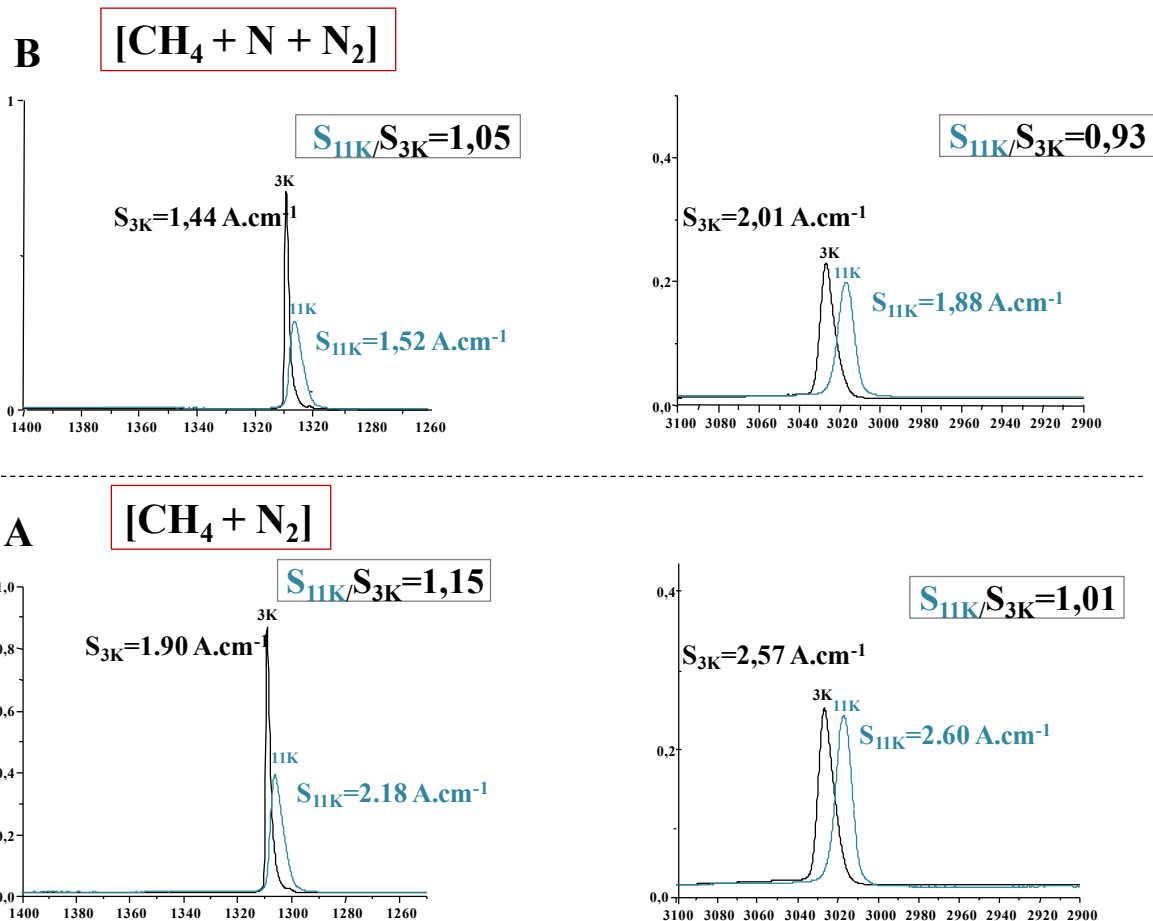


Figure III.9 Calcul d'intégrations d'intensité de bandes à 3 et 11 K. A : échantillon référence contenant $[\text{CH}_4 + \text{N}_2]$ à 3 K suivi du réchauffement à 11 K. Régions du pliage HCH et de l'élongation CH du CH_4
 B: Echantillon contenant le système $[\text{CH}_4 + \text{N}/\text{N}_2]$ à 3K suivi du réchauffement à 11 K. Régions du pliage HCH et de l'élongation CH du CH_4

Les spectres de la figure III.9.A représentent un échantillon de référence ne contenant que des espèces $[\text{N}_2 \text{ et } \text{CH}_4]$. Dans cet échantillon de référence, la réaction $\text{N} + \text{CH}_4$ ne peut pas se produire. A partir du calcul du rapport entre les intensités des bandes intégrées à 3 et 11 K, on détermine que la bande d'élongation C-H est en augmentation de près de 15 % lorsque l'échantillon de référence est chauffé, tandis que la bande de pliage H-C-H ne varie quasiment pas avec la température. Les spectres de la figure III.9.B représentent l'échantillon contenant les réactifs $[\text{N}, \text{N}_2 \text{ et } \text{CH}_4]$. Dans un tel échantillon, la réaction $\text{N} + \text{CH}_4$ commence à 8 K et une grande quantité de radicaux CH_3 est obtenu à 11 K. A partir du calcul du rapport entre les intensités des bandes intégrées à 3 et 11 K, la bande d'élongation C-H est en légère hausse à 11 K, mais de 5% seulement. Tandis que la bande de pliage H-C-H diminue avec la température. En combinant tous les rapports d'intensité, on estime approximativement un taux de dissociation du méthane de l'ordre de 7 % lors de la formation des radicaux méthyles.

III. Discussion

La réaction $\text{CH}_4 + \text{N}$ a été caractérisée en phase solide, à très basse température, sans apport énergétique extérieur pour les espèces à l'état fondamental CH_4 et N . Les expériences réalisées à une température de 3K, permettent de geler la réaction $\text{CH}_4 + \text{N}$ en réduisant la mobilité des espèces piégées, comme l'atome d'azote dans la phase solide. Laisser l'échantillon solide formé dans l'obscurité pendant une durée suffisamment longue permet à tous les réactifs piégés de relaxer vers l'état fondamental. C'est le cas notamment des radicaux et des espèces excitées qui pourraient être produits à partir de la source radicalaire à plasma. Cette méthode semble la plus adaptée pour s'assurer que la réaction étudiée est initiée par des réactifs à l'état fondamental et sans fournir d'énergie supplémentaire. L'apparition du produit de la réaction en induisant la mobilité des atomes d'azote à l'état fondamental entre 3 et 11 K, traduit le fait que la formation du radical méthyle CH_3 peut commencer à se produire à très basse température et sans apport énergétique extérieur.

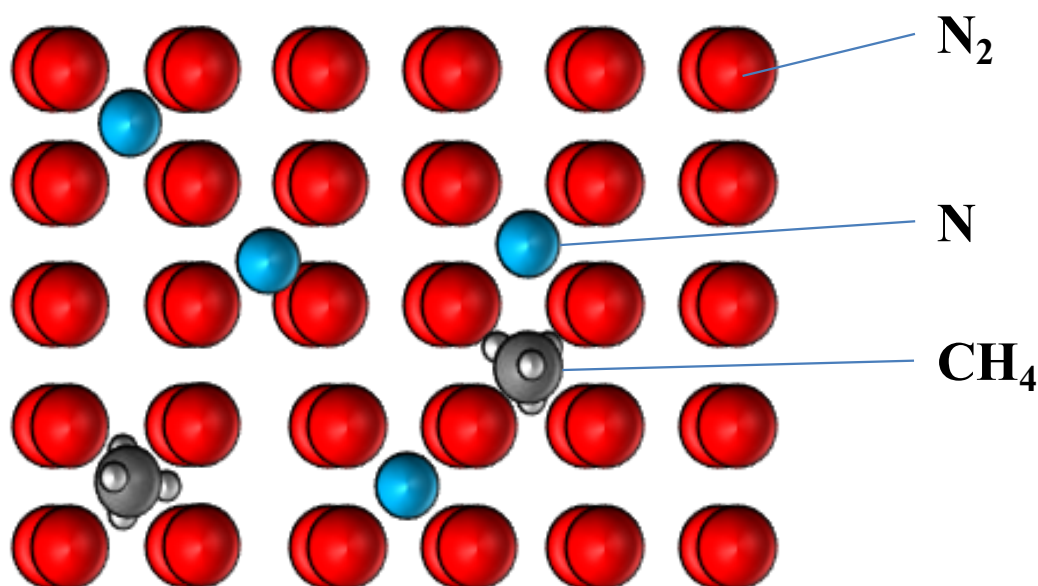
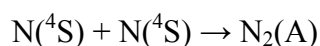
Théoriquement, les calculs ab-initio pour des réactions impliquant l'état fondamental de l'atome d'azote $\text{N}(^4\text{S})$ (Jursic, 1999; Roberto-Neto et *al.*, 2006), mais aussi le premier état excité $\text{N}(^2\text{D})$ (Kurosaki et *al.*, 1998; Takayanagi et *al.*, 1999; Takayanagi et *al.*, 2000; Ouk et *al.*, 2009; Ouk et *al.*, 2012) ont permis de caractériser les aspects énergétiques et dynamiques de ces réactions. Ces études ont également permis de tracer un diagramme d'énergie potentielle dans chacun des deux cas, présentés sur les figures III.1 A et B (page 58) Au contraire, aucun calcul n'a été réalisé pour des réactions impliquant le deuxième état excité de l'atome d'azote $\text{N}(^2\text{P})$ ou encore la molécule d'azote à l'état excité $\text{N}_2(\text{A})$. A la lecture du diagramme B, de la figure III.1, on peut dire que la réaction $\text{N} + \text{CH}_4$ impliquant des atomes d'azote à l'état fondamental ^4S ne peut théoriquement pas se faire : l'énergie d'activation de cette réaction est très importante et la réaction est fortement endothermique. En comparaison, on constate sur le diagramme A de la figure III.1, que la réaction impliquant les atomes d'azote à état excité ^2D présente une barrière d'activation très faible et peut conduire à la formation du radical CH_3 avec une énergie d'activation proche de zéro.

Expérimentalement, de nombreuses études ont été menées dans des expériences de collision de faisceaux en phase gazeuse (Ottinger et *al.*, 2001; Jauberteau et *al.*, 2002; Kowalski et *al.*, 2004; Balucani et *al.*, 2009) ainsi que lors d'expériences de bombardement ionique ou de photolyses d'azote solide (Wilson et *al.*, 2000; Cottin et *al.*, 2003; Moore et *al.*, 2003; Bennett et *al.*, 2006; Hodyss et *al.*, 2009; Hodyss et *al.*, 2011; Wu et *al.*, 2012) à très basse

température. Dans toutes ces études, le procédé de réaction d'abstraction H par les atomes d'azote $N(^2P/2D)$ a été proposé pour justifier la formation des radicaux CH_3 en tant que produit de la réaction de dissociation du méthane CH_4 . Dans notre étude, nous démontrons que les radicaux CH_3 peuvent être formés également en phase solide à partir de molécules de méthane CH_4 et d'atomes d'azote à l'état fondamental $N(^4S)$, comme précurseurs abondants dans les grains de glaces et ceci sans aucun apport énergétique extérieur.

A partir du suivi spectroscopique des échantillons, on constate que la réactivité du système $[N + CH_4]$ est observable à une température suffisante juste pour induire la mobilité des atomes d'azote dans la glace.

Ces atomes d'azote à l'état fondamental pouvant se déplacer librement dans l'échantillon solide, le procédé de recombinaison $N(^4S) - N(^4S)$ peut mener à la formation d'azote moléculaire excité $N_2(A)$ (Pravilov et *al.*, 1984) comme le montre la figure II.10 page 58 par la réaction :

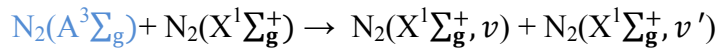


[CH₄/N/N₂ : 2/8/90]

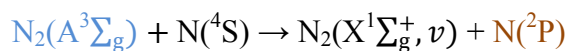
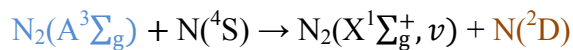
Figure III.10 Composition d'un échantillon solide contenant le système $[CH_4+N/N_2]$ à 3K

Comme l'illustre la figure III-10, nos échantillons solides $[CH_4 + N + N_2]$ formés à 3 K contiennent un faible pourcentage de méthane mais une plus grande quantité d'atomes d'azote

$N(^4S)$ et encore plus d'azote moléculaire $N_2(X)$. Dans un tel environnement, l'azote moléculaire $N_2(A)$ peut être produit de manière abondante. Cette espèce moléculaire est métastable et dispose d'une durée de vie d'environ 3.2 secondes en phase le solide. Elle peut donc être impliquée dans des processus de transfert énergétique avec les molécules d'azote contigües formant la matrice pour mener à la formation d'azote vibrationnellement excité $N_2(X, \nu)$ lors de la réaction :

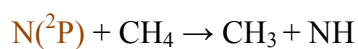
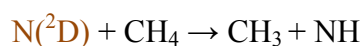
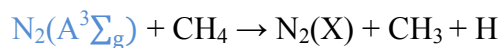


Elle peut également, dans ces matrices, où les atomes d'azote diffusent librement, mener à la formation d'atomes d'azote excités $N(^2D/^2P)$ à travers un second processus de transfert d'énergie favorable entre les molécules d'azote métastable $N_2(A)$ et les atomes d'azote $N(^4S)$ dans les réactions :



Une description plus complète des processus réactionnels pouvant se dérouler entre les espèces azoté N et N_2 au sein des échantillons solides est présentée au chapitre II.3.

Toutes ces espèces d'azote excitées formées, issues de la mobilité des atomes d'azote à l'état fondamental, à savoir $N_2(A)$, $N(^2P)$ et $N(^2D)$, peuvent réagir sans apport énergétique extérieur avec les molécules de méthane (Nadler et *al.*, 1980 ; Thompson et *al.*, 1991; Herron, 1999; Takayanagi et *al.*, 1999; Jauberteau et *al.* 2002; Savin et *al.*, 2003; Umemoto et *al.*, 2007), pour former le radical CH_3 .



Parmi toutes les réactions conduisant à la formation de radicaux CH_3 , seul le chemin réactionnel $\text{N}(^2\text{D}) + \text{CH}_4$, impliquant le premier état excité de l'azote atomique, a été théoriquement étudié par différents groupes (Kurosaki et al. 1998; Takayanagi et al. 1999 ; Takayanagi et al., 2000; Ouk et al., 2009; Ouk et al., 2012). Les deux autres chemins de réaction impliquant soit des atomes d'azote fortement excités dans la réaction $\text{N}(^2\text{P}) + \text{CH}_4$ soit des molécules d'azote métastable dans la réaction $\text{N}_2(\text{A}) + \text{CH}_4$ n'ont pas encore été étudiés et nécessiteraient des calculs pour être caractérisés énergétiquement. La détermination théorique de ces deux chemins de réaction est très importante pour obtenir une description claire de la réaction de formation du radical CH_3 à partir de méthane et impliquant les espèces réactives $\text{N}(^2\text{P})$ et $\text{N}_2(\text{A})$.

Conclusion

La réaction $\text{CH}_4 + \text{N}$ a donc été caractérisée en phase solide, à basse température, sans apport énergétique extérieur. Dans ce travail, à l'image des nuages moléculaires, les réactifs CH_4 et N sont dans leurs états fondamentaux. En raison de la mobilité réduite des espèces piégées en phase solide à des températures aussi basses que 3 K, la première étape de la réaction $\text{CH}_4 + \text{N}$ a pu être figée. Laisser l'échantillon solide formé à cette même température dans l'obscurité à l'abri de toute source d'énergie pendant un temps long en comparaison de la durée de vie d'espèces potentiellement excitées dans l'échantillon, permet à tous les réactifs piégés de relaxer jusqu'à leurs états fondamentaux, en particulier les radicaux et les espèces excitées sortant de la décharge à plasma. Cette méthode semble être la meilleure, voire la seule dans de telles conditions, pour s'assurer que les précurseurs impliqués dans la réaction $\text{CH}_4 + \text{N}$ isolée en phase solide, sont bien dans leurs états fondamentaux. Le produit de dissociation du méthane, le radical méthyle CH_3 , apparaît uniquement en chauffant l'échantillon progressivement entre 3 et 11 K.

Dans ces conditions, il semble donc que la seule hypothèse expliquant la réaction d'abstraction d'un atome H à partir du CH_4 , soit l'enrichissement du solide en espèces azotées réactives qui participent ensuite à la formation du CH_3 . Ces mêmes espèces issues d'un processus réactionnel en cascade initié par la recombinaison possible de simples atomes d'azote $\text{N}(^4\text{S})$ du fait de leur mobilité rendue possible à partir de 8 K en phase solide.

Dans ce cadre, les régions moléculaires contiennent probablement un nombre incalculable de corps glacés qui pourraient être le siège de réactions d'abstraction d'hydrogène en présence d'atomes d'azote à l'état fondamental menant à la formation des radicaux CH_3 sans aucune contribution énergétique extérieure et ce, même dans les régions les plus denses et les plus sombres où des rayons cosmiques ou des photons énergétiques pourraient être très peu présents. Ce type d'environnement, à première vue défavorable, pourraient ouvrir de nouvelles hypothèses dans le cadre de processus de formation ou de destruction d'un grand nombre d'espèces chimiques présentes dans les manteaux des grains interstellaires notamment à partir de réactions impliquant les radicaux CH_3 produits, ceux-ci étant très réactifs et connus pour pouvoir être impliqués dans la formation de molécules organiques complexes. Ces procédés physiques et chimiques essentiels jouent un rôle important dans la complexification chimique croissante des régions les plus froides connues. A travers ce travail, nous avons montré que la dissociation du méthane peut se produire à très basse température impliquant des atomes $\text{N}(^4\text{S})$. En l'absence de particules de rayons cosmiques et de photons énergétiques, la réaction $\text{CH}_4 + \text{N}$ est d'une importance capitale aussi bien dans la formation d'espèces très réactives, tels que les radicaux CH_3 , que dans la modélisation du cycle de vie d'espèces stables comme le méthane. En effet, de nombreuses recherches citées dans ce travail, notamment les travaux réalisés par Gibbs en 2004, Daranlot et *al.* en 2013 et Maret en 2006, ont déjà montré que de grandes quantités d'azote atomique existent en phase gazeuse dans les nuages moléculaire et qu'ils bombardent constamment les gains de glace. Ces atomes d'azote pénétrant dans le manteau diffusent alors jusqu'à être impliqués dans divers processus chimiques de formation d'autres espèces moléculaires. En 2004, Geppert et *al.* montrent que la réaction suspectée jusque là comme majoritaire dans la formation de la molécule d'azote, issue de la recombinaison $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{e}^-$, mène majoritairement à la formation de l'espèce NH et d'atome d'azote N (Geppert et *al.*, 2004). Cette même conclusion permet à Maret en 2006 d'en déduire que la formation d'azote au sein des grains de glace doit être issue majoritairement de la recombinaison des atomes d'azote dans les grains de glace (Maret en 2006). Dans une telle situation, le processus de recombinaison entre les azotes à l'état fondamental $\text{N}(^4\text{S}) - \text{N}(^4\text{S})$, conduisant à la formation d'une molécule d'azote fortement excitée, peut donc être très fréquent et mener à l'enrichissement des manteaux des grains de glace en espèce azotée $\text{N}(^2\text{D}/^2\text{P})$ et $\text{N}_2(\text{A})$.

Bibliographie

Albert, S., Bauerecker, S., Boudon, V., Brown, L. R., Champion, J.-P., Loete, M., Nikitin, A., Quack, M., 2009. Global Analysis of the High Resolution Infrared Spectrum of Methane $^{12}\text{CH}_4$ in the Region from 0 to 4800 cm^{-1} . *Chem. Phys.*, 356, 131

Altwegg K., Balsiger H., Bar-Nun A., Berthelier J.-S, Bieler A., Bochslers P., Briois C., Calmonte U., Combi M.R., Cottin H., De Keyser J., Dhooghe F., Fiethe B., Fuselier S. A., Gasc S., Gombosi T.I., Hansen Kenneth C., Haessig M., Jäckel Annette, Kopp Ernest, Korth Axel, Le Roy L., Mall U., Bernard M., Olivier M., Tobias O., Henri R., Martin R., Thierry S., Chia-Yu T., James H.W., Peter W., 2016. Prebiotic chemicals — amino acid and phosphorus — in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Science Advances*, 2, 1

Amicangelo J.C. Collier J.R., Dine C.T., Saxon N.L., Schleicher R.M., 2007. Matrix isolation infrared observation of N_3 using a nitrogen microwave discharge plasma source. *Molecular Physics*, 105, 989

Azenkenga A., Khaitab Y.G., Hoffmann M.R., 2007. Second-order generalized Van Vleck perturbation theory calculations of potential energy curves for the dissociation of the C–H bond in methane. *Molecular Physics*, 105, 2819

Balucani N., Bergeat A., Cartechini L., Volpi G.G., Casavecchia P., Skouteris D., Rosi M., 2009. Combined Crossed Molecular Beam and Theoretical Studies of the $\text{N}(^2\text{D}) + \text{CH}_4$ Reaction and implications for atmospheric models of Titan. *J. Phys. Chem. A*. 113, 11138

Baratta G. A., Leto G., Palumbo, M. E., 2002. *Astronomy & Astrophysics*, 384, 343. A comparison of ion irradiation and UV photolysis of CH_4 and CH_3OH

Bennett C.-J., Jamieson C. S., Osamura Y., Kaiser R. I., 2006. Laboratory studies on the irradiation of methane in interstellar, cometary, and solar system ices. *AJ*, 653, 792

Caselli, P., Walmsley, C. M., Terzieva, R., Herbst, E., 1998. *Astrophysical Journal*, 499, 234

Coletti F., Bonnot A.M., 1977. Lifetime measurements of the $\text{B}^3\Pi_g$ state of diatomic nitrogen using laser excitation. *Chem. Phys. Letters* 45, 3

Cottin H., Moore M. H., Benilan Y., 2003. Photodestruction of relevant interstellar molecules in ice matrices. *The astrophysical journal*, 590, 874

Daranlot S.J., Hincelin U., Bergeat A., Costes M., Loison J.-C., Wakelam V., Hickson K. M., 2012. Elemental nitrogen partitioning in dense interstellar clouds. *PNAS*, 109, 10233

Daranlot J., Hu X., Xie C., Loison J.-C., Caubet P., Costes M., Wakelam V., Xie D., Guo H., Hickson K.M., 2013. Low temperature rate constants for the $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}(X^2\Pi_r)$ reaction.

Implications for N₂ formation cycles in dense interstellar clouds. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 13888

Duchovic R.J., Hase W.L., Schlegel H. B., 1984. Analytic Function for the H + CH₃ ↔ CH₄ potential energy of surface. *J. Phys.Chem.*, 88, 1339

Dutuit O., Carrasco N., Thissen R., Vuitton V., Alcaraz C., Pernot P., Balucani N., Casavecchia P., Canosa A., Le Picard S.D., Loison J.-C., Herman Z., Zabka J., Ascenzi D., Tosi P., Franceschi P., Price S.D., Lavvas P., 2013. Critical Review of N, N⁺, N₂⁺, N⁺⁺, and N₂⁺⁺ main production processes and reactions of relevance to Titan's Atmosphere. *The astrophysical journal supplement series*, 204, 20

Garrod R.T., 2013. A three-phase chemical model of hot cores: the formation of glycine. *The Astrophysical Journal*, 765, 60

Garrod R.T., Herbst E., 2006. Formation of methyl formate and other organic species in the warm-up phase of hot molecular cores. *A. &A.*, 457, 927

Garrod R.T., Widicus Weaver S.L., Herbst E., 2008 Complex chemistry in star-forming regions: an expanded gas-grain warm-up chemical model.. *The Astrophysical Journal*, 682, 283

Geppert, W. D.; Thomas, R.; Semaniak, J.; Ehlerding, A.; Millar, T. J.; Oesterdahl, F., Af Ugglas, M.; Djuric, N.; Paal, A.; Larsson, M., 2004. Dissociative Recombination of N₂H⁺: Evidence for Fracture of the N—N Bond. *Astrophysical journal*, 609, 459

Gibbs E. L., Mumma M.J., Dello Russo N., DiSanti M.A., Magee-Sauer K., 2003. Methane in Oort cloud comets. *Icarus*, 165, 391

Gibbs E.L., Whittet D.C.B., Boogert A.C.A, Tielens A.G.G.M., 2004 Interstellar ice: The infrared space observatory Legacy. *Astrophysical Journal*, 151, 35

Guerra V., Sa P. A., Loureiro J., 2001. Role played by the N₂(A³Σ_u⁺) metastable in stationary N₂ and N₂ - O₂ discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34, 1745

Guerra V., Tatarova E., Ferreira C. M., 2002. Kinetics of metastable atoms and molecules in N₂ microwave discharges. *Vacuum*, 69,171

Herron John T., 1999. Evaluated Chemical Kinetics Data for reactions of N(²D) , N(²P) and N₂(A³Σ_u⁺) in the gas phase. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 28, 1453

Hily-Blant P., Walmsley M., Pineau des Forêts G., Flower D. , 2010. Nitrogen chemistry and depletion in starless cores. *A&A*, 513, A41

Hodyss R., Howard H. R., Johnson P. V., Goguen J. D., Kanik I., 2011. Formation of radical species in photolyzed CH₄:N₂ ices. *Icarus*, 214, 748

Hodyss R., Johnson P. V., Stern J. V., Goguen J. D., Kanik I., 2009. Photochemistry of methane–water ices. *Icarus*, 2009, 338

Jamieson Corey S., Kaiser Ralf, 2007. I. Isotopic study of the formation of the azide radical (N₃).. *Chem. Phys. Letters*, 440, 98

Jauberteau J. L., Jauberteau I., Cinelli M. J., Aubreton J., 2002. Reactivity of methane in a nitrogen discharge afterglow. *New Journal of Physics* 4, 39

Jursic B. S., 1999. High-level ab initio computational study of doublet and quartet nitrogen reaction with methane. *International Journal of Quantum Chemistry* 71, 481

Kaiser R.I., Roessler K., 1998. Theoretical and laboratory studies on the interaction of cosmic-ray particles with interstellar ices. III. Supra-thermal chemistry-induced formation of hydrocarbon molecules in solid methane (CH₄), ethylene (C₂H₄), and acetylene (C₂H₂). *The Astrophysical Journal Letters*, 503, 959 – 97

Kaiser R.I., Maityab ab S., Jones B.M., 2014. Infrared and reflectron time-of-flight mass spectroscopic analysis of methane (CH₄)–carbon monoxide (CO) ices exposed to ionization radiation – toward the formation of carbonyl-bearing molecules in extraterrestrial ices. *Physical Chemistry Chem. Phys.*,16, 3399

Kajihara H., Okada F., Koda S.,1994. Multi-photon induced atomic nitrogen production in a low-temperature nitrogen crystal, *Chem. Phys.*,186, 395

Kowalski A., Pranszke B., Ottinger C., 2004. Hot-atom chemiluminescence: a beam study of the N(²D) +CH₄ system. *Chem. Phys. Letters*, 383, 156

Kurosaki Y., Takayanagi T., Sato K., Tsunashima S., 1998. Ab initio molecular orbital calculations of the potential energy surfaces for the N(²D) + CH₄ reaction. *J. Chem. A.* 102, 254

Kuszner D., Schwentner N., 1993. Vibrational relaxation in the lowest electronically excited state of N₂ in solid Kr and Xe. *J. Chem. Phys.*, 98, 9

Maret S., Bergin E.A., Lada C. J., 2006. A low fraction of nitrogen in molecular form in a dark cloud. *Nature*. 442, 425

Markwick, A.J.; Millar, T.J.; Charnley, S. B., 2000. On the abundance gradients of organic molecules along the TMC-1 ridge. *Astrophysical Journal* 535, 256

Milligan D.E., Jacox M.E., 1967. Infrared and ultraviolet spectroscopic study of the products of the vacuum ultraviolet photolysis of methane in ar and n₂ matrices. the infrared spectrum of the free radical CH₃. *J. Chem. Phys.*, 47, 5146

Moore M.H., Hudson R.L., 2003. Infrared study of ion-irradiated N⁻-dominated ices relevant to Triton and Pluto: formation of HCN and HNC. *Icarus* 161, 486

Moore M.H., Hudson R.L., 2005. Production of complex molecules in astrophysical ices. astrochemistry: recent successes and current challenges, proceedings of the 231st symposium of the international astronomical union held in Pacific Grove, California, USA. Ed Lis, Dariusz C.; Blake, Geoffrey A. Herbst, Eric, Cambridge University Press, 247

Müller H.S.P., Belloche A., Xu L.-H., Lees R.M., Garrod R.T., Walters A., van Wijngaarden J., Lewen F., Schlemmer S., Menten K.M., 2016. Exploring molecular complexity with ALMA (EMoCA): Alkanet thiols and alkanols in Sagittarius B2(N₂). *Astronomy & Astrophysics*, 587, 92

Nadler I., Setser D.W., Rosenwaks S., 1980. Production of the N₂ (A³Σ_u⁺) Herman infrared system by the energy pooling reaction of N₂ metastable nitrogen molecules. *Chem. Phys. Letters*, 72, 3

Öberg K.I., Boogert A.C.A., Pontoppidan K.M., Blake G.A., Evans N.J., Lahuis F., van Dishoeck E.F., 2008. The c2d Spitzer spectroscopy survey of ices around low-mass young stellar objects, III: CH₄. *The Astrophysical Journal*, 678, 1032

Ogilvie J.F., Chou S.-L., Lin M.-Y., Cheng B.-M., 2011. Mid-infrared spectra of methane dispersed in solid neon and argon. *Vib. Spectrosc.* 57, 196

Ohishi M., Kaifu N., 1998. Chemical and physical evolution of dark clouds. Molecular spectral line survey toward TMC-1. *Faraday Discuss.* 109, 205

Ottinger Ch., Kowalski A., 2001. Hot-atom chemiluminescence: a beam study of the N(⁴S) + CH₄. *Chem. Phys. Letters*, 339, 53.

Ouk C.-M., Zvereva-Loëte N., Bussery-Honvault B., 2009. Towards a converged barrier height for the entrance channel transition state of the N(²D) + CH₄ reaction and its implication for the chemistry in Titan's atmosphere. *Chem. Phys. Letters*, 515, 13

Ouk C.-M., Zvereva-Loete N., Scribano Y., Bussery-Honvault B., 2012. Transition State Theory Thermal Rate Constants and RRKM-Based Branching Ratios for the N(²D)+ CH₄ Reaction Based on Multi-State and Multi-Reference Ab Initio Calculations of Interest for the Titan's Chemistry. *Journal of Computational Chemistry*, 33, 2211

Padovani M., Galli D., Glassgold A. E., 2009. Cosmic-ray ionization of molecular clouds.. *Astronomy & Astrophysics*. 2009

Pan S.L., Zumofen G., Dressler K., 1987. Vibrational relaxation in the A³Σ_u⁺ state of N₂ in rare gas matrices. *J. Chem. Phys.* 87, 3482

Pravilov A.M., Smirnova L.G. Vilesov A.F., 1984. Kinetics photorecombination of N(⁴S) atoms. Vegard-Kaplan bands. *Chem. Phys. Letters*, 109, 4

Roberto-Neto O., Ornellas F. R., Machado F. B.C., 2006. Energetic, structural, and kinetic characterization of the hydrogen abstraction reaction $N(^4S) + CH_4 \rightarrow NH(X^3\Sigma^-) + CH_3$. *Chem. Phys. Letters.*, 432, 403

Ruffle D.P., Herbst E., 2001. New models of interstellar gas grain chemistry II. Surface photochemistry in quiescent core. *Monthly notices of the royal astronomical society*, 322, 770

Sandford B., 1999. Variations in the strength of the infrared forbidden 2328.2cm^{-1} fundamental of solid N_2 in binary mixtures. *Spectrochim Acta A. Mol Biomol Spectrosc.*, 55, 2455
Sato K., Misawa K., Kobayashi Y., Matsui M., Tsunashima S., Kurosaki Y., Takayanagi T., Measurements of Thermal Rate Constants for the Reactions of $N(^2D/^2P)$ with C_2H_4 and C_2D_4 between 225 and 292 K., 1999. *J. Phys. Chem. A.*, 103, 43, 8650

Savin Sergey Y., Lee Hwaung, Song H. Keun, Na B-K, 2003. The effect of vibrational excitation of molecules on plasma chemical reactions involving methane and nitrogen. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 23, 1

Sayer R.J., Prince R.H., Duley W.W., 1981. Site effects on N and O luminescence in electron-irradiated Neon films. *Physica status solidi*, 105, 727

Schuppan F., Becker J.K., Black J.H.S., 2012. Casanova Cosmic-ray-induced ionization in molecular clouds adjacent to supernova remnants. *Astronomy & Astrophysics* 541, A126

Takayanagi T., Kurosaki Y., Sato K., Misawa K., Kobayashi Y., Tsunashima S., 1999. Kinetics studies on the $N(^2D, ^2P) + CH_4$ and CD_4 reactions: The role of nonadiabatic transitions on thermal rate constants. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103, 250

Takayanagi T., Kurosaki Y., Yokoyama K., 2000. Ab initio calculations for the $N(^2D) + CH_4$ reaction: does the $N(^2D)$ atom really insert into CH bonds of alkane molecules?. *International journal of quantum chemistry*. 79, 190

Thompson W.R., Henry T.J., Schwartz J.M., Khare B.N.S.C., 1991. Plasma discharge in N_2+CH_4 at low pressures: experimental results and applications to Titan. *Icarus* 90, 57

Tinti D., Robinson G., 1968. Kaplan and second positive systems of N_2 in solid rare gases. *J. Chem. Phys* 49, 3229

Umemoto H., 2007. Production yields of H(D) atoms in reactions of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ with C_2H_2 , C_2H_4 , and their deuterated variants. *J. Chem. Phys*, 127, 014304

Walraven J.T.M., Eliel E.R., Silvera Isaac F., 1979. An atomic beam technique for the study of active solid nitrogen. *Physics Letters*, 73A, 119

Waszczak A., 2013. Hydrogen and nitrogen cosmochemistry: a review. Ge 232 term paper

Wilson Eric H., Atreya Sushil K., 2000. Sensitivity studies of methane photolysis and its impact on hydrocarbon chemistry in the atmosphere of Titan. *Journal of geophysical research*, 105, 20263

Wu Y.-J. Wu C.Y.R., Chou S.-L., Lin M.-Y., Lu H.-C., Lo J.-I., Cheng B.-M., 2012. Spectra and Photolysis of Pure Nitrogen and of Methane Dispersed in Solid Nitrogen with VUV Light. *Astrophysical Journal*, 746, 175

Young R.A., 1996. Reaction of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ with atomic nitrogen. *Canadian Journal of Chemistry*, 44, 1171

IV.

**REACTIVITE DE LA MOLECULE NH_3 EN
PRESENCE D'AZOTE $\text{N}({}^4\text{S})$:**

FORMATION D'HYDRURES NH ET NH_2

Introduction

L'ammoniac est l'une des molécules simples les plus importantes susceptible d'être la source d'enrichissement en molécules comportant des liaisons N-H et N-N menant à la formation de molécules complexes dans l'espace interstellaire comme dans certaines atmosphères planétaires. L'étude des propriétés et l'observation des molécules d'ammoniac dans l'espace ainsi que des simulations en laboratoire ont dû être effectuées pour fournir une description claire du rôle des molécules de NH_3 dans l'activité chimique du milieu interstellaire et d'autres systèmes planétaires. Le groupe d'Hofstadter (Hofstadter et *al.*, 1989) souligne l'importance des variations latitudinales de l'ammoniac dans l'atmosphère d'Uranus, à partir de l'analyse d'une carte radio de la planète réalisée grâce au Very Large Array, tandis que celui de Loeffler (Loeffler et *al.*, 2006) réalise des simulations en laboratoire par chauffage de glaces mixtes eau-ammoniac préalablement irradiées avec des protons pour simuler la présence d'ions énergétiques dans l'environnement de Saturne. Ils montrent que des éruptions de bulles à haute pression de molécules d'hydrogène et d'azote pourraient être dues à la décomposition radiolytique de glaces mixtes eau-ammoniac, l'un des phénomènes responsables des variations d'abondances du NH_3 . Ces abondances de NH_3 ont également été comparées aux températures et aux processus de photodissociation de certaines galaxies proches. L'équipe de Takano (Takano et *al.*, 2013) détermine que les régions galactiques aux températures les plus basses, ont tendance à avoir de plus faibles abondances d'ammoniac. Cependant, leurs études arrivent à la conclusion que les faibles abondances d'ammoniac ne peuvent être expliquées que par les effets de photodissociation et que d'autres procédés chimiques doivent être impliqués dans l'évolution de ces abondances. En d'autre terme, cet ammoniac interstellaire, considéré comme issu des nuages moléculaires (Kenne et *al.*, 1983), pourrait bien être une importante source de formation d'espèces réactives d'hydrures d'azote portant la liaison N-H telles que NH et NH_2 ou N_2H_3 . Toutefois, depuis la détection des premières molécules azotées interstellaires (Cheung et *al.*, 1968), les rapports des trois hydrures d'azote simples $\text{NH}:\text{NH}_2:\text{NH}_3$ se sont révélés être fortement dépendants des conditions des nuages moléculaires. En 1991, Millar et son équipe (Millar et *al.*, 1991) prédisent une valeur d'abondance relative de $\text{NH}_2/\text{NH}_3 > 3$, valeur pourtant incompatible avec les observations du groupe de van Dishoeck (van Dishoeck et *al.*, 1993) ou encore avec celles du groupe de Hily-Blant (Hily-Blant et *al.*, 2010). Van Dishoeck et *al.* mesurent une abondance relative NH_2/NH_3 de 1:2 et Hily-Blant et *al.* quant à eux rapportent des valeurs

d'abondances relatives observées de $\text{NH}:\text{NH}_2:\text{NH}_3$ respectivement égale à 5:1:300 dans l'enveloppe froide de IRAS16293-2422. De telles disparités dans les mesures d'abondance relatives des espèces NH_2 et NH_3 ont poussé de nombreux groupes à affirmer que l'origine du radical NH_2 est due à une grande variété de mécanismes chimiques dépendant des conditions des nuages moléculaires.

Il est bien établi que la photodissociation du NH_3 conduit principalement à la formation des radicaux NH et NH_2 comme premiers photo-produits. De nombreuses études en laboratoire ont concentré leur recherche sur cette formation de NH_2 à partir de processus faisant intervenir des photons UV sur des glaces analogues à celles observées dans l'espace (Gerakines et al., 1996; Zheng et al., 2008). Ces simulations permettent d'imiter les processus de photochimie d'objets glacés exposés à des rayonnements UV à l'instar de différentes régions, tels que les nuages interstellaire, les anneaux de Saturne, les comètes et les atmosphères planétaires. Dans ce même contexte, des études antérieures menées par les groupes de Miligan et Schnepf ont déjà caractérisé la formation du radical NH_2 (Miligan & Jacox, 1965; Schnepf & Dressler 1960) à travers des études de photolyse d'ammoniac solide formé à 14 K, où la vibration fondamentale infrarouge du NH_2 était mesurée à 1499 cm^{-1} .

Dans ces études tournées vers la décomposition de l'ammoniac, le radical NH_2 est caractérisé uniquement par le signal du mode vibrationnel de pliage aux environs de 1500 cm^{-1} . L'élongation NH est malheureusement partiellement obscurcie par de larges bandes d'absorption IR induites par des agrégats d'ammoniac. De même, en 1984, Nishi et al. (Nishi et al., 1984) mettent en évidence la formation d'un complexe d'hydrogène de type $(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)$ sur la surface d'une glace d'ammoniac irradiée. Plus récemment, le groupe de Loeffler (Loeffler et al., 2010) réalise la photolyse UV d'échantillons solides formés à 40 K d'ammoniac et d'ammoniac-dihydraté. Il suit l'irradiation de ces échantillons en utilisant la spectroscopie infrarouge et la spectrométrie de masse et observe également la formation du radical NH_2 comme produit primaire de cette photodissociation. Dans ce contexte, la photolyse UV de glace d'ammoniac à 3 K, a déjà été étudié par notre groupe dans le passé (Zins & Krim, 2011) confirmant les résultats obtenus par le groupe de Loeffler. Le seul signal IR dû à la photodissociation du NH_3 solide qui était détecté était une large bande d'absorption due au radical NH_2 située autour de 1500 cm^{-1} (Figure IV.1).

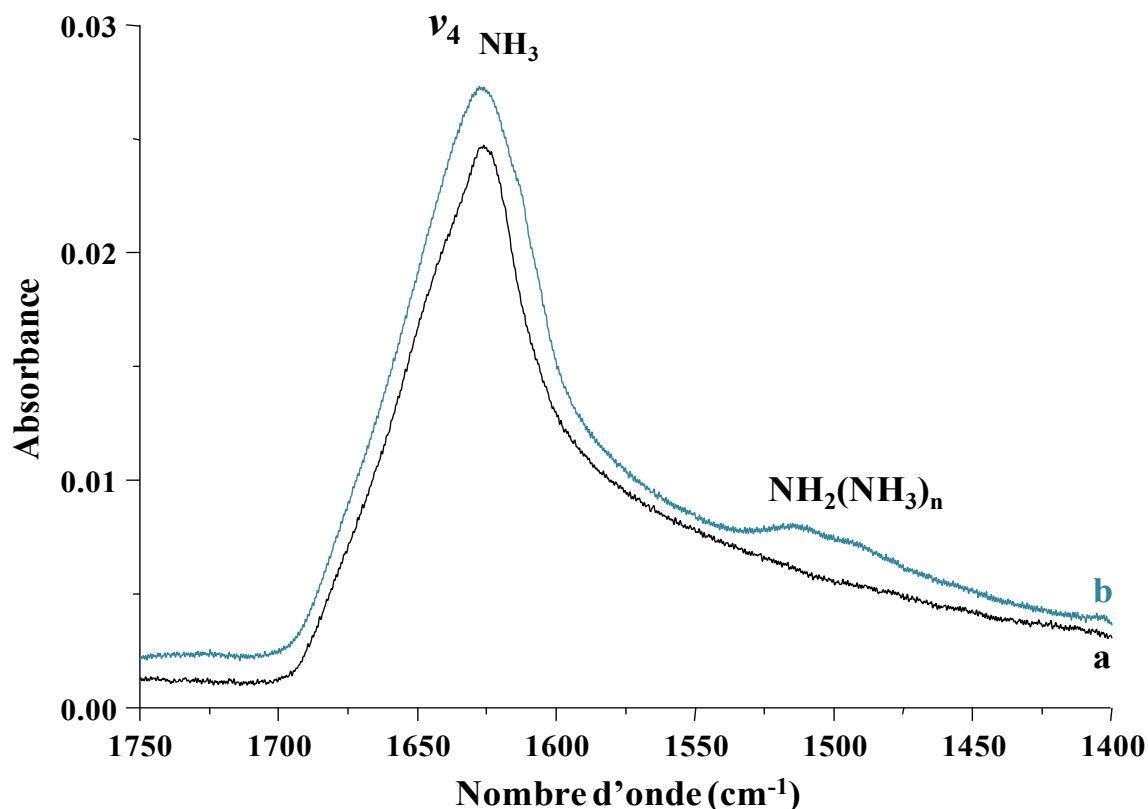


Figure IV.1: Irradiation UV d'une glace d'ammoniac formée à 3 K. a) Spectre de la glace d'ammoniac enregistrée à 3K, b) Spectre enregistré après 30min d'irradiation UV

A partir d'expériences similaires d'irradiation UV du NH_3 , mais en cette occurrence piégée en matrice de néon, cette bande fut attribuée au produit de fragmentation de l'ammoniac: le radical NH_2 pris au piège dans un agrégats de NH_3 .

De manière générale, jusqu'à récemment, l'ensemble de ces simulations expérimentales (Garakines et al., 1996; Schnepf & Dressler, 1960; Zheng et al., 2008; Zins & Krim, 2011) laissait donc penser que la formation du radical NH_2 prenait uniquement son origine, ou du moins très majoritairement, dans la photo-dissociation de molécules NH_3 . Pourtant en 2013 dans son travail de modélisation de la formation de la glycine au sein des régions denses, R.T. Garrod (Garrod, 2013) apporte un nouveau regard sur d'autres chemins de formation possibles du radical NH_2 dans les glaces interstellaires. Selon ce modèle, le radical NH_2 pourrait simplement résulter de la dissociation de molécules d'ammoniac produite par le radical OH , et ceci de manière plus importante que dans le cas de la photo-dissociation ou de bombardement par des particules cosmiques. Néanmoins, dans cette simulation, seuls ces cas de figure de formation du radical NH_2 sont pris en compte. Le but du travail de thèse présenté ici est donc de démontrer qu'une troisième voie de formation de ce même radical est possible également sans apport énergétique extérieur, simplement grâce à la présence d'atomes d'azote à l'état

fondamental dans les glaces interstellaires. Comme dans le cas de la réaction avec le méthane, la simple induction d'une mobilité des atomes d'azote à l'état fondamental associé à l'aspect thermique des grains de glaces généralement à 10 K pourrait induire une complexité importante dans la chimie des espèces hydro-azotées au sein des nuages moléculaires. En effet, dans certaines régions froides, l'azote est considéré comme l'un des cinq éléments les plus abondants (Waszczak A., 2013). Knauth et *al.* (Knauth et *al.*, 2004) détectent la molécule N_2 dans l'espace interstellaire, avec une densité de colonne de $4,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, de plusieurs ordres de grandeur inférieurs à celle de l'azote atomique $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, illustrant ainsi que c'est sous sa forme atomique que l'azote pourrait être présent en majorité dans certaines régions du milieu interstellaire. D'autre part, plusieurs modèles de chimie interstellaire gaz-grain prédisent que la molécule N_2 doit être formée sur les manteaux de glace par la réaction d'addition $N + N$ et qu'une grande partie de l'azote manquant dans les observations par rapport aux simulations pourrait être condensée dans les grains de glace. Dans ce contexte, à partir de la recombinaison d'atomes d'azote $N + N$ sur les manteaux de glace, la réaction impliquant NH_3 et N pourrait être également très fréquente.

Paradoxalement, à notre connaissance à ce jour, aucune étude théorique n'a encore été menée pour tenter de décrire la réactivité d'atomes d'azote avec des molécules d'ammoniac NH_3 , tant pour l'état fondamental des atomes d'azote que dans le cas d'états excités. En se basant sur de précédents modèles théoriques comme $N + CH_4$, la réactivité impliquant les atomes d'azote à l'état excité $N(^2D)$ et $N(^2P)$ doit être importante. Ces modèles ont mis en évidence le caractère exothermique et les énergies d'activation quasi-inexistantes des réactions du type $N(^2D/^2P) + \text{molécule}$. A l'inverse, les réactions du type $N(^4S) + \text{molécule}$ sont prédites pour être très endothermiques et présentent de hautes énergies d'activation. Pour cela, comme déjà mentionné dans le cas du système $[N(^4S) + CH_4]$, elles sont considérées peu favorables voire impossibles sans apport énergétique extérieur.

Même en l'absence de modèles théoriques $N_{x(x=1,2)} + NH_3$, notre étude expérimentale permet de mettre en évidence que la réaction d'abstraction de l'atome d'hydrogène à partir de la molécule NH_3 est possible sans apport énergétique extérieur, ceci simplement en induisant la mobilité des atomes d'azote à l'état fondamental, en phase solide. Ceci est donc la toute première étude expérimentale portant sur la réactivité des espèces N et NH_3 , réalisée en phase solide, à très basse température. Cette étude doit permettre la caractérisation des 3 espèces d'hydrures d'azote simples $NH:NH_2:NH_3$ à travers le processus réactionnel $N + NH_3 \rightarrow NH + NH_2$, mais dans des conditions différentes de celles impliquant des photons ou des particules de haute énergie.

I. Caractérisation de la réaction : $N(^4S) + NH_3$

1. Formation du radical NH_2

La figure IV.2a montre le spectre d'un échantillon obtenu par coinjection de gaz d'ammoniac NH_3 et du mélange gazeux N/N_2 à 3 K; l'échantillon formé est alors constitué de $[N + NH_3 + N_2]$. A titre de référence, un spectre de l'échantillon ne contenant que les réactifs NH_3 et N_2 , à la même température, est représentée sur la figure IV.2b; l'échantillon formé est alors constitué dans ce cas de $[NH_3 + N_2]$. La comparaison entre ces deux spectres révèle qu'à 3 K, il n'y a pas de nouveau produit issu d'une hypothétique réaction entre NH_3 et N . En 2010, Loeffler et *al.* caractérisent en phase solide le radical NH_2 par un signal d'absorption IR autour de 1508 cm^{-1} . Un grossissement de la région spectrale de NH_2 autour de 1500 cm^{-1} est donc montré sur la figure IV.3 pour confirmer l'absence du radical NH_2 dans nos conditions expérimentales. Comme dans le cas du système $[N(^4S) + CH_4]$, nous pouvons confirmer qu'aucune réaction ne se déroule entre des molécules d'ammoniac et d'atomes d'azote à l'état fondamental dans les échantillons solide à 3 K.

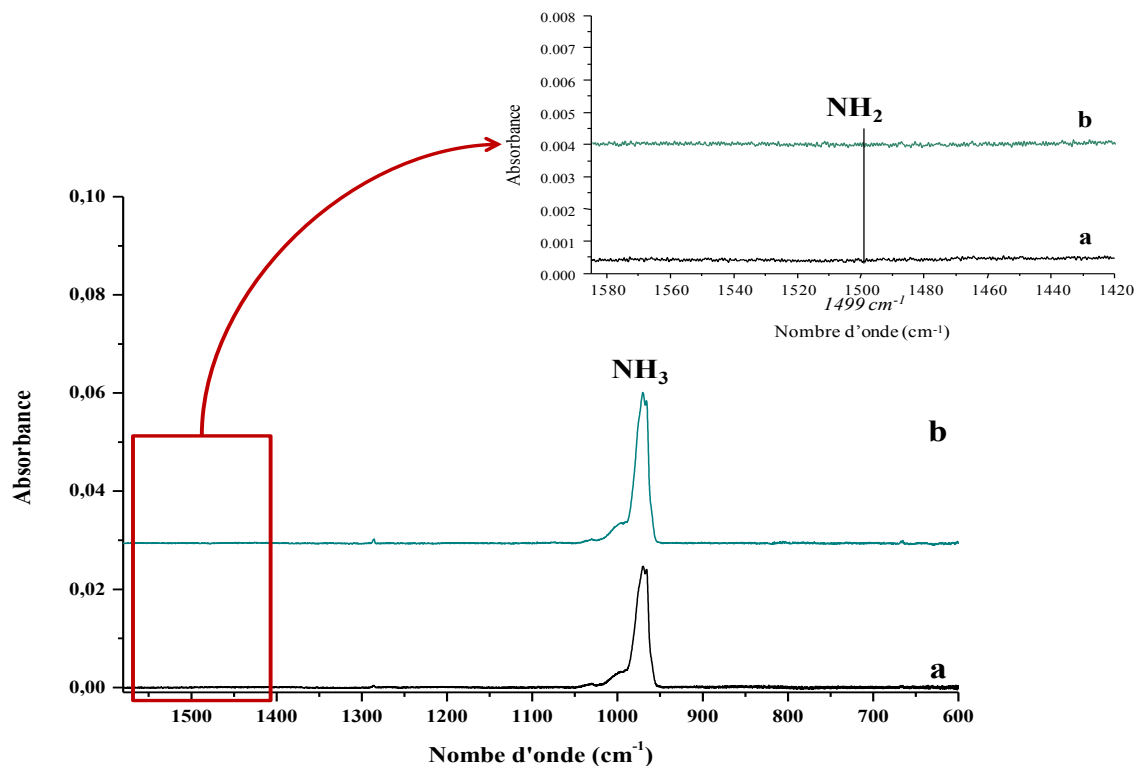


Figure IV.2: Région spectrale du mode vibrationnel d'élongation symétrique de NH_3 et NH_2 . a) Echantillon solide $[NH_3 + N + N_2]$ obtenu par coinjection de NH_3 et du mélange N/N_2 à 3 K. b) Echantillon solide $[NH_3 + N_2]$ obtenu par coinjection de NH_3 et N_2 à 3 K.

Comme dans le cas du système $[N(^4S) + CH_4]$, les échantillons solides obtenus à 3 K sont laissés dans le noir à l'abri de toutes sources d'énergie telles que la lumière ambiante ou le rayonnement IR de notre spectromètre, pour plusieurs heures. Cet isolement de toute source énergétique permet de confirmer l'état fondamental des espèces impliquées contenues dans les échantillons et impliquées dans le processus réactionnel du système $[N(^4S) + NH_3]$. Après plusieurs heures dans l'obscurité, le spectre infrarouge de l'échantillon enregistré est similaire au premier spectre obtenu pour la co-déposition de N et NH_3 . On peut donc confirmer que les échantillons obtenus après un long temps de relaxation des espèces dans le noir sont bien composés d'espèces à l'état fondamental et qu'aucune réaction n'a été constatée lors de cette isolation à 3 K. A si basse température, les atomes et les espèces moléculaires ne disposent pas d'énergie suffisante pour pouvoir se déplacer dans le solide. En conséquence la probabilité de rencontre entre les éléments du système en phase solide est réduite. L'échantillon a ensuite été progressivement chauffé jusqu'à 10 K pour induire une mobilité des atomes d'azote, température moyenne connue des grains de glace des nuages moléculaires et ainsi provoquer thermiquement une suite de réaction impliquant les précurseurs N et NH_3 . La figure IV.3 présente les spectres de deux échantillons de NH_3 en matrice d'azote formé à 3 K puis réchauffés. L'échantillon présenté dans le spectre a ne contient que de l'ammoniac alors que le spectre b contient également des atomes d'azotes. La gamme spectrale du mode d'élongation symétrique du radical NH_2 permet ici de constater l'apparition d'une bande vibrationnelle à 1508 cm^{-1} dans l'échantillon $[N/N_2 + NH_3]$, ces bandes étant absentes du spectre de l'échantillon $[N_2 + NH_3]$.

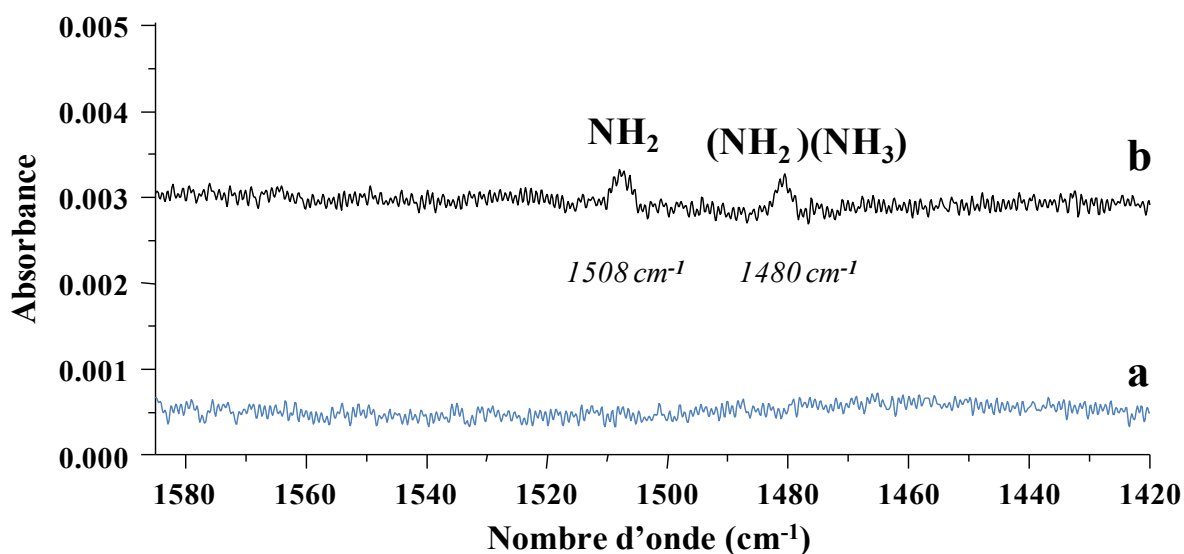


Figure IV-3 Région spectrale du mode vibrationnel d'élongation symétrique NH. Chauffage à 10 K d'un échantillon formé par coinjection de NH_3 et N/N_2 à 3 K. a) Echantillon solide $[NH_3 + N + N_2]$ obtenu par

coinjection de NH₃ et du mélange N/N₂ à 3 K. b) Echantillon solide [NH₃ + N₂] après chauffage à 10 K. Tous les spectres sont enregistrés à 3 K.

2. Formation d'agrégats (NH₂)(NH₃)_n

Des expériences similaires ont été réalisées en faisant varier la quantité de NH₃ injecté lors de la coinjection des réactifs NH₃ + N/N₂. Trois échantillons pour des concentrations d'ammoniac différentes ont ainsi été enregistrés; les régions spectrales du mode vibrationnel de pliages du NH₃ et du mode vibrationnel déformation du NH₂ sont ainsi représentées sur les figures IV.4. Sur chacune de ces figures apparaissent 3 spectres correspondant à l'augmentation d'ammoniac présent dans l'échantillon, dans l'ordre croissant pour les spectres a, b puis c. Ces figures permettent d'observer l'influence de la concentration en ammoniac dans les échantillons contenant [N(⁴S) + NH₃]. Afin d'avoir un ordre de grandeur de ces concentrations dans l'échantillon étudié, la densité de colonne d'ammoniac n (molécule.cm⁻²) a été calculée pour chaque échantillon à partir de la bande d'absorption et du coefficient d'extinction associé (Richey et al., 2012) ($A = 1.2 \times 10^{-17}$ molécule. cm⁻²). Les densités de colonnes sont définies comme suit (Bennett et al., 2004):

$$n = \frac{\ln 10 \int I(\nu) \cos(8^\circ)}{A \cdot 2}$$

Où $\int I(\nu)$ en cm⁻¹ est la surface de la bande d'absorption du mode de vibration de l'espèce chimique considérée. Le facteur de correction $\cos(8^\circ)$ prend en compte l'angle du faisceau IR par rapport à la normale du miroir de dépôt, et la division par deux corrige le fait que les échantillons sont analysés en double épaisseur en mode transmission-réflexion.

Des spectres d'échantillons réalisés pour différentes concentrations de NH₃ sont présentés sur la figure IV.4. L'association des deux gammes spectrales correspondant aux vibrations caractéristiques ν_4 du NH₃ et ν_2 du radical NH₂, permet de l'assignation du signal au radical NH₂. Ainsi, en accord avec les mesures du groupe de Loeffler en 2006 et de ceux de Zins & Krim en 2011, la bande observée dès faible concentration de NH₃ à 1507.5 cm⁻¹ (spectre a de la figure IV.4) est attribuée au radical NH₂. A plus haute concentration de NH₃, deux nouvelles bandes apparaissent, tout d'abord à 1480.7 cm⁻¹ (spectre b de la figure IV.4) puis à 1522.8 cm⁻¹. La précédente étude de Zins & Lahouari a montré que le radical NH₂ ainsi que

les complexes $(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_x$ formés par photolyse de $\text{NH}_3:\text{Ne}$ présentent des signaux caractéristiques respectivement à 1501.1 , 1487.1 et 1529.6 cm^{-1} . Au regard leurs résultats, nos deux nouvelles bandes sont attribuables au radical NH_2 en interaction avec des agrégats de type $\text{NH}_2(\text{NH}_3)_x$. Au regard de l'évolution de ces deux bandes en comparaison des concentrations de NH_3 , la bande située à 1480.7 cm^{-1} semble correspondre à de petits agrégats $\text{NH}_2(\text{NH}_3)_m$. La bande centrée à 1522.8 cm^{-1} apparaissant à concentration plus importante pourrait correspondre à de plus gros agrégats $\text{NH}_2(\text{NH}_3)_n$ que la précédente ($n>m$). Le tableau IV.1 rassemble les valeurs calculées et mesurées des positions spectrales de NH_2 et des complexes $(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_{n,m}$. dans le travail actuel en comparaison des valeurs précédemment obtenue dans la photolyse de NH_3 ainsi que les valeur théoriques.

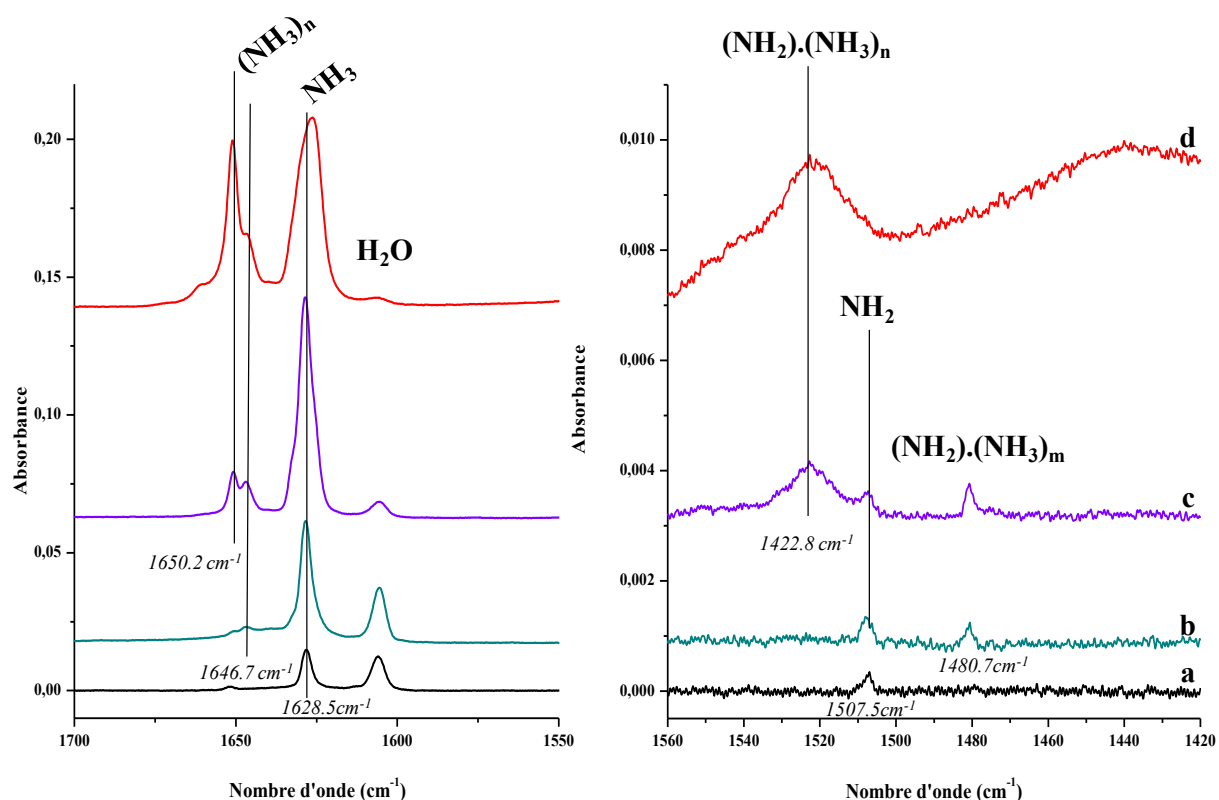


Figure IV.4: Région spectrale du mode vibrationnel de déformation de la molécule NH_3 et d'élongation symétrique du NH_2 . Echantillons $[\text{NH}_3 + \text{N} + \text{N}_2]$ obtenus par coinjection de NH_3 et du mélange N/N_2 à 3 K puis chauffage à 10 K pour des concentrations en NH_3 différentes a) $[\text{NH}_3] = 0.2 \times 10^{17} \text{ molecules.cm}^{-2}$, b) $[\text{NH}_3] = 0.7 \times 10^{17} \text{ molecules.cm}^{-2}$, c) $[\text{NH}_3] = 2.5 \times 10^{17} \text{ molecules.cm}^{-2}$. d) $[\text{NH}_3] = 5 \times 10^{17} \text{ molecules.cm}^{-2}$. Tous les spectres sont enregistrés à 3 K..

	Expériences en matrice d'azote ¹	Expérience en matrice de néon ²	Données théoriques ²
NH ₂	1508 <i>1499.3 - N₂:Ne 10:90</i>	1501.1	1505.6
Agrégats (NH ₂)(NH ₃) _{n-1,m-1}	1480.7 1522.8	1487.1 1529.6	1488.6 1523.9
NH ₃	1628.6	-	-
(NH ₃) _m	1646	-	-
(NH ₃) _n	1651	-	-

Tableau IV.1 Position des bandes vibrationnelles expérimentales et théoriques pour les vibrations d'élongation symétrique de NH₂ et des complexes NH₂ avec NH₃.

¹ Ce travail

² Zins et Krim, 2011

Dans le cas présent, la formation du radical NH₂ est provoquée par une simple stimulation thermique à 10 K qui permet d'induire la mobilité des atomes d'azote à l'état fondamental dans le solide contenant des molécules d'ammoniac. Cependant à partir de la figure IV.4, nous notons que, bien que dans des échantillons dilués à $[\text{NH}_3] = 0.2 \times 10^{17}$ molécules.cm⁻², le signal NH₂ est observé comme produit de la réaction principale et à plus haute concentration encore, à $[\text{NH}_3] = 2.5 \times 10^{17}$ molécules.cm⁻², ce signal est même le seul observable. L'augmentation de la concentration de NH₃ stimule principalement et directement la formation des agrégats (NH₂)(NH₃)_n. Cette formation directe de (NH₂)(NH₃)_n dans nos conditions expérimentales pourrait être due au fait que la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène soit plus favorable dans le cas d'une molécule d'ammoniac interagissant avec d'autres molécules d'ammoniac. Une telle réaction peut donc être très favorable dans une glace riche en ammoniac à l'instar des grains de glaces des nuages moléculaires (Maret et al., 2006).

Le premier avantage de la réalisation de cette étude expérimentale à 3 K, est de démontrer que les procédés chimiques de départ sont initiés par des espèces à l'état fondamental et que les réactions se déroulent sans fournir d'énergie externe au système $[\text{N}(^4\text{S}) + \text{NH}_3]$. Un autre avantage est la possibilité de pouvoir déterminer les quantités d'ammoniac à partir des surfaces spectrales des bandes de NH₃ présentes dans l'échantillon initialement formé à 3 K et avant que la réaction n'ait lieu, mais également après chauffage de l'échantillon à 10 K et formation du radical NH₂. Le rapport entre ces deux surfaces de bandes d'ammoniac permet

de déduire la quantité d'ammoniac dissociée dans les échantillons. Le tableau IV.2 rassemble les intensités des bandes intégrées à 3 et 10 K pour le mode ν_2 de NH_3 présentés sur la figure IV.5 dans deux échantillons types : échantillon réactif $[\text{NH}_3 + \text{N} + \text{N}_2]$, et échantillon référence $[\text{NH}_3 + \text{N}_2]$.

	$S_{3\text{K}} (\text{cm}^{-1})$	$S_{10\text{K}}(\text{cm}^{-1})$	$S_{10\text{K}}/S_{3\text{K}}$
$\text{NH}_3 + \text{N} + \text{N}_2$	0.85	0.76	0.89
$\text{NH}_3 + \text{N}_2$	0.79	0.81	1

Tableau IV.2: Intensité des bandes intégrées d'ammoniac à 3 et 10 K pour les échantillons $[\text{NH}_3 + \text{N} + \text{N}_2]$ et $[\text{NH}_3 + \text{N}_2]$ $S (\text{cm}^{-1})$ et estimation du rapport d'intensité lors du chauffage des échantillons.

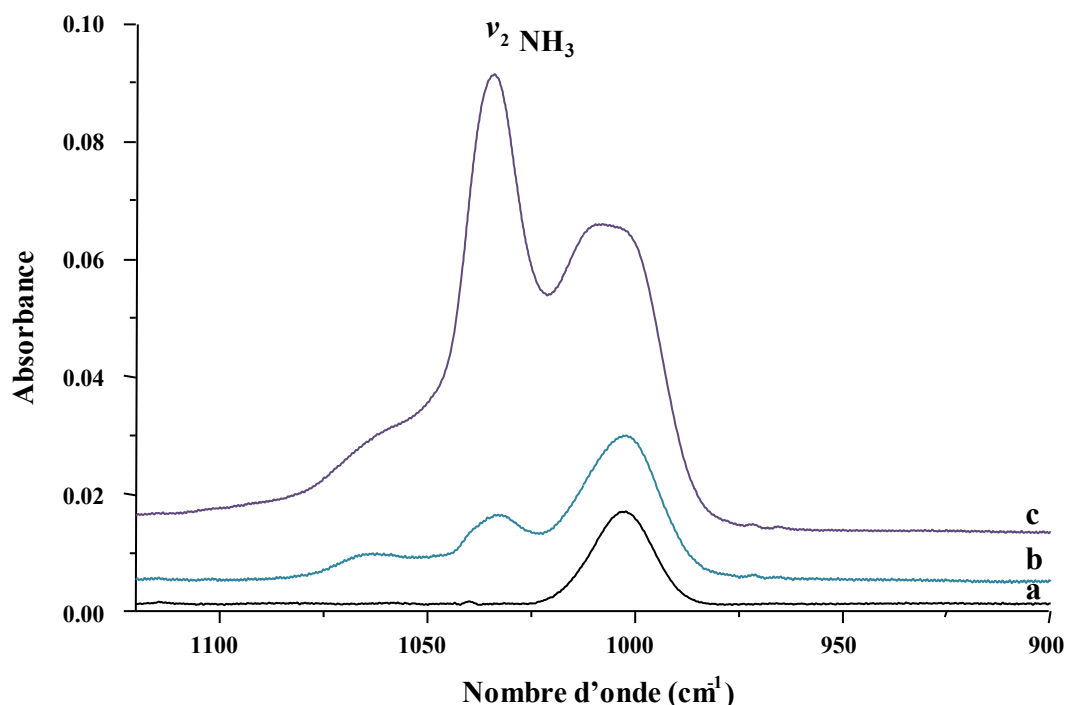


Figure IV-3: Région spectrale du mode vibrationnel d'élongation symétrique du NH_3 . Echantillons $[\text{NH}_3 + \text{N} + \text{N}_2]$ obtenus par coinjection de NH_3 et du mélange N/N_2 à 3K puis chauffage à 10 K pour des concentrations en NH_3 différentes a) $[\text{NH}_3] = 0.2 \times 10^{17} \text{ molecules.cm}^{-2}$, b) $[\text{NH}_3] = 0.7 \times 10^{17} \text{ molecules.cm}^{-2}$, c) $[\text{NH}_3] = 2.5 \times 10^{17} \text{ molecules.cm}^{-2}$. Tous les spectres sont enregistrés à 3 K.

Pour l'échantillon de référence, les calculs des valeurs d'intensité de la bande ν_2 de l'ammoniac pour les températures de 3 et 10 K, montrent deux valeurs très proches l'une de l'autre d'environ $0,8 \text{ cm}^{-1}$, ce qui confirme le fait qu'il n'y a pas de consommation de NH_3 et donc pas de réaction entre l'azote moléculaire à l'état fondamental et l'ammoniac.

Pour l'échantillon réactif $[\text{NH}_3 + \text{N} + \text{N}_2]$, les intensités de bandes intégrées de NH_3 sont de $0,85 \text{ cm}^{-1}$ et $0,76 \text{ cm}^{-1}$ respectivement pour des températures de 3 et 10 K. Une baisse

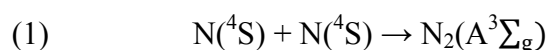
significative de la bande de NH_3 est donc constatée en comparant les bandes avant et après induction de la mobilité des atomes $\text{N}(^4\text{S})$ entre 3 et 10 K. La concentration de NH_3 dans l'échantillon est en baisse après avoir atteint une température de 10 K. Il y a donc bien consommation d'ammoniac corrélée avec la formation de radicaux NH_2 et donc réaction entre les molécules d'ammoniac NH_3 et les atomes $\text{N}(^4\text{S})$. La formation de radicaux NH_2 est donc bien liée directement à la présence d'atomes d'azote dans les échantillons solides. Le rapport entre les intensités des bandes intégrées à 3 et 10 K permet une estimation facile de la quantité de NH_3 consommée dans le processus de dissociation de la molécule. Ce rapport est de 0,89, ce qui montre que près de 11% de NH_3 a pu réagir avec des atomes d'azote pour produire des radicaux NH_2 .

II. Discussion

La réalisation d'expériences à une températures de 3 K, a permis de confirmer une seconde fois que la première étape de la réactivité du système $[\text{N} + \text{M}]$ avec ($\text{M}=\text{CH}_4, \text{NH}_3$), la formation d'espèces azotés excitées, peut être gelée en réduisant la mobilité des espèces piégées dans la phase solide notamment dans le cas de l'azote atomique. Avant initialisation de toute mobilité dans les solides et donc avant le début de toute réaction, l'étape d'isolation dans le noir a permis de s'assurer que les précurseurs étaient dans leurs états fondamentaux. La diffusion des atomes d'azote $\text{N}(^4\text{S})$ rendue possible simplement en induisant leur mobilité entre 3 et 10 K conduit ensuite à la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène des molécules ammoniac sans apport énergétique extérieur traduit par la formation des radicaux NH_2 . Dans le passé, de nombreuses études théoriques ont été menées pour étudier la réactivité des molécules H_2O , CH_4 et CH_3OH en présence d'atomes ou de molécules d'azote. Malheureusement à notre connaissance, actuellement aucun calcul n'a été fait pour caractériser la réactivité de l'ammoniac en présence de ces mêmes espèces azotées.. Les énergies de dissociation des liaisons CH et OH dans le cas des molécules de méthane CH_4 , de méthanol CH_3OH et d'eau H_2O , sont estimées environ entre $435.14 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la plus basse et $493.71 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la plus haute. L'énergie de dissociation de la liaison NH est d'un ordre de grandeur similaire dans le cas de l'ammoniac avec une valeur approximative de $451.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En supposant que le système $[\text{N} + \text{NH}_3]$ ne fasse pas exception aux constats théoriques faits dans le cas des études de réactivité des systèmes $[\text{N} + \text{H}_2\text{O}]$, $[\text{N} + \text{CH}_4]$ et $[\text{N} + \text{CH}_3\text{OH}]$, nous pouvons formuler l'hypothèse que les réactions théoriques impliquant des

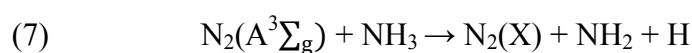
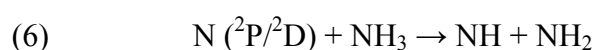
atomes d'azote excités $N(^2D/^2P)$ et NH_3 pourraient également être exothermiques et posséder des énergies d'activation quasi-nulles. A l'inverse, les réactions théoriques impliquant des atomes d'azote à l'état fondamental $N(^4S)$ devraient être endothermiques avec des énergies d'activation très importantes. Il devrait donc être nécessaire d'apporter une énergie supplémentaire élevée pour que le système $[N(^4S) + NH_3]$ puisse se réagir. Cependant, dans notre étude expérimentale, il est démontré qu'il y a bien un processus réactionnel en phase solide entre $N(^4S)$ et NH_3 et qu'il est initié grâce à la mobilité des atomes d'azote à l'état fondamental, à très basse température entre 3 et 10 K.

Comme nous l'avons précisé déjà dans le chapitre précédent, la recombinaison des atomes $N(^4S)$ peut conduire à la formation d'espèce métastables énergétiques $N_2(A^3\Sigma_g)$:



Ces molécules d'azote métastables $N_2(A^3\Sigma_g)$ avec un temps de vie de quelques secondes peuvent ensuite participer à une série de processus de transferts énergétiques avec les molécules d'azote formant la matrice et les atomes d'azote diffusant dans le solide et menant à la formation d'espèces azotées excitées, notamment $N(^2D)$ et $N(^2P)$. Une description plus complète des processus réactionnels pouvant se dérouler entre les espèces azoté N et N_2 au sein des échantillons solides est présentée au chapitre II.3.

Toutes ces espèces azotées excitées pourraient réagir avec du NH_3 pour former des espèces radicalaires réactives tels que NH et NH_2 :



Conclusion

Comme mentionné précédemment, tous ces chemins de réaction conduisant à la formation de radicaux NH et NH_2 n'ont jamais été théoriquement étudiés et nécessiteraient donc une exploration théorique approfondie pour permettre de caractériser plus précisément ces

chemins de décomposition de l'ammoniac. Nos résultats expérimentaux montrent que la dissociation de NH_3 n'a pas lieu exclusivement par irradiation énergétique, mais peut également se dérouler grâce à des processus non-énergétiques à partir de systèmes activés avec de très faibles variations thermiques comme $[\text{N}(^4\text{S}) + \text{NH}_3]$.

Cette conclusion peut être compatible avec celle du groupe de Takano (Takano et *al.*, 2013) concernant les variations d'abondances de la molécule d'ammoniac NH_3 dans certaines galaxies proches. Ils montrent que les faibles abondances d'ammoniac pourraient être liées non seulement aux effets de photodissociation, qu'à d'autres procédés chimiques non-encore explorés jusque là : ces procédés chimiques peuvent être des réactions radicalaires induites thermiquement. En fait, une grande variété de réactions de type radical-molécule peuvent se dérouler sur des corps glacés, tel des manteaux de glaces, à très basse température et sans apport énergétique extérieur, dans des conditions similaires à celles simulées expérimentalement dans le cadre de ce travail de thèse. Dans ce contexte, les réactions impliquant des atomes d'azote peuvent également être une source de complexification moléculaire de l'univers. De nombreuses recherches ont d'ailleurs montré que des quantités élevées d'azote atomique peuvent exister au cœur des nuages moléculaires (Maret et *al.*, 2006) et donc bombarder abondamment les manteaux de glaces. Dans ces conditions les processus de recombinaison $\text{N}(^4\text{S}) - \text{N}(^4\text{S})$ conduisant à la formation d'espèces azotées fortement excités peuvent être très répandus dans ces régions. Les abondances des systèmes moléculaires $[\text{NH}, \text{NH}_2]$ sont étroitement liées aux conditions du milieu interstellaire. La détermination des chemins menant à leur formation, particulièrement à partir de destruction de l'ammoniac, dans les nuages moléculaires est essentielle pour comprendre les variations d'abondances observées dans ces régions. La caractérisation de ces voies peut ainsi jouer un rôle essentiel dans la compréhension et la description des modèles du cycle de la vie de l'ammoniac dans de tels milieux. Toutefois, dans le cadre de ce travail de thèse, la réactivité du système $[\text{N}(^4\text{S}) + \text{NH}_3]$ n'a été étudiée que dans un environnement spécifique essentiellement formé d'azote moléculaire en phase solide et sur une gamme de température limitée permettant de contrôler la mobilité des atomes d'azote pour favoriser la formation du radical NH_2 . L'étude de ces réactions en phase solide reste pertinente pour le milieu interstellaire et pourrait également être rapporté à des atmosphères planétaires. Pour compléter ce modèle, il serait intéressant d'étudier à l'avenir l'influence de molécules d'eau ainsi que de la température sur le système $[\text{N}(^4\text{S}) + \text{NH}_3]$. En effet, les grains interstellaires des régions froides contenant des molécules organiques complexes sont connus pour être riches en molécules H_2O notamment, et caractérisé par différentes températures. De telles variations pourraient influencer voire

modifier la réactivité du système $[N(^4S) + NH_3]$. Par la suite, des interactions entre les atomes d'azote et des mélanges NH_3-H_2O pourraient même devenir une source d'autres produits supplémentaires que le radical NH_2 . Une étude similaire de coinjection de NH_3 et N/N_2 pour une gamme de températures de 70 à 200 K permettra d'étudier les réactions en se dispensant des interactions avec le solide N_2 . La formation de radicaux tels que NH et NH_2 dans ce type de conditions pourrait être la première étape dans l'activation d'espèces stables de type NH_3 . Ces espèces activées pouvant ensuite initier des processus importants participant à la complexification moléculaire de l'univers.

Bibliographie

Bennett C. J., Jamieson C., Mebel A. M., Kaiser R. I., 2004. Untangling the formation of the cyclic carbon trioxide isomer in low temperature carbon dioxide ices *Physical Chemistry Chem. Phys.*, 6, 735

Cheung A.C, Rank D.M., Townes C.H., Thornton D.D., Welch W.J., 1968. Detection of ammonia molecules in the interstellar medium by their microwave emission. *Phys. Review Lett.*, 21, 25, 1701

van Dishoeck E. F., Jansen D. J., Schilke P., Phillips T. G., 1993. Detection of the interstellar amidogen radical. *Astrophysical Journal*, , 416, L83

Gerakines P.A., Schutte W.A., Ehrenfreund P., 1996. Ultraviolet processing of interstellar ice analogs. I. Pure ices. *Astronomy & Astrophysics*, 312, 289

Hily-Blant, P., Maret, S., Bacmann, A., Bottinelli, S., Parise, B., Caux, E., Faure, A., Bergin, E. A., Blake, G. A., Castets, A., Ceccarelli, C., Cernicharo, J., Coutens, A., Crimier, N., Demyk, K., Dominik, C., Gerin, M., Hennebelle, P., Henning, T., Kahane, C., Klotz, A., Melnick, G., Pagani, L., Schilke, P., Vastel, C., Wakelam, V., Walters, A., Baudry, A., Bell, T., Benedettini, M., Boogert, A., Cabrit, S., Caselli, P., Codella, C., Comito, C., Encrenaz, P., Falgarone, E., Fuente, A., Goldsmith, P. F., Helmich, F., Herbst, E., Jacq, T., Kama, M., Langer, W., Lefloch, B., Lis, D., Lord, S., Lorenzani, A., Neufeld, D., Nisini, B., Pacheco, S., Phillips, T., Salez, M., Saraceno, P., Schuster, K., Tielens, X., van der Tak, F., van der Wiel, M. H. D., Viti, S., Wyrowski, F., Yorke, 2010. *Astronomy & Astrophysics*, 521, 52
Hofstadter M.D., Muhleman D.O., 1989. *Icarus*, 81, 396

Kajihara H., Okada F., Koda S., 1994. Multi-photon induced atomic nitrogen production in a low-temperature nitrogen crystal . *Chemical Physical.*, 186, 395

Keene J., Blake G.A., Phillips T.G., 1983. First detection of the ground-state $J(K) = 1(0)-0(0)$ submillimeter transition of interstellar ammonia. *Astrophysical Journal*, 271 , 27

Knauth D. C., Andersson B-G, McCandliss S. R. Moos H. W., 2004. The interstellar N_2 abundance towards HD 124314 from far-ultraviolet observations. *Nature*, , 429, 636

Kuszner D., Schwentner N., 1993. Vibrational relaxation in the lowest electronically excited state of N_2 in solid Kr and Xe. *J. Chem. Phys*, 98, 9

Loeffler M. J., Raut U., Baragiola R.A., 2006. Enceladus: a source of nitrogen and an explanation for the water vapor plume observed by Cassini. *Astrophysical Journal*, 649, 133

Loeffler M.J., Baragiola R.A., 2010. Photolysis of solid NH_3 and NH_3-H_2O mixtures at 193 nm. *J. Chem. Phys*, 133, 214506

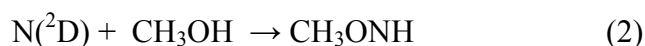
- Miligan D.E., Jacox M.E., 1965. Matrix-Isolation Infrared Spectrum of the Free Radical NH_2 . *J. Chem. Phys.*, 43, 4487
- Millar T.J., Bennett A., Rawlings J.M.C., Brown P.D., Charnley S.B., 1991. Gas phase reactions and rate coefficients for use in Astrochemistry. The UMIST ratefile. *Astronomy & Astrophysics*, supplement serie, 87, 585.
- Nishi N., Shinohara H., Okuyama T., 1984. Photodetachment, photodissociation, and photochemistry of surface molecules of icy solids containing ammonia and pure water ices. *J. Chem. Phys.*, 80, 3898
- Ouk C.-M., Zvereva-Loete N., Scribano Y., Bussery-Honvault B., 2012. Transition state theory thermal rate constants and RRKM-based branching ratios for the $\text{N}(^2\text{D}) + \text{CH}_4$ reaction based on multi-state and multi-reference Ab Initio calculations of interest for the titan's chemistry. *Journal of Computational Chemistry*, 33, 2211
- Richey C.R., Gerakines P.A., 2012. Near-infrared Band Strengths of Molecules Diluted in N_2 and H_2O Ice Mixtures Relevant to Interstellar and Planetary Ices. *The Astrophysical Journal*, 759, 74
- Schnepf O., Dressler K., 1960. Photolysis of ammonia in a solid matrix at low temperatures. *J. Chem. Phys.*, 32, 1682
- Takano S., Takano T., Nakai N., Kawaguchi K., Schilke P., 2013. Detection of ammonia in M 51. *Astronomy & Astrophysics*, 552, 34
- Waszczak A., 2013. Hydrogen and nitrogen cosmochemistry: a review. Ge 232 term paper
- Zheng W., Jewitt D., Osamura Y., Kaiser R. I., 2008. Formation of nitrogen and hydrogen-bearing molecules in solid ammonia and implications for solar system and interstellar ices. *Astrophysical Journal*, 674, 1242
- Zins E. L., Krim L., 2013. Formation and characterization of VUV photolytically-induced $(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_n$ aggregates, $0 \leq n \leq 3$. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 3, 10285

V.

**REACTIVITE DE L'AZOTE ATOMIQUE
AVEC UN SUBSTRAT A PLUSIEURS
GROUPEMENTS FONCTIONNELS :
CAS DU METHANOL CH_3OH**

Introduction

Le CH₃OH est connu pour être l'une des molécules les plus abondantes dans le milieu interstellaire (Allamandola et *al.*, 1992; Skinner et *al.*, 1992; Greenberg, 1998; Gibb et *al.*, 2004). Le but de ce travail de thèse est de caractériser les interactions des atomes d'azote N(⁴S) avec des molécules comme le méthanol présentant plusieurs types de liaison, CH, OH et CO, où plusieurs chemins réactionnels peuvent être possibles. Il est important de noter que la réaction N(⁴S) + CH₃OH a fait l'objet de nombreuses études en phase gazeuse, à la fois expérimentales (Rendall et *al.*, 1980; Gordon et *al.*, 1984), et théoriques (Umemoto et *al.*, 1999). Toutes ces études ont déjà montré que cette réaction est fortement endothermique et possède une énergie d'activation très élevée (669.44 .mol⁻¹). A l'inverse, aucune expérience n'a jamais été réalisée en phase solide à très basse température, dans des conditions similaires à celles observées au sein des nuages moléculaires. En revanche, la réaction N(²D) + CH₃OH, impliquant le premier état de l'atome d'azote excité N(²D), est connue pour être fortement exothermique, sans énergie d'activation. Du fait que le méthanol est un substrat trifonctionnel, des interactions différentes sont possibles avec différents sites de la molécule, avec les groupements CH ou avec le groupement OH et également avec la liaison CO. A partir de ces différents mécanismes, plusieurs réactions entre des atomes d'azote excités N(²D) et le CH₃OH peuvent se dérouler. En fonction des différents angles d'approche des atomes d'azote excités, les réactions d'attaque avec insertion d'un atome d'azote dans le méthanol peuvent être différentes :



La réaction (1) montre l'attaque de la liaison C-H par l'atome d'azote, la réaction (2) l'attaque de la liaison OH, et la réaction (3) l'attaque de la liaison CO, soit 3 différents sites de dissociation possibles pour le méthanol à partir des mêmes précurseurs.

Quel est le site principal d'une attaque de radicaux dans une réaction avec des substrats bifonctionnels tels que le méthanol? Un tel problème a fait l'objet de nombreuses recherches

expérimentales et théoriques. Goldstein et ses collaborateurs (Goldstein et *al.*, 1983) et Matsumi et *al.* (Matsumi et *al.*, 1994) ont étudié le rapport des produits OH et OD en suivant la réaction de l'atome d'oxygène O(¹D) avec du méthanol marqué isotopiquement CD₃OH et CH₃OD. Ils ont montré que le premier site d'attaque par l'oxygène O(¹D) du CH₃OH est la liaison OH, alors que l'attaque de la position CH est beaucoup moins importante. Ces travaux ont pu fournir un rapport de rendement pour la réactivité de l'oxygène avec cette dernière liaison d'environ un ordre de grandeur de moins que dans le cas du site d'attaque OH. De même, récemment, le groupe de Martin utilise la fluorescence induite par laser (Martin et *al.*, 2014) pour étudier des réactions impliquant du méthanol et des radicaux hydroxyles à des températures comprises entre 50 et 200 K. Ils observent la formation du radical méthoxy CH₃O à basse température et donc l'attaque de la liaison OH.

Dans leur étude, en combinant une expérience de laser pompe-sonde en phase gazeuse et des calculs *ab initio*, Umemoto et *al.* (Umemoto et *al.*, 1999) suggèrent que l'étape initiale la plus favorable lors de la réaction N(²D) + CH₃OH est une d'addition de N(²D) à l'atome d'oxygène. Ensuite, par analogie avec d'autres systèmes comme H₂O et à partir de calculs, ils expliquent que cette addition est suivie de l'insertion de l'atome N dans la liaison O-H pour former le complexe intermédiaire CH₃ONH. Toujours d'après leur calculs, cette espèce doit ensuite se décomposer par redistribution aléatoire de l'énergie et mener à la formation des fragments CH₃O + NH et CH₃ + HNO. A l'inverse, il arrivent à la conclusion que la réaction (1), l'abstraction d'un atome d'hydrogène du groupement C-H de CH₃OH par l'atome d'azote à l'état excité N(²D) est moins favorable que la réaction (2). La réaction (3) ni explorée, ni observée semble être non-favorable. Un schéma du diagramme simplifié de leurs travaux théoriques est présenté dans la figure V.1. Les processus de dissociations et les différents produits pouvant y être obtenus se rapportant à notre étude y sont montrés.

A partir d'études en phase gazeuse et par isolation en matrice de néon, de nombreuses études expérimentales associées à des modèles théoriques ont permis de caractériser les énergies de dissociation de la molécule de méthanol CH₃OH (Bauschlicher Jr. et *al.*, 1992). Les énergies de dissociation des liaisons OH, CH et CO ont d'ailleurs été mesurées respectivement à 422.6, 393 et 351 kJ.mol⁻¹.

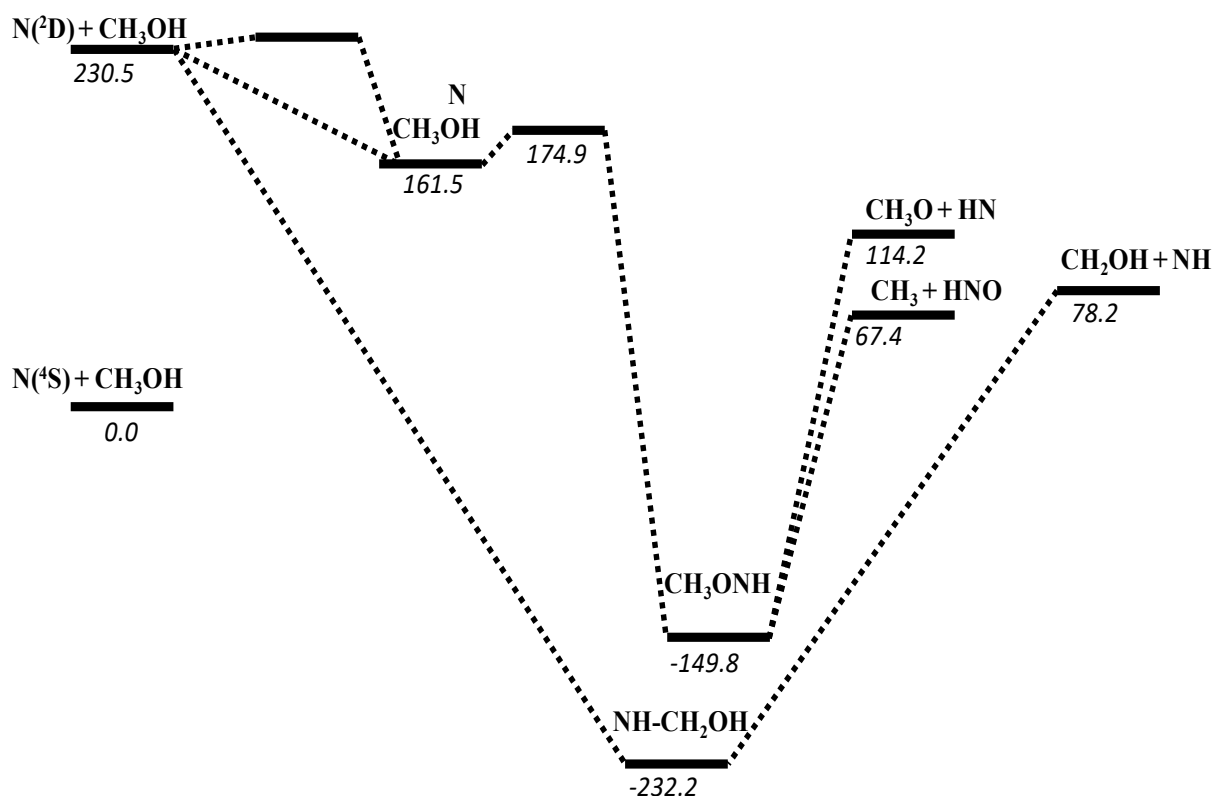


Figure V-0.1 Diagramme d'énergie simplifié de la réaction $N(^2D) + CH_3OH$ en kJ.mol^{-1} [niveau de calcul : PMP4(full, SDTQ)/cc-pVTZ//MP2(full)/cc-pVDZ] (Umemoto et al., 1999).

En phase solide, le groupe de Chen (Chen et al., 2011) a récemment étudié le chemin de fragmentation du méthanol conduisant aux produits OH et CH₃ à partir de photo-dissociation de CH₃OH à 157 nm en utilisant une carte d'imagerie de la vitesse des fragments CH₃. Par ailleurs, le groupe de Cheng (Cheng et al., 2001) a mesuré le taux de fragments hydroxyles OH issus de la photo-dissociation de glace de CH₃OH (irradiation à la longueur d'onde de 174 nm). Egalement, sous l'effet d'irradiation de glaces riches en azote moléculaire et contenant du méthanol par des photons UV ou des particules énergétiques, les différentes possibilités de décomposition de la molécule CH₃OH, notamment avec les produits de fragmentation CH₃ ou CH₃O, ont été fortement étudiées.

Cependant, plusieurs résultats expérimentaux sur les effets physico-chimiques induits par ce type d'irradiations fortement énergétiques sur des glaces de méthanol ont montré que le fragment H₂CO est l'espèce volatile dominante identifiée lors de l'irradiation d'un solide contenant du CH₃OH à basse température (Baratta et al., 1994; Moore et al., 1996; Palumbo et al., 1999). La photolyse UV de glaces contenant du méthanol a également montré un grand nombre de nouvelles espèces telles que des radicaux libres et des molécules organiques (Allamandola et al., 1988; Gerakines et al., 1996; Baratta et al., 2002; Oberg et al., 2009; Islam et al., 2014). Des expériences d'irradiation par des électrons énergétiques de glaces de

méthanol ont également été menées. Elles ont permis principalement de modéliser les processus de transfert d'énergie électronique se produisant dans des glaces interstellaires et cométaires soumises à une irradiation de particules énergétiques (Bennett *et al.*, 2007; Jheeta *et al.*, 2013; Boamah *et al.*, 2014). Ces simulations expérimentales montrent le rôle important des électrons de basse énergie contribuant à la synthèse de certaines espèces chimiques précédemment supposées être exclusivement obtenues à partir d'irradiation UV.

Dans ce chapitre, nous étudions la décomposition de la molécule CH₃OH via une chimie thermique initiée par la mobilité des atomes N(⁴S) entre les températures de 3 et 10 K. Il s'agit de la première étude en phase solide à très basse température s'intéressant à la réactivité des molécules de méthanol CH₃OH en interaction avec les atomes N(⁴S). Comme nous l'avons fait pour le système [N(⁴S) + CH₃OH], nous avons choisi d'étudier un système similaire [N(⁴S) + CH₃OH] où CH₃OH peut être considéré comme une molécule de méthane à laquelle on a fait une substitution d'un atome H par le groupement OH. Il est important dans ce contexte d'étudier le rôle de la liaison hétérogène OH associée à l'atome de carbone en interaction avec des atomes N(⁴S).

Pour caractériser l'ensemble des chemins réactionnels possibles dans ces conditions, en fonction des différents sites d'attaque possibles, la réaction N + CH₃OH a été étudiée dans différents environnements, à savoir des solides CH₃OH, CH₃OH/N₂ et CH₃OH/N₂/Ne. Quels que soient les environnements utilisés, nous avons pu montrer que les réactions d'abstraction successives d'hydrogène sur le méthanol à très basse température, basse pression, et sans apport énergétique extérieur, sont des voies possibles et efficaces de fragmentation du méthanol.

Deux méthodes expérimentales vont être présentées dans le cadre de ce manuscrit :

- Le bombardement d'une glace de méthanol CH₃OH par un flux d'atomes N(⁴S) à 10 K.
- La coinjection de molécules de méthanol CH₃OH et d'atomes N(⁴S) à 3 et 10 K.

Pour réaliser ces expériences, des échantillons gazeux de méthanol à différentes concentrations sont préparés à température ambiante. Ils sont constitués de CH₃OH pur ou de mélanges CH₃OH + N₂ et CH₃OH + Ne à différentes concentrations.

I. Caractérisation de la réaction $N + CH_3OH$

1. Bombardement d'une glace de méthanol par des atomes d'azote à 10 K.

Comme dans le cas de la réaction $CH_4 + N$, la première expérience réalisée était le bombardement d'une glace de méthanol formée à 10 K par des atomes d'azote pendant 30 minutes. Une série de spectres étaient enregistrés toutes les 10 min pour contrôler la réaction $N + CH_3OH$. La figure V.2 montre le spectre de la glace de méthanol pur formée à 10 K comme référence et la figure V.3 présente les résultats du bombardement d'une fine couche de glace de méthanol par des atomes d'azote.

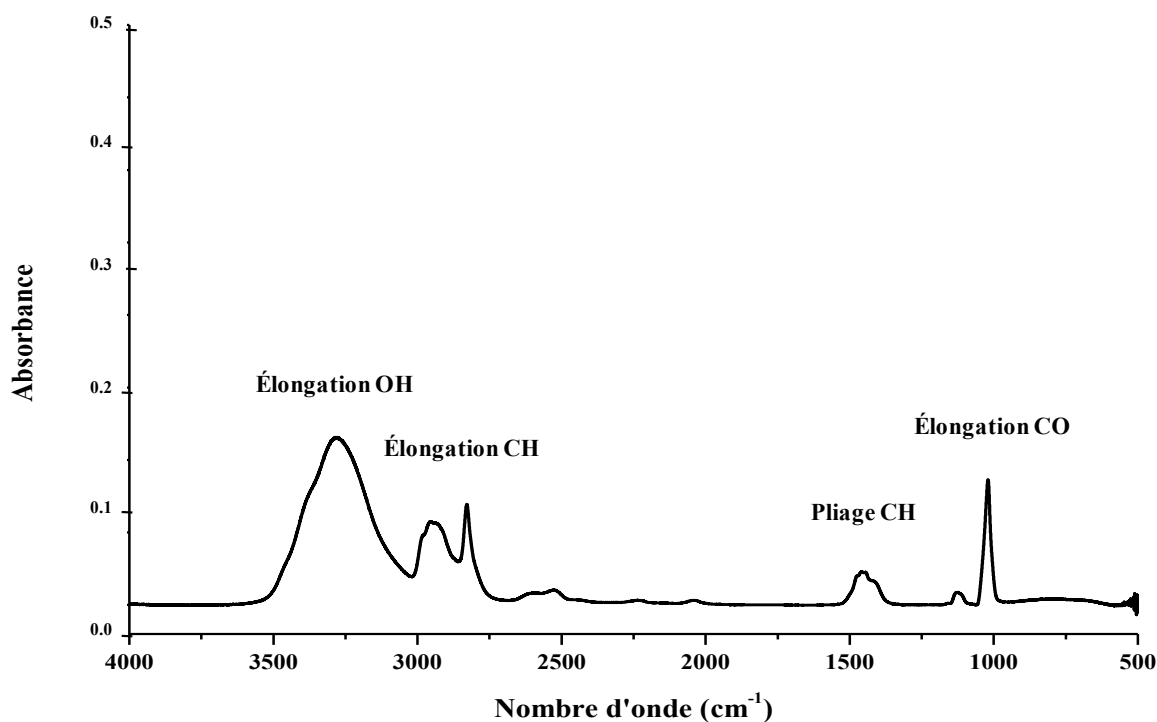


Figure V.2: Spectre de méthanol solide à 10 K

Après l'exposition de la glace de méthanol au flux d'azote atomique, de nouveaux signaux apparaissent sur le spectre infrarouge. La figure V.3 montre la région spectrale du mode vibrationnel de pliage et du mode vibrationnel d'élongation CO de la molécule CH_3OH . De nouvelles bandes fines apparaissent lors du bombardement de la glace par le flux N/N_2 . Elles se distinguent très nettement sur les spectres, sont proches des bandes larges caractéristiques des glaces de méthanol et augmentent avec la durée d'exposition de la glace au flux N/N_2 .

Leur assignation et caractérisation sera donnée dans la partie a de ce chapitre. D'autres bandes plus faibles et non-visibles sur les spectres de la figure V.3 apparaissent également et feront l'objet de la discussion de la partie b suivante.

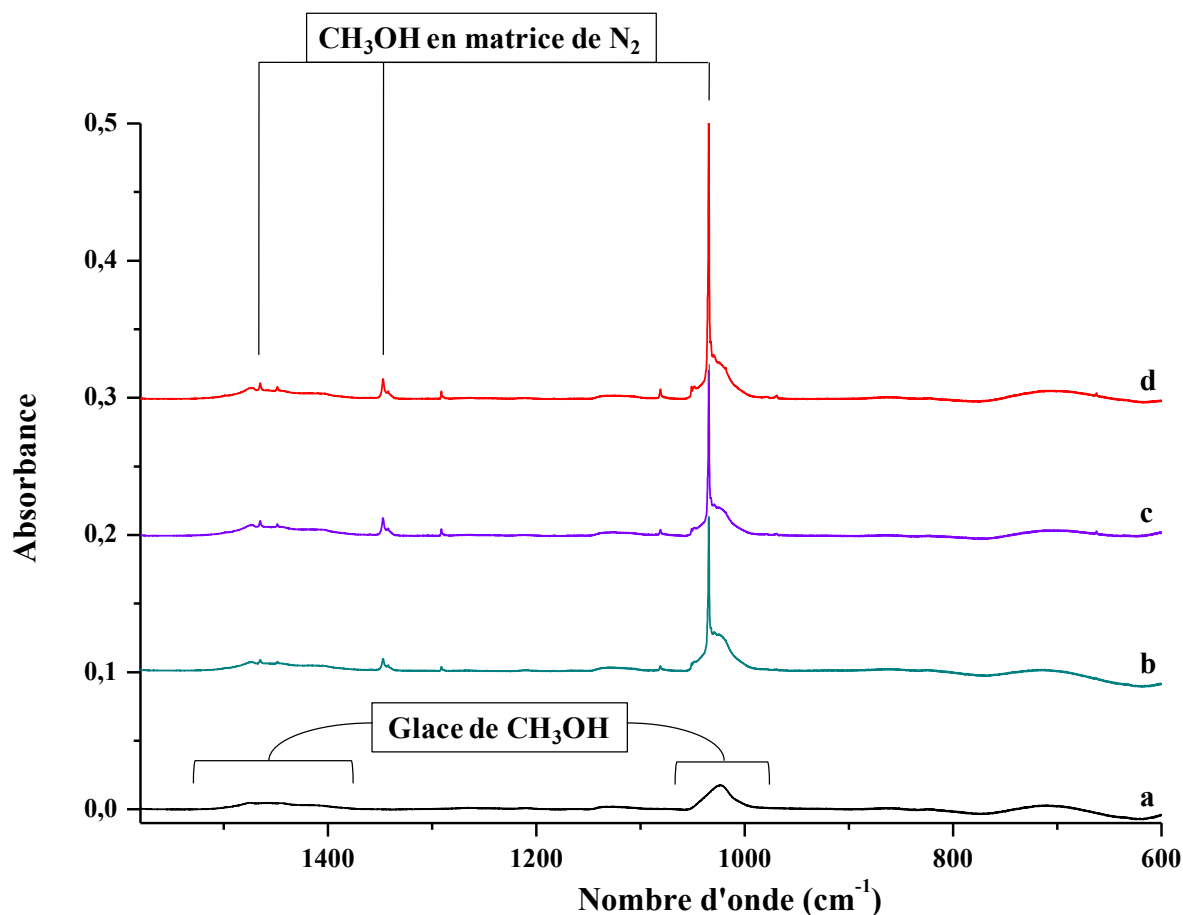


Figure V.3 Expérience de bombardement d'une glace de méthanol par un flux d'azote atomique dilué dans N_2 à 10 K : Région des modes spectraux de pliage et de basculement du méthanol. a) Glace de méthanol CH_3OH formée par dépôt de méthanol gazeux pur. b) Irradiation de 10 min par le flux d'atomes d'azote c) Irradiation de 20 min par le flux d'atomes d'azote d) Irradiation de 30 min par le flux d'atomes d'azote.

a. Méthanol piégé dans de l'azote solide :

Les spectres infrarouges avant et après exposition de la glace de méthanol pendant 10 min au flux N/N_2 sont présentés sur les figures V.4a et V.4c. De nouvelles bandes d'absorption apparaissent vers 1050, 1350 et 1450 cm^{-1} . Pour confirmer les attributions de ces nouveaux signaux obtenus par exposition de la glace de méthanol au flux N/N_2 , un échantillon référence de méthanol a été formé, dilué à 0.1% en matrice d'azote à 10 K. Il a ensuite été caractérisé par spectroscopie infrarouge. Ce spectre est présenté sur la figure V.4b. La comparaison entre les spectres de la glace de CH_3OH exposé au flux N/N_2 et le CH_3OH en matrice, respectivement V.4c et V.4b, confirme la corrélation entre ces signaux et l'attribution à du

méthanol piégé en matrice d'azote. Ces nouvelles bandes correspondant donc aux modes vibrationnels du CH₃OH piégé dans l'azote solide. Ils correspondent respectivement au mode d'élongation CO, au mode de déformation CH₃, et au mode de pliage COH. Nous constatons, en comparant les spectres b, c et d de la figure V.3, que ces bandes augmentent avec le temps d'exposition. Elles sont très semblables aux bandes d'absorption IR détectées dans les cas de méthanol piégé en matrice d'azote étudié par plusieurs groupes (Bakkas *et al.*, 1992)

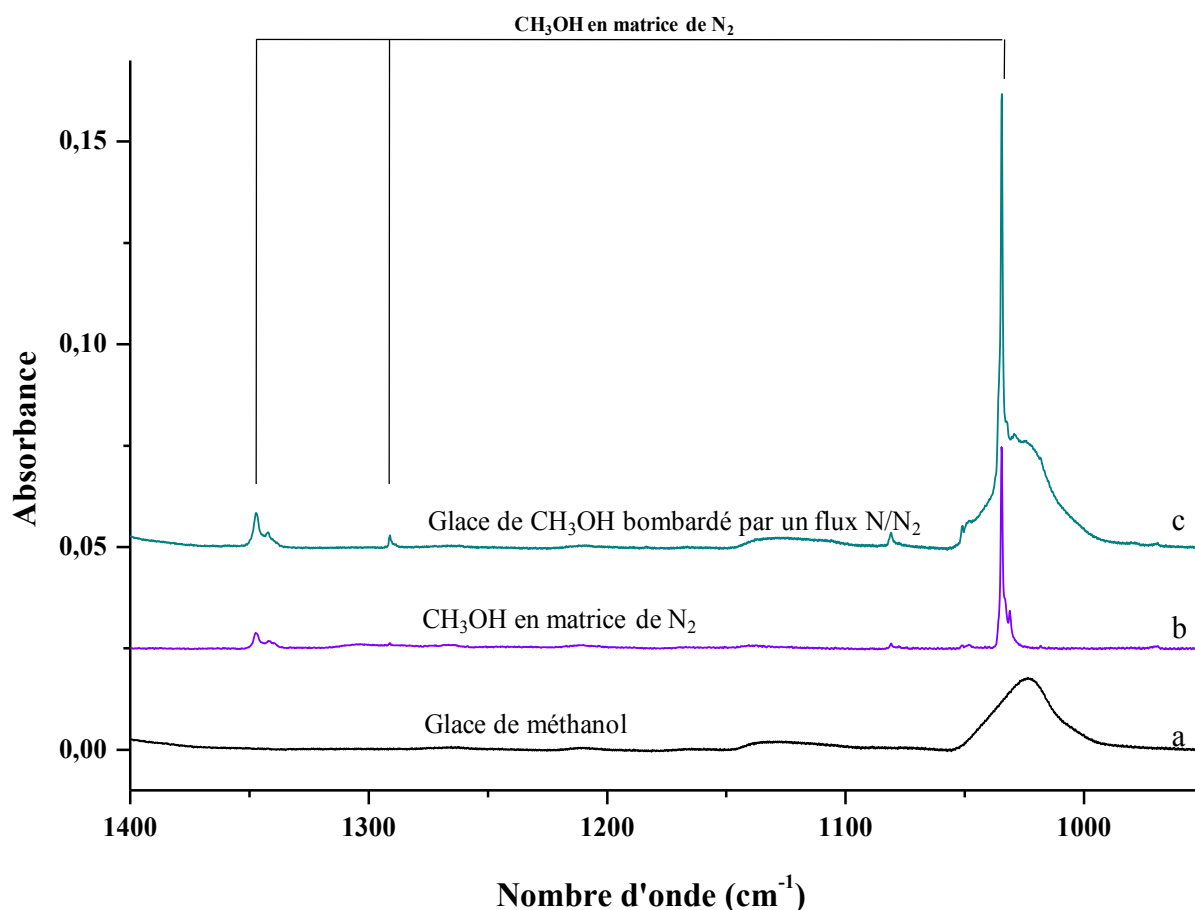


Figure V-0.4 Analyse d'un spectre de méthanol solide bombardé par des atomes d'azote à 10 K. a) Glace de méthanol CH₃OH formée par dépôt de méthanol gazeux pur. b) Spectre de méthanol piégé en matrice d'azote à 10 K (référence comparative) c). Bombardement d'une glace de méthanol par des atomes d'azote dilué dans N₂ pendant 10 min

Ces résultats suggèrent que le simple dépôt d'un mélange N/N₂ sur la glace de méthanol à 10 K provoque une dissipation d'énergie suffisamment importante pour permettre à une partie des molécules de la surface de la glace de CH₃OH de désorber puis se recondenser immédiatement en étant piégée dans la matrice d'azote. De plus, à la différence du méthane, cette désorption-recondensation des molécules de méthanol dans la matrice semble plus efficace puisque les intensités des bandes caractéristiques du CH₃OH piégé dans l'azote solide

semblent encore augmenter même après 30 minutes (figure V.3a et d). Ceci explique la présence sur les spectres, des bandes vibrationnelles importantes caractéristiques du méthanol piégé en matrice d'azote (figures V.3 et V.4). A la différence du bombardement de glace de méthane, ces expériences d'exposition de glace de méthanol au flux N/N₂ ont donc pu être par la suite exploitées au même titre que les expériences de co-injection dans l'étude de la réactivité du système [N + CH₃OH].

b. Produits de fragmentation de méthanol:

Comme indiqué en introduction, dans le processus réactionnel N + CH₃OH, les décompositions induites par les atomes d'azote sur des substrats tri-fonctionnels tels que CH₃OH peuvent emprunter des chemins de dissociation différents. Celui-ci dépend avant tout du site initial d'attaque, que ce soit la liaison OH, les liaisons CH, ou la liaison CO.

- Une attaque du groupement OH dans un échantillon contenant [N + CH₃OH] conduit à la fragmentation du méthanol par la dissociation de la liaison O-H. Dans ce cas, les deux produits observés doivent être le méthoxy CH₃O et l'iminogène NH.

- Une attaque du groupement CO dans un échantillon contenant [N + CH₃OH] conduit à la fragmentation du méthanol par la dissociation de la liaison C-O. Dans ce cas, les deux produits observés doivent être l'hydrure de nitrosyle HNO et le méthyle CH₃

- Une attaque du groupement CH dans un échantillon contenant [N + CH₃OH] conduit à la fragmentation du méthanol par la dissociation de la liaison C-H. Dans ce cas, les deux produits observés doivent être l'hydrogénométhyle CH₂OH et le radical NH.

En phase solide, le radical méthyle CH₃ est caractérisé par un signal infrarouge très fort à environ 610 cm⁻¹ correspondant au mode vibrationnel de déformation hors-du-plan qui a été mesurée à 611, 617 et 603 cm⁻¹ respectivement en matrices d'azote, de néon et d'argon, (Milligan et *al.*, 1967; Ogilvie et *al.*, 2011). Ce radical a également été caractérisé à 611 cm⁻¹ dans le cadre de ce travail de thèse (Chapitre III) comme produit de dissociation du méthane dans un échantillon d'azote solide à 10 K. La figure V.5 représente la région spectrale correspondant au mode de déformation hors-plan du radical CH₃. On constate sur ce spectre, qu'aucune trace de radical méthyle CH₃ n'a été détectée sous nos conditions expérimentales, et ce, même après plus d'une heure d'exposition au flux d'azote atomique N.

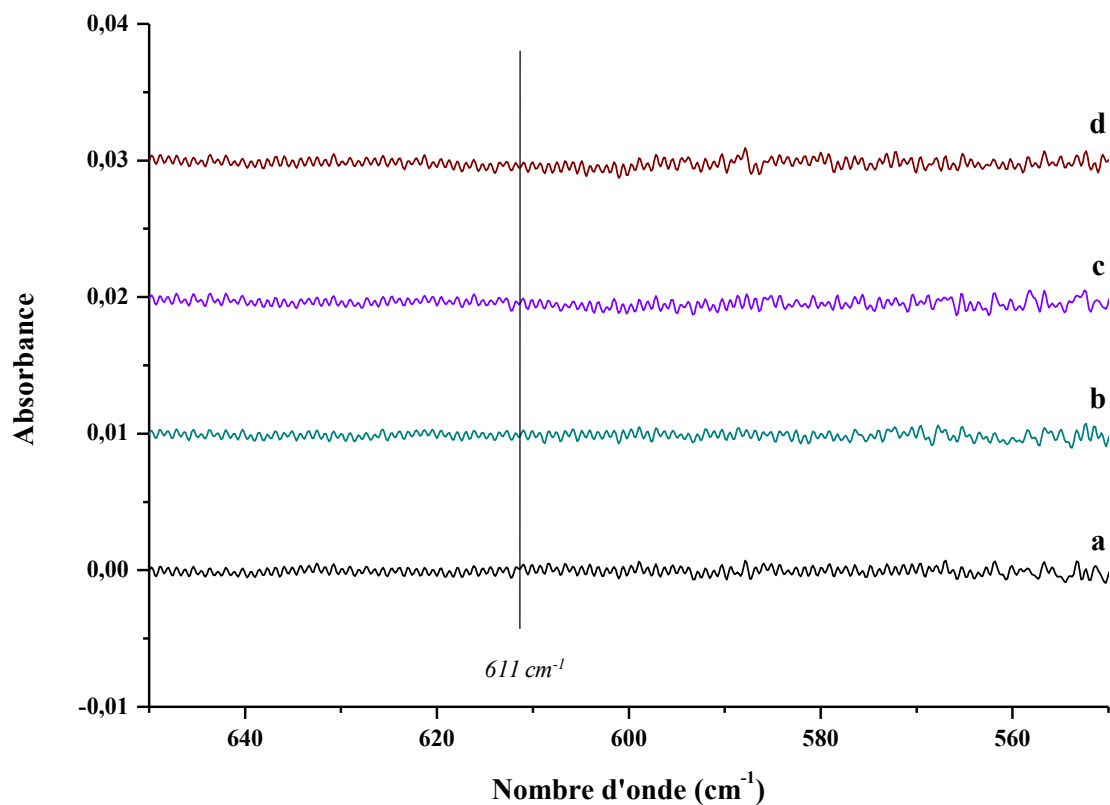


Figure V.5: Expérience de bombardement d'une glace de méthanol par des atomes d'azote à 10 K : région spectrale du mode de déformation hors plan du radical méthyle CH_3 . a) Glace de méthanol CH_3OH formée par dépôt de méthanol gazeux pur. b) Irradiation de 10 min par le flux d'atomes d'azote c) Irradiation de 20 min par le flux d'atomes d'azote d) Irradiation de 30 min par le flux d'atomes d'azote. Non-détection du radical CH_3 lors bombardement d'une glace de méthanol par des atomes d'azote

De la même façon, l'hydrure de nitrosyle HNO , également issu de la décomposition du méthanol à partir de la dissociation de la liaison CO , est caractérisé par un signal infrarouge intense autour de 1560 cm^{-1} , correspondant au mode de vibration d'élongation NO . Il a été mesuré à 1565 , 1563 et 1568 cm^{-1} en phase gazeuse, matrices d'argon et d'azote (Jacox et Milligan, 1973a; Johns et McKellar, 1977; Jacox, 1994). La figure V.6 représente la région spectrale correspondant au mode de vibration NO , caractéristique de l'élongation du produit HNO résultant de la réaction $\text{N} + \text{CH}_3\text{OH}$. Comme on peut le constater sur ce spectre, aucune trace de ce radical n'a été détectée après l'exposition de la glace de méthanol à 10 K au flux d'atomes $\text{N}(^4\text{S})$.

Ainsi, comme première conclusion à cette étude, sous nos conditions expérimentales, ni le radical CH_3 , ni le radical HNO n'étant observés, le chemin réactionnel $\text{N} + \text{CH}_3\text{OH}$ conduisant à la formation de ces radicaux semble, à l'instar des observations faites par le groupe d'Umemoto (Umemoto et *al.*, 1999), semble être peu favorable.

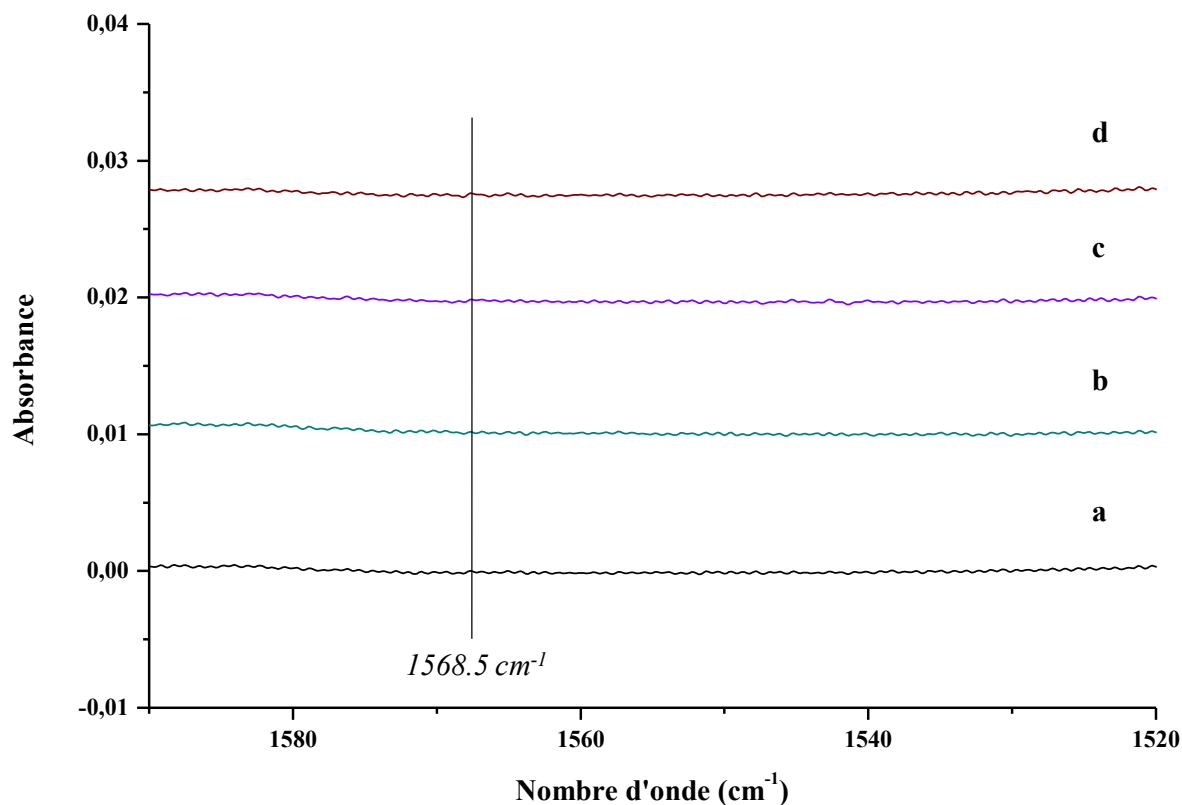


Figure V.6: Expérience de bombardement d'une glace de méthanol par des atomes d'azote à 10 K : région spectrale du mode de vibration d'élongation NO du radical nitrosyl HNO. a) Glace de méthanol CH₃OH formée par dépôt de méthanol gazeux pur. b) Irradiation de 10 min par le flux d'atomes d'azote c) Irradiation de 20 min par le flux d'atomes d'azote d) Irradiation de 30 min par le flux d'atomes d'azote. Non-détection du radical HNO lors bombardement d'une glace de méthanol par des atomes d'azote

De nouvelles bandes observées dans la région spectrale située entre 1600 et 1800 cm⁻¹ sont attribuées à H₂CO et N₃. Ces produits étant formés en très faible concentration dans une glace mixte CH₃OH/N₂, les signaux IR caractéristiques les plus intenses sont ciblés sur des régions spectrales plus pour les identifier.

La région spectrale correspondant aux produits H₂CO et N₃ est montrée sur la figure V.7. Dans cette région, ces signaux apparaissent et augmentent pendant le bombardement de la glace de méthanol par le flux d'atome N(⁴S). La bande vibrationnelle à 1657.1 cm⁻¹ (figure V.7) dont l'intensité ne dépend que de la concentration des molécules d'azote, peut être assignée au radical azide N₃; la formation de ce radical a été largement caractérisée en phase solide lors de l'étude des réactions N + CH₄ (chapitre III) et N + NH₃ (chapitre IV) dans le travail de cette thèse et par d'autres groupes (Hudson et *al.*, 2002, Amicangelo et *al.*, 2007; Jamieson et *al.*, 2007). Concernant le signal d'absorption à 1739.9 cm⁻¹ dont l'intensité dépend à la fois des quantités de CH₃OH et d'azote atomique, il peut être attribué à la molécule de formaldéhyde H₂CO.

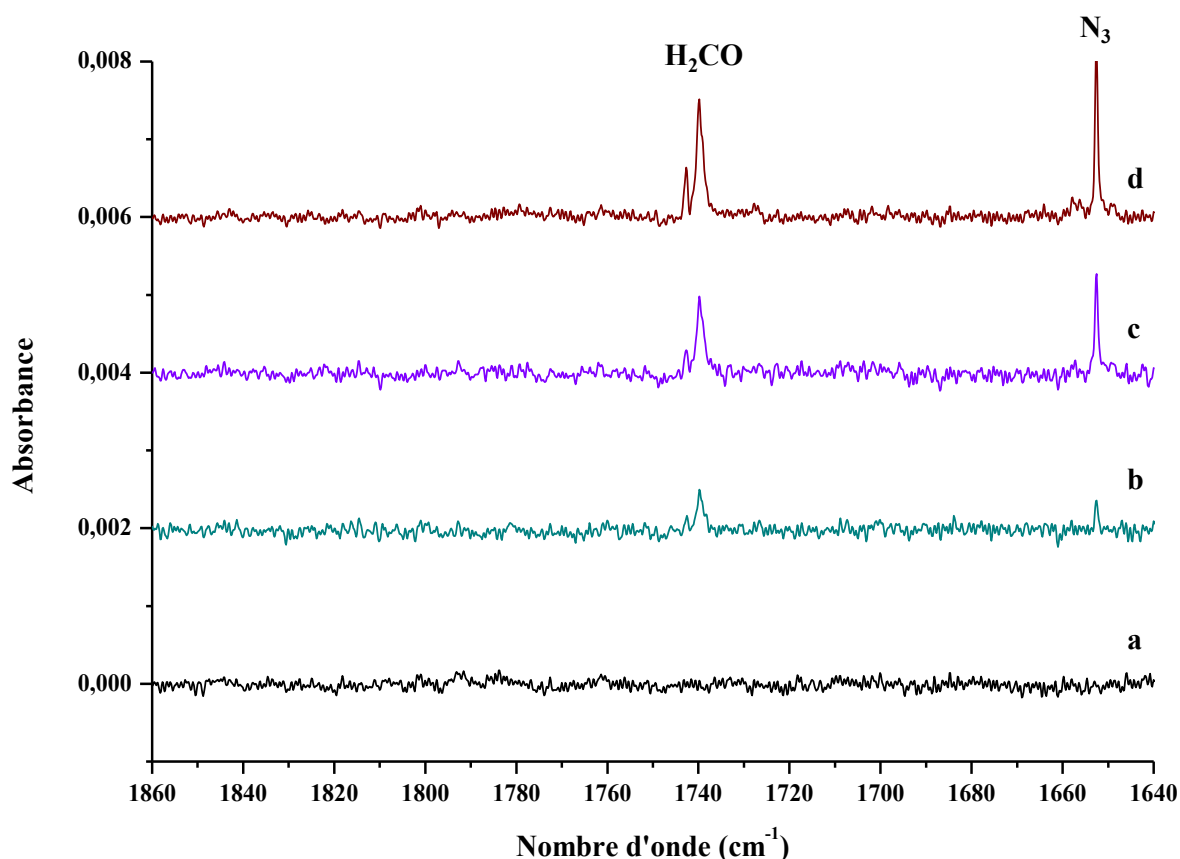


Figure V.7: Expérience de bombardement d'une glace de méthanol par des atomes d'azote à 10 K : région spectrale des modes de vibration de du H₂CO et de du N₃. a) Glace de méthanol CH₃OH formée par dépôt de méthanol gazeux pur. b) Irradiation de 10 min par le flux d'atomes d'azote c) Irradiation de 20 min par le flux d'atomes d'azote d) Irradiation de 30 min par le flux d'atomes d'azote. Formation des radicaux N₃ et H₂CO par bombardement d'une glace de méthanol à 10 K. Formation des radicaux N₃ radical et H₂CO par bombardement d'une glace de méthanol par des atomes d'azote

Trois autres signaux, à 2800.6, 1499,8 et 1166.9 cm⁻¹ (non représentés ici) ayant le même comportement que le pic d'absorption à 1739.9 cm⁻¹, peuvent être attribués à la molécule H₂CO. Toutes ces fréquences vibrationnelles observées sont en bon accord avec les résultats obtenus par le groupe de Nixon (Khoshkhoo et *al.*, 1973) lors de l'étude par spectroscopie infrarouge de l'isolation de H₂CO en matrice d'azote où les fréquences fondamentales de la molécule H₂CO étaient mesurées à 2799.9, 1739.9, 1499.5 et 1167.3 cm⁻¹ correspondant aux modes vibrationnels d'élongation CH, d'élongation CO, de cisaillement CH₂ et du pliage hors-plan symétrique CH₂.

La figure V.8 représente un dernier signal pouvant être dû, quant à lui, à l'espèce CH₂OH, caractérisé par un signal à 1183.4 cm⁻¹. Le spectre V.8a correspond à la glace de méthanol CH₃OH formée à 10 K, tandis que le spectre b de la figure V.8 est obtenu après 30 min de bombardement d'un solide de méthanol par un flux d'atomes N(⁴S). Notre attribution est basée

sur les mesures spectroscopiques réalisées par Jacox et Milligan pour le radical CH_2OH . En effet sur les spectres obtenus dans leurs échantillons, la bande vibrationnelle la plus intense obtenue pour ce radical en matrice d'azote se situe à 1183.4 cm^{-1} (Jacox et Milligan, 1973), ce qui corrèle parfaitement avec le signal observé lors du bombardement de la glace de méthanol par les atomes d'azote sur le spectre b de la figure V.8.

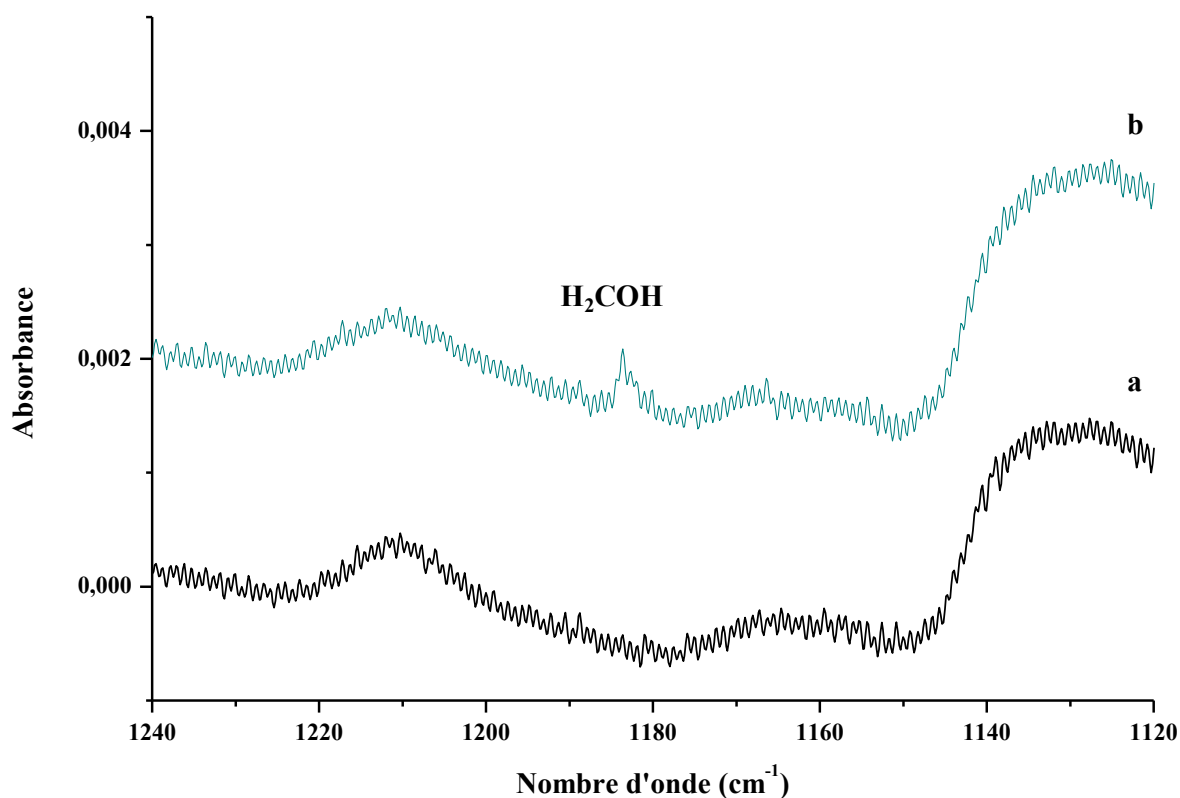


Figure V.8: Expérience de bombardement d'une glace de méthanol par des atomes d'azote à 10 K : région spectrale du H_2COH . a) Glace de méthanol CH_3OH formée par dépôt de méthanol gazeux pur. b) Irradiation de 30 min par le flux d'atomes d'azote. Formation du radical hydrogenométhyle H_2COH par bombardement d'une glace de méthanol par des atomes d'azote.

Comme il est mentionné ci-dessus, lors du bombardement d'un solide de méthanol à 10 K par un mélange de N/N_2 , les atomes d'azote réagissent principalement avec des molécules N_2 pour former des radicaux N_3 . La formation de ce radical peut réduire considérablement la quantité de réactif $\text{N}(^4\text{S})$ pour la réaction du système $[\text{N} + \text{CH}_3\text{OH}]$ dans le solide. Afin d'augmenter cette probabilité d'interaction entre les réactifs N et CH_3OH , les réactifs ont par la suite été coinjectés simultanément (figure V.9).

2. Coinjection de CH₃OH + N/N₂ 10 K

Les spectres de la figure V-9 permettent une comparaison entre une formation d'échantillons à 10 K issus d'un bombardement d'une glace de méthanol par un flux N/N₂(spectre a) et des échantillons obtenus à l'aide de co-injections de N et CH₃OH dilués dans du N₂ (spectre b) ou dilués dans un mélange N₂:Ne/20:80 (spectre c).

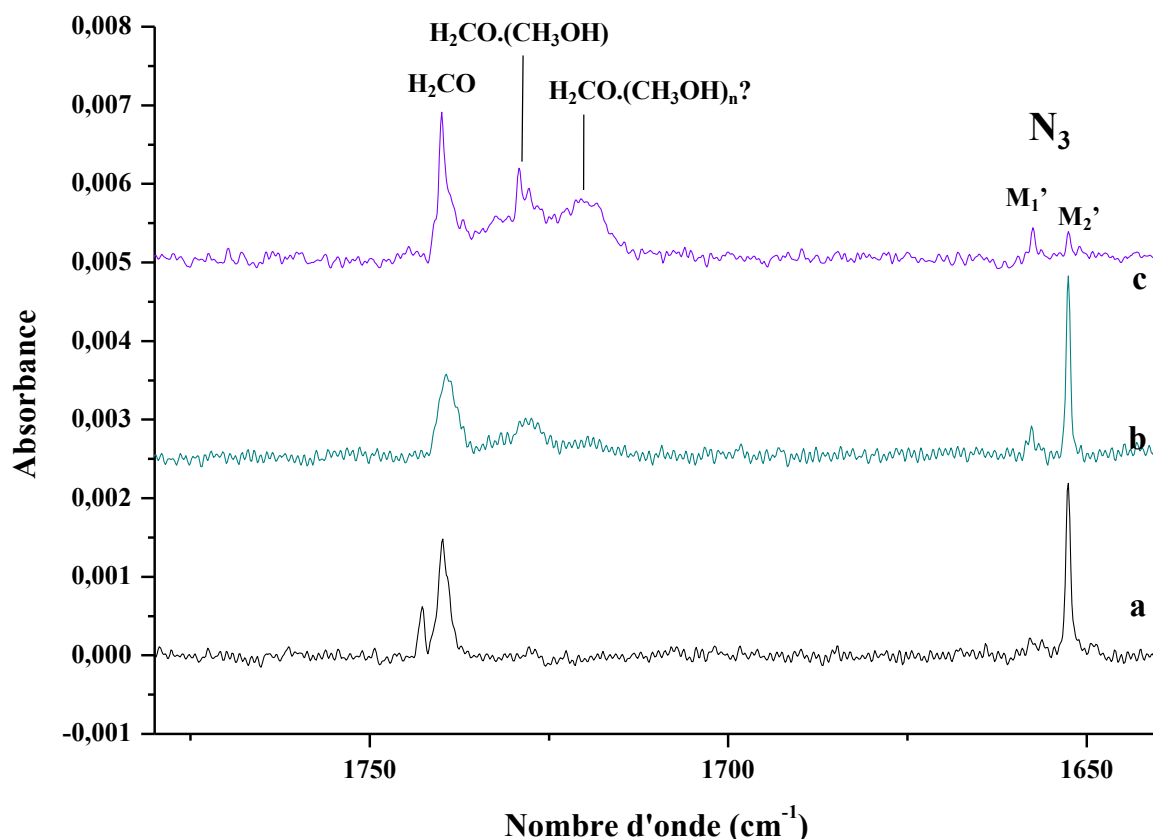


Figure V.9: Comparaison entre deux expériences : Expérience de bombardement d'une glace de méthanol par des atomes d'azote à 10 K et expérience de coinjection de méthanol CH₃OH et d'atomes d'azote à 10 K. a) bombardement d'une glace de méthanol par des atomes d'azote à 10 K. b) coinjection de méthanol CH₃OH et d'atomes d'azote à 10 K c) coinjection de méthanol CH₃OH pur et de gaz de néon simultanément avec un mélange N/N₂ à 10 K.

Comme constaté précédemment, dans le cas de bombardement d'une glace de méthanol, la réaction de formation des radicaux N₃ entre en compétition avec la réaction impliquant N(⁴S) et CH₃OH. Mais dans ce cas du méthanol, la désorption-recondensation de molécules issues de la surface de la glace est plus importante que dans le cas de méthane ce qui permet la détection de produits de fragmentation du méthanol avec l'apparition de bande 1739.8 et 1743.1 correspondant à la molécule H₂CO piégée dans 2 sites différents de la matrice (spectres a de la figures V.9).

La co-injection de méthanol pur gazeux avec un mélange N/N₂, produit en continu à travers de la décharge micro-ondes, provoque une légère diminution de la quantité de radical N₃ et une augmentation de la concentration des fragments de méthanol tels que le H₂CO avec une nouvelle bande à 1729,2 cm⁻¹ attribuable au complexe (H₂CO).(CH₃OH) (spectres b de la figures V.9). Ce résultat montre que les procédés de fragmentation du méthanol sont améliorés en favorisant des interactions entre les atomes d'azote et les molécules de méthanol. La réaction entre N et CH₃OH peut être significativement favorisée en comparaison du bombardement de la glace de méthanol.

Dans une troisième expérience, un second gaz inerte, le néon, a été ajouté au flux continu lors de la co-injection (CH₃OH + N/N₂) et ce, afin de réduire les interactions entre les atomes d'azote et l'azote moléculaire pendant la formation de l'échantillon. On peut voir sur le spectre c de la figure V.9 que le résultat de cette dilution des précurseurs gazeux dans le néon provoque une très forte diminution de la bande vibrationnelle du radical N₃ alors que la quantité de H₂CO au contraire augmente encore avec l'apparition d'une nouvelle bande supplémentaire à 1719.9 cm⁻¹ attribuable au complexe (H₂CO).(CH₃OH)_n.

3. Chauffage du produit de fragmentation H₂CO.

L'expérience de coinjection d'atomes d'azote et de molécules CH₃OH précédente a été réalisé à 10 K dans le but de favoriser la diffusion des espèces et de se placer dans des conditions proches des grains de glaces au sein des nuages moléculaires. Le réchauffement progressif des échantillons a ensuite été effectué jusqu'à évaporation de la matrice d'azote à 35 K. Les spectre de ce réchauffement sont présentés sur la figure V.10.

Le chauffage entre 10 et 15 K ne montre plus d'augmentation de l'intensité du fragment H₂CO mais simplement la confirmation de deux différents sites de formation du H₂CO. En effet, en chauffant légèrement l'échantillon à 15 K, le degré de liberté devient suffisamment important pour laisser des espèces comme le H₂CO se réarranger structurellement dans la matrice. On remarque ainsi que la bande correspondant à un premier site de formation du H₂CO situé à 1742 cm⁻¹ disparaît alors que la bande située à 1739 cm⁻¹ augmente. Cette seconde bande correspond sans doute à un site de piégeage plus stable pour le H₂CO. Des réactions secondaires, issues des produits observés spectroscopiquement, du type H₂CO + N ou H₂CO + N₃ qui pourraient conduire à de plus petits fragments comme HCO, ne se produisent pas non plus simplement en induisant une élévation supplémentaire de la température des échantillons. Lorsque l'échantillon est ensuite chauffé à 20 K, de nouvelles bandes larges à

1728.4 et 1719.6 cm^{-1} apparaissent (spectres d, e et f de la figure V.10). La bande à 1728.4 cm^{-1} est attribuable au complexe $\text{H}_2\text{CO} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})$ et la bande à 1719.6 cm^{-1} semble être due à des agrégats $\text{H}_2\text{CO} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_n$. À des températures plus élevées, à partir de 35 K l'azote moléculaire désorbe emportant une majorité d'espèces présentes dans l'échantillon. Seuls des produits de réaction stables tels que le H_2CO , restent piégés dans la glace de méthanol (spectre g de la figure V.10). On peut conclure de ces observations qu'à 10 K, lors de l'analyse de nos échantillons l'ensemble de l'azote atomique est consommé.

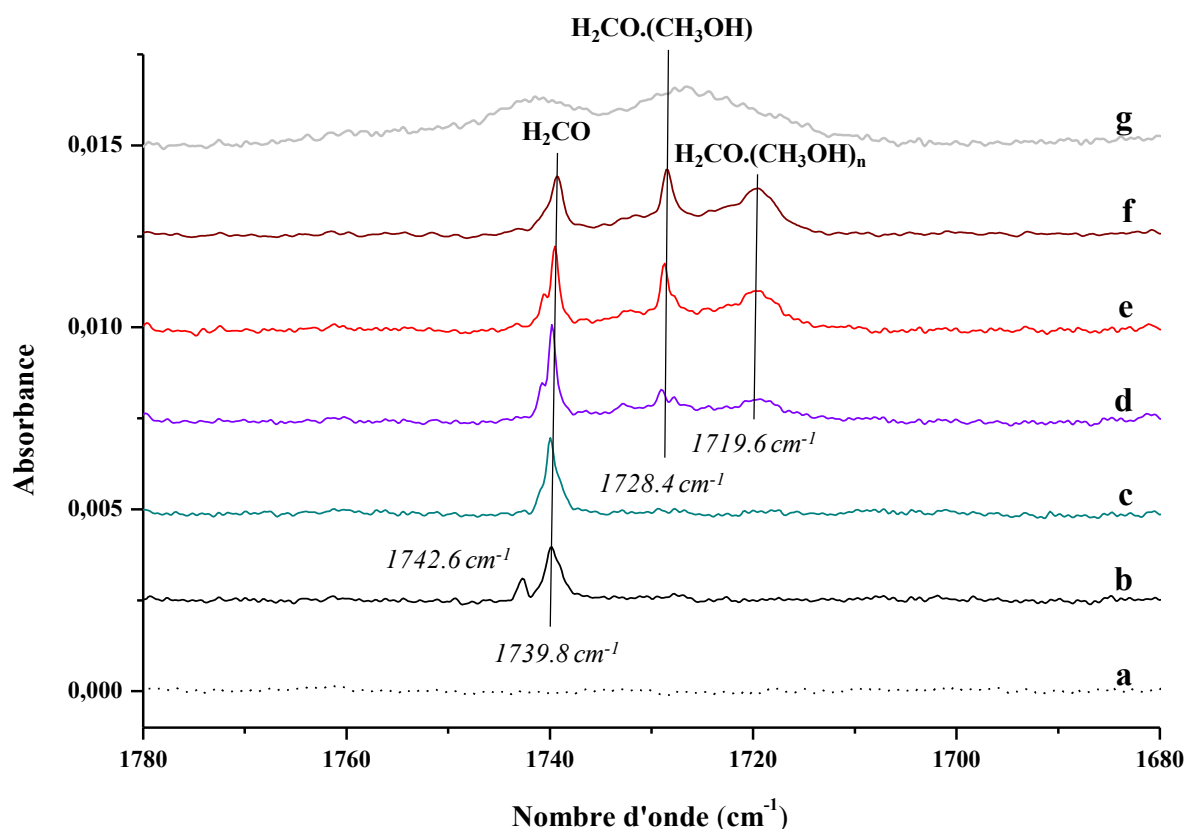


Figure V.10 : Expérience de bombardement d'une glace de méthanol par des atomes d'azote à 10 K : région spectrale du H_2CO . a) Glace de méthanol CH_3OH formée par dépôt de méthanol gazeux pur. b) Irradiation de 30 min par le flux d'atomes d'azote. c) Chauffage à 15 K de l'échantillon bombardé d'atomes d'azote N. d) Chauffage à 20 K de l'échantillon bombardé d'atomes d'azote N. e) Chauffage à 25 K de l'échantillon bombardé d'atomes d'azote N. f) Chauffage à 30 K de l'échantillon bombardé d'atomes d'azote N. g) Chauffage à 35 K de l'échantillon bombardé d'atomes d'azote N: évaporation de l'azote. Le radical H_2CO est piégé dans une glace de méthanol. Tous les spectres sont enregistrés à 10 K.

Toutes ces précédentes expériences se sont déroulées uniquement à 10 K, température à laquelle les atomes d'azote diffusent de manière optimale dans le solide. Lors de l'acquisition des spectres les processus réactionnels de fragmentation du méthanol sont donc terminés dès le dépôt des échantillons. Dans ces conditions, il est difficile d'affirmer directement à cette température que la réactivité du système $[\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_3\text{OH}]$ étudiée est bien initiée à partir

d'atomes d'azote leur état fondamental, sans fournir d'énergie supplémentaire. Pour contourner ces problèmes, la même expérience a été reproduite à 3 K.

4. Coinjection CH₃OH + N/N₂ à 3 K

A 3 K la mobilité des réactifs est fortement réduite et même gelée dans l'échantillon solide. C'est le cas notamment de l'atome d'azote dont la mobilité en phase solide n'est possible qu'à partir de 8 K. La première étape du processus réactionnel [N(⁴S) + CH₃OH], la formation d'une molécule d'azote excitée, peut donc être figée à si basse température, ce qui paralyse donc tout processus réactionnel comme dans le cas des dissociations du méthane et de l'ammoniac. Il est alors possible de caractériser l'échantillon contenant les précurseurs de l'ensemble du processus dans leur état fondamental avant le début de toute réaction. Ce gèle permet également de contrôler le début de la réaction en chauffant progressivement le solide entre 3 et 10 K sans pour autant risquer la désorption de l'échantillon.

Le spectre a de la figure V.11 est caractéristique d'un échantillon solide [CH₃OH + N/N₂] obtenu par co-injection de CH₃OH et de N/N₂ gazeux à 3 K. Le spectre b de la figure V.11 correspond à un échantillon référence formé à la même température sans azote atomique [CH₃OH + N₂]. La comparaison entre ces deux spectres d'échantillons à 3 K ne montre aucun nouveau produit. Leur absence s'explique très certainement du fait de la faible mobilité des réactifs à 3 K. Comme c'était le cas pour les études précédentes pour des échantillons contenant [N + CH₄] et [N + NH₃] avant le chauffage de l'échantillon solide, celui-ci était isolé de toute source énergétique, dont la lumière, pour permettre une relaxation pour les espèces piégées en phase solide. Compte tenu des durées de vie des espèces azotées potentiellement excitées en sortie de la source radicalaire, un isolement durant 2h suffit pour s'assurer de la relaxation complète des précurseurs vers l'état fondamental avant activation thermique des réactions alors du chauffage.

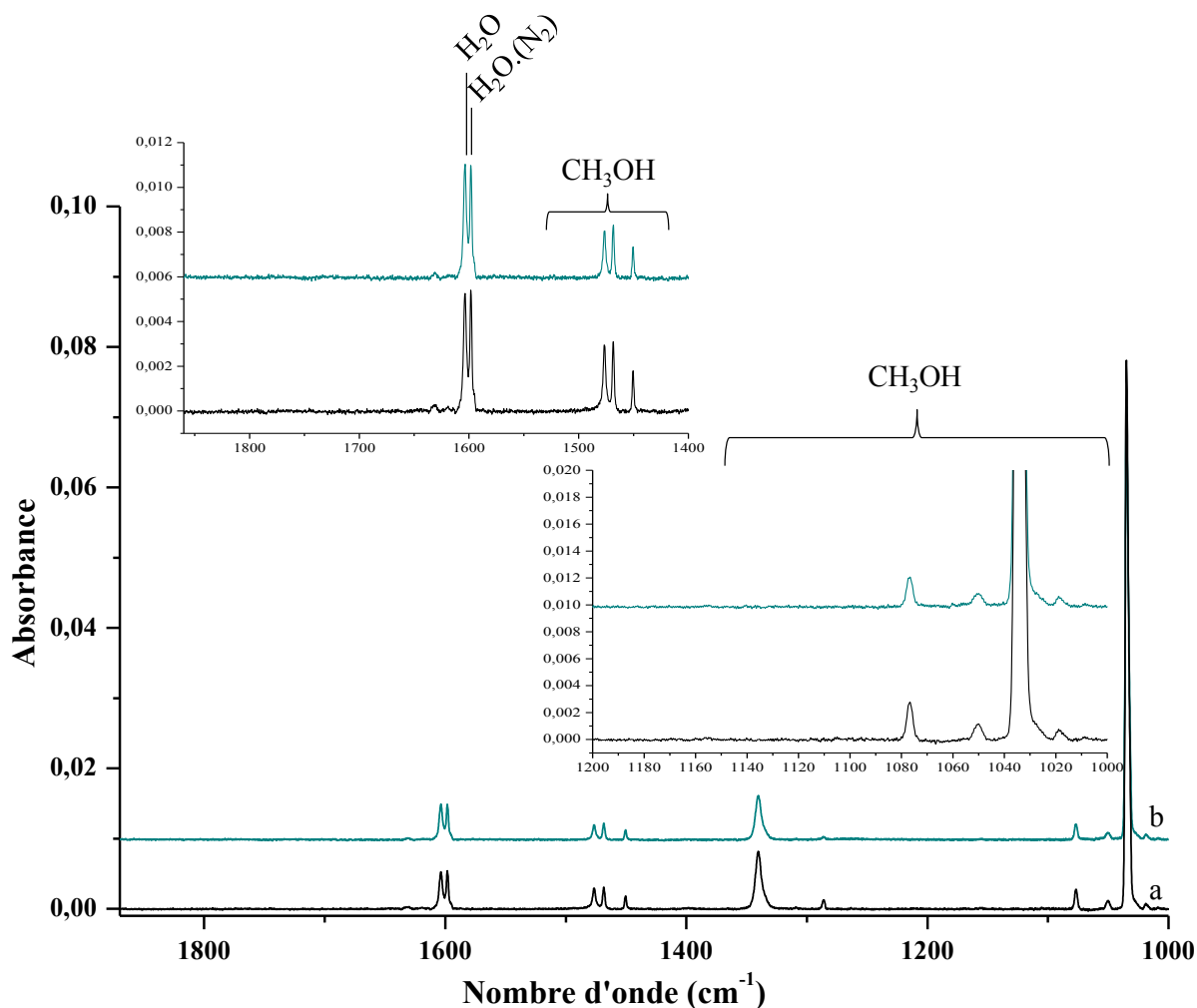


Figure V.11: Expérience de coinjection de méthanol et d'atomes d'azote [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] à 3 K. Région spectrale des modes pliage et de basculement CH_3OH et zoom sur les régions des fragments de la décomposition du CH_3OH . a) Echantillon [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N} + \text{N}_2$] à 3 K. b) Echantillon référence [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2$] à 3 K. Aucun produit de fragmentation de méthanol n'est détecté lors de la coinjection de méthanol et d'atomes d'azote dans un échantillon à 3 K. H_2O est présent sous forme de trace dans les échantillons

En chauffant jusqu'à 10 K des échantillons contenant [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] formés à 3 K, on observe plusieurs produits de fragmentation du méthanol (figure V.12). Les premiers signaux, les plus intenses, sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus dans le cas de l'étude d'échantillons formés directement à 10 K. Dès 8 K, deux bandes d'absorption à 1739,9 et 1499,5 cm^{-1} permettent de caractériser la formation du fragment stable H_2CO (figure V.12). La formation du fragment radicalaire CH_2OH , est également observée grâce à l'apparition de la bande d'absorption caractéristique à 1183,4 cm^{-1} .

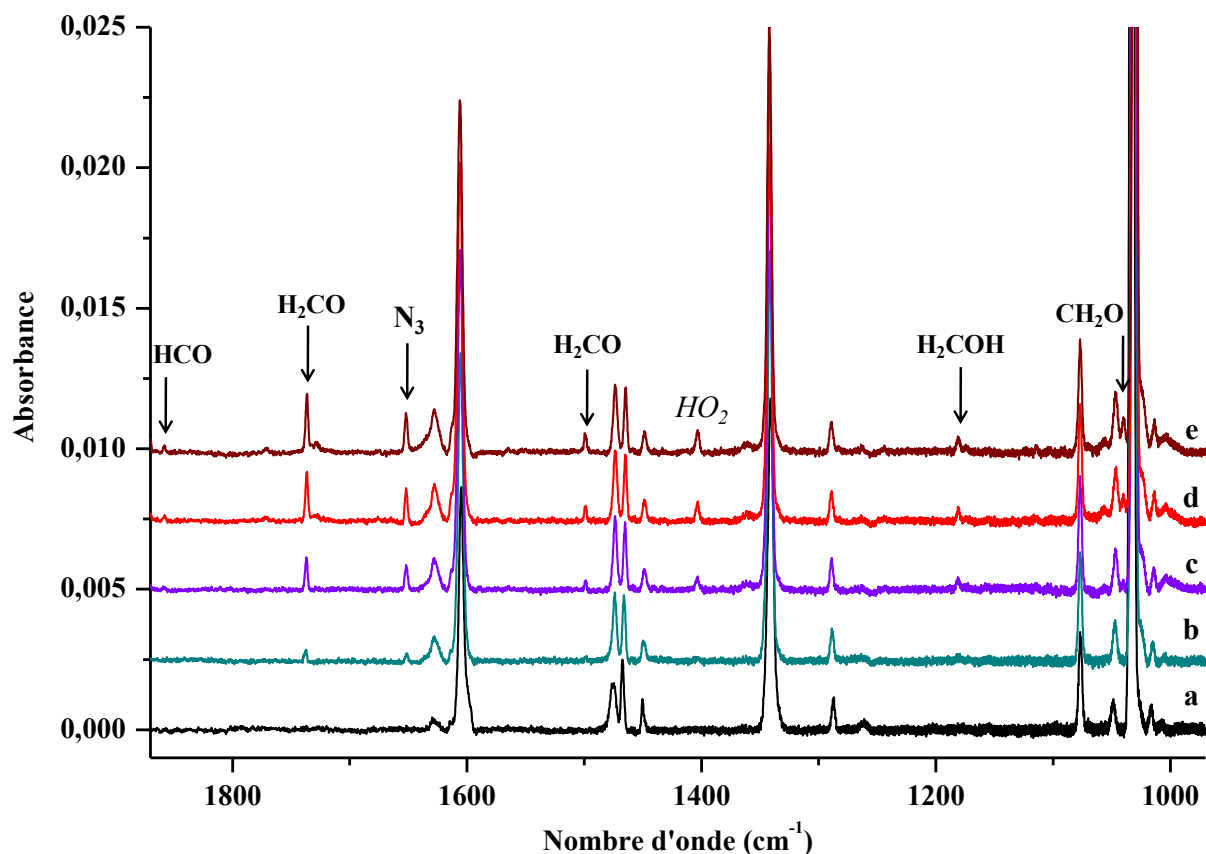


Figure V.12: Expérience de coinjection de méthanol et d'atomes d'azote [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] à 3 K. Région spectrale des modes pliage et de basculement CH_3OH . a) Echantillon solide [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] formé à 3 K et laissé dans le noir pendant 2 h. b) Echantillon solide [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] après chauffage à 8 K. c) Echantillon solide [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] après chauffage à 9 K. d) Echantillon solide [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] après chauffage à 10 K. e) Echantillon solide [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] après chauffage à 11 K. Les signaux correspondant aux produits de fragmentation H_2COH , H_2CO and HCO ainsi que le produit N_3 sont indiqués sur les spectres.

Dans ce même échantillon [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] préparé à 3 K, deux nouveaux signaux sont identifiables en plus des précédents. La première bande se situe à 1858.4 cm^{-1} . Elle est difficilement discernable sur la série de spectre de la figure V.12, c'est pourquoi la gamme spectrale est resserrée sur le spectre V.13. Elle est assignable à l'absorption du mode de vibration CO du radical HCO, identifié autour de 1860 cm^{-1} par Jacox et Milligan (Jacox et Milligan, 1973). On constate que le signal de ce radical n'est détecté qu'à partir d'une certaine concentration seuil minimum du produit H_2CO dans les échantillons (spectres d et e de la figure V.13)..

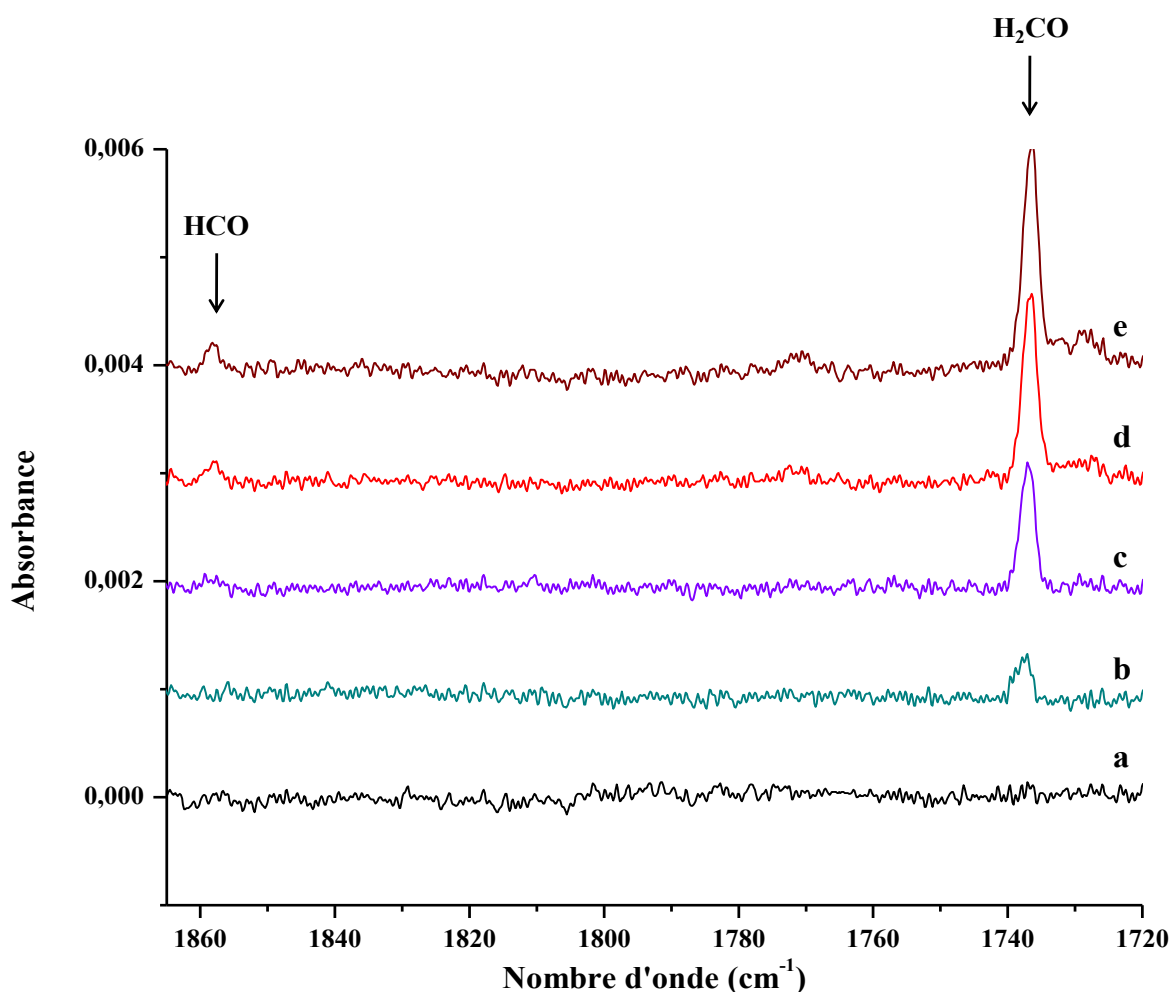


Figure V.13: Expérience de coinjection de méthanol et d'atomes d'azote [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] à 3 K. Région spectrale des modes d'élongation CO de H_2CO et HCO. a) Echantillon solide [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] formé à 3 K et laissé dans le noir pendant 2h. b) Echantillon solide [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] après chauffage à 8 K. c) Echantillon solide [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] après chauffage à 9 K. d) Echantillon solide [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] après chauffage à 10 K. e) Echantillon solide [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] après chauffage à 11 K. Les signaux correspondant aux produits de fragmentation H_2CO et HCO sont indiqués sur les spectres. H_2CO est détecté dès 8 K et HCO est détecté à partir de 10 K.

Un second signal, est détecté à 1040 cm^{-1} lors du chauffage de l'échantillon solide à 10 K (figure V.14). Il n'est pas observé dans les expériences par co-injection à 10 K. En effet lors de ces expériences, la structure des largeurs de bandes d'absorption du méthanol est différente et plus intense et peut avoir masqué de faibles bandes d'absorption de certains produits de réaction. Ceci pourrait expliquer l'absence de la bande sur les spectres d'échantillons formés directement à 10 K (A titre de comparaison voir les figures V.3 et V.14). Une proposition pour l'attribution de ce signal serait le radical méthoxy CH_3O . L'attribution de ce signal semble en bon accord avec les mesures du groupe de Chiang (Chiang *et al.*, 1989). En effet, ils attribuent la bande d'absorption du mode d'élongation CO du radical méthoxy en matrice d'argon à une fréquence d'environ 1044 cm^{-1} . Les récentes mesures (Lee *et al.*, 2015)

semblent être en désaccord avec notre assignation du fait de l'absence dans nos spectres d'une bande à 1230/1240 cm^{-1} . Néanmoins, les références étant dans des matrices très différentes et conditions très éloignées (en matrice pH_2), le manque d'information concernant la caractérisation de ce radical dans des conditions proches des nôtres ne laisse pas de possibilité d'affirmer l'une ou l'autre des hypothèse. .

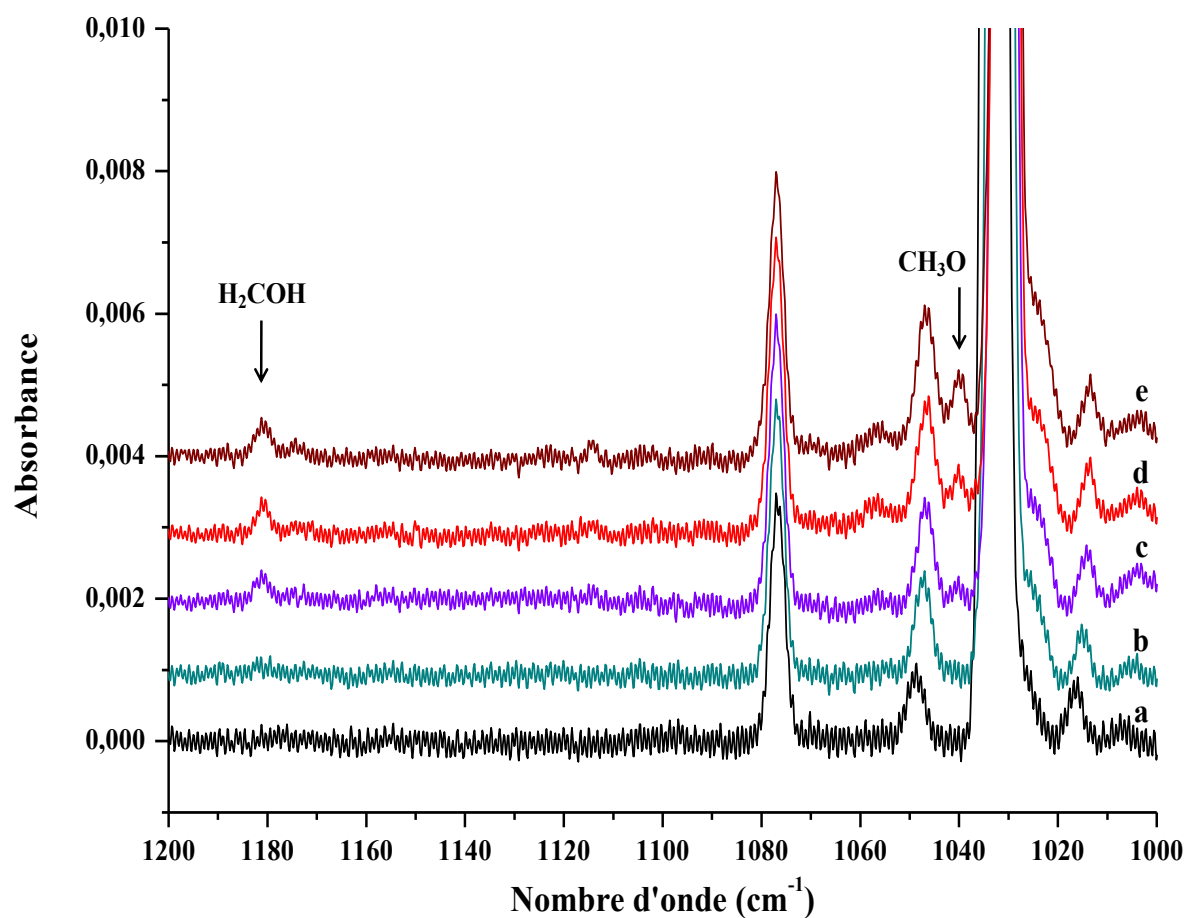


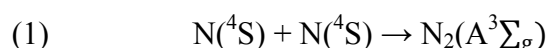
Figure V.14: Expérience de coinjection de méthanol et d'atomes d'azote [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] à 3K. Région spectrale des modes d'élongation CO de H_2COH and CH_3O . a) Echantillon solide [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] formé à 3K et laissé dans le noir pendant 2h. b) Echantillon solide [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] après chauffage à 8 K. c) Echantillon solide [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] après chauffage à 9 K. d) Echantillon solide [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] après chauffage à 10 K. e) Echantillon solide [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}/\text{N}_2$] après chauffage à 11 K. Les signaux correspondant aux produits de fragmentation H_2COH and CH_3O sont indiqués sur les spectres. H_2COH et CH_3O sont détecté dès 9 K.

II. Discussion

1. Chemins réactionnel de fragmentation de CH₃OH en phase solide

La caractérisation du processus réactionnel [N(⁴S) + CH₃OH] a été réalisée en phase solide, à très basse température, sans apport énergétique extérieur avec des réactifs CH₃OH et N dans leurs états fondamentaux. A des températures aussi basses que 3 K, il a été montré, dans ces expériences, que la mobilité réduite des espèces piégées en phase solide influait sur le gel de réactions dans nos échantillons solides. Après une isolation de toute source énergétique de ces mêmes échantillons à cette température, nous pouvons également affirmer que toute espèce azotée en sortie de la décharge est à l'état fondamental lors de l'initialisation des réactions au réchauffement. C'est uniquement en induisant la mobilité des atomes d'azote à l'état fondamental par le chauffage progressif de 3 à 10 K que la fragmentation du méthanol débute. Pourtant les études théoriques précédentes arrivaient à la même conclusion : sans apport d'énergie extérieure, en présence de méthanol, les atomes N(⁴S) ne sont pas réactifs. A contrario, les atomes N(²D) présentent une réactivité très riche où de multiples voies de réaction sont probables.

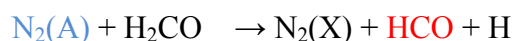
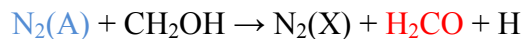
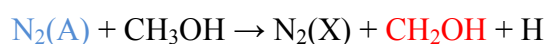
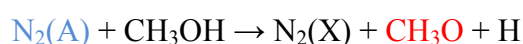
Comme nous l'avons précisé déjà dans les précédents chapitres, à température de diffusion des atomes d'azote dans nos échantillons solides, l'azote moléculaire à l'état excité N₂(A³Σ_g) peut se former au sein de solides par simple recombinaison des atomes d'azote N(⁴S) dans la réaction :



Cette même molécule d'azote métastables N₂(A³Σ_g) dispose d'une durée de vie conséquente qui lui permet, à travers une série de processus de transferts énergétiques impliquant les molécules d'azote formant la matrice et les atomes d'azote diffusant dans le solide de mener à la formation d'espèces azotées excitées, notamment des atomes d'azote excités N(²D) et N(²P). Une description plus complète des processus réactionnels pouvant se dérouler entre les espèces azoté N et N₂ au sein des échantillons solides est présentée au chapitre II.3. Toutes ces espèces excitées, à savoir N₂(A³Σ_g), N(²P) et N(²D), sont très réactives en présence de molécules hydrogénées comme le méthanol et peuvent provoquer leur fragmentation.

Comme mentionné précédemment, le méthanol étant un substrat tri-fonctionnel, il possède 3 sites différents d'attaque possibles dont deux ont pu être confirmés dans le cas de nos expériences : la liaison C-H et la liaison O-H. Bien que la liaison centrale de la molécule soit plus faible, cette favorisation de la dissociation des liaisons terminales a été constatée. Ce phénomène a déjà été observé et discuté dans le cas de photo-dissociation UV et de bombardement de la molécule par de l'argon du krypton et du xénon excités électroniquement ainsi que par des molécules d'azote excité $N_2(A)$ (Tao et *al.*, 1987). Les sites d'attaque privilégiés étant identifiés, nos résultats expérimentaux nous permettent seulement de proposer plusieurs processus de déshydrogénation de CH_3OH possibles à l'aide des espèces azotées possibles issues de la recombinaison d'azote atomique à l'état fondamental :

- La molécule d'azote excitée $N_2(A)$ formée par la recombinaison $N(^4S) - N(^4S)$:



- Les atomes d'azote excités $N(^2D)$ or $N(^2P)$ formé par transfert énergétique $N_2(A) - N(^4S)$:



Malheureusement, de l'ensemble de ces chemins de réaction conduisant à la formation de fragments de méthanol expérimentalement détectés (à savoir, CH_3O , CH_2OH , H_2CO et HCO), seuls les chemins réactionnels impliquant le premier état excité atomique $N(^2D)$ ont été

étudiés (Umemoto et *al.*, 1999). Les autres voies réactionnelles possibles, impliquant le deuxième état excité de l'azote atomique $N(^2P)$ ou encore le premier état excité de l'azote moléculaire $N_2(A)$ n'ont quant à eux encore jamais été étudiés théoriquement à notre connaissance. Néanmoins, la réaction $N_2(A) + CH_3OH$ étudiée par Tao et *al.* a permis de confirmer la dissociation de la molécule CH_3OH par les molécules $N_2(A)$ (Tao et *al.*, 1987). Il serait pourtant intéressant, voire essentiel, d'obtenir par le calcul une description claire et précise de la dynamique de ces chemins réactionnels.

2. La réaction $N + CH_3OH$ dans le contexte du milieu interstellaire

Il est bien connu à notre époque, que dans les régions interstellaires denses, les radiations UV interstellaires sont fortement atténuées et les réactions non-énergétiques de type atome-atome ou atome-molécule ou molécule-molécule doivent être conséquentes. Cependant de nombreuses études (Prasad et *al.*, 1983; Cecchi-Pestellini et *al.*, 1995; Maret et *al.*, 2006) ont montré que des flux de photons UV d'environ $10^4 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, en raison de la présence de rayons cosmiques induits par des molécules d'hydrogène, peuvent être présents dans certains nuages denses. Ces photons énergétiques sont la source de plusieurs procédés chimiques tels que des formations et des dissociations de molécules complexes. Récemment, le groupe de Watanabe (Watanabe et *al.*, 2007) a montré qu'un flux de photons UV de $10^4 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ sur une période de 10^5 ans, correspond dans les nuages moléculaires à un bombardement de photon de $1,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Ceci est similaire à seulement 10 min d'irradiation avec une lampe standard à deutérium avec un flux de photons $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Ils ont montré que l'hydrogénation et la photolyse des mélanges de glace binaire de H_2O-CO pouvait être en compétition dans les nuages moléculaires. Néanmoins, au regard des concentrations importantes de H_2CO et de CH_3OH observés face à la compétition entre formation et destruction du méthanol par les photons UV, ils formulent l'hypothèse que la réaction d'hydrogénation doit être légèrement plus efficace que la photolyse dans des conditions similaires à celles trouvées dans les nuages moléculaires. Pour analyser les résultats expérimentaux dans le contexte astrochimique, il a d'abord été nécessaire de comparer quantitativement la consommation de CH_3OH par rapport à la formation des fragments; ceci afin de discuter de potentielles compétitions entre des réactions impliquant N et CH_3OH et d'autres processus chimiques des nuages moléculaires tels qu'une hydrogénation du CO ou une photodissociation du CH_3OH .

Les abondances respectives du réactif CH₃OH et du produit H₂CO ont été calculées en intégrant leurs bandes d'absorption relevées et en les divisant par les coefficients d'extinction associés A. Les abondances moléculaires résultantes (densités de colonne) ont été calculées, avant et après le déroulement de la réaction CH₃OH + N à 3 puis 10 K. L'estimation possible de la concentration du méthanol présent à l'origine dans l'échantillon à 3 K, [CH₃OH]₀, et sa concentration à 10 K, ont permis de déduire le pourcentage de méthanol déshydrogéné. Ces calculs ont été effectués en utilisant:

(a) la bande d'absorption du mode d'élongation du CO de la molécule CH₃OH situé à 1030 cm⁻¹, avec un coefficient d'extinction associé A = 1,3 10⁻¹⁷ molécule⁻¹.cm (Krim et *al.*, 2009; Pirim et Krim, 2011).

(b) la bande d'absorption du mode d'élongation du CO de la molécule H₂CO situé à 1736cm⁻¹, avec un coefficient d'extinction associé A = 1,8 10⁻¹⁷ molécule⁻¹ cm (Krim et *al.*, 2009; Pirim et Krim, 2011). Le tableau V.1 montre les abondances moléculaires de CH₃OH et H₂CO calculées pour les échantillons à 3 et 10 K.

	3 K	10 K
[CH ₃ OH] (molécule.cm ⁻²)	0,23.10 ¹⁷	0,21.10 ¹⁷
[H ₂ CO] (molécule.cm ⁻²)	0	4.4 10 ¹⁴

Tableau V-0-I: Abondances moléculaires de méthanol CH₃OH et formaldéhyde H₂CO à 3 K, dans un échantillon [N + N₂ + CH₃OH] après formation à 3 K et après réchauffement à 10 K. Les spectres IR étant enregistrés en mode transmission-réflexion, les calculs ont pris en compte le fait que le faisceau infrarouge traverse deux fois l'échantillon.

Dans ces conditions expérimentales, à partir de ces calculs, la quantité de méthanol dissocié a pu être estimée à 10 %. Les abondances moléculaires des réactifs et des produits, ont été estimées à partir des moyennes expérimentales obtenues pour des co-injections avec un flux moyen atomique N de 2.10¹⁵ atomes.cm⁻².s⁻¹ pendant 30 minutes. Dans nos conditions expérimentales cela correspondrait environ à un flux de 3,6.10¹⁸ atomes.cm⁻². Sachant que dans les nuages moléculaires, la densité d'atomes H est estimée en moyenne à 1.cm⁻³, avec un flux typique d'atomes d'hydrogène d'environ 10⁵ atomes.cm⁻².s⁻¹ (Hollenbach et Salpeter, 1971) et donc 3.10¹⁸ atomes.cm⁻² en considérant la durée de vie moyenne de ce type de nuage de 10⁵ ans. Actuellement, l'abondance d'azote reste toujours difficile à déterminer. Certaines hypothèses concernant cette abondance dans le milieu interstellaire conjecturaient un rapport N/H estimé aux environs de 9.10⁻⁶ (Holweger, 2001; Sofia et *al.*, 2001). Plus récemment, des prélèvements faits dans le cas de météorites et des observations dans le cas de comètes en

provenance du nuage d'Oort ont révélées une abondance relative d'azote 70 fois supérieure à cette estimation générale d'abondance dans le MIS avec un rapport N/H estimé à 6.10^{-3} (Bockelee-Morvan et *al.*, 2011). A partir de ces chiffres et en comparaison du flux d'hydrogène estimé dans le MIS, le flux d'azote au sein des nuages moléculaires pourrait se situer autour de 1 à 70 atomes.cm⁻².s⁻¹. Sur une période de 10⁶ ans, cela correspond à environ 3.10^{13} et 2.10^{15} atomes.cm⁻² pour 10⁶ ans. Un tel flux est donc inférieur de trois à cinq ordres de grandeur au flux total d'atomes d'azote estimé dans nos conditions expérimentales. De plus, en comparaison également du flux d'atome d'hydrogène possible dans les nuages moléculaires, ces taux nous indiquent que la réaction d'hydrogénation H + CO et le procédé de déshydrogénation N + CH₃OH ne doivent pas être en compétition, la première réaction étant forcément prédominante. Cependant, une telle comparaison entre ces deux processus n'est correcte que si l'on considère uniquement les réactions se déroulant à la surface des grains de glace interstellaires, là où les réactions de surface impliquant des atomes d'hydrogène sont connues pour être majoritaires. Cependant, des analyses récentes (Maret et *al.*, 2006) ont montré que les atomes d'azote pourraient être très abondants à l'intérieur des manteaux de grains contenant du NH₃ et du N₂ dans des nuages moléculaires comme le nuage Barnard 68. Dans ce type de régions, des réactions impliquant des atomes d'azote à l'état fondamental peuvent être très fréquentes dans les grains de glace et au cœur de ces nuages denses, des espèces azotées sont prédites pour être formées efficacement (Viala, 1986. Bergin et *al.*, 1997). Des études antérieures (Daranlot et *al.*, 2012) ont déjà démontré que les principaux chemins de formation du N₂ dans ces régions reposent sur des réactions de type radical-radical à l'instar des réactions N + N et N + CN. Néanmoins, une grande partie de ces recherches a été réalisée en phase gazeuse à des températures relativement élevées entre 296 et 56 K. Dans le cas de ce travail de thèse, nous avons démontré que la réaction N + CH₃OH peut avoir lieu en phase solide sans apport énergétique extérieur similaire à celles rencontrées dans les régions les plus froides du milieu interstellaire. Elle doit être considérée dans une modélisation astrochimique pour tenir compte du fait que dans le cœur de certains nuages moléculaires, la recombinaison N - N en phase solide peut être une source d'instabilité de certaines espèces chimiques telles que le méthanol CH₃OH ou le formaldéhyde H₂CO.

Conclusion

Le cœur des nuages moléculaires denses contient de nombreux corps glacés jamais exposés à des sources d'énergie et conservés à très basse température. Ces corps pourraient être le siège de nombreuses réactions chimiques en phase solide à très basse température sans apport énergétique extérieur. Ces processus physiques et chimiques de base jouent un rôle important dans la complexification de la chimie des nuages denses ainsi que dans certaines régions les plus froides de notre système solaire comme le nuage d'Oort. A travers cette étude il est démontré que des processus de réactions d'abstractions successives d'hydrogène du méthanol peuvent se produire à très basse température, uniquement en induisant la mobilité des atomes d'azote à l'état fondamental entre 3 et 10 K. Dans de telles conditions, à ce jour, les procédés de désylogenation de CH_3OH ou le H_2CO n'étaient prédit qu'en impliquant l'irradiation UV, ou le bombardement par des particules énergétiques, de ces espèces. Les réactions décrites dans le cadre de cette thèse sont d'une importance capitale aussi bien dans la compréhension de la formation d'espèces très réactives telles que les radicaux HCO , H_2COH et CH_3O ou d'espèces stables comme H_2CO , que dans la compréhension des processus de destruction d'espèces stables comme CH_3OH ou H_2CO . De nombreuses recherches ont déjà montré qu'une grande quantité d'azote atomique peut exister dans certains nuages sombres (Maret et *al.*, 2006). Il est alors possible de prédire que dans des conditions similaires, la recombinaison des atomes d'azote à l'état fondamental $\text{N}(^4\text{S}) - \text{N}(^4\text{S})$, conduisant à la formation d'espèces azotées fortement excitées, ou à la destruction de molécules contenant de l'hydrogène sans apport énergétique extérieur, puisse être très fréquente dans les milieux froids de l'espace.

Bibliographie

Allamandola L.J., Sandford S.A., Tielens A.G.G.M, Herbst T.M., 1992. Infrared spectroscopy of dense clouds in the C-H stretch region: methanol and "diamonds.", *Astrophysical Journal*, 399, 134

Allamandola L.J., Sandford S.A., Valero G.J., 1988. Photochemical and thermal evolution of interstellar/precometary ice analogs. *ICARUS* 76, 225

Bakkas N., Loutellier A., Racine S., Perchard J.P., 1992. Infrared photoconversion between two forms of the CH₃OH:HI one-to-one complex trapped in a nitrogen matrix. *Chem. Phys.*, Volume 166, 167

Baratta G.A., Castorina A.C., Leto G., M.E. Palumbo, F. Spinella, G. Strazzulla, 1994. Ion irradiation experiments relevant to the physics of comets. *Planetary and Space Science*, 42, 759

Baratta G.A., Leto G., Palumbo M.E., 2002. A comparison of ion irradiation and UV photolysis of CH₄ and CH₃OH. *Astronomy & Astrophysics*, 384, 343

Bauschlicher C.W.Jr., Langhoff S.R., Walch S.P., 1992. Theoretical study of the bond dissociation energies of methanol. *J. Chem. Phys* 96, 450

Bennett C. J., Chen S.-H., Sun B.-J., Chang A.H.H., Kaiser R.I., 2007. Mechanistical Studies on the Irradiation of Methanol in Extraterrestrial Ices. *Astrophysical Journal*, 660, 1588

Bergin E.A., Langer W.D., 1997. Chemical evolution in preprotostellar and protostellar Cores. *The Astrophysical Journal*, 486, 31

Boamah M.D., Sullivan K.K., Shulenberger K.E., C.M. Soe , L.M. Jacob , F.C. Yhee , K.E. Atkinson , M.C. Boyer , D.R. Haines , C.R. Arumainayagam, 2014. Low-energy electron-induced chemistry of condensed methanol: implications for the interstellar synthesis of prebiotic molecules. *Faraday Discuss.*, 168, 249

Bockelée-Morvan D., Biver N., Swinyard B., de Val-Borro M., Crovisier J., Hartogh P., Lis D.C., Moreno R., Szutowicz S., Lellouch E., Emprechtinger M., Blake G.A., Courtin R., Jarchow C., Kidger M., Küppers M., Renge M., Davis G.R., Fulton T., Naylor D., Sidher S. and H. Walker, 2012. Herschel measurements of the D/H and ¹⁶O/¹⁸O ratios in water in the Oort-cloud comet C/2009 P1 (Garradd). *A&A*, 544, 15

Cecchi-Pestellini C., Aiello S., Barsella B., 1995. Mapping UV radiation in dark clouds. *Monthly notices of the royal astronomical society*, 274, 134

Chen Z., Eppink A.T., Jiang B., Groenenboom G.C., Yang X., Parker D.H., 2011. Product pair correlation in CH₃OH photodissociation at 157 nm: the OH + CH₃ channel. *Phys Chem Chem Phys.*, 13, 2350

Chenga B.-M., Liua C.-P., Lob W.-J., Lee Y.-P., 2001. Photodissociation thresholds of OH produced from CH₃OH in solid neon and argon. *Nucl Instrum Meth A* 467, 1461

Chiang S.-Y., Hsu Y.-C., Lee Y.-P., 1989. Laser-induced emission of CH₃O in solid argon, *J. Chem. Phys.*, 90, 81

Gerakines P.A., Schutte W.A., Ehrenfreund P., 1996. Ultraviolet processing of interstellar ice analogs. I. Pure ices. *Astron. Astrophys.*, 312, 289

Gibb E.L., Whittet D.C.B., Boogert A.C.A., Tielens A.G.G.M., 2004. Interstellar Ice: The Infrared Space Observatory Legacy. *The Astrophysical Journal Suppl. Series*, 151, 35

Goldstein N., Wiesenfeld J. R., 1983. Dynamics of O(¹D₂) reactions with bifunctional substrates: Alcohols and thiols. *J. Chem. Phys.* 78, 6725

Gómez Martín J.C., Caravan R.L., Blitz M.A., Heard D.E., Plane J.M.C., 2014. Low Temperature Kinetics of the CH₃OH + OH Reaction. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118, 2693

Gordon N., Roscoe N., 1984. CN Emission in the Reaction of Active Nitrogen with Nitromethane *J. Chem. Soc., Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 80, 2233

Guerra V., Sa P.A., Loureiro J., 2001. Role played by the N₂(A³Σ_u⁺) metastable in stationary N₂ and N₂-O₂ discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34, 1745

Guerra V., Tatarova E., Ferreira C.M., 2002. Kinetics of metastable atoms and molecules in N₂ microwave discharges. *Vacuum*, 69, 171

Hollenbach D., Salpeter E.E., 1971. Surface Recombination of Hydrogen Molecules. *Astrophysical Journal*, 163, 155

Holweger, H., 2001. Photospheric abundances: Problems, updates, implications. In: *Solar and Galactic composition* (ed. R.F. Wimmer-Schweinsgruber). American Institute of Physics, 23

Islam F., Baratta G.A., Palumbo M.E., 2014. Simultaneous UV- and ion processing of astrophysically relevant ices. The case of CH₃OH:N₂ solid mixtures. *Astronomy & Astrophysics*, 561, 73

Jacox M.E., 1994. *Vibrational and electronic energy levels of polyatomic transient molecules*, ACS, Washington, DC, 464

Jacox M.E., Milligan D.E., 1973. Matrix isolation study of the vacuum-ultraviolet photolysis of methanol *Journal of Molecular Spectroscopy*, 47, 148.

Jacox M.E., Milligan D.E., 1973. Matrix-isolation study of the reaction of H atoms with NO, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 48, 536.

- Jheeta S., Domaracka A., Ptasinska S., B. N. J. Mason, 2013 . The irradiation of pure CH₃OH and 1:1 mixture of NH₃:CH₃OH ices at 30 K using low energy electrons. *Chem. Phys. Letters*, 556, 359
- Johns J.W.C, McKellar A.R.W., 1977. Laser Stark spectroscopy of the fundamental bands of HNO and DNO *J. Chem. Phys*, 66, 1217
- Kajihara H., Okada F., Koda S., 1994. Multi-photon induced atomic nitrogen production in a low-temperature nitrogen crystal, *Chem. Phys.*, 186, 395
- Khoshkhoo H., Nixon E.R., 1973. Infrared and Raman spectra of formaldehyde in argon and nitrogen matrices. *Spectroc. Acta A Molecular Spectroscopy*, 29, 603
- Krim L., Lasne J., Laffon C., Ph. Parent, 2009. Influence of Water in the UV-Induced Chemistry of Methanol in the Solid Phase. *J. Phys. Chem. A*, 113, 8979
- Lee Y.-F., Choua W.-T., Johnson B.A., Tabor D.P., Sibert E.L., Lee Y.-P., 2015. Infrared absorption of CH₃O and CD₃O radicals isolated in solid para-H₂ *Journal of molecular spectroscopy* 310, 57
- Mayo Greenberg J., 1998. Making a comet nucleus *Astronomy & Astrophysics* 330, 375
- Milligan D.E., Jacox M.E., 1967. Infrared and Ultraviolet Spectroscopic Study of the Products of the Vacuum-Ultraviolet Photolysis of Methane in Ar and N₂ Matrices. The Infrared Spectrum of the Free Radical CH₃. *J. Chem. Phys*, 47, 5146
- Moore M.H., Ferrante R.F., Nuth J.A., 1996. Infrared spectra of proton irradiated ices containing methanol . *planet. Space Sci.*, 44, 927
- Oberg K.I., Garrod R.T., van Dishoeck E.F., Linnartz H., 2009. Formation rates of complex organics in UV irradiated CH₃OH-rich ices I: Experiments. *Astronomy & Astrophysics* 504, 891
- Ogilvie J.F., Chou S.-L., Lin M.-Y., Cheng B.-M., 2011. Mid-infrared spectra of methane dispersed in solid neon and argon. *Vibrational Spectroscopy*, 57, 196
- Palumbo M.E., Castorina A.C., Strazzulla G., 1999. Ion irradiation effects on frozen methanol (CH₃OH). *Astronomy & Astrophysics* 342, 551
- Pan S.L., Zumofen G., Dressler K., 1987. Vibrational relaxation in the A³Σ_u state of N₂ in rare gas matrices. *J. Chem. Phys*, 87, 3482
- Pirim C., Krim L., 2011. An FTIR study on the catalytic effect of water molecules on the reaction of CO successive hydrogenation at 3 K. *Chem. Phys.*, 380, 67
- Prasad S.S., Tarafdar S.P., 1983. UV radiation field inside dense clouds: its possible existence and chemical implications. *The Astrophysical Journal* 267, 603

- Pravilov A.M., Smirnova L.G., Vilesov A.F., 1984. Kinetics photorecombination of $N(^4S)$ atoms. Vegard-Kaplan bands. Chem. Phys. Letters, 109, 4
- Rendall W.A., Roscoe J.M., 1980. CN Emission in the Reaction of Active Nitrogen with Methanol. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 76, 1757
- Skinner C.J.; Tielens A.G.G.M, Barlow M.J., Justtanont K., 1992. Methanol ice in the protostar G1-2136. Astrophysical Journal, 399, L79
- Sofia U. J., Meyer D. M., 2001. Interstellar abundance standards revisited. Astrophysical Journal, 554, L221
- Tao W., Golde M.F., Ho G.H., Moyle A.M., 1987. Energy transfer from metastable electronically excited N_2 , Ar, Kr, and Xe to CH_3OH , H_2O_2 , CH_3NH_2 , and N_2H_4 . J. Chem. Phys, 87, 1045
- Umemoto H., Kongo K., Inaba S., Sonoda Y., Takayanagi T., Kurosaki Y., 1999. Reactions of $N(^2D)$ with CH_3OH and Its Isotopomers. J. Phys. Chem., 103, 7026
- Viala Y.P., 1986. Chemical equilibrium from diffuse to dense interstellar clouds. I. Galactic molecular clouds. Astronomy Astrophysic Supplement Serie, 64, 391
- Watanabe N., Mouri O., Nagaoka A., Chigai T., Kouchi A., 2007. Laboratory Simulation of Competition between Hydrogenation and Photolysis in the Chemical Evolution of H_2O -CO Ice Mixtures. Astrophysical Journal, 668, 1001
- Young R. A., 1996. Reaction of $N_2 A^3\Sigma_u^+$ with atomic nitrogen. Canadian Journal of Chemistry, 44, 1171

VI.

**PROJET EN COURS: VERS
L'EXOBILOGIE. ETUDE DE REACTIONS
A TROIS CORPS :**

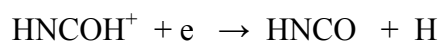
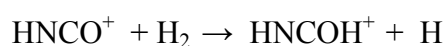
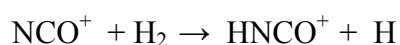
**$N + X + Y$ [$X \& Y = CH_4, NH_3, CH_3OH,$
 CO, H_2O]**

Introduction

De nombreuses études de réactivité ont montré qu'une chimie complexe peut exister dans le milieu interstellaire malgré les très faibles pressions et faibles températures qui règnent dans ces régions de l'univers. Ces études sont basées sur la complémentarité des observations faites par les astronomes et les études de réactivité expérimentale effectuées dans les laboratoires reproduisant des conditions similaires. Au cours des dernières décennies, d'importants moyens ont été mis en œuvre pour mettre en évidence les processus de décomposition mais également de formation de molécules complexes observées dans le MIS, notamment les molécules d'intérêt prébiotique possédant un atome d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de carbone, les quatre principaux éléments biogènes de type $H_wN_xC_yO_z$. Habituellement, de telles réactions de formation sont prédites pour se réaliser à l'aide de processus énergétiques à partir de mélanges moléculaires soumis à des irradiations de photons ou de particules énergétiques.

A l'origine entre 1930 et 1970, les premiers systèmes moléculaire observés ne comportaient que 2 atomes parmi ces 4 éléments : parmi ceux-ci figurent les radicaux CH (Swings & Rosenfeld, 1937), CN (McKellar, 1940), OH (Weinreb et *al.*, 1963) et CO (Wilson et *al.*, 1970). Peu de temps après, ce sont les premiers systèmes moléculaires simples possédant 3 éléments biogènes qui sont mis à jour, comme le cyanure d'hydrogène HCN (Snyder et *al.*, 1971)... Enfin, la molécule la plus simple comportant les 4 éléments fondamentaux du vivant est détectée en 1972. C'est l'acide isocyanique HNCO (Snyder & Buhl, 1972) qui possède trois isomères, dont deux qui ont été repérés plus récemment en 2009 : l'acide fulminique HCNO (Marcelino et *al.*, 2009) et l'acide cyanhydrique HOCN (Brünken et *al.*, 2009) (tableau VI.1).

L'acide isocyanique est un sujet de recherche particulièrement important depuis 30 ans et encore actuellement étudié par plusieurs groupes en raison de sa possible implication dans des réactions de chimie prébiotique essentielles (Brack et *al.*, 1999). Dès 1977, des réactions en phase gazeuse étaient proposées pour tenter d'expliquer sa formation dans plusieurs nuages moléculaires, en particulier dans le nuage Sagittarius B2, notamment à partir de l'espèce ionique NCO^+ avec un mécanisme en trois étapes (Iglesias, 1977):



Composés détectés	Dates d'observation dans le MIS	Source des observations	Reference
CH	1937	ζ Oph	Swings & Rosenfeld, 1937
CN	1940	ζ Oph, Orion nebula, W51	McKellar, 1940; Adams W.S., 1941; Jefferts et al., 1970
OH	1963	Cas A	Weinreb et al., 1963
CO	1970	orion nebula, IRC 10216	Wilson et al., 1970
HCN	1972	W3(OH), Orion A	Snyder et al., 1971
HNCO	1972	Sgr B2	Snyder & Buhl, 1972
NH	1991	ζ Persei & HD 27778	Meyer & Roth, 1991
HCNO	2009	B1, L1544, L193, L1527	Marcelino et al., 2009
HOCN	2009	Sgr B2	Brünken et al., 2009 & 2010
C ₂ H ₅ NO ₂	2016	Churyumov-Gerasimenko	Altwegg et al., 2016

Tableau VI.1 Détection des espèces caractéristiques de type C_wH_xN_yO_z dans le MIS jusqu'à nos jours.

D'autres mécanismes en phase gazeuse ont été proposés (Brown R. 1981; Hop et al., 1989; Hasewaga et al., 1993; Luna et al., 1996) par la suite pour finalement conduire à l'élaboration d'un modèle complet de formation de HNCO en phase gazeuse proposé par Marcelino et al. (Marcelino et al., 2009; Marcelino et al. 2010). Plus récemment, l'influence éventuelle du HNCO dans la complexité chimique des grains de glace a également amené plusieurs groupes à proposer des chemins réactionnels de formation de l'acide isocyanique en phase solide à des températures cryogéniques, par exemple à partir d'irradiation UV et désorption thermique de glaces analogues aux glaces interstellaires contenant H₂O, NH₃, CO, CH₃OH, CH₄ et N₂ (Jimenez et al., 2014) ou encore en exposant des glaces mixtes de H₂O:CH₄:N₂, H₂O:CH₄:NH₃, ou CH₃OH:N₂ à une irradiation massive de particules cosmiques énergétiques H⁺ et He⁺ (Kaňuchová et al., 2016). Chacun de ces processus réactionnels de formation de HNCO fait intervenir des particules ou des réactifs énergétiques. Le but du travail actuel est d'étudier la réactivité de l'azote N(⁴S) dans des glaces à très basse température contenant du monoxyde de carbone CO en présence d'espèces hydrogénées comme NH₃, CH₃OH et CH₄, H₂O pouvant conduire à la formation de molécules complexes de type C_wH_xN_yO_z en général et l'acide isocyanique HNCO en particulier, dans le milieu interstellaire, ainsi que sur certaines planètes ou lunes.

La formation de NCO, HNCO et de leurs isomères dans un environnement astrochimique froid est encore un sujet de recherche actuel. Par exemple, la formation et la décomposition de glaces similaires aux poussières interstellaires glacées contenant du HNCO a été scrupuleusement sondée et publiée par plusieurs groupes notamment dans l'étude de la réactivité du HNCO en présence de H₂O et sa décomposition en présence NH₃ dans une étude comparative à différentes températures (Raunier et al., 2003; Raunier et al., 2004).

Afin d'étudier la réaction (N + CO), une glace mixte CO/X (X= NH₃, CH₃OH, CH₄ et H₂O) est exposée à de l'azote atomique généré à partir d'une source atomique radicalaire à décharge micro-ondes alimentée par un mélange N₂/Ne gazeux à 10 K. Ces travaux sont en cours dans le cadre de cette thèse, mais seuls les premiers résultats seront présentés.

I. Etude de la réaction N + CO à 10 K

La première expérience consiste à tenter de synthétiser le radical NCO, connu pour être un intermédiaire possible à la formation de la molécule HNCO. Dans ce but, du CO gazeux est introduit à l'intérieur de la chambre et condensé sur l'échantillonneur maintenu à 10 K. La glace ainsi obtenue est caractérisée par spectroscopie. Lorsque cette glace est également exposée à un flux N/N₂, aucune espèce n'est observée entre 1921 (Barnes et al., 1982) et 1935 cm⁻¹ (Milligan & Jacox, 1967), bande correspondant au NCO en phase solide, suggérant que le système [N+CO] ne réagit pas dans nos conditions expérimentales, ce qui corrobore les calculs théoriques concernant cette réaction (Yazidi et al., 2005)

II. Etude de la réaction N + CO+ X à 10 K (X= CH₄, CH₃OH, NH₃ et H₂O)

La formation de HNCO plutôt que de NCO lors de la réaction entre N et CO a été observée en bombardant des glaces mixtes CO/X ((X= NH₃, CH₃OH, CH₄ et H₂O) par un flux N/N₂ à 10 K. Le HNCO a été identifié grâce à une bande autour de 2267 cm⁻¹ (Raunier et al., 2003). La quantité de HNCO formée augmente avec la quantité des espèces hydrogénées présentes

dans des glaces contenant du CO. Ce résultat confirme que des espèces riches en H peuvent induire une réaction entre l'azote atomique et CO dans nos conditions expérimentales conduisant à la formation du HNCO.

Pour mieux caractériser cette réaction, l'influence de la concentration de chacun des réactifs a été étudiée (N, CO, H₂O), (N, CO, CH₄), (N, CO, NH₃), (N, CO, CH₃OH). Comme nous avons déjà décrit des réactions du type N + CH₄, N + NH₃ et N + CH₃OH, nous avons à titre d'exemple préféré présenter la réaction (N + CO + H₂O) où l'abstraction d'un atome d'hydrogène par un atome d'azote est décrite également. La figure VI.1 montre que pour une même quantité d'eau et de CO en excès, si la concentration d'azote atomique est divisée par deux, la quantité de HNCO est également divisée par deux.

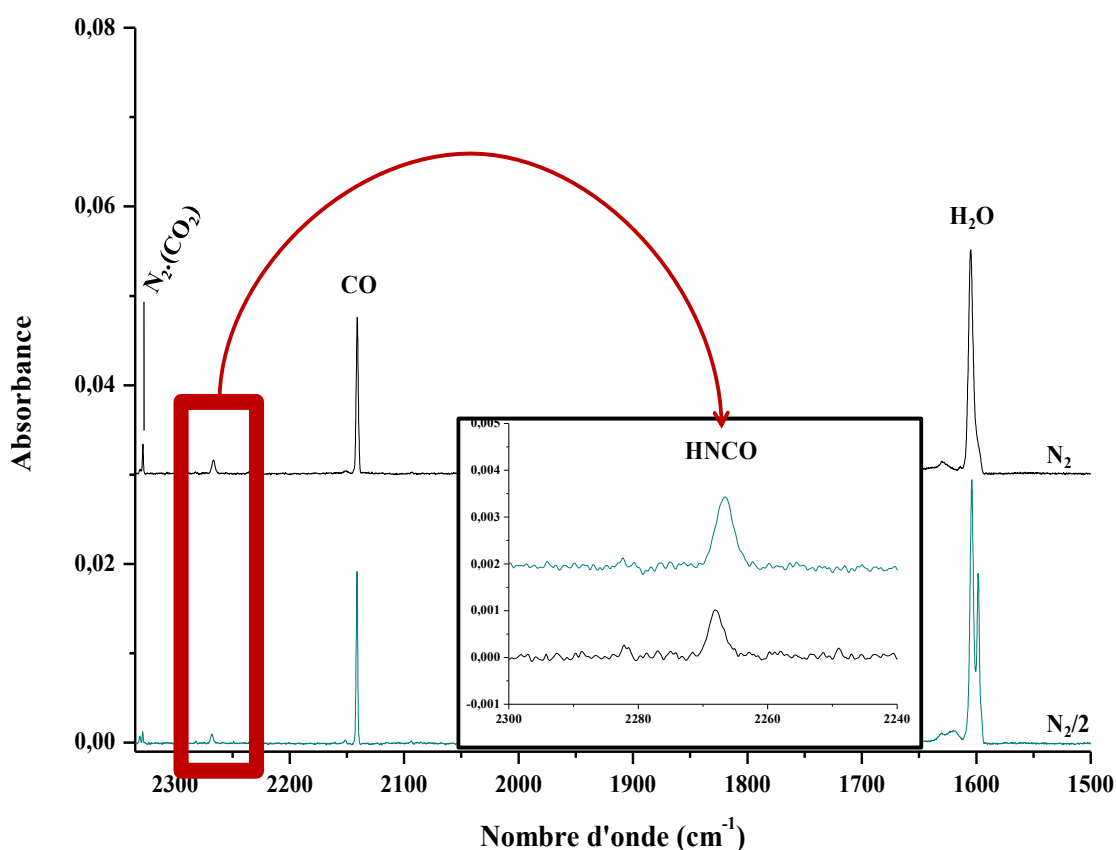


Figure VI.1: Exposition d'une glace d'eau contenant du CO à un flux d'azote à 10 K. Influence de la quantité d'azote atomique dans la formation du produit HNCO. L'azote atomique est issu de la dissociation d'azote moléculaire traversant la source radicalaire à plasma. Le flux d'azote généré est composé d'un mélange N/N₂.

La figure VI.2 montre que pour une même quantité d'eau et d'azote atomique en excès, si la concentration de CO est divisée par deux, la quantité de HNCO est également divisée par deux.

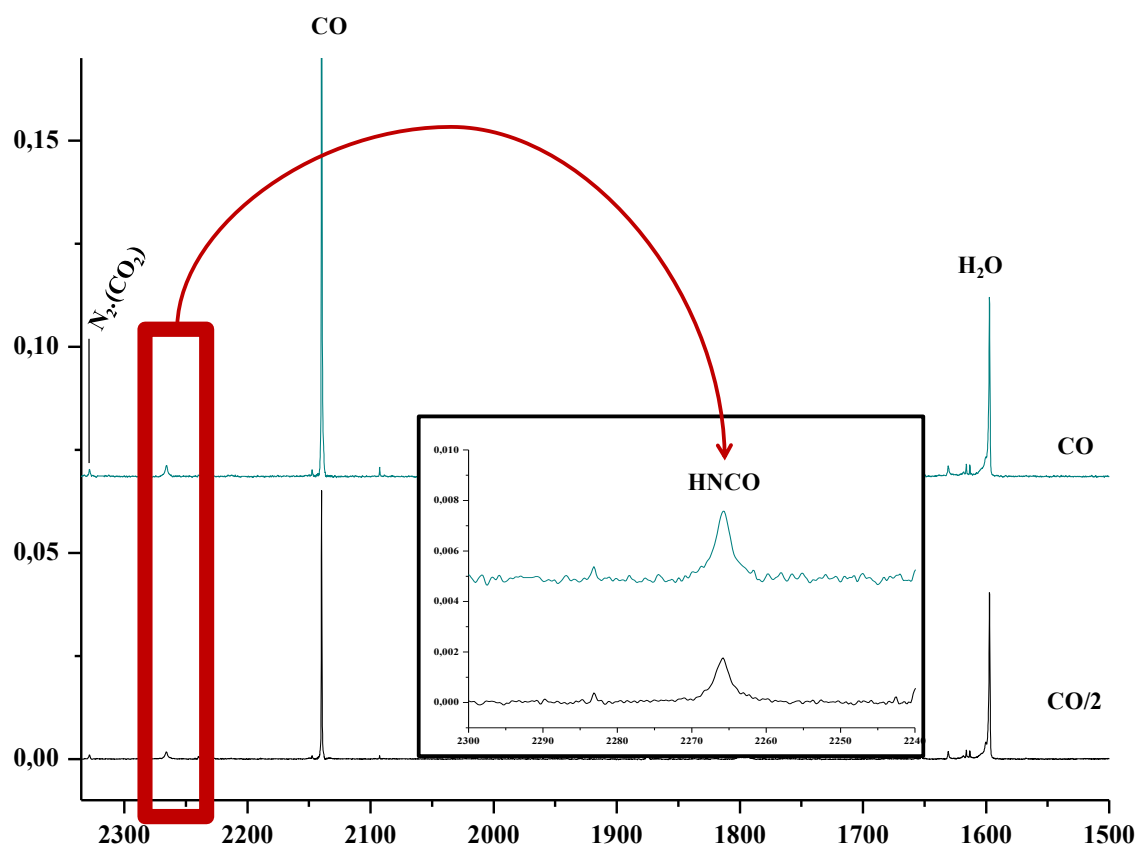


Figure VI.2 Exposition d'une glace d'eau contenant du CO à un flux d'azote à 10 K. Influence de la quantité initiale de monoxyde de carbone CO dans la glace initialement formée. L'azote atomique est issu de la dissociation d'azote moléculaire traversant la source radicalaire à plasma. Le flux d'azote généré est composé d'un mélange N/N₂.

La figure VI.3 montre que pour une même quantité de CO et d'azote atomique en excès, si la concentration de H₂O est divisée par 3, la quantité de HNCO est également divisée par 3.

Ces résultats sont cohérents avec l'abstraction d'un atome d'hydrogène d'une espèce hydrogénée par un atome d'azote déjà décrit dans les 3 précédents chapitres.

Dans les chapitres précédents, les réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène à partir de molécules hydrogénées, étaient confirmées grâce à la caractérisation des radicaux produits, notamment CH₃ et NH₂ pour les réactions N + CH₄, et N + NH₃, respectivement.

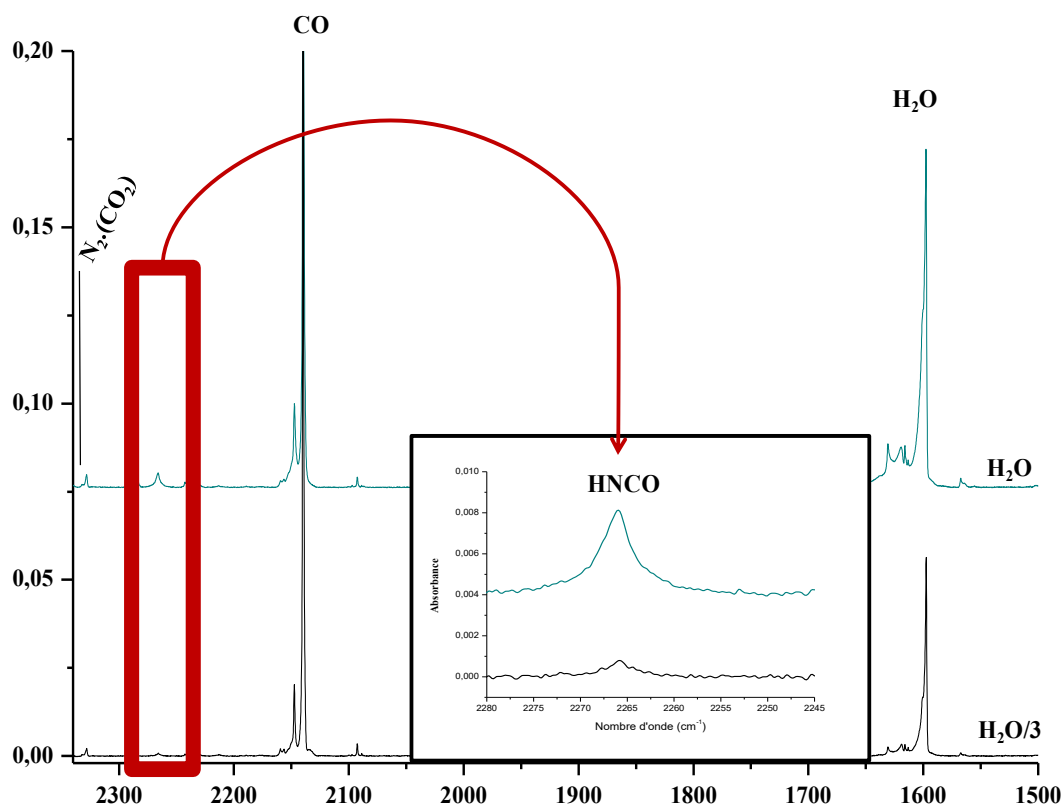


Figure VI.3 Exposition d'une glace d'eau contenant du CO à un flux d'azote à 10 K. Influence de la quantité initiale d'eau H₂O dans la glace initialement formée. L'azote atomique est issu de la dissociation d'azote moléculaire traversant la source radicalaire à plasma. Le flux d'azote généré est composé d'un mélange N/N₂.

Dans le cas présent, l'abstraction d'un atome d'hydrogène doit être due à la présence d'atomes d'azote N et de molécules d'eau H₂O dans la réaction :



Pour les mêmes raisons que dans les études précédentes, le radical iminogène est difficilement détectable sur les spectres infrarouges. Nous avons donc utilisé de la même manière que pour les chapitres précédents, l'observation du produit de fragmentation de la molécule hydrogénée H₂O pour confirmer le déroulement de la réaction (1) : l'observation du radical hydroxyle dans des échantillons contenant N et H₂O. Le résultat est présenté dans le spectre de la figure VI.4.

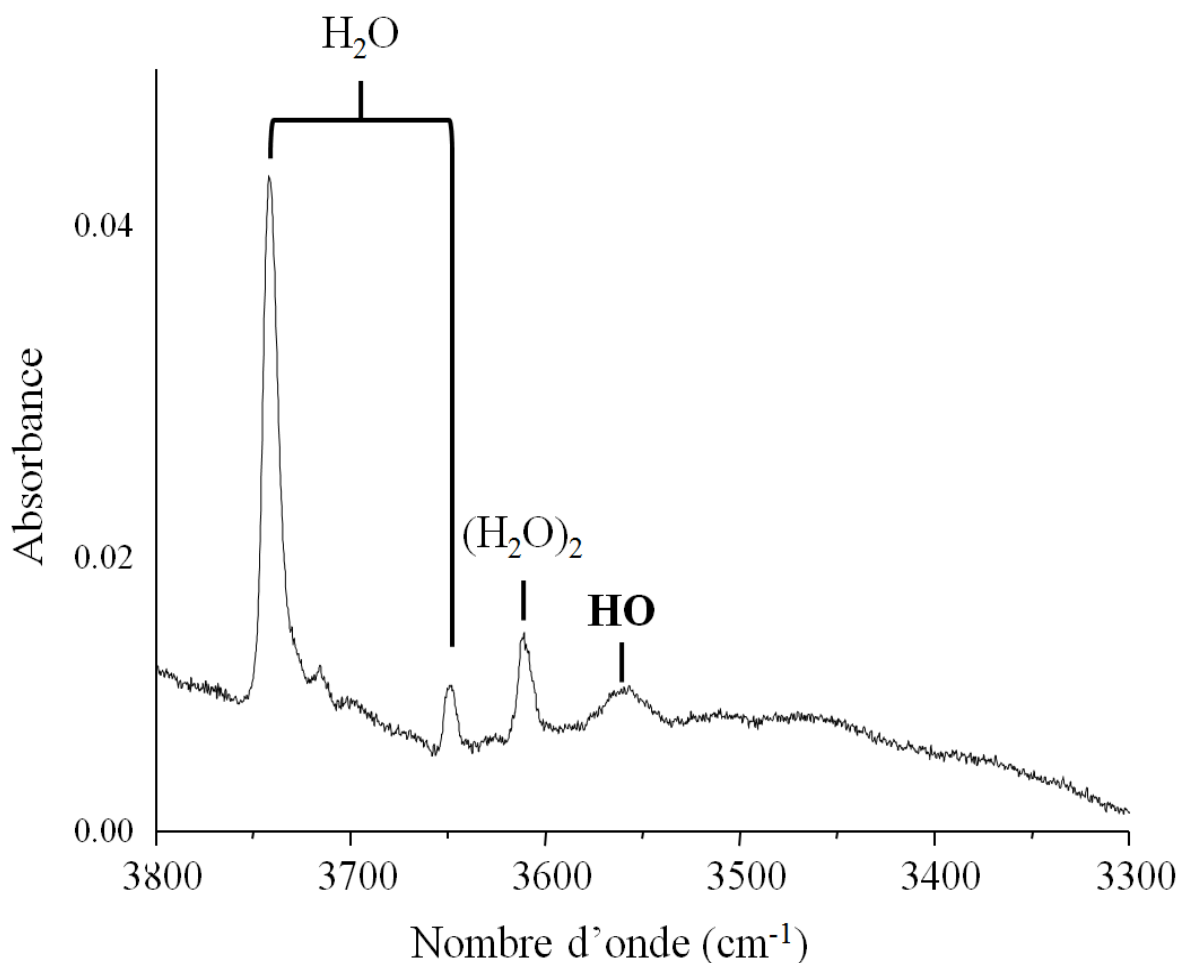


Figure VI.4 Exposition d'agrégats d'eau contenant du CO à un flux d'azote à 10 K: caractérisation de la formation du radical OH. Gamme spectrale entre 3800 et 3300 cm^{-1} correspondant à la région spectrale du radical OH.

En effet, en plus des monomères et des dimères d'eau, la gamme spectrale située entre 3800 et 3300 cm^{-1} permet de caractériser la formation de radical OH centrée autour de 3560 cm^{-1} . (Prasad, 2012). Le radical iminogène NH produit lors de cette même réaction est immergé dans un environnement plus riche en monoxyde de carbone. Il peut alors réagir avec la molécule CO dans la réaction (2) menant à la formation de la molécule d'acide isocyanique HNCO :



La réaction de formation de HNCO en phase solide peut être résumée par la réaction (3) comme résultat de ces deux précédentes réactions :



Ces résultats montrent que des molécules prébiotiques peuvent être formées sans apport énergétique extérieur du fait de la possibilité des atomes d'azote de se mouvoir dans des glaces à 10 K en présence par exemple de CO et d'espèces hydrogénées. Comme nous l'avons démontré, NH_2 peut être formé quand NH_3 est en présence d'atomes d'azote à l'état fondamental en phase solide, de mêmes que CH_3 peut être formé à partir de CH_4 ... Dans la continuité de ces deux études, d'autres systèmes sont en cours de caractérisation tels que la formation de NH_2CH_3 à partir de systèmes moléculaires solides contenant $[\text{N} + \text{NH}_3 + \text{CH}_4]$.

Ainsi, bien qu'il soit peu réactif, l'atome $\text{N}(^4\text{S})$ peut participer à la formation de molécules prébiotiques à très basse température, sans aucun apport d'énergie extérieure. De telles réactions peuvent avoir lieu dans des nuages moléculaires comme le nuage de la formation de notre système solaire, le nuage d'Oort. Ce nuage spécifique joue probablement un rôle fondamental en tant que réservoir de comète (Hills Jack G., 1981; Levison et *al.*, 2001 et il est à l'origine de la formation de notre système solaire et de sa composition chimique primitive (Julio A. Fernández, 1997). En conséquence, nous pouvons proposer un mécanisme en quatre étapes concernant la formation de HNCO et son voyage dans le système solaire :

1. HNCO est formé dans le nuage d'Oort puis incorporé aux comètes glacées,
2. Les comètes quittent le nuage d'Oort et atteignent la ceinture de Kuiper,
3. Les comètes voyagent encore à travers le système solaire, et en se rapprochant du Soleil, les glaces fondent.
4. HNCO peut être libéré au voisinage des planètes.

Ce processus par étapes est particulièrement pertinent dans un contexte exobiologique, puisque HNCO (et ses isomères) est la molécule simple contenant tous les principaux atomes nécessaires à la vie telle que nous la connaissons.

Conclusion

Dans ce projet de recherche, nous cherchons à caractériser la réactivité de l'azote atomique dans les glaces contenant des molécules simples et portant les principaux atomes nécessaires au vivant: N, C, O et H. Quand une glace de CO contenant des espèces hydrogénées comme H₂O est bombardée par un flux N/N₂, le radical NCO ne se forme pas et seul HNCO est produit. D'un point de vue astrochimique, ce travail démontre que la présence de molécules riches en hydrogène dans des glaces riches en monoxyde de carbone comme c'est le cas dans les grains de glaces des nuages moléculaires, pourrait fortement favoriser des réactions de formation de molécules de type H_wN_xC_yO_z; ceci simplement dû au fait que les atomes d'azote peuvent circuler au sein de manteaux de glace même à 10 K. De telles réactions doivent être considérées dans le contexte de l'exobiologie, en plus de réactions impliquant des fragments réactifs comme CH₃, NH₂, NH, HCO, CH₃O, H₂COH.

Bibliographie

Adams W. S., 1941. Some Results with the COUDÉ Spectrographe of the mount wilson observatory. *The Astrophysical Journal*, 93, 11

Barnes C.E., Brown J.M., Fackerell A.D., Sears T.J., 1982. The laser magnetic resonance spectrum of the NCO radical at 5.2 μm *Journal of Molecular Spectroscopy*, 92, 485

Bennett C. J., Jamieson C., Mebel A.M., Kaiser R.I., 2004. Untangling the formation of the cyclic carbon trioxide isomer in low temperature carbon dioxide ices. *Physical chemistry Chem. Phys.*, 6, 735.

Brack André, Fitton Brian, Raulin François, 1999. Report from the ESA Exobiology Team Study 1997-1998, Exobiology in the solar system & the search for life on mars

Brown R., 1981. Isocyanic acid in the taurus molecular cloud 1. *The Astrophysical Journal*, 248 , 119.

Brünken S., Gottlieb C.A., McCarthy M.C., 2009. Thaddeus P., Laboratory Detection of HOCN and Tentative Identification in Sgr B2. *Astrophysical Journal* 697, 880

Brünken S., Belloche A., Martín S., Verheyen L., Menten K. M., 2010. Interstellar HOCN in the galactic center region. *Astronomy & Astrophysics*, 516, 109

Delannoy D.D., Tribollet B., Valadier F. Erbeia A., 1978. ESR of nitrogen atoms in multiple trapping sites—Nitrogen matrix. *J. Chem. Phys* 68, 2252

Fernández Julio A., 1997. The formation of the Oort cloud and the primitive galactic environment. *Icarus* 219, 106

Gómez Martín J.C., Caravan R.L., Blitz M.A., Heard D.E., Plane J.M.C., 2014. Low temperature kinetics of the $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ reaction. *The Journal of Physical Chemistry*, 118, 2693

Hasewaga T. I., Herbst E., 1993. Three-Phase Chemical Models of Dense Interstellar Clouds. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 263 , 589

Hills Jack G., 1981. "Comet showers and the steady-state in fall of comets from the Oort Cloud". *Astronomical Journal*, 86, 1730

Hop C.E.C.A., Holmes J.L., Rutting P.J.A., Schaftenaar G., Terlouw J. K., 1989. *Chem. Phys. Letters*, 156 , 251

Iglesias E., 1977. The chemical evolution of molecular clouds. *The Astrophysical Journal*, 218, 697

Jefferts K.B., Penzias A. A., Wilson R.W., 1970. Observation of the CN radical in the orion nebula and W51. *Astrophysical Journal*, 161, 89

Jimenez-Escobar A., Giuliano B.M., Munoz Caro G. M., Cernicharo J., Marcelino N., 2014. Investigation of HNCO isomer formation in ice mantles by uv and thermal processing: an experimental approach. *The Astrophysical Journal*, 788, 19

Kaňuchová Z., Urso R. G., Baratta G.A., Brucato J.R., Palumbo M.E., Strazzulla G., 2016. Synthesis of formamide and isocyanic acid after ion irradiation of frozen gas mixtures *Astronomy & Astrophysics* 585

Levison Harold F.; Dones Luke; Duncan Martin J., 2001. "The Origin of Halley-Type Comets: Probing the Inner Oort Cloud". *Astronomical Journal*, 121, 2253

Luna A., Mebel A. M., Morokuma K., 1996. Density functional study of the global potential energy surfaces of the [H,C,N,O]⁺ system in doublet and quartet states. *J. Chem. Phys.*, 105, 3187

Marcelino N., Brunken S., Cernicharo J., Quan D., Roueff E., Herbst E., Thaddeus P., 2010. The puzzling behavior of HNCO isomers in molecular clouds. *Astronomy & Astrophysics*, 516, A105

Marcelino N., Cernicharo J., Tercero B., Roueff E., 2009. Discovery of fulminic acid, HCNO, in dark clouds. *Astrophysical Journal*, 690, 27

McKellar A., 1940. Evidence for the molecular origin of some hitherto unidentified interstellar lines. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 52, 187

Meyer D. M. & Roth K. C., 1991. Discovery of interstellar NH. *Astrophysical Journal*, 376, 49, 52

Milligan, D.E., Jacox, M.E., 1967. Matrix-isolation study of the infrared and ultraviolet spectra of the free radical NCO. *J. Chem. Phys.*, 47, 5157

Prasad Joshi, 2012. Thèse: Isolation and reactivity of hydroxyl radical with astrochemically and atmospherically relevant species studied by Fourier transform infrared spectroscopy. Université Pierre et Marie Curie, Paris, France

Raunier S., Chiavassa T., Allouche A., Marinelli F., Aycard J.P., 2003. Thermal reactivity of HNCO with water ice : an infrared and theoretical study. *Chem. Phys.*, 288, 197

Raunier S., Chiavassa T., Marinelli F., Aycard J.P., 2004. Experimental and theoretical study on the spontaneous formation of OCN⁻ ion: reactivity between HNCO and NH₃/H₂O environment at low temperature. *Chem. Phys.*, 302, 259

Snyder L. E., Buhl D., 1972 *Interstellar Isocyanic Acid Astrophysical Journal*, 177, 619

Snyder L.E., Buhl D., 1971. Observations of radio emission from interstellar hydrogen cyanide. *Astrophysical Journal*, 163, 47

Swings P., Rosenfeld L., 1937. Considerations regarding interstellar molecules. *Astrophysical Journal*, 86, 483

Weinreb S., Barrett A. H., Meeks M. L., Henry J. C., 1963. Radio observations of OH in the interstellar medium. *Nature*, 200, 829

Wilson R. W., Jefferts K. B., Penzias A.A., 1970. Carbon monoxide in the Orion nebula, *Astrophysical Journal*, 161, 43

Yazidi O., Gritli H., Chambaud G., 2005. Electronic structure and reactivity of the CNO/NCO /CON isomers. *Molecular Physics*, 103, 3321

CONCLUSION

GENERALE

La chimie de l'azote dans les nuages moléculaires s'est avérée être très complexe et reste encore peu explorée, autant dans le cas de la phase gazeuse que dans le cas des grains de poussières. Dans le travail actuel, nous avons montré que l'azote atomique à l'état fondamental $N(^4S)$, en présence d'espèces parmi les plus abondantes au sein des manteaux de glace comme CH_4 , NH_3 , CH_3OH , H_2CO et H_2O , peut mener à la formation des espèces radicalaires réactives CH_3 , NH_2 , CH_2OH , CH_3O , HCO , NH et OH . Dans les dernières décennies, les observations de ces régions denses ont révélé une grande richesse moléculaire notamment dans la présence de Molécules Organiques Complexes (COMs) comme le propylène (CH_3CHCH_2) (Marcelino, *et al.*, 2007), le glycolaldehyde (CH_2OHCHO) (Hollis *et al.*, 2000), le méthylformate ($HCOOCH_3$) ou encore l'acide acétique (CH_3COOH), pressentis pour être des précurseurs potentiels de la glycine, l'acide aminé le plus simple dans ces régions. La glycine, quant à elle, n'est pas encore actuellement détectée mais fortement suspectée, cette hypothèse étant renforcée par sa présence au sein de météorites et de comètes en provenance de régions moléculaires. Elle-même est considérée comme un maillon important dans l'hypothèse de la panspermie comme précurseur potentiel important dans la formation de biomolécules (Snyder, 2006).

Jusque là, les simulations de formation de certaines premières molécules complexes comme l'acide acétique étaient principalement prédites pour se dérouler en phase gazeuse (Huntress *et al.*, 1979). Ces modèles ne pouvant s'appliquer à des molécules plus larges comme le glycolaldéhyde ou la glycine, de nouveaux modèles sont alors nés. Ces derniers ont suggéré une formation des COMs impliquant la phase solide des manteaux des grains de glace interstellaires (Sorrell, 1997; Duley, 2000).

Par la suite, des expériences à très basse température simulant des glaces contenant les molécules H_2O , NH_3 , CH_4 , H_2CO , et CH_3OH , CO , CO_2 et bombardées par des photons énergétiques type UV ont montré une formation possible de molécules comme des acides aminés (Bernstein *et al.*, 2002; Muñoz Caro *et al.*, 2002). Les modèles se sont ensuite succédés pour tenter de caractériser le plus précisément possibles divers étapes possibles impliquant des grains de glace et aboutissant à la formation des COMs (Sorrel, 1997; Duley, 2000; Sorrell, 2001). Ainsi, une première étape mise en évidence fut la formation de radicaux HO , NH_2 , CH_3 , CH_2OH , CH_3O et HCO au sein des grains de glaces conjecturés pour être formés à partir d'irradiation de glace par des photons UV issus du rayonnement produit par les champs d'irradiation des rayons cosmiques ou par les rayons cosmiques eux-mêmes (Prasad & Tarafdar, 1983). Dans cette hypothèse, au sein des manteaux de glaces, grâce à des processus de diffusion, ces radicaux pourraient participer à des réactions radical-molécule et radical-

radical menant dans la formation de COMs (Garrod et al., 2008; Kuan, 2008) lors de phase de réchauffement des grains de glace.

En 2006, Andersson et al. remarquent que la photodissociation UV de l'eau peut mener efficacement à la formation du radical OH dans les grains de glace dans les nuages moléculaires (Andersson, 2006). Constatant l'abondance importante des molécules d'eau dans les grains de glace, Robin T. Garrod en 2013 (Garrod, 2013) modifie le modèle de 2008 (Garrod et al., 2008).

Dans ce modèle modifié, la formation de radicaux CH_3 , CH_2OH , CH_3O , HCO , NH_2 sous l'action directe d'irradiation des molécules NH_3 , CH_4 , H_2CO , et CH_3OH par des rayons cosmiques ou de photons UV n'est plus le seul processus de dissociation possible. En effet, ces dissociations de liaison C-H, O-H et N-H doivent pouvoir être réalisées en quantité importante par les radicaux OH présent au sein des grains de glace et ceci sans apport énergétique extérieur pour mener à la formation de l'ensemble des radicaux cités ci-dessus.

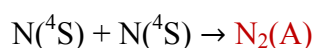
Cette nouvelle condition de formation de ces radicaux semble considérablement optimiser les résultats de sa modélisation d'abondances d'espèces complexes en comparaison des régions considérées riches en COMs (Garrod, 2013).

Ce modèle de représentation de la chimie des régions moléculaire a pourtant une limitation. En effet, la formation des radicaux est soumise à condition de formation et de diffusion du radical OH au sein des manteaux de glaces. Comme dit précédemment ce radical est issu de photodissociation possible à 10 K des molécules H_2O dans les grains de glaces. Par contre, sa diffusion dans les manteau n'est rendue possible qu'à partir de 40 K, température observée lors de phase de réchauffement au sein de cœurs chauds. Dans ces conditions, l'activation des molécules NH_3 , CH_4 , H_2CO , et CH_3OH par le radical OH n'est pas favorable au sein de nuages moléculaires où les températures restent en moyenne autour de 10 K. Pourtant, certaines COMs comme le propylène (Marcelino, 2007) ou le glycolaldehyde (Hollis, 2000) ont été observées au sein même de ces nuages moléculaires. A la suite de quoi récemment, le groupe de Rawlings (Rawling et al., 2014) estime dans un nouveau modèle que ces précurseurs, au même titre que la glycine, pourraient également être formés dans des grains de glaces au sein même des nuages moléculaires à partir de radicaux déjà présents en abondance suffisante. A la différence du modèle de Garrod (Garrod, 2013), il formule cette fois-ci l'hypothèse que des phases de réchauffement peuvent être produites dans les grains grâce à l'énergie produite par la recombinaison des atomes d'hydrogène majoritairement ou d'autres

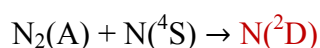
réactions impliquant des radicaux. Le réchauffement produit par le cumul de ces réactions pourrait provoquer la sublimation de la glace dans une phase gazeuse très condensée proche de la densité de la phase solide suivie d'une recondensation. Dans cette étape les radicaux présents abondamment dans les grains de glaces pourraient alors se recombinaison pour mener à la formation des COMs. Néanmoins dans leur modèle, Rawlings et al. considèrent que ces mêmes radicaux sont uniquement produits par photo-dissociation UV (issus du champs de radiation des rayons cosmiques).

Dans le cadre de ma thèse il a été montré que ces mêmes radicaux, en plus des processus de dissociation par des radicaux OH à 40 K ou par photolyse, pourraient également être produits de manière efficace dès 8 K au sein des grains de glaces sans apport énergétique extérieur.

De nombreuses recherches ont déjà montré qu'une grande quantité d'azote atomique peut exister dans certains nuages moléculaires (Maret *et al.*, 2006). En conclusion de ce travail nous proposons donc ici un exemple de brique supplémentaire dans l'initialisation de processus en cascade pouvant participer à la formation de précurseurs d'acide aminés ou même de la glycine. Ces processus peuvent être initiés par la recombinaison d'atomes d'azotes à l'état fondamental $N(^4S)$ - $N(^4S)$ en phase solide possible dès 8 K et mener à la formation d'espèces azotés hautement excitées par les réactions :

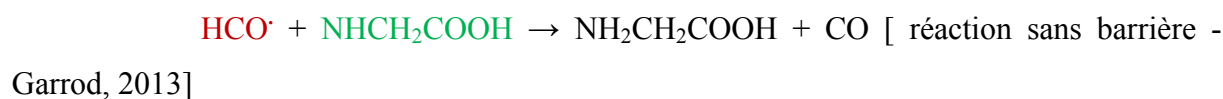
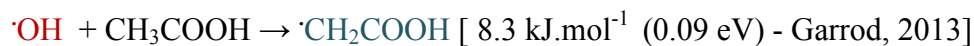
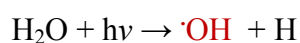


et



Ces mêmes radicaux hautement réactifs produits sont métastables et disposent donc de durées de vie suffisamment importante pour conserver leur excédant énergétique, diffuser dans les manteaux et provoquer la dissociation des molécules abondantes CH_3OH , CH_4 , NH_3 et H_2O participant ainsi à l'enrichissement des grains en espèces radicalaires OH, CH_3 , CH, CH_3O , HCO, NH_2 et NH. Chacun des modèles précédents (Garrod, 2013; Rawlings, 2014) montre l'implication importante de ces mêmes radicaux dans la formation de COMs.

En s'inspirant des réactions proposées par ces deux modèles dans la synthèse de COMs et en s'appuyant sur les conclusions des réactions à deux corps effectuées dans le cadre de cette thèse, il est alors possible de proposer plusieurs exemples de chemins de formation de la glycine à partir des espèces azotées obtenues grâce à la recombinaison des atomes d'azote qui pourraient être ajoutés aux réactions utilisées dans la modélisation de la chimie des régions denses :



Bibliographie

- Andersson S., Kroes G.-J., van Dishoeck E.F., 2006. Photodissociation of water in crystalline ice : a molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.* 124, 064715
- Bernstein M.P., Dworkin J.P., Sandford S.A., Cooper G.W., Allamandola L.J., 2002. Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. *Nature* 416, 401
- Duley W.W., 2000. Chemistry in grain aggregates: a source of complex molecules? *MNRAS*, 319, 791
- Garrod Robin T. Widicus Weaver S.L. Herbst H., 2008. Complex chemistry in star-forming regions: an expanded gas-grain warm-up chemical model. *The Astrophysical Journal*, 682, 283
- Garrod Robin T., 2013. A three-phase chemical model of hot cores: the formation of glycine. *The Astrophysical Journal*, 765, 60
- Hollis J.M., Lovas F.J., Jewell P.R., 2000. Interstellar glycolaldehyde. The first sugar. *The Astrophysical Journal*, 540, 107
- Huntress W.T., Mitchell Jr., Mitchell G.F., 1979. The synthesis of complex molecules in interstellar clouds. *ApJ*, 231, 456
- Kuan Y.-J., Charnley S.B., Huang H.-C., Tseng W.-L., Kisiel Z., 2003. Interstellar glycine *The Astrophysical Journal*, 593, 848
- Marcelino N., Cernicharo J., Agúndez M., Roueff E., Gerin M., Martín-Pintado J., Mauersberger R., Thu C., 2007. Discovery of interstellar propylene (CH₂CHCH₃): missing links in interstellar gas-phase chemistry *Astrophysical Journal*, 665, 12
- Maret S., Bergin, Lada E.A., Lada C.J., 2006. A low fraction of nitrogen in molecular form in a dark cloud. *Nature*, 442, 425
- Muñoz Caro G. M., Meierhenrich U.J., Schutte W.A., Barbier B., Arcones Segovia A., Rosenbauer H., Thiemann W.H.-P., Brack A., Greenberg J.M., 2002. Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogue. *Nature* 416, 403
- Rawlings J.M.C., Williams D.A., Viti S., Cecchi-Pestellini C., Duley W.W., 2014. The formation of glycine and other complex organic molecules in exploding ice mantles. *Faraday Discussion*, 168, 369

Snyder E., 2006. Interferometric observations of large biologically interesting interstellar and cometary molecules. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 103, 12243

Sorrell W.H., 1997. Interstellar Grains as Amino Acid Factories and the Origin of Life. *Astrophysics and Space Science*, 253, 27

Sorrell W.H., 2001. Origin of Amino Acids and Organic Sugars in Interstellar Clouds *The Astrophysical Journal*, 555, 129

ANNEXES

Méthode de sonde : spectroscopie infrarouge

1. Introduction

Au début du XIX^e siècle, William Herschel (Chalmers & Griffiths, 2002) diffracte la lumière du soleil à travers un prisme et entreprend de mesurer, à l'aide d'un thermomètre, la température de chaque couleur. C'est le début de la "spectroscopie infrarouge". A l'origine, ce terme s'appliquait à la décomposition de la lumière visible par un prisme ou son absorption par tout autre élément.

De cette manière, il met en évidence la continuité du spectre électromagnétique au delà de la couleur rouge : le proche infrarouge (NIR Near InfraRed). En utilisant la même technique, en observant l'évaporation d'alcool sur une feuille de papier noir, Sir Williams son fils, 40 ans plus tard, mesure les premières absorptions NIR (Herschel, 1840). Par la suite, Melloni observe les premières bandes d'absorption dans le l'infrarouge moyen (MIR Medium InfraRed) (Barr E.S., 1962) en utilisant un prisme de plus large dispersion. Enfin, E. Pringsheim, en 1883, explore le domaine du (FIR Far InfraRed) (Brandt S., 2009). Mais c'est en 1905 que les premiers spectres (une centaine) sont publiés par William Weber Coblentz (Coblentz W.W., 2013), ce qui lui permet de constater l'identité spectrale unique de chaque composé. Il met en évidence également que les groupes fonctionnels donnent des bandes d'absorption à des longueurs d'onde relativement similaires; c'est le début de l'utilisation de la spectroscopie infrarouge pour observer des substances inconnues ou donc potentiellement des produits de réactions chimiques non déterminés.

A notre époque les techniques expérimentales spectroscopiques se sont étendues non seulement à toute la gamme du rayonnement électromagnétique (visible, infrarouge, UV, rayon X) mais également aux ondes sonores, aux ondes sismiques, et même par abus de langage aux particules elles mêmes (exemple de la spectroscopie RMN). Elles sont utilisées dans une multitude de domaines de la physique au sens large : médecine, astronomie, chimie, biologie, géologie,...

2. Les radiations infrarouges

L'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la molécule peut donner lieu à 3 types de phénomènes possibles selon l'énergie du spectre utilisé : l'émission, l'absorption ou la diffusion du rayonnement par la molécule. La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption. Elle repose sur le fait qu'un photon est absorbé par la molécule provoquant ainsi des transitions que l'on qualifie de rotationnelles et/ou vibrationnelles entre deux niveaux d'énergies moléculaires uniques.

3. Quantification de l'énergie d'une molécule

En première approximation, en l'absence de tout champ électrique ou magnétique, on peut s'appuyer sur le principe de Born-Oppenheimer qui permet de décrire indépendamment les mouvements de translation, les mouvements de rotation, la vibration des noyaux atomiques formant la molécule et les énergies des électrons. L'énergie totale du système moléculaire se met sous la forme d'une somme de 4 termes énergétiques :

$$E_{\text{mol}} = E_{\text{el}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{trans}}$$

- E_{el} : l'énergie électronique énergie liée aux électrons de valence et électrons associés à la formation de liaison chimiques. Elle est déterminée grâce à des transitions énergétiques supérieures à 50 kJ.mol^{-1} (0.5 eV cm^{-1}) correspondant aux rayonnements UV-visible et rayons X (Figure II.5).

- E_{rot} : l'énergie liée aux rotations de la molécule sur elle même, considérée comme un solide rigide. Elle est déterminée par des transitions énergétiques inférieures à 5 kJ.mol^{-1} (10^{-2} eV) correspondant au rayonnement microonde (Figure II.5)

- E_{vib} : l'énergie vibrationnelle liée aux mouvements des noyaux des atomes les uns par rapport aux autres dans la molécule. Elle est déterminée par des transitions énergétiques de l'ordre de 0.1 à 150 kJ.mol^{-1} (10^{-3} à 1.5 eV) correspondant au rayonnement infrarouge (Figure II.5).

- E_{trans} : l'énergie de translation de la molécule liée au mouvement macroscopique du centre de gravité de la molécule sans déformation interne. Ce dernier n'est donc pas quantifié de la même manière que les 3 premiers termes et peut prendre ses valeurs dans un continuum d'énergie.

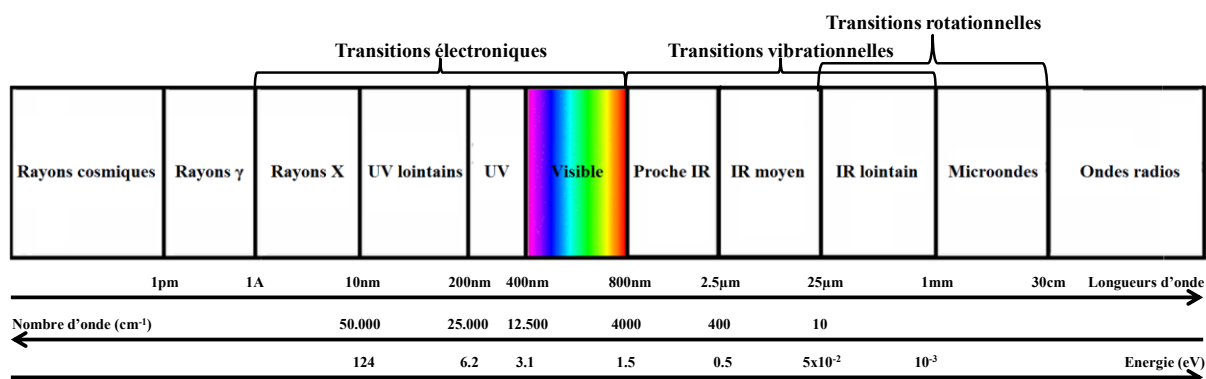


Figure II.1 Les radiations issues du milieu interstellaire: rayon cosmique, spectre électromagnétique de la lumière et ondes radios. Aspect ondulatoire et énergétique

L'énergie du système moléculaire peut donc être considérée comme la somme de trois termes: l'énergie électronique, l'énergie vibrationnelle et l'énergie rotationnelle : $E_{\text{mol}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$

L'énergie d'une molécule se présente alors en niveaux énergétiques:

Les niveaux électroniques, subdivisés en niveaux vibrationnels scindés eux-mêmes en sous niveaux rotationnels comme illustré dans la figure II.6.

En spectroscopie, les bandes spectrales observées correspondent aux transitions entre ces niveaux énergétiques. On note ces écarts :

$$\Delta E_{\text{mol}} = \Delta E_{\text{el}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}} \text{ avec } \Delta E_{\text{el}} \gg \Delta E_{\text{vib}} \gg \Delta E_{\text{rot}}$$

Pour une énergie basse de type micro-onde et IR lointain, on observe uniquement des transitions de type rotationnel avec un ordre de grandeur de $\Delta E_{\text{rot}} = 10^{-3} - 10^{-4}$ eV

Pour une énergie plus haute, de type IR moyen, s'ajoutent en plus des transitions de type vibrationnel avec un ordre de grandeur de $\Delta E_{\text{ro-vib}} \approx \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{vib}} = 0.5 - 0.005$ eV. On les nomme aussi transitions rovibrationnelles.

Pour une énergie encore plus haute, de type UV-visible, on observe encore des transitions de type électronique avec un ordre de grandeur de $\Delta E_{\text{el}} = 1 - 10$ eV.

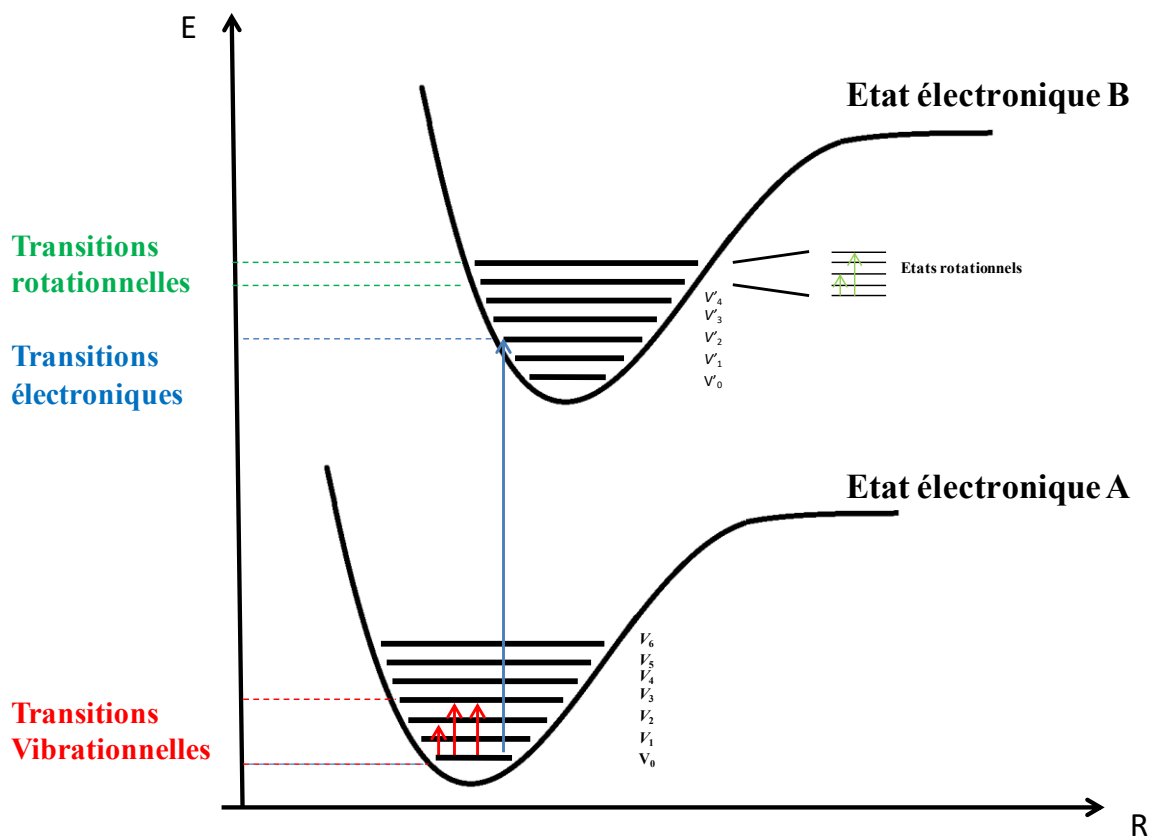


Figure II.2 Les différentes transitions énergétiques en spectroscopie au sein d'une molécule. Diagramme énergétique de deux états électroniques.

4. La spectroscopie vibrationnelle

Lorsqu'une radiation infrarouge à la fréquence ν entre en contact avec une molécule, cela peut donner lieu à un phénomène d'absorption qui peut se traduire par la rotation ou la vibration de la molécule. Dans le cadre de ce travail, les échantillons sont préparés principalement dans des matrices (Chapitre II.3) qui piègent les molécules et bloquent leurs rotations (sauf dans le cas de H_2O et HCl). Seules leurs vibrations sont observées sur les spectres sous formes de bandes vibrationnelles.

En considérant que l'une des liaisons vibrantes de la molécule puisse être assimilé à un oscillateur mécanique et si la fréquence de la radiation est identique à la fréquence d'oscillation, une partie de l'énergie de la radiation peut être convertie en énergie mécanique par la molécule. C'est cette énergie que nous tenterons de caractériser dans ce chapitre.

5. Approche simplifiée

En tout premier lieu, pour qu'une bande infrarouge caractéristique d'une molécule soit détectée en infrarouge elle doit être issue d'une vibration provoquant une variation non-nulle du moment dipolaire.

Pour définir ce moment dipolaire d'une molécule, il faut considérer chaque liaison de la molécule. Pour illustrer ce principe, on ramène généralement le modèle à un système de deux atomes isolés : si leurs électronégativités sont différentes, on peut considérer que les électrons de valence impliqués dans la liaison se rapprocheront de l'atome le plus électronégatif. Les charges partielles s'équilibrent alors de part et d'autre de la liaison entre ces deux atomes. Le produit alors obtenu entre les charges partielles $\pm q$ des deux atomes et la distance entre ces deux charges correspond à la polarité de la liaison. La somme de ces polarités, peut engendrer une asymétrie de charge dans la molécule que l'on nomme le moment dipolaire: $\vec{\mu} = \sum q \cdot \vec{r}$. Si cette asymétrie n'existe pas, il n'y a pas de moment dipolaire.

La radiation électromagnétique est composée d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B. Ces deux composantes interagissent respectivement avec le moment dipolaire électrique μ et magnétique μ_B de la molécule, mais ce dernier est négligeable devant l'interaction électrique.

L'absorption de la radiation par la molécule se traduit par une transition entre deux états vibrationnels. Les fonctions d'onde vibrationnelles du système moléculaire ψ associées à l'opérateur énergie H permet de décrire ces phénomènes de transitions entre niveaux d'énergie. ψ_i caractérise l'état avant absorption, c'est-à-dire l'état vibrationnel fondamental ou un état excité plus bas, associé à l'énergie initiale E_i . ψ_f caractérise l'état final du système moléculaire après absorption : un état vibrationnel excité auquel est associé E_f avec $E_f > E_i$. La transition vibrationnelle entre les deux états énergétiques, est déduite à partir de l'équation:

$$M = \langle \psi_f | \mu | \psi_i \rangle$$

Pour qu'une transition puisse être observée, deux règles de sélection s'appliquent lors de l'interaction entre la radiation et la molécule:

-la première règle de sélection est liée à la symétrie de la molécule. L'interaction entre l'onde électromagnétique et le système moléculaire doit provoquer une variation du moment

dipolaire qui doit être non nulle : $\frac{\delta \mu}{\delta r} \neq 0$.

-la seconde règle est que l'on doit avoir résonance entre la fréquence de la radiation électromagnétique et la fréquence de la vibration : $E_f - E_i = h\nu$.

6. Approche de l'oscillateur harmonique

Pour pouvoir interpréter un spectre, il faut imaginer une molécule composée d'atomes liés par des ressorts vibrants et satisfaisant la loi de Hooke. L'approche la plus simple pour illustrer la caractérisation des excitations vibrationnelles se fait dans le cas d'une liaison diatomique assimilée à un oscillateur harmonique:

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

avec

$$k = \left(\frac{d^2V(x)}{dx^2} \right)_{x_0}$$

où k est la constante de force de la liaison et x_0 la position d'équilibre de la liaison diatomique. L'équation de Schrödinger de la description du mouvement de la liaison s'écrit alors :

$$\frac{h^2}{2\mu_{\text{red}}} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi$$

où μ_{red} est la masse réduite du système: $\mu_{\text{red}} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

Dans le cas de l'approximation harmonique, on définit des solutions finies et continues ψ_v de l'équation ci-dessus pour un ensemble d'énergie propre E_v correspondant à l'énergie vibrationnelle (figure II.7) de la molécule telle que :

$$E_v = h\nu(v + 1/2) = hc\omega(v + 1/2)$$

où la fréquence de vibration ν est liée à la masse réduite : $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{red}}}}$

v le nombre quantique de vibration avec $v = 0, 1, 2, \dots$

ω le nombre d'onde

Dans le but de simplifier la représentation des différentes transitions vibrationnelles, on utilise les termes spectraux $G(v)$. Ils sont directement proportionnels aux énergies propres :

$$E_v/hc = G(v) = \left(v + \frac{1}{2} \right) \omega$$

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{red}}}}$$

On définit l'énergie minimale de la molécule, à l'état fondamental, comme $E_0 = \frac{1}{2} h c \omega$; il s'agit de l'énergie du point zéro du vie quantique (ZPE).

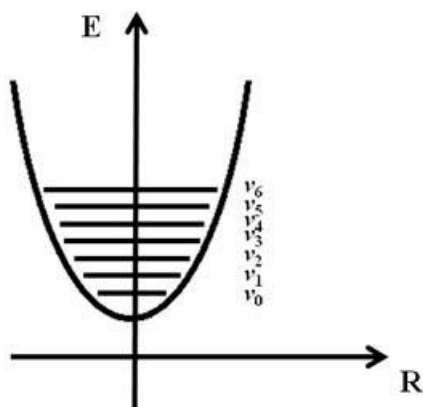


Figure II.3 Niveaux vibrationnels dans l'approximation harmonique. Les niveaux vibrationnels v_i pour un même état électronique sont séparés d'un quanta d'énergie identique les uns des autres.

Nous pouvons alors déduire, le moment de transition entre deux niveaux vibrationnels :

$$M = \langle v_f | \mu | v_i \rangle,$$

v_f correspondant à l'état vibrationnel final,

v_i correspondant à l'état vibrationnel initial.

Dans le cas d'une liaison diatomique, la variation du moment dipolaire peut s'écrire:

$$\mu = r \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_e = r_e \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_e + x \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_e = \mu_0 + x \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_e,$$

où

x peut s'écrire décrit la distance $r = r_e + x$, (e étant la position à l'équilibre),

μ_0 est l'opérateur associé au moment dipolaire électrique.

Le moment de transition s'écrit alors :

$$M = \langle v_f | \mu | v_i \rangle = \mu_0 \langle v_f | v_i \rangle + \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_e \langle v_f | x | v_i \rangle,$$

$$M = \langle v_f | x | v_i \rangle \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_e.$$

Le moment de transition est non nul si $\left(\frac{d\mu}{dx} \right)_e$ est non-nulle. Ce qui implique une bande vibrationnelle caractéristique de la molécule active dans la gamme spectrale infrarouge.

7. L'approche de l'oscillateur anharmonique

Il y a principalement deux corrections qui sont apportées au calcul du moment de transition et à l'expression de l'énergie potentielle. La première correction agit sur l'expression du moment dipolaire et se nomme anharmonicité électronique. La seconde correction agit sur l'expression de l'énergie potentielle. Elle se nomme anharmonicité mécanique.

a. L'anharmonicité électrique

Cette première correction modifie l'expression du moment dipolaire et du moment de transition. Le moment dipolaire étant lié aux propriétés électriques de la molécule, on qualifie donc cette approche de correction anharmonique électrique. On développe l'expression du moment dipolaire en série de Taylor :

$$\mu = \mu_{e+} \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_e x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{d^2x} \right)_e x^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3\mu}{d^3x} \right)_e x^3 + \dots + \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n\mu}{d^n x} \right)_e x^n$$

De même, il en découle ensuite l'expression du moment de transition M :

$$M = \langle v_f | x | v_i \rangle \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_e + \langle v_f | x^2 | v_i \rangle \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{d^2x} \right)_e + \langle v_f | x^3 | v_i \rangle \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3\mu}{d^3x} \right)_e + \dots,$$

On reconnaît ici le premier membre comme l'expression du moment de transition d'une absorption vibrationnelle de l'approximation harmonique. Le principal effet de cette correction est de d'assouplir la règle de sélection imposée par le moment dipolaire. Les transitions $\Delta v = \pm 1$ sont aussi bien autorisées que celles d'ordres supérieurs $\Delta v = \pm 2, 3 \dots$

b. L'anharmonicité mécanique

Cette seconde correction s'attache à modifier directement la courbe d'énergie potentielle. Dans cette approximation, plus précise, on développe le potentiel V en série de Taylor autour de son minimum $x_0=0$:

$$V(x) = V(e) + \left(\frac{dV}{dx} \right)_e x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{d^2x} \right)_e x^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{d^3x} \right)_e x^3 + \dots + \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n V}{d^n x} \right)_e x^n$$

$V(e)$ étant le potentiel à l'équilibre,

$\left(\frac{dV}{dx} \right)_e$ la première dérivée de V étant 0 au minimum,

$\left(\frac{d^2V}{d^2x} \right)_e$ le premier terme du développement de Taylor correspond alors à l'approximation parabolique.

Autre possibilité d'expression du potentiel : afin d'approcher au mieux la véritable énergie potentielle, on utilise également comme valeur de $V(x)$, une fonction de Morse (Figure II.8):

$$V(r)=D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2$$

r est la distance entre deux atomes,

r_e est la distance de liaison à l'équilibre,

D_e est la profondeur du puits,

a contrôle la largeur du puits de potentiel.

L'augmentation du degré de développement du potentiel permet la propagation de l'onde vibrationnelle au delà de la courbe parabolique, lorsque l'approximation harmonique ne suffit plus. Avec l'ajout de termes additionnels dans le développement de Taylor, la vibration du système diatomique devient anharmonique, ce que l'on peut schématiser par l'apparition d'une asymétrie dans l'élongation de la distance interatomique.

La fonction d'onde étant modifiée par le développement de Taylor, l'expression des termes spectraux est également modifiée:

$$G(v)=(v+\frac{1}{2})\omega_e - \omega_e x_e (v+\frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e (v+\frac{1}{2})^3 \dots$$

ω_e étant le nombre d'onde,

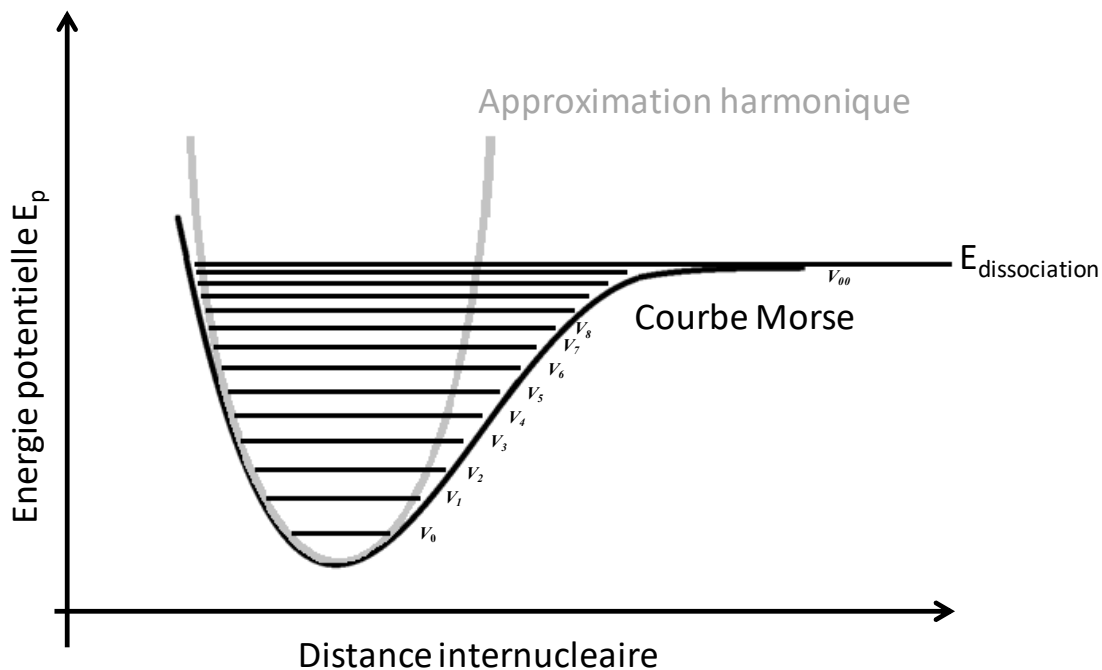


Figure II.4 Illustration de la correction de l'anharmonicité sur l'énergie d'un mode de vibration. La courbe d'énergie potentielle gris clair est calculée dans l'hypothèse harmonique et la courbe en noir est la correction obtenue en utilisant une courbe de Morse

Le troisième membre $\omega_e y_e$ et les suivants représentant l'ensemble des constantes dans le développement de l'expression de termes spectraux. Ces derniers décroissent extrêmement rapidement et peuvent être négligés.

Le second membre $\omega_e x_e$, constante arbitraire d'anharmonicité liée à la molécule, est toujours positif. Ainsi en montant en énergie, c'est-à-dire en augmentant la distance internucléaire, les niveaux énergétiques des états vibrationnels se rapprochent les uns des autres et ce, jusqu'à atteindre un continuum de "niveau de dissociation" où la courbe tend asymptotiquement vers une valeur finie de dissociation de la liaison.

La modification de l'expression de la fonction d'onde a également une conséquence, similaire à l'approximation harmonique : elle assouplit la règle de sélection. Ainsi, les valeurs de $\Delta v > 1$ soit $2 \rightarrow 0$, $3 \rightarrow 0 \dots$, peuvent également être autorisées, bien que faiblement probables. A contrario, dans cette représentation de la fonction d'onde, les transitions $\Delta v = +1$ peuvent présenter une probabilité variable. Ces modifications sont beaucoup plus importantes dans le cas de l'approximation anharmonique mécanique que l'approximation électrique. De ce fait, très souvent, quand on parle d'approche anharmonique, on omet l'approximation électrique dont les effets sont beaucoup plus faibles.

8. Molécules poly-atomiques

Dans l'approche simplifiée, seule une vibration d'élongation entre deux atomes est considérée. Dans le cas d'une molécule polyatomique, on définit des modes normaux de vibration. Ces modes se réduisent à deux types : les modes de vibrations d'élongation "stretching" et les modes de la molécule parmi lesquels, le "bending", le "Rocking", le "Sciroring", le "Wagging", le "Twisting" (figure II.9). En fait on dénombre autant de modes normaux de vibration qu'une molécule a de liaisons ou d'angles, soit $3N-6$ ($3N-5$ pour des molécules linéaires), N étant le nombre d'atomes de la molécule. On peut donc imaginer la complexité des spectres grandissant avec le nombre d'atomes dans la molécule.

La description des mouvements vibrationnels d'une molécule est basée sur les modes normaux de vibrations. Un mode normal peut être une combinaison linéaire de plusieurs coordonnées vibrationnelles. Dans l'approximation harmonique, un mode normal est un mouvement synchro d'atomes indépendants ou groupés respectant la loi de Hooke qui peuvent être excités sans pour autant conduire à un mode normal supérieur. La règle de sélection spécifique en infrarouge correspond au fait que le mouvement correspondant à un mode normal doit

s'accompagner d'un changement du moment dipolaire. De la même manière que précédemment, on peut représenter la transition du moment dipolaire par :

$$M = \langle \nu_f | \mathbf{x} | \nu_i \rangle$$

On peut utiliser la théorie des groupes pour juger de l'activité de mode de vibration plus complexe. Pour cela on utilise une table de caractère organisée par espèce moléculaire. On effectue une représentation irréductible des molécules et de leurs groupements caractéristiques d'une part ainsi que des symétries de leurs composantes de moment dipolaire électrique d'autre part. Pour confirmer si certains modes sont actifs en infrarouge, il suffit alors de comparer si les composantes de $\nu_f - \nu_i$ sont les mêmes que celles actives dans le cas de la table de caractère du groupe de molécules étudiées.

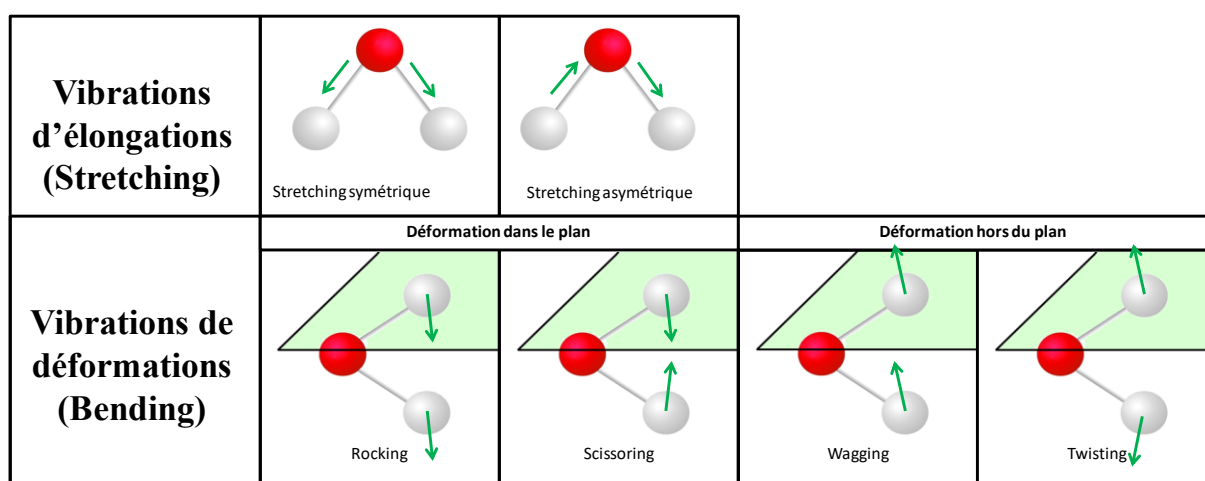


Figure II.5 Principaux modes normaux de vibrations d'élongation et de déformation. Exemple de molécules triatomique

9. Modes harmoniques, de combinaisons et dégénérescence d'états:

a. Modes harmoniques

Les règles de sélections nous apprennent que seuls les modes normaux résultant de vibrations qui provoquent un changement du moment dipolaire seront observés en infrarouge. Dans les conditions idéales, les molécules sont toutes à l'état fondamentales et seules les transitions vers des niveaux adjacents sont possibles, soit en absorption $\Delta v = +1$. On qualifie celles-ci de transitions fondamentales et on les note $\nu_1 \leftarrow \nu_0$. Les vibrations n'étant pas parfaitement harmoniques, on observe des transitions supplémentaires pour $\Delta v > 1$. $\nu_2 \leftarrow \nu_0$ (nommée première harmonique), $2.\nu$, $\nu_3 \leftarrow \nu_0$ (nommée seconde harmonique), $3.\nu$, etc. La probabilité d'harmonicité décroît très rapidement, il est donc rare de voir plus d'une harmonique sur un

spectre et d'autant plus à de faibles concentrations comme dans des échantillons dilués en phase solide. Ces harmoniques résultent de transitions n fois supérieures à l'énergie de la transition fondamentale.

b. Modes de combinaisons

Dans des systèmes moléculaires polyatomiques, les bandes vibrationnelles ne se résument pas aux bandes fondamentales et aux multiples harmoniques de liaisons simples et coordonnées entre les atomes. Les vibrations peuvent également être la résultante de mouvements non-coordonnés impliquant plusieurs vibrations différentes qui vibrent simultanément. Les bandes résultantes de ces excitations simultanées de modes normaux se nomment mode de combinaison et se notent $\nu_i + \nu_j$ (i et j étant des entiers naturels, ν_i et ν_j correspondant à deux modes normaux de la molécule) (Harris et *al.*, 1989).

Les bandes vibrationnelles harmoniques comme les bandes de combinaisons sont généralement peu visibles et n'apparaissent qu'à fortes concentrations moléculaires, à cause de leur faible intensité d'absorption.

c. Dégénérescence d'état

Dans la recherche d'une bande résultant d'un mode de vibration normal fondamental sur un spectre, on peut parfois constater également l'apparition de multiples bandes. Ceci se produit parfois lorsqu'une bande fondamentale et une bande harmonique (ou issue d'une combinaison de bandes) ont des fréquences identiques ou similaires. On dit qu'elles entrent en résonance ou qu'elles sont dégénérées. On nomme ce phénomène la résonance de Fermi (Carter R.L. 1998). Par lecture spectrale, on constate sur les spectres que les bandes se « repoussent » à égale distance de leurs positions théoriques. Dans l'approximation harmonique, les deux fonctions d'ondes « se mélangent ». Il en résulte ce déplacement de bande ainsi qu'une modification de leurs intensités qui tendent à s'équilibrer entre elles.

Dans le cas de doute d'attributions de bandes résultantes d'une résonance de Fermi, cette dégénérescence d'états disparaît généralement en utilisant une substitution isotopique pour la molécule étudiée.

10. Le spectromètre à transformée de Fourier Bruker **120**

Lors du travail de cette thèse tous les échantillons étaient caractérisés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) de type Bruker IFS 120 HR. Ce type de spectromètre permet d'accéder à une large gamme spectrale de 20 à 30.000 cm^{-1} du lointain infrarouge au proche UV avec des acquisitions en haute résolution.

Dans le cas des expérimentations réalisées ici, la résolution choisie suffisante et adaptée pour l'acquisition de spectres vibrationnels des échantillons en phase solide est de 0.5 cm^{-1} . Ces spectres vibrationnels étaient enregistrés en resserrant la gamme d'acquisition à l'infrarouge moyen entre 500 à 5000 cm^{-1} .

a. Constitution du spectromètre FTIR:

Un spectromètre FTIR est généralement constitué de 4 éléments susceptibles d'être modifiés (Figure II.10) :

-Une source lumineuse. Elle est constituée d'une source Globar qui émet dans les gammes du moyen infrarouge de 500 à 5000 cm^{-1} . Elle est modifiable et peut également être constituée d'autres sources à mercure, tungstène et xénon en fonction des plages de longueur d'onde souhaitées.

-L'interféromètre de Michelson. Sans doute la pièce centrale du spectromètre (FTIR). Il est composé de 3 parties : un miroir fixe, un miroir mobile ainsi qu'une séparatrice. Cette séparatrice est interchangeable à l'image de la source. Elle est constituée d'un cristal de KBr recouvert d'une couche fine de germanium pour sa compatibilité sur la gamme de longueur d'onde émise par la source (largeur spectrale de 200-5000 cm^{-1}).

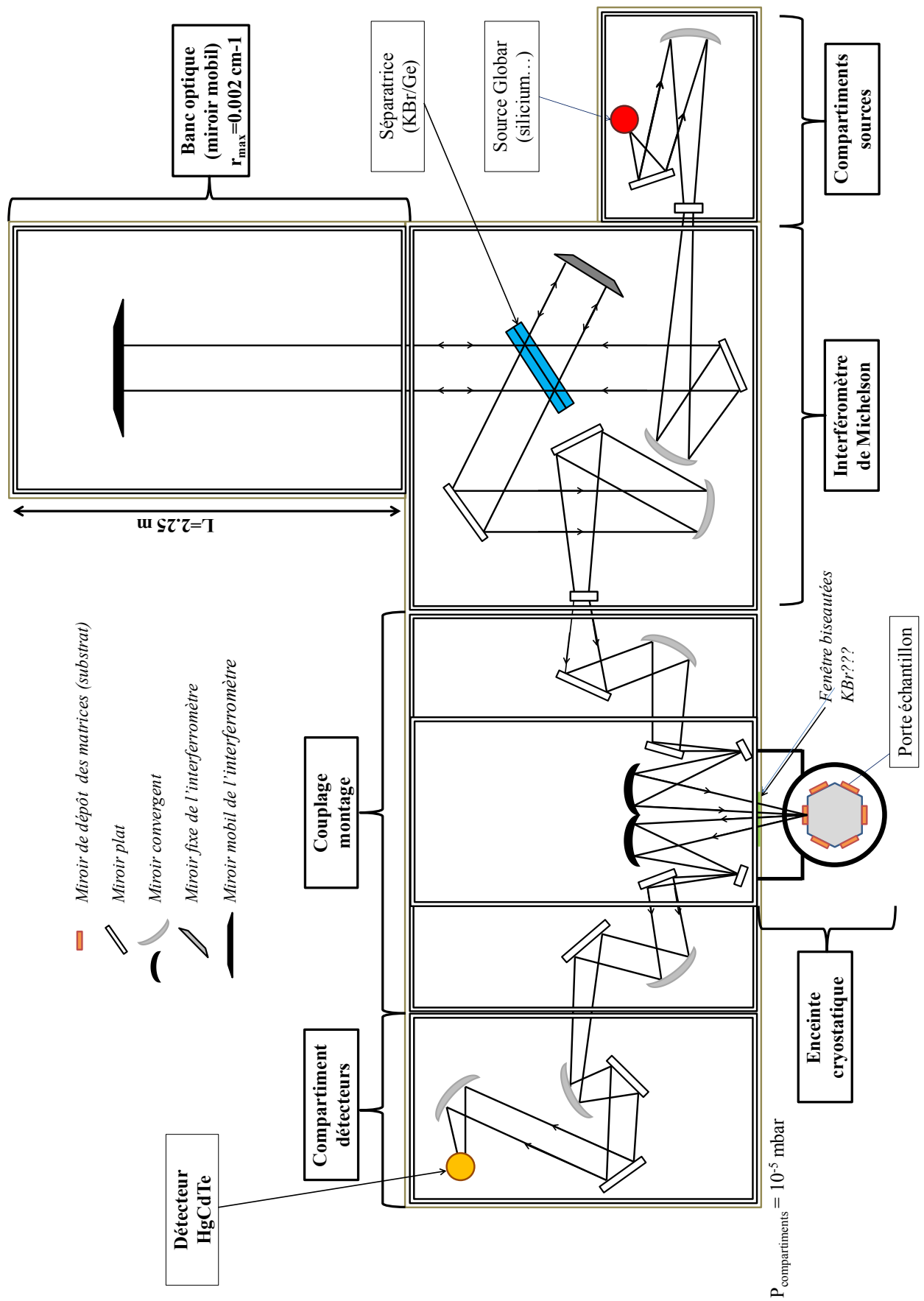


Figure II.6 Schéma de fonctionnement du spectromètre à transformée de Fourier Bruker IFS 120 HR appliqué à l'expérience basse température en infrarouge moyen.

-Le porte-échantillon. Il est situé hors du spectromètre dans la chambre cryostatique séparé par une vitre également en KBr. Il est constitué d'une pièce de cuivre hexagonale mobile à 360° sur laquelle sont collés 6 miroirs où sont déposés les échantillons solides à froid. Il est situé dans une chambre maintenue sous vide secondaire.

-Le détecteur. Il est modifiable, tout comme la séparatrice et la source lumineuse. Le choix est porté sur un détecteur de type MCT autorisant une détection radiative dans une gamme de longueurs d'ondes de 500 à 5000 cm⁻¹.

L'ensemble du spectromètre est maintenu sous vide (10⁻⁵ mbar) pour limiter toutes traces d'impureté gazeuse sur le trajet optique des faisceaux et protéger les pièces mécaniques d'oxydations possibles.

b. Trajet du faisceau infrarouge :

Le faisceau lumineux est produit à partir de la source jusqu'à l'interféromètre de Michelson. L'interféromètre de Michelson est lui-même constitué de trois parties : une séparatrice semi-transparente et deux miroirs perpendiculaires dont l'un est fixe et l'autre mobile. La séparatrice est semi-réfléchissante : elle divise le faisceau lumineux produit par la source en deux. Une partie est réfléchi vers le miroir fixe et l'autre transmise vers le miroir mobile. Ce dernier subit une translation à vitesse constante sur un axe x de quelques mm et jusqu'à 2.25 m. Les deux faisceaux se recombinaient par la suite sur la séparatrice. Leur chemin optique avant recombinaison sur la séparatrice est donc différent. Cette recombinaison produit des interférences qui permettent de mesurer les longueurs d'onde. Pour chaque longueur x parcourue, si les deux faisceaux lumineux sont en phase, on obtient une interférence constructive. Dans le cas où les deux signaux sont en opposition de phase, l'interférence est dite destructive. L'ensemble des interférences constructives et destructives est enregistré en un seul balayage du miroir mobile et forme un interférogramme où chaque longueur d'onde est caractérisée de manière unique. Ce signal se note :

$$\Phi(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu$$

ν le nombre d'onde

Δ la différence de trajet optique

$I(\nu)$ Distribution d'énergie spectrale en fonction du nombre d'onde

Le faisceau passe ensuite du spectromètre jusqu'à l'échantillon situé dans l'enceinte cryostatique avec une incidence de 8° et à 12.5 cm du spectromètre. Il traverse l'échantillon et se reflète sur le miroir froid. Une partie du faisceau est absorbé par l'échantillon. Le reste est réfléchi puis dirigé vers le détecteur à l'aide d'un jeu de miroir. Le détecteur convertit ce faisceau en signal électrique.

c. Production des spectres en absorbance d'un échantillon solide

Un premier signal enregistré sur les miroirs avant dépôt en matrice à basse température est enregistré. Il est converti par le détecteur et transféré vers l'ordinateur qui le traduit sous forme d'un interferogramme $\Phi(\delta)$, signature de l'intensité du signal en fonction du déplacement du miroir et donc des nombres d'onde (figure II. 11.i.a). Cet enregistrement constitue la référence (ou le background) de l'échantillon (figure II.11.i.b).

L'ordinateur applique ensuite une transformée de Fourier sur ce signal pour obtenir un spectre simple faisceaux en absorbance $I_0(\nu)$ (Figure II. 11.ii.a) :

$$I_0(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta$$

De la même manière, la transformée de Fourier est appliquée au spectre de l'échantillon et permet d'obtenir le spectre simple faisceau en absorbance $I(\nu)$ (figure II.11.ii.b).

Un spectre simple faisceau étant difficilement lisibles, il faut appliquer une dernière opération mathématique de soustraction des deux spectres simple faisceau pour obtenir le spectre infrarouge en absorbance de notre échantillon (Figure II.12.iii) : $A = -\log(I/I_{\text{réf}})$

Ce spectre obtenu comporte parfois des défauts indépendants des réactifs injectés. On peut ainsi obtenir une inclinaison de la ligne de base due à la diffusion de la lumière, ainsi que des figures d'interfranges qui se traduisent par des sinusoïdes le long du spectre. Ces défauts peuvent gêner la lecture des spectres et leur comparaison entre eux. Il est donc nécessaire de ramener la ligne de base à zéro quand cela semble possible et uniquement de manière à être sûr de ne pas altérer les informations du spectre. Lors d'un travail en matrice, la majorité des bandes étant fines, il est généralement aisé de distinguer ces défauts des bandes vibrationnelles. On obtient alors le spectre final de notre échantillon (Figure II. 12.iv).

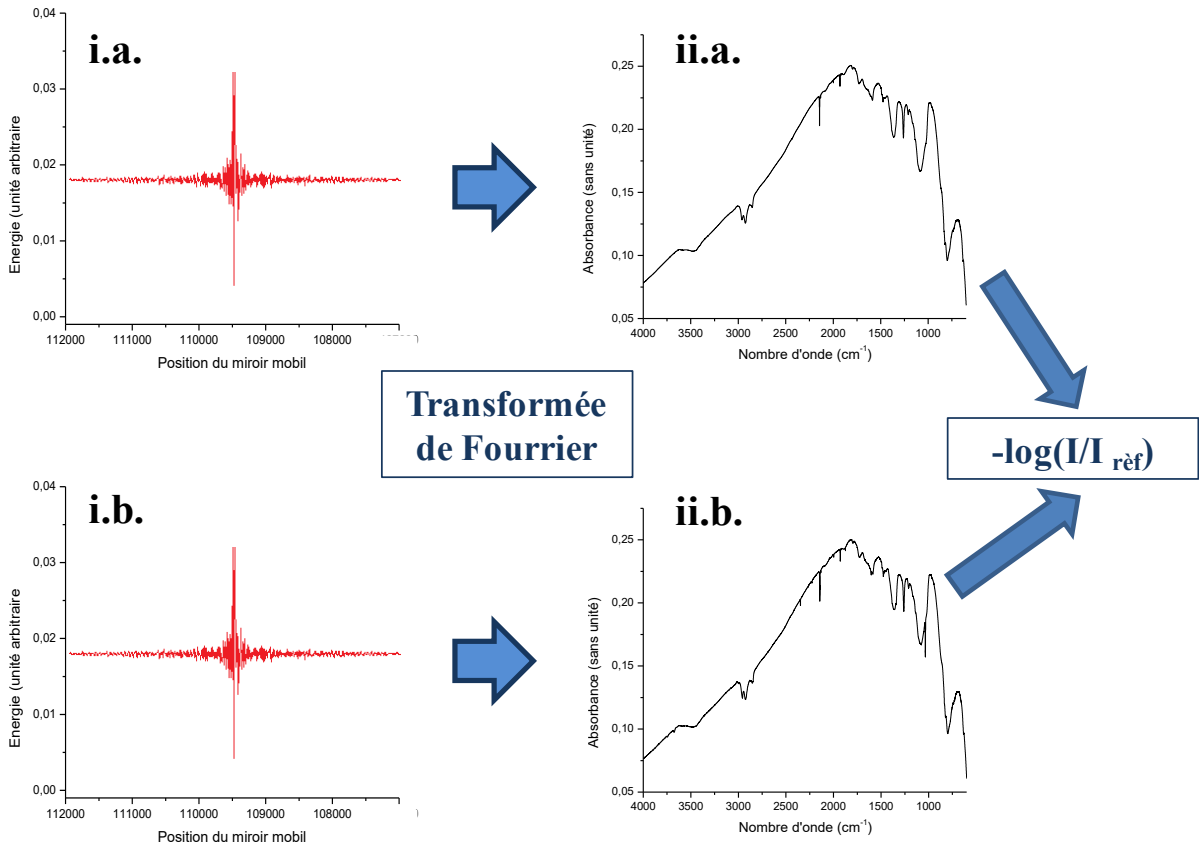


Figure II.7 i. a) Interferogramme référence du miroir froid sans échantillon b) Interferogramme de l'échantillon
 ii. a) Spectre simple faisceau référence du miroir froid sans échantillon b) Spectre simple faisceau de l'échantillon

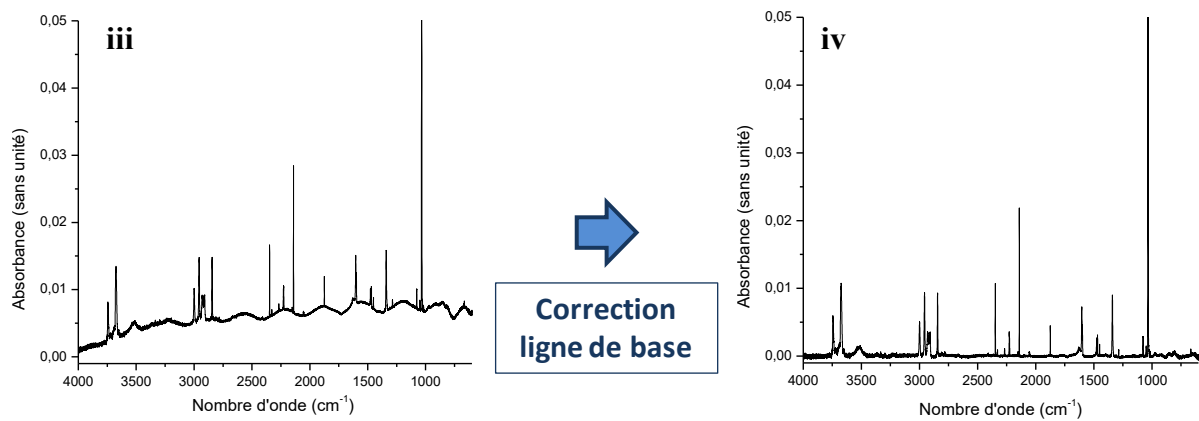


Figure II.8 iii. Spectre d'absorbance de l'échantillon issu de la différence logarithmique des spectres simples faisceau de la figure 11. iv. Spectre d'absorbance avec correction de la ligne de base.

d. Intensité des bandes

L'intensité d'une bande d'absorption d'un mode normal α est déterminée à partir de l'intégration du coefficient I_α . Ce coefficient est proportionnel à la dégénérescence du mode normal d de la vibration ainsi qu'au carré de la dérivée du moment dipolaire électrique de la molécule par rapport aux coordonnées de la masse pondérée de la molécule. Il se note :

$I_\alpha = \frac{N\pi d}{3c^2} \left| \frac{d\mu}{d\vartheta} \right| \left| \frac{d\mu}{d\vartheta} \right|^2$ étant l'intensité infrarouge absolue, d la dégénérescence du mode normal et c la vitesse de la lumière.

Il est donc également possible de remonter à la quantité exacte de molécules contenues dans un solide à partir de l'intensité des bandes relevées. Cette détermination nécessite cependant le coefficient de chaque espèce.

Les proportions relatives de consommations ou de formations des espèces lors de réactions peuvent alors être suivies à partir d'une même bande ou comparées entre différents échantillons.

Bibliographie

Barr E.S., 1962. The infrared pioneers—II. Macedonio melloni. *Infrared Physics*, 2, 67

Brandt S., 2009. *The Harvest of a Century: Discoveries in Modern Physics in 100 Episodes*. Physics department, University of Siegen, Oxford university Press

Carter, R.L., 1998. *Molecular Symmetry and Group Theory*. John Wiley & Sons, Inc. New York

Chalmers J.M. Griffiths P. R, 2002. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 1. John Wiley & Sons Ltd

Herschel J.F.W., 1840. On the chemical action of the rays of the solar spectrum on preparations of silver and other substances, both metallic and non-metallic, and on some photographic Processes. *Philos. Trans. R. Soc.*, 130, 1

Harris D.C., Bertolucci M.D., 1989. *Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy* ; Dover Publications, Inc.

Carter, R.L., 1998. *Molecular Symmetry and Group Theory*. John Wiley & Sons, Inc. New York

Résumé:

Dans le milieu interstellaire, beaucoup de molécules hydrogénées telles que CH₄, NH₃ ou CH₃OH peuvent être dissociées, grâce à la contribution de particules cosmiques ou de photons hautement énergétiques, devenant l'une des plus importantes sources de radicaux activés. Cependant, dans le cœur de certains nuages moléculaires denses et sombres, en l'absence de ces énergies externes supplémentaires, d'autres chemins réactionnels de formation de radicaux pourraient exister.

Dans le travail de thèse actuel, nous avons étudié des réactions thermiquement induites impliquant de petites composés organiques et des atomes d'azote à l'état fondamental N(⁴S), en phase solide aux températures cryogéniques de 3 à 50 K, en utilisant une caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

Nous avons montré qu'un chauffage progressif entre 3 et 10 K permet d'induire la mobilité des atomes d'azote dans l'échantillon solide, provoquant le processus de recombinaison N(⁴S)–N(⁴S). De telles recombinaisons engendrent la formation d'espèces réactives métastable d'azote moléculaire N₂(A), lesquelles à travers un processus de transfert énergétique N₂(A) → N(⁴S), conduit à la formation d'atomes d'azote excités N(⁴P/²D). La production de ces espèces azotées excitées en phase solide joue un rôle prépondérant dans la dissociation des espèces hydrogénées qui pourrait être une première étape dans l'origine de la complexification moléculaire du milieu interstellaire.

Mots clés : Spectroscopie IRTF, Phase solide, Espèces azotées, N(⁴S), Radicaux activés, Nuages moléculaires, Molécules hydrogénées, Températures cryogéniques

Summary :

In the interstellar medium, many hydrogen-containing molecules such as CH₄, NH₃ or CH₃OH may be dissociated, with the contribution of cosmic ray particles or high-energy photons, becoming one of the most important sources of activated radicals. However, in the core of some dark and dense clouds, without those supplying external energies, other radical formation pathways under non-energetic conditions might exist.

In the present Ph-D thesis, we have studied thermal reactions involving small organic compounds and ground state nitrogen atoms N(⁴S), in solid phase, at cryogenic temperatures from 3 to 50 K, using a Fourier Transform InfraRed Spectroscopy (FTIR) analysis.

We have shown that gradual heating, between 3 and 10 K, allows to induce of the nitrogen atoms mobility in the solid sample, stimulating N(⁴S) – N(⁴S) recombination processes. Such recombinations result in the formation of a very reactive metastable molecular nitrogen N₂(A) which through energetic transfer processes with N(⁴S) atoms can lead to the formation of excited nitrogen atoms N(⁴P/²D). The production of those excited nitrogen species in solid phase plays an important role in the dissociation of H-containing species which may be the first step of the origin of the molecular complexity in the interstellar medium.

Keywords: FTIR spectroscopy, solid phase, Nitrogen compound, N(⁴S), Activated radicals, molecular clouds, H-containing molecules, cryogenic temperatures