



Origines de molécules organiques complexes dans le milieu interstellaire : entre réduction de composés insaturés et photochimie

Killian Leroux

► To cite this version:

Killian Leroux. Origines de molécules organiques complexes dans le milieu interstellaire : entre réduction de composés insaturés et photochimie. Chimie analytique. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT : 2021SORUS291 . tel-03560727

HAL Id: tel-03560727

<https://theses.hal.science/tel-03560727>

Submitted on 7 Feb 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Sorbonne Université

Ecole doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre
(ED 338)

Laboratoire MONARIS : de la Molécule aux Nanos-objets : Réactivité, Interaction et Spectroscopie
Équipe de recherche CIRS : Caractérisation, Interaction, Réactivité : Spectroscopie moléculaire

Origines de molécules organiques complexes dans le milieu interstellaire : entre réduction de composés insaturés et photochimie

Par Killian Leroux

Thèse de doctorat de Chimie Analytique

Dirigée par Lahouari Krim

Présentée et soutenue publiquement le 7 décembre 2021

Devant un jury composé de :

Mme. Isabelle Couturier

Rapporteur

M. Philippe Boduch

Rapporteur

Mme. Claudine Crépin-Gilbert

Examineur

M. Arnaud Belloche

Examineur

M. Mathieu Bertin

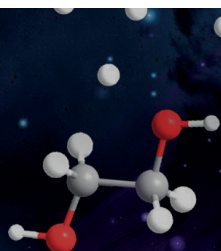
Examineur

M. Jean-Claude Guillemin

Examineur

M. Lahouari Krim

Directeur de thèse



Sorbonne Université

Ecole doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre
(ED 338)

Laboratoire MONARIS, de la Molécule aux Nanos-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies

Équipe de recherche CIRS, Caractérisations, Interactions et Réactivités : Spectroscopie moléculaire

**Origines de molécules organiques complexes dans le
milieu interstellaire : entre réduction de composés
insaturés et photochimie**

Par Killian Leroux

Thèse de doctorat en Astrochimie et Chimie Analytique

Dirigée par Lahouari Krim

Présentée et soutenue publiquement le 7 décembre 2021

Devant un jury composé de :

Mme. Isabelle Couturier

M. Philippe Boduch

Mme. Claudine Crépin-Gilbert

M. Arnaud Belloche

M. Mathieu Bertin

M. Jean-Claude Guillemin

M. Lahouari Krim

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Liste des abréviations

A	: Coefficient d'extinction
al.	: alli (autres)
Ar	: Argon
ADN	: Acide Désoxyribonuclique
ARN	: Acide Ribonucléique
ARS	: Advanced Research Systems
CAS	: Changeur Automatique de Séparatrice
CNM	: Cold Neutral Medium (Milieu froid et neutre)
COM	: Complex Organic Molecules (Molécules organiques complexes)
CXC	: Chandra X-ray Center
E	: Énergie
e ⁻	: électron
ECR	: Électron Cyclotron Resonance
EG	: Éthylène glycol
ESA	: European Space Agency (Agence Spatiale Européenne)
ESO	: European Southern Observatory
EUV	: Extreme UltraViolet
eV	: électron volt
FIRS	: Far InfraRed Spectroscopy
FTIR	: Fourier Transformed InfraRed
GA	: Glycolaldéhyde
GLX	: Glyoxal
GM	: Gifford McMahon
HAP	: Hydrocarbures aromatiques polycycliques
Hya	: Hydrae
IR	: InfraRouge
IRAS	: InfraRed Astronomical Satellite
J	: Joule
K	: Kelvin
KL	: Kleinmann-Low
Kr	: Krypton
Lac	: Lacertae
m/z	: masse sur charge

MCT	: Mercure Cadmium Tellure
min.	: minute
MIS	: Milieu Interstellaire
ML	: Monolayer
mol.	: mole
molec.	: molécule
MONARIS	: de la Molécule au Nanos : Réaction, Interaction, Spectroscopies
N	: Colonne de densité
NASA	: National Aeronautics and Space Administration
Ne	: Néon
NGC	: New General Catalogue (Nouveau Catalogue Général)
P	: Pression
PCS	: Plasma Cracker Source
RFO	: Roue filtre optique
RO	: Roue d'Ouverture
ROSINA	: Rosetta Orbiter Spectrometer for Ion and Neutral Analysis
s	: seconde
SDBS	: Spectral Database of Organic compounds
Sgr	: Sagittarius
TPD	: Temperature Programmed Desorption
UV	: Ultraviolet
VUV	: Vacuum UltraViolet (UltraViolet du Vide)
WHAM	: Wisconsin H-Alpha Mapper
WIM	: Warm ionized medium (Régions chaudes et ionisées)
WNM	: Warm Neutral Medium (Région chaudes et neutres)
Xe	: Xénon

Sommaire

Préface : Une (ou plusieurs) pages d'Histoire : De l'astronomie à l'astrochimie	1
CHAPITRE 1 : Voyage dans l'univers : du milieu interstellaire vers l'étude des glaces interstellaires.....	5
1. Les régions d'intérêt du milieu interstellaire	7
1.1. Le gaz coronal	7
1.2. Les régions H II	8
1.3. Les régions chaudes et ionisées.....	9
1.4. Les régions chaudes et neutres.....	10
1.5. Les régions froides et neutres.....	11
1.6. Les nuages moléculaires.....	12
1.6.1. Les nuages moléculaires diffus	12
1.6.2. Les nuages moléculaires translucides.....	13
1.6.3. Les nuages moléculaires denses.....	14
2. Le cycle de la matière dans le milieu interstellaire	15
2.1. Du nuage atomique au nuage moléculaire	17
2.2. Du nuage moléculaire à la proto-étoile	18
2.2. Cycle de vie des étoiles	18
3. La chimie du milieu interstellaire.....	24
3.1. La diversité chimique du milieu interstellaire	24
3.2. Les réactions chimiques du milieu interstellaire	27
3.2.1. Les réactions en phase gaz	27
3.2.2. Les réactions en phase solide.....	30
3.3. Les modèles astrochimiques	33
3.4. La chimie au laboratoire : à la recherche de précurseurs de la vie.....	35
3.4.1. Les acides aminés	35
3.4.2. Les acides nucléiques	38
3.4.3. Les sucres	39
4. Objectifs de la thèse.....	41
Références bibliographiques	43

CHAPITRE 2 : Du milieu interstellaire au laboratoire : recréer des analogues de glaces interstellaires avec le montage MASSIR.....	47
1. Présentation générale du montage MASSIR	49
2. Reproduction des conditions physiques interstellaires.....	52
2.1. Le système de pompage	52
2.2. Le système de refroidissement	54
3. Préparation des analogues de glaces interstellaires.....	55
3.1. Les rampes d'injection	55
3.2. Évaporation des composés organiques d'intérêt dans la rampe	57
3.2.1. Injection de molécules organiques par refroidissement	58
3.2.2. Injection de molécules organiques par chauffage.....	59
4. Formation de glaces dans la chambre de simulation	61
4.1. La chambre de simulation	61
4.2. Le porte-échantillon	62
4.3. Les différents types de dépôts de molécules organiques	64
4.3.1. Formation d'une glace monomoléculaire.....	64
4.3.2. Formation de glace par co-injection.....	65
4.3.3. Isolation en matrice de gaz rare	66
5. Simulation de la chimie du milieu interstellaire	67
5.1. La réaction d'hydrogénation	67
5.1.1. Formation de plasma atomique par décharge micro-onde	68
5.1.2. Bombardement de surface d'une glace organique avec H/H ₂	72
5.1.3. Co-injection d'une molécule organique avec H/H ₂	72
5.1.4. Hydrogénation d'une molécule organique isolée en matrice de néon	73
5.2. Irradiation UV des analogues de glaces interstellaires.....	74
5.2.1. Le domaine UV	74
5.2.2. Irradiation VUV des analogues de glaces	75
5.2.3. Irradiation EUV des analogues de glaces	77
6. Analyse des analogues de glaces interstellaires	78
6.1. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	78
6.1.1. Le domaine IR	78
6.1.2. La spectroscopie IR	79
6.1.3. Le spectromètre FTIR.....	83

6.1.4. Analyse des spectres IR.....	86
6.2. Analyse par spectrométrie de masse.....	89
6.2.1. La spectrométrie de masse	89
6.2.2. Le spectromètre de masse	90
6.2.3. Analyse des spectres de masse	94
Références bibliographiques	96

CHAPITRE 3 : Hydrogénation du glyoxal dans le milieu interstellaire : entre réservoir de petites molécules et précurseur de résidus organiques..... 99

1. Contexte astronomique	101
2. Préparation des analogues de glaces de glyoxal	105
2.1. Conditions de formation des glaces de glyoxal	105
2.2. Caractérisation IR de la glace de glyoxal pur	106
2.3. Réactions d'hydrogénation du glyoxal	108
3. Hydrogénation du glyoxal à basse température	109
3.1. Bombardement de surface du glyoxal avec H/H ₂	109
3.2. Co-injection du glyoxal avec H/H ₂	111
3.3. Isolation en matrice de néon de la réaction CHOCHO + H/H ₂	114
3.4. Chemin réactionnels de l'hydrogénation du glyoxal	118
3.5 Quantification de la réaction d'hydrogénation du glyoxal.....	123
3.5.1. Quantification des produits du bombardement de surface du glyoxal avec H/H ₂	124
3.5.2. Quantification des produits des co-injections du glyoxal avec H/H ₂ en absence et en présence de néon.....	125
3.5.3. Rapport de branchement des réactions d'hydrogénation du glyoxal	126
4. Évolution thermique du glyoxal hydrogéné entre 3 et 300 K.....	128
4.1. Évolution thermique de la co-injection du glyoxal avec H/H ₂ en matrice de néon entre 3 et 20 K.....	128
4.2. Évolution thermique de la co-injection du glyoxal avec H/H ₂	130
4.2.1. Évolution thermique et cristallisation du glyoxal entre 10 et 160 K.....	130
4.2.2. Évolution thermique et désorption du glyoxal entre 160 et 200 K	131
5. Caractérisation et analyse du résidu organique issu de l'hydrogénation du glyoxal ..	135
5.1. Évolution thermique du résidu organique entre 200 et 300 K.....	135
5.2. Caractérisation du résidu organique à 300 K.....	136

5.3. Recherche de molécules pour l'identification du résidu organique	139
5.3.1. Comparaison du spectre du résidu organique aux spectres d'acides carboxyliques	139
5.3.2. Comparaison du spectre du résidu organique avec les spectres de l'hydroxypyruvaldéhyde et du méthyl glyoxylate	141
6. Conclusions astronomiques et perspectives	144
Références bibliographiques	145
CHAPITRE 4 : Réactivité du glycolaldéhyde dans le milieu interstellaire : entre hydrogénation et photochimie	157
1. Contexte astronomique	159
2. Préparation des analogues de glaces de glycolaldéhyde.....	163
2.1. Conditions de formation des glaces de glycolaldéhyde	163
2.2. Caractérisation IR de la glace de glycolaldéhyde pur.....	163
2.3. Hydrogénation et photolyse du glycolaldéhyde	165
3. Hydrogénation du glycolaldéhyde en phase solide.....	166
3.1. Hydrogénation de glaces de glycolaldéhyde à 10 K	166
3.2. Hydrogénation du glycolaldéhyde en matrice de néon à 3 K	170
3.3. Évolution thermique du glycolaldéhyde hydrogéné entre 10 et 300 K	175
3.4. Voies de formation de l'éthylène glycol à 10 K.....	180
4. Photolyse du glycolaldéhyde en phase solide.....	183
4.1. Photolyse d'analogues de glaces de glycolaldéhyde	183
4.2. Photolyse du glycolaldéhyde isolé en matrice de néon à 10 K.....	186
4.3. Chemins réactionnels de la photolyse du glycolaldéhyde.....	190
5. Conclusion astronomique.....	193
Références bibliographiques	197
CHAPITRE 5 : Irradiation d'analogues de glaces interstellaires composés de CH₃OH/O₂ : vers la formation de molécules organiques complexes oxydées	203
1. Contexte astronomique	205
2. Analogues de glaces interstellaires et photolyse	213
2.1. Conditions de préparation des glaces de méthanol avec et sans oxygène	213
2.2. Présentation des expériences de photolyse	214
3. Photolyse du méthanol pur.....	215
3.1. Caractérisation IR du méthanol pur.....	215

3.2. Photolyse du méthanol pur à 10 K.....	217
3.3. Photolyse du méthanol en matrice de néon à 3 K.....	220
3.4. Chauffage d'une glace de méthanol irradiée entre 10 et 100 K.....	222
4. Irradiation du méthanol en présence d'oxygène moléculaire.....	224
4.1. Irradiation d'une glace de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 1/5$	225
4.2. Irradiation du méthanol en matrice d'oxygène moléculaire	229
4.3. Influence de la concentration d'oxygène dans l'irradiation du méthanol	233
4.4. Influence de l'oxygène sur les produits d'irradiation du méthanol pur.....	236
5. Mécanismes réactionnels de l'irradiation du méthanol pur et en présence de O_2	242
5.1. Mécanismes réactionnels de l'irradiation du méthanol pur	243
5.2. Mécanismes réactionnels de l'irradiation du méthanol en présence de O_2	246
6. Conclusion astronomique.....	250
Références bibliographiques	254
Conclusion générale	263
Annexes	267
Annexe A : Tableau des régions d'absorption dans le domaine IR.....	269
Annexe B : Tableau des coefficients d'extinction IR des molécules.....	273
Annexe C : Spectres IR de produits formés dans les expériences	277
Annexe D : Liste de molécules citées dans les Chapitres 3, 4 et 5	281

Préface

Une (ou plusieurs) pages d'Histoire : De l'astronomie à l'astrochimie

De tout temps, l'immensité du ciel et les milliards d'astres qui le composent ont été contemplés par les Hommes. En effet, l'alternance entre le jour et la nuit, les positions du Soleil et des étoiles, les différentes phases de la Lune ou bien l'apparition d'objets célestes tels que les comètes ont pu être observés depuis des dizaines de milliers d'années. Ainsi, l'astronomie, définie par l'étude de la position, la structure, les mouvements et l'évolution des corps célestes est plurimillénaire faisant d'elle une des sciences les plus anciennes de l'Histoire de l'Humanité.

Les plus anciennes traces de l'observation du ciel correspondent aux très nombreux pétroglyphes ainsi qu'aux objets datant de l'âge de Bronze. Parmi les objets les plus anciens ayant été découverts, se trouve le disque céleste de Nebra constitué d'une plaque circulaire en Bronze datant de 1600 avant J.C. représentant le Soleil, la Lune et des étoiles.

L'astronomie s'est développée dans le Monde au travers des différentes civilisations qui le composaient. Les premiers documents relatant l'observation du ciel ont été retrouvés en Mésopotamie. Ces tablettes d'argile datant de 7000 à 1000 avant J. C. montrent que les sumériens avaient divisé et regroupé les étoiles en constellations, leur permettant par la suite de créer leur calendrier. En parallèle, les Babyloniens ont développé des méthodes arithmétiques afin de prévoir le mouvement du Soleil et des planètes telles que Vénus, Mars, Jupiter et Saturne. Ainsi, ils pouvaient prévoir les conjonctions entre les planètes ainsi que les éclipses lunaires et solaires faisant un premier pas dans la compréhension de la mécanique céleste.

En Égypte antique, l'astronomie n'avait pas une place aussi importante qu'en Mésopotamie. Cependant l'observation du ciel a été réalisée afin de pouvoir prévoir les variations saisonnières et la crue annuelle du Nil pour l'agriculture. Ainsi les égyptiens ont mis en place le premier calendrier de 365 jours encore utilisé aujourd'hui.

Au contraire de l'Égypte antique, l'astronomie était une science très développée dans la Grèce antique. Héritant des mesures astronomiques et des méthodes mathématiques utilisées en Mésopotamie, les grecs furent à l'origine de nombreuses découvertes sur la mécanique céleste telle que nous la connaissons aujourd'hui.

En effet, Héraclide (390-310 avant J. C.) propose que la Terre tourne autour de son axe d'ouest en est. Il propose également le premier modèle du Système solaire, de type géocentrique, plaçant alors la Terre au centre avec les planètes et le Soleil en orbite autour. En parallèle dans ses ouvrages, Aristote (384-322 avant J. C.), proposait par l'observation des éclipses que la Terre était sphérique et non plate. Cette hypothèse est confirmée par Eratosthène (276-194 avant J. C.) qui, à partir des ombres faites par le Soleil sur deux objets à Syène et Alexandrie, mesura la circonférence de la Terre avec une bonne précision. La plupart des astronomes et mathématiciens sont en accord avec l'hypothèse de sphéricité de la Terre. Cependant, certaines hypothèses sont amenées à être contredites au fur et à mesure des observations et des calculs. En effet, le modèle géocentrique est par la suite réfuté par l'astronome et mathématicien Aristarque de Samos (310-230 avant J. C.). Il est en effet le premier à proposer un modèle héliocentrique avec la Terre et les planètes tournant autour du Soleil. Il calcula également les distances de la Lune et du Soleil par rapport à la Terre. Par la suite, Hipparque (190-120 avant J. C.) ajouta plus de précision dans ce modèle en calculant le diamètre, l'orbite de la Lune ainsi que la durée des lunaisons. Quelques siècles plus tard, Claude Ptolémée (100-168 après J. C.) publie une série de treize livres, l'« Almageste » qui reprend les théories des précédents astronomes et mathématiciens grecs et les dernières avancées en termes d'astronomie. Il reste cependant un fervent de la théorie géocentrique et propose un nouveau modèle de Système solaire avec la Terre au centre. L'un de ces livres constitue le premier catalogue du ciel répertoriant 1022 étoiles du ciel visible depuis Alexandrie.

Quelques siècles plus tard, dans le monde musulman, de nombreux astronomes et mathématiciens ont, à partir des écrits grecs et babyloniens traduits en arabe, développé les théories et les instruments de mesure. En effet, Muhammad Al-Khwârizmî (780-850) a écrit l'un des premiers « zij » , tableaux regroupant des informations sur la position du Soleil, de la Lune, des planètes et des étoiles. Plus de 200 « zij » ont été écrits entre 750 et 1450. Il en découle aujourd'hui que de nombreux noms d'étoiles sont dérivés de l'arabe tels qu'Aldébaran dans la constellation du Taureau ou Altaïr dans la constellation de l'Aigle. Outre les « zij », des instruments astronomiques tels que les astrolabes ont été développés dans le monde musulman. Le premier astrolabe a été construit par Muhammad al-Fazari vers 780. L'astrolabe est un instrument astronomique permettant d'identifier les étoiles et les planètes ainsi que leur altitude par rapport à l'horizon.

En parallèle en Europe, l'astronomie ne s'est que peu développée entre les années 200 et 1500. Les écrits grecs ne s'étant que peu transmis en Europe, la transmission des connaissances astronomiques et mathématiques ne se faisait que par pillage ou échange lors des croisades ainsi que par des cours dans des écoles principalement situées en Espagne.

C'est vers 1500 que l'astronome Nicolas Copernic (1473-1563) propose le modèle héliocentrique, réfutant le modèle géocentrique de Ptolémée. Dans son modèle, Copernic place les planètes dans le bon ordre autour du Soleil : Mercure, Vénus, la Terre, Mars, Jupiter et Saturne. Il calcule également la vitesse de rotation autour du Soleil ainsi que la distance relative entre les planètes.

Galileo Galilée (1564-1642) révolutionne également l'astronomie en étant un des fondateurs des observations astronomiques. Il construit une lunette astronomique à l'aide de lentilles et devient capable d'observer des astres jamais observés jusque là : les cratères de la Lune, les différentes phases de Vénus, les anneaux de Saturne et différents satellites de Jupiter appelés satellites galiléens : Ganymède, Callisto, Io et Europe.

Les observations et les calculs effectués mènent Johannes Kepler (1571-1630) à établir trois lois sur les mouvements des planètes. Ces lois sont par la suite expliquées par Isaac Newton (1642-1726) qui établit un lien entre physique et astronomie par la loi de gravitation universelle : c'est la naissance du domaine de l'astrophysique. En parallèle, Newton étudie l'optique et construit un appareil permettant d'observer le ciel à partir d'un miroir plutôt que d'une lentille : il crée ainsi le premier télescope. L'invention du télescope a permis la détection de nouveaux objets d'intérêt : la planète Uranus par William Herschel (1738-1833) en 1781, la planète naine Cérès par Giuseppe Piazzi (1746-1826) en 1801, la planète Neptune par Urbain Le Verrier (1811-1877) en 1846 et la planète naine Pluton par Clyde Tombaugh (1906-1997) en 1930. De nombreux satellites de Jupiter, Saturne, Uranus, et Neptune ont également été découverts. Durant cette période, l'abondance des observations a permis la publication en 1771 du catalogue de Charles Messier (1730-1817) répertoriant 103 objets d'intérêt dont la nature n'était pas encore définie à cette époque tels que les galaxies, les nébuleuses et les amas d'étoiles.

En parallèle des nombreuses observations astronomiques, des avancées ont été réalisées dans le domaine de l'astrophysique avec la caractérisation de la lumière. Newton montre que la lumière peut se décomposer à l'aide d'un prisme. Ce phénomène est observé par Joseph van Fraunhofer (1787-1826) qui réalise en 1814 le premier spectre d'absorption du Soleil : c'est alors la naissance de la spectroscopie.

Les raies d'absorption du Soleil sont par la suite attribuées à différents éléments chimiques : calcium, magnésium, sodium et l'hélium. Cette méthode d'analyse a par la suite été utilisée pour caractériser les spectres de nombreuses étoiles.

D'autres domaines du spectre électromagnétique ont également été découverts. En effet, en parallèle, le rayonnement IR est découvert par William Herschel en 1800 à l'aide d'un prisme et d'un thermomètre. Par la suite, les ondes radio sont mises en évidence par Heinrich Hertz (1857-1894) en 1887. Ce n'est que plus tard en 1930 que la radioastronomie se développe mais dans un premier temps à des fins militaires.

Bien que CH, la première molécule détectée dans le milieu interstellaire en 1937 par des raies dans le visible, le développement de la radioastronomie après la seconde guerre mondiale a permis la détection de nombreuses molécules, en particulier à partir de 1970. Également, ces dernières années, il y a une accélération dans la détection de molécules dans le milieu interstellaire. De plus, des molécules de plus en plus complexes sont détectées. La complexité chimique du milieu interstellaire amène alors à de nombreux questionnements : Quels sont les origines des molécules dans le milieu interstellaire ? Comment évolue ces molécules dans le milieu interstellaire ? Comment expliquer la complexité moléculaire du milieu interstellaire ? Afin de répondre à ces questions, les chercheurs ont étudié la formation et l'évolution des ces molécules dans le milieu interstellaire : c'est la naissance de l'astrochimie.

Cette thèse s'inscrit dans ce nouveau domaine d'étude qu'est l'astrochimie et apporte une petite contribution à la connaissance par l'étude de l'« origine de molécules organiques complexes dans le milieu interstellaire ». Avant de présenter les réactions chimiques étudiées durant la thèse, un voyage dans l'Univers est réalisé. Il permet de comprendre d'une part la complexité du milieu interstellaire et d'autre part le contexte de la réalisation des expériences reproduisant la chimie des glaces interstellaires.

Références

Encyclopædia Britannica : <https://www.britannica.com/science/astronomy/>

Équipe La main à la pâte, 1993, Extrait de Nouvel Autodidactique : l'Histoire de l'Astronomie", Editions Quillet.

Prieur J., 2008, "Chapitre I : Brève histoire de l'astronomie", <http://userpages.irap.omp.eu/>

<https://public.nrao.edu/radio-astronomy/the-history-of-radio-astronomy>

CHAPITRE 1

Voyage dans l'univers : du milieu
interstellaire vers l'étude des glaces
interstellaires

Sommaire

1. Les régions d'intérêt du milieu interstellaire	7
1.1. Le gaz coronal	7
1.2. Les régions H II	8
1.3. Les régions chaudes et ionisées.....	9
1.4. Les régions chaudes et neutres.....	10
1.5. Les régions froides et neutres.....	11
1.6. Les nuages moléculaires.....	12
1.6.1. Les nuages moléculaires diffus	12
1.6.2. Les nuages moléculaires translucides.....	13
1.6.3. Les nuages moléculaires denses.....	14
2. Le cycle de la matière dans le milieu interstellaire	15
2.1. Du nuage atomique au nuage moléculaire	17
2.2. Du nuage moléculaire à la proto-étoile	18
2.2. Cycle de vie des étoiles	18
3. La chimie du milieu interstellaire.....	24
3.1. La diversité chimique du milieu interstellaire	24
3.2. Les réactions chimiques du milieu interstellaire	27
3.2.1. Les réactions en phase gaz	27
3.2.2. Les réactions en phase solide.....	30
3.3. Les modèles astrochimiques	33
3.4. La chimie au laboratoire : à la recherche de précurseurs de la vie.....	35
3.4.1. Les acides aminés	35
3.4.2. Les acides nucléiques	38
3.4.3. Les sucres	39
4. Objectifs de la thèse.....	41
Références bibliographiques	43

L'apparition de la vie sur Terre est une question qui s'est posée à de nombreuses reprises dans l'Histoire de l'Humanité. De nombreux groupes de chercheurs ont tenté d'y répondre en se basant sur les conditions qui pouvaient régner sur la Terre primitive. Depuis quelques dizaines d'années, d'autres groupes de chercheurs ont proposé que la vie ait pu apparaître à l'aide de corps d'intérêt exogènes, situés dans l'Univers. En effet, l'Univers tel qu'on le connaît est composé de nombreux corps d'intérêt tels que les galaxies, les étoiles, les planètes, les astéroïdes ou bien les comètes. Certains de ces corps pourraient contenir les « briques de la vie » nécessaires à l'apparition de la vie sur la Terre primitive.

La thèse « Origines de molécules organiques complexes dans le milieu interstellaire : entre réduction de composés insaturés et photochimie » s'inscrit dans la dynamique du développement de la recherche de la formation de ces « briques de la vie ». Elle ne va étudier leur formation dans les corps d'intérêt mais plutôt dans des glaces qui recouvrent les grains de poussière interstellaires. En plus de l'aspect prébiotique, elle a pour vocation de comprendre les liens chimiques entre les molécules organiques détectées dans le milieu interstellaire et de pouvoir établir des schémas de formation et de destruction de ces molécules. Avant de détailler la chimie des glaces interstellaires qui est à l'échelle moléculaire, il convient de prendre un grand angle et se placer à l'échelle astronomique afin de comprendre ce qu'est que le milieu interstellaire et pourquoi on s'y intéresse. Le milieu interstellaire pourrait être défini comme l'espace situé entre les étoiles. Bien qu'excluant les étoiles et les systèmes planétaires, l'observation du milieu interstellaire montre qu'il est composé de nombreuses régions d'intérêt où la matière est présente sous différentes formes : ionique ou neutre, atomique ou moléculaire et gazeuse ou solide. Les différentes régions du milieu interstellaire sont présentées selon leur température, des régions les plus chaudes correspondant aux gaz coronaires jusqu'aux régions les plus froides correspondant aux nuages moléculaires.

1. Les régions d'intérêt du milieu interstellaire

1.1. Le gaz coronal

Le gaz coronal (Hot Ionised Medium : HIM) correspond aux gaz éjectés par les supernovas. Ce sont de larges régions ayant une faible densité de l'ordre de $0,0065$ particules cm^{-3} (Ferrière 2001).

Les régions contenant le gaz coronal sont parmi les régions les plus extrêmes du milieu interstellaire. En effet les gaz chauffés par les restes de supernovas ainsi que les vents stellaires atteignent une température de l'ordre de 10^6 K. La matière composant le gaz coronal est également dans un état d'ionisation très élevé. En effet, le carbone, l'azote et l'oxygène sont respectivement retrouvés sous formes d'ions C^{3+} , N^{4+} , O^{5+} (Shelton et Cox 1995). Du fait du haut état d'ionisation, ces gaz chauds émettent des photons de haute énergie et sont analysés dans le domaine des rayons X (Robson et Davé 2020).

1.2. Les régions H II

Les régions H II correspondent aux zones du milieu interstellaire contenant majoritairement un plasma d'hydrogène comme illustré dans la figure 1.1. Dans ces régions, l'hydrogène est ionisé en H^+ (Ferrière 2001). L'ionisation est liée aux UV émis par les étoiles de type O ou B ayant des températures de surface supérieures à 20000 K. En effet leur maximum d'émission se trouve autour de 120 nm dans la région des UV.

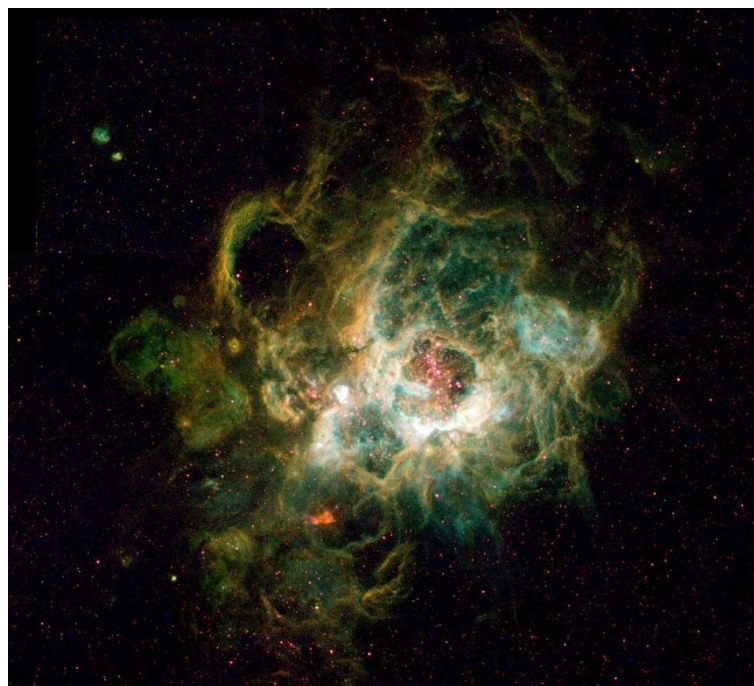


Figure 1.1 : Photographie de NGC 604, prise par le télescope spatial Hubble. Cette région H II d'un diamètre maximum de 1540 années-lumière est située à 2.7 millions d'années lumière dans la galaxie du triangle. **Crédit photo :** Hui Yang (University of Illinois) et NASA/ESA.

Les régions H II sont aussi appelées nébuleuses en émission. Le nom H II correspond à l'hydrogène à l'état ionisé H^+ tandis que le nom H I correspond à l'hydrogène à l'état neutre H. Les régions H II contiennent 90 % d'hydrogène. Bien que l'estimation des abondances des éléments autres que l'hydrogène soit sujette à des incertitudes, ces autres éléments sous forme ionisée sont également présents dans les régions H II. L'élément le plus abondant après l'hydrogène est l'hélium présent sous la forme He^+ [He II] (Tsamis et al. 2003).

Dans les régions H II, les autres éléments sont présents en état de trace. Sont détectés l'oxygène, ionisé en O^+ [O II] et O^{2+} [O III], l'azote ionisé en N^+ [N II] et N^{2+} , le carbone ionisé en C^{2+} [C III] et le soufre ionisé en S^+ [S II] et S^{2+} [S III]. La densité des régions H II varie de 10 à 100000 molec.cm⁻³. Du fait de leur proximité aux étoiles chaudes, les régions H II sont des régions très chaudes ayant une température moyenne de 8000 K. Elles sont également appelées nébuleuses en émission car l'hydrogène ionisé produit des photons dans le visible à 656 nm.

1.3. Les régions chaudes et ionisées

Les régions chaudes et ionisées (Warm Ionized Medium : WIM) sont très similaires aux régions H II. En effet, ces régions sont également au voisinage d'étoiles chaudes de type O ou B émettant des UV suffisamment énergétiques permettant d'ioniser l'hydrogène. Elles présentent également une température moyenne de 8000 K. D'autres éléments tels que l'hélium, l'oxygène, l'azote ou le carbone sont aussi présents mais dans des états d'ionisation moins avancés que dans les régions H II. Contrairement aux régions H II, la proportion de O^+ est plus grande que celle de O^{2+} . Ce qui permet également de différencier les régions chaudes et ionisées des régions H II, ce sont leur taille et leur densité. Ce sont des régions moins compactes et beaucoup plus diffuses que les régions H II. Elles sont de l'ordre de 10 à 15 fois plus grandes que les régions H II. De plus, la densité y est plus faible que dans les régions H II, de l'ordre de 0.2 à 0.5 particules cm⁻³ (Ferrière 2001).

Le caractère diffus des régions chaudes ionisées est illustré dans la figure 1.2 qui présente la répartition de l'hydrogène ionisé dans la Voie Lactée. Les plus hautes densités d'hydrogène atomique correspondent aux régions H II qui forment des points chauds. Les régions où le signal est plus faible correspondent aux régions chaudes et ionisées.

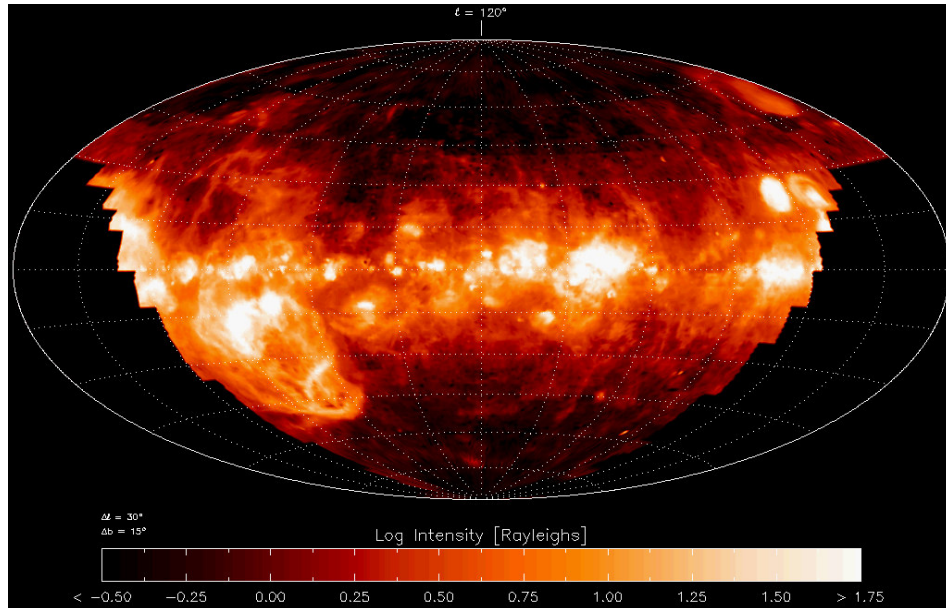


Figure 1.2 : Carte de la répartition de l'hydrogène ionisé dans la Voie Lactée observée par le WHAM (Wisconsin H-Alpha Mapper). Cette répartition caractérise l'émission de photons de l'hydrogène atomique par la mesure de l'intensité lumineuse exprimée en Rayleigh (R) $1 \text{ R} = 795\,774\,716 \text{ photons m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$. **Crédit : Hafner et al. 2003.**

1.4. Les régions chaudes et neutres

Les régions chaudes et neutres (Warm Neutral Medium : WNM) ont, de manière analogue aux régions chaudes et ionisées, des températures comprises entre 6000 et 10000 K. De plus, ce sont des régions ayant une faible densité de matière, de l'ordre de 0,2 à 0,5 particules cm^{-3} (Ferrière 2001). L'état de la matière permet de différencier les régions chaudes et neutres des régions chaudes et ionisées du milieu interstellaire. En effet dans les régions chaudes et neutres, l'état d'ionisation est moins avancé et on y retrouve principalement l'hydrogène sous forme atomique et neutre H I plutôt que sous forme ionisée H II. Le deuxième élément le plus abondant est l'hélium également présent à l'état fondamental ou neutre.

Ces régions ne sont pas situées au voisinage direct des étoiles mais plutôt au voisinage des régions HII et des régions chaudes et ionisées. Les régions chaudes et neutres sont chauffées par des rayons cosmiques de basse énergie ne permettant pas d'ioniser la matière mais plutôt de la dissocier. Ainsi, ces régions peuvent être considérées comme des régions de photodissociation du milieu interstellaire.

1.5. Les régions froides et neutres

Les régions froides et neutres (Cold Neutral Medium : CNM) du milieu interstellaire sont similaires aux régions chaudes et neutres. Elles contiennent également en majorité de l'hydrogène et de l'hélium sous forme atomique et neutre. Les régions froides et neutres ont cependant une basse température comprise entre 50 et 100 K et une densité de l'ordre de 20 et 50 particules cm^{-3} qui permet de les différencier des régions chaudes et neutres. Ces régions sont situées au voisinage des nuages moléculaires (Ferrière 2001).

L'observation des régions neutres, chaudes et froides, du milieu interstellaire se fait par radioastronomie. Elles sont détectées par la bande à 21 cm de l'hydrogène, identifié pour la première fois en 1951 à travers l'observation de la Voie lactée (Ewen et Purcell 1951). Le changement des états de spin de l'électron (parallèle et anti parallèle) induit l'émission de photons dans le domaine radio à 21 cm correspondant à une fréquence $f = 1\,420\text{ MHz}$ comme illustré dans la figure 1.3.

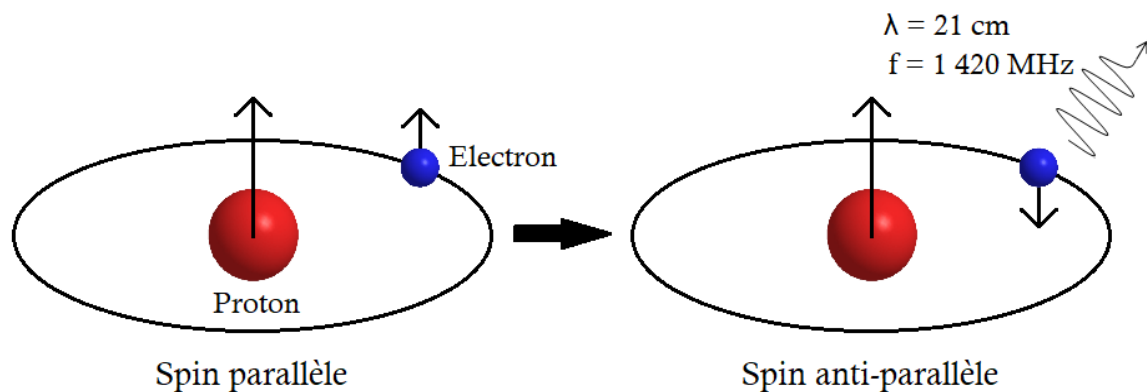


Figure 1.3 : Représentation schématique du changement des états de spin de l'électron induisant l'émission d'un photon à 21 cm.

L'observation de cette longueur d'onde dans le domaine radio présente l'avantage de pouvoir déterminer la colonne de densité de l'hydrogène atomique permettant ainsi la distinction entre les régions neutres chaudes et froides du milieu interstellaire.

1.6. Les nuages moléculaires

Les nuages moléculaires sont des régions du milieu interstellaire où la densité est suffisamment importante pour permettre à l'hydrogène atomique H de se recombiner en hydrogène moléculaire H_2 . La densité de matière des nuages moléculaires permet d'atténuer les rayonnements et ainsi de limiter la dissociation des molécules. Trois catégories de nuages moléculaires existent dans le milieu interstellaire : les nuages moléculaires diffus, les nuages moléculaires translucides et les nuages moléculaires denses (Snow et McCall 2006).

1.6.1. Les nuages moléculaires diffus

Les nuages moléculaires diffus sont des régions du milieu interstellaire où l'hydrogène atomique se recombine en hydrogène moléculaire. Dans ces régions, les rayonnements sont suffisamment atténués pour permettre à l'hydrogène moléculaire de subsister. En effet la densité y est comprise entre 100 et 500 particules cm^{-3} (Snow et McCall 2006). Cependant du fait de leur caractère diffus illustré dans la figure 1.4, une partie des rayonnements UV et cosmiques parvient à passer et à dissocier l'hydrogène moléculaire formé.



Figure 1.4 : Photographie du nuage moléculaire diffus Cepheus B situé à 2400 années-lumières. **Crédit photo :** NASA, CXC, JPL-Caltech.

Il en résulte que ces régions contiennent une faible fraction d'hydrogène moléculaire avec le rapport H_2/H est de l'ordre de 0,1 (Neufeld et al. 2005).

De plus, dans ces régions, CO peut également être dissocié. Du fait de la présence de ces rayonnements, il existe en plus de l'hydrogène des atomes présents à l'état fondamental tels que C, N ou O.

Certaines molécules peuvent cependant être observées dans les nuages moléculaires diffus tels que C_2 , C_3 ou CN. La température des nuages moléculaires diffus est comprise entre 30 et 100 K.

1.6.2. Les nuages moléculaires translucides

Depuis le début des observations du milieu interstellaire, de nombreux groupes n'ont généralement considéré que deux groupes de nuages moléculaires : les nuages moléculaires diffus et les nuages moléculaires denses. Cependant au fur et à mesure des années, une nouvelle catégorie de nuage moléculaire a été définie : les nuages moléculaires translucides, illustré dans la figure 1.5.



Figure 1.5 : Photographie du nuage moléculaire translucide aux abords de l'étoile Zeta Ophiuchii situé à 460 années-lumières. **Crédit photo :** NASA, JPL-Caltech, Spitzer Space Telescope.

Les nuages moléculaires translucides peuvent être définis comme des régions où les rayonnements cosmiques sont suffisamment atténués pour permettre à CO de se former et de subsister ([van Dishoeck et al. 1989](#)). Ils constituent un intermédiaire entre les nuages moléculaires diffus et nuages moléculaires denses.

Ainsi, dans ces régions le carbone est sous forme moléculaire et atomique mais plus juste sous la forme atomique majoritairement retrouvée dans les nuages moléculaires diffus. Outre CO, de nombreuses molécules contenant du carbone telles que CH, CN, HCN, HCO^+ sont également présentes dans les nuages moléculaires translucides ([Wooden et al. 2004](#)).

La quantité de rayonnement cosmique étant diminuée, la dissociation de l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique ralentit fortement. En effet, dans les nuages translucides l'hydrogène moléculaire est plus abondant que l'hydrogène atomique et le rapport H_2/H est de l'ordre de 10 ([Neufeld et al. 2005](#)). Ce sont également des régions plus denses ayant une densité comprise entre 500 et 5000 particules cm^{-3} et plus froides avec des températures comprises entre 15 et 50 K ([Snow et McCall 2006](#)).

1.6.3. Les nuages moléculaires denses

Les nuages moléculaires denses font partie des régions les plus concentrées du milieu interstellaire avec une densité supérieure à 10^4 particules cm^{-3} ([Snow et McCall 2006](#)). Ce sont également des régions froides avec une température comprise entre 10 et 50 K. La matière y est présente à la fois sous forme de gaz et sous forme solide.

Du fait de la densité, les rayonnements UV et visibles sont absorbés et ne peuvent traverser les nuages moléculaires denses. Ils sont ainsi également appelés nuages sombres (dark cloud) car au télescope, ils ressemblent à des masses sombres occultant les étoiles comme illustré dans la figure 1.6.

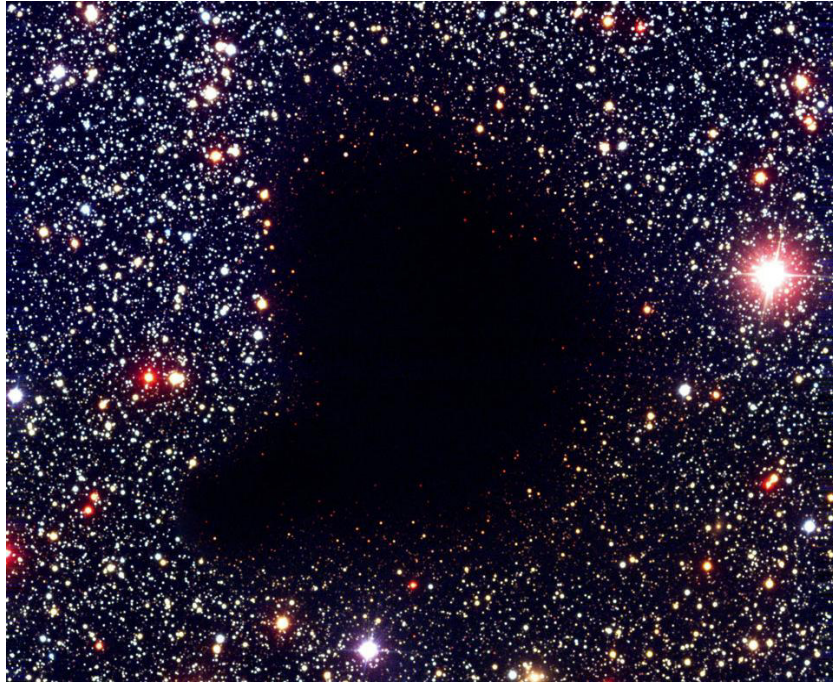


Figure 1.6 : Photographie du nuage moléculaire dense Bernard 68 situé à 500 années-lumière. **Crédit photo :** FORS Team, 8.2-meter VLT Antu, ESO.

De manière analogue aux nuages moléculaires translucides, l'hydrogène moléculaire est plus abondant que l'hydrogène atomique dans les nuages moléculaires denses avec un rapport H_2/H de l'ordre de 10 (Neufeld et al. 2005). Le blocage des rayonnements UV va également permettre à d'autres atomes de se recombiner pour former des molécules. Dans les nuages moléculaires denses le carbone va également être majoritairement présent sous forme moléculaire. Le CO va être la molécule carbonée la plus abondante mais il va également y avoir C_2 , C_2H , CN, HCN. L'absence de rayonnement énergétique dissociant les molécules va également permettre la formation de molécules plus complexes telles que CH_3OH , CH_3CN ou $HC_{11}N$ (Wooden et al. 2004).

2. Le cycle de la matière dans le milieu interstellaire

Le milieu interstellaire contient un grand nombre de régions d'intérêt telles que les régions ionisées, les régions neutres et les nuages moléculaires ayant des densités, des températures et des compositions différentes. Ces différentes régions décrites précédemment sont liées et correspondent à différents stades du cycle de la matière illustré dans la figure 1.7.

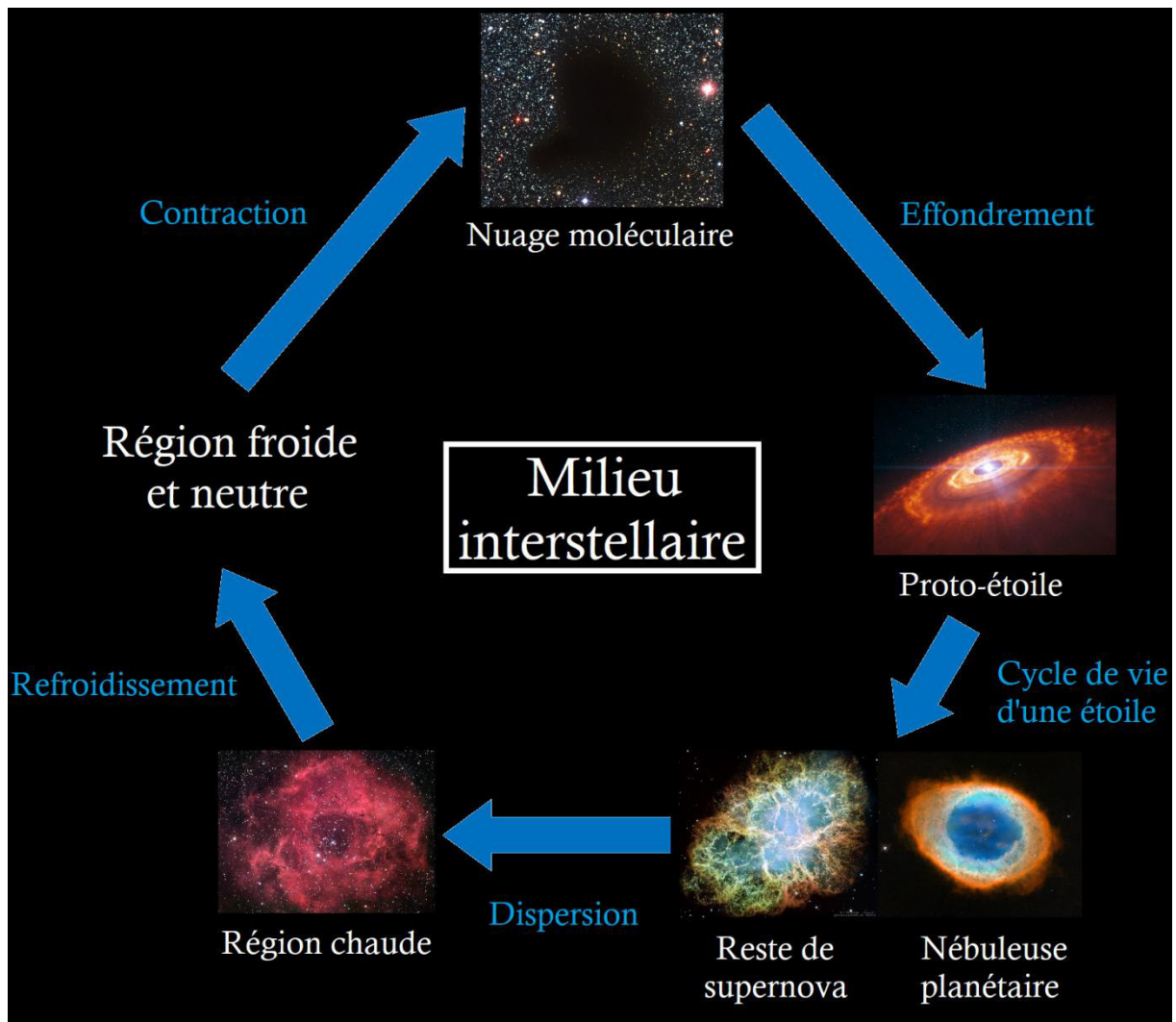


Figure 1.7 : Cycle de la matière dans le milieu interstellaire. **Crédit photo :** NASA ESA Hubble Robert Gendler, ESO.

Dans le milieu interstellaire, la matière tend dans un premier temps vers un refroidissement ainsi qu'à une densification représentée par le passage d'un milieu chaud à un nuage moléculaire.

La matière va continuer à se densifier mais va par la suite se réchauffer lors de la formation d'une proto-étoile et du cycle de vie d'une étoile.

Lors de la fin de vie d'une étoile, la matière va à nouveau se disperser puis se refroidir jusqu'à revenir aux régions chaudes.

Les différentes étapes du cycle de la matière vont être présentées en partant d'une région chaude. Dans un premier temps le passage d'une région chaude contenant des atomes à un milieu froid contenant des molécules va être présenté. Par la suite l'effondrement d'un nuage moléculaire vers la formation d'une proto-étoile est présenté. Dans une dernière partie le cycle de vie de l'étoile est présenté.

2.1. Du nuage atomique au nuage moléculaire

La première étape vers la formation d'un nuage moléculaire dense est la transition d'une région chaude et neutre vers une région froide et neutre ([Ballesteros-Paredes et al. 2020](#)).

Dans le milieu interstellaire les régions neutres sont en équilibre de pression et de température. En effet, un premier état d'équilibre est atteint dans les régions chaudes et neutres qui ont une température de 10000 K et une densité de l'ordre de 0,2 à 0,5 particules cm^{-3} . Un deuxième état d'équilibre est atteint dans les régions froides et neutres qui ont une température de 100 K et une densité de l'ordre de 20 à 50 particules cm^{-3} . Ainsi les régions froides et neutres sont environ 100 fois plus denses et 100 fois plus froides que les régions chaudes et neutres.

La transition entre ces deux états d'équilibre va être permise par le phénomène d'instabilité thermique. L'instabilité thermique est liée au refroidissement des atomes et en particulier à la désexcitation des atomes H, O et C des régions chaudes et neutres ([Wolfire et al. 2003](#)). Pour des densités de quelques dizaines de particules par cm^3 , ce refroidissement a peu de dépendance avec la température. Cependant le refroidissement est proportionnel au carré de la densité tandis que le chauffage est proportionnel à la densité. Il existe ainsi un domaine instable de température entre 5000 et 100 K pour des densités de quelques dizaines de particules par cm^3 ([Ballesteros-Paredes et al. 2020](#)). Ainsi, lorsque le gaz des régions chaudes est refroidi par la désexcitation des atomes, celui-ci entre dans ce domaine instable de densité et température. Il va alors se contracter jusqu'à atteindre l'état l'équilibre des régions froides et neutres soit une température de 100 K et une densité de 20 à 50 particules cm^{-3} .

La gravitation joue également un rôle dans la transformation du nuage diffus en nuage moléculaire. Les atomes vont se rapprocher jusqu'à atteindre un équilibre gravitationnel. La densité devient alors suffisamment importante pour induire la réaction entre les atomes d'hydrogène conduisant à la formation d'hydrogène moléculaire.

Dans certaines régions, l'augmentation de la densité permet également d'abaisser la température de 10000 à 10 K ([Ballesteros-Paredes et al. 2020](#)).

2.2. Du nuage moléculaire à la proto-étoile

La contraction des régions neutres et froides mène donc à la formation de nuages moléculaires denses ayant des températures comprises entre 5 et 30 K et des densités supérieures à 10^4 particules cm^{-3} . Les nuages moléculaires sont en équilibre hydrostatique entre pression interne et gravitation. Ils ne s'effondrent pas car il existe une force due au champ magnétique interstellaire et au gradient de pression interne. Cependant cet équilibre peut être rompu par différents phénomènes physico-chimiques. En effet l'effondrement des nuages moléculaires peut se produire lorsque l'équilibre est perturbé par les différents phénomènes du milieu interstellaire tels que les explosions de supernovas, les vents solaires, la photoionisation ou les interactions ou collisions avec des zones de haute densité comme les bras spiraux de galaxies ou les autres nuages moléculaires (Chevance et al. 2020). L'effondrement du nuage moléculaire va mener à la formation d'un noyau protostellaire appelé cœur chaud (hot core).

2.3. Cycle de vie des étoiles

Le noyau protostellaire va également continuer à se réchauffer et à accumuler de la matière jusqu'à avoir une masse finale. Il existe deux évolutions possibles pour une proto-étoile qui dépendent de sa masse finale comme illustré dans la figure 1.8.

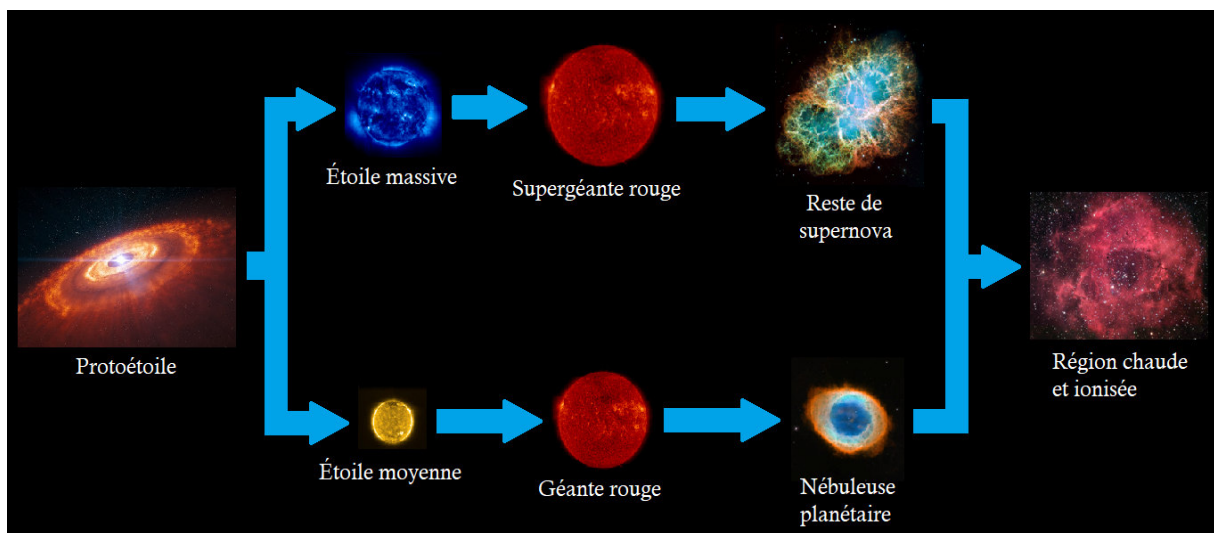


Figure 1.8 : Représentation schématique du cycle de vie des étoiles. **Crédit photo :** NASA, ESA, SoHO, Robert Gendler, Judy Schmidt.

Si la proto-étoile a une masse comprise entre $0,075$ et $1,5 M_{\odot}$ (masse solaire : $1 M_{\odot} = 2 \times 10^{30}$ kg), il va se former une étoile moyenne qui évoluera ensuite en géante rouge tandis que si la proto-étoile a une masse supérieure à $8 M_{\odot}$, il va se former une étoile massive qui évoluera ensuite en supergéante rouge.

Lorsqu'une proto-étoile atteint $0,075 M_{\odot}$, elle atteint également une température nécessaire à la fusion de l'hydrogène. Elle est alors considérée comme une étoile. Les étoiles peuvent être classées selon leurs températures effectives de surface, leurs luminosités et leurs magnitudes absolues selon le diagramme de Hertzsprung-Russell présenté dans la figure 1.9.

Le diagramme de Hertzsprung Russel peut être divisé en plusieurs régions. Ainsi sont distinguées les étoiles supergéantes (Ia et Ib), caractérisées par une luminosité 10^5 fois supérieure à celle du Soleil et une magnitude absolue comprise entre -7 et -10 . Ce sont des étoiles très massives ayant des températures de surface très variables : 20000 K pour Rigel et 3200 K pour Bételgeuse. Il existe également les étoiles géantes (II et III) et sous géantes (IV) caractérisées par une luminosité de 5 à 1000 fois supérieure à celle du Soleil et une magnitude absolue comprise entre $+4$ et -3 . La plupart des étoiles observées se situent dans la séquence principale (V). La séquence principale correspond à toutes les étoiles qui fusionnent l'hydrogène en hélium. Ces étoiles peuvent avoir des températures, des luminosités et des magnitudes absolues très variables qui sont dépendantes de leur masse.

Les étoiles peuvent également être classées en 7 catégories appelées classes spectrales : O, B, A, G, F, K et M publié dans le "Henry Draper Catalogue" qui inventorie et classifie 225 300 étoiles du ciel. Les classes spectrales des étoiles vont dépendre de la température, de la couleur et des différents éléments détectés présentés dans le tableau 1.1. Les étoiles les plus chaudes et les plus lumineuses vont être caractérisées par un spectre contenant les raies d'éléments légers tandis que les étoiles les plus froides et les moins lumineuses vont être caractérisées par un spectre contenant les raies d'éléments lourds.

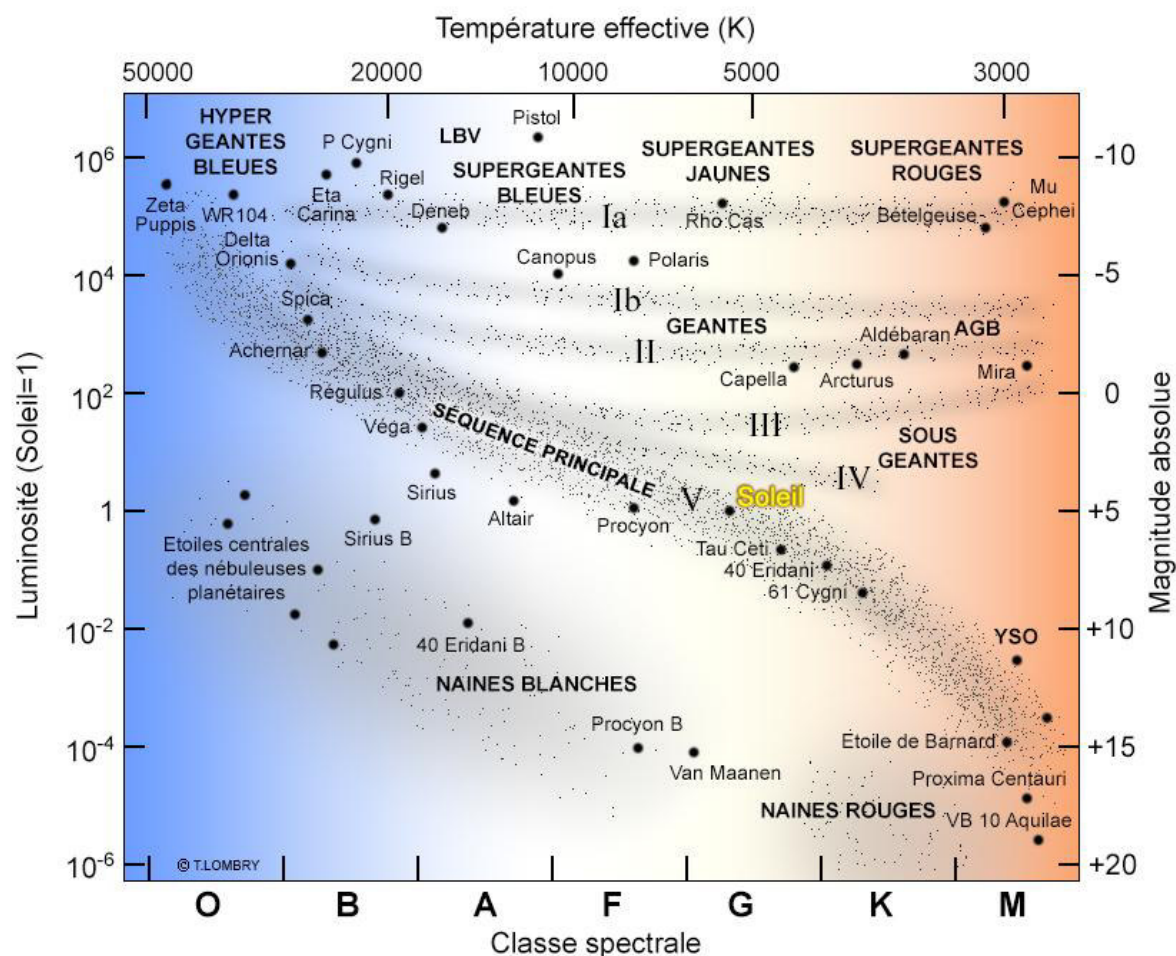


Figure 1.9 : Diagramme de Hertzsprung-Russell présentant la classification et l'évolution des étoiles en fonction de leur température et de leur luminosité (Crédit : T. Lombry).

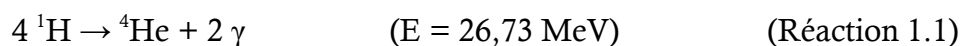
Tableau 1.1 : Classification des étoiles en 7 classes spectrales (^aCannon et Pickering 1918 ; ^bGiridhar 2010 ; ^cHabets et Heintze 1981). Ls correspond à la Luminosité solaire.

Classe ^a	Température (K) ^b	Couleur ^{a,b}	Luminosité (Ls) ^c	Elements observables ^b
O	> 25 000 K	Bleu	> 30 000	H, He, Si, O, N, C
B	10 000-25 000	bleu-blanc	25-30 000	H, He, Si, O, N, C, Mg
A	7 500-10 000	blanc	25-5	H, C, N, O, Fe, Mg, Ca
F	6 000-7 500	jaune-blanc	1,5-5	H, Ca, K, Ti, Fe, Sr
G	5 000-6 000	jaune	0,6-1,5	H, Fe, Ca, Cr, Ti, MgH
K	3 500 - 5 000	Orange	0,08-0,6	Cr, Fe, Ca, K, TiO, VO
M	2 000-3 500	Rouge-orange	< 0,08	Fe, Ca, TiO, VO, LaO

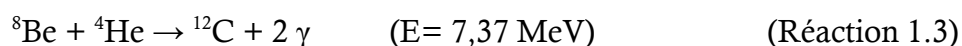
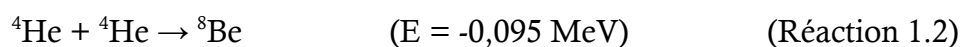
Les étoiles sont en équilibre hydrostatique entre force gravitationnelle et force de pression. La force gravitationnelle vient de l'interaction entre les particules composant l'étoile. Cette force est dirigée de la surface vers le centre de l'étoile et conduit ainsi vers la contraction de l'étoile.

Dans les étoiles, la force gravitationnelle est contrebalancée par les forces de pression. Les forces de pression sont induites par l'énergie libérée par les réactions nucléaires se produisant au cœur de l'étoile. Elles sont dirigées du centre vers l'extérieur de l'étoile ce qui tend à l'expansion de l'étoile.

Au cours de la vie de l'étoile, plusieurs réactions nucléaires peuvent se produire. Les étoiles commencent par la fusion de l'hydrogène. La fusion de l'hydrogène se produit lorsque le cœur atteint une température de 10 millions de Kelvins ([Fowler 1958](#)). La fusion de l'hydrogène via la réaction proton-proton mène à la formation de l'hélium (Réaction 1.1)

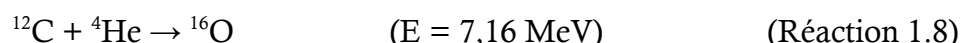
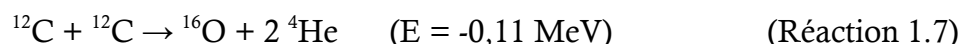
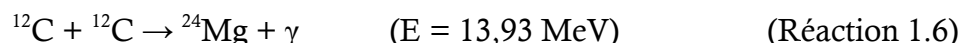
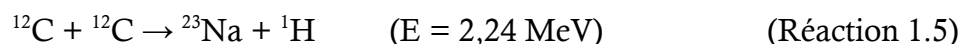
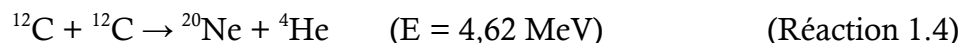


Lorsque l'étoile a consommé tout son hydrogène, l'énergie libérée n'est plus suffisante pour s'opposer à la force gravitationnelle. Le cœur de l'étoile va alors se contracter et la température de l'étoile va augmenter. Lorsque le cœur de l'étoile atteint 100 millions de Kelvins, la fusion de l'hélium peut se produire ([Salpeter 1952](#)). Cette fusion produisant de l'énergie s'opposant à la force gravitationnelle, la contraction de l'étoile ralentie et un nouvel équilibre est atteint. La fusion de l'hélium va d'abord produire du béryllium (Réaction 1.2). Il est cependant très instable et va immédiatement régir avec un autre noyau d'hélium pour former du carbone (Réaction 1.3).

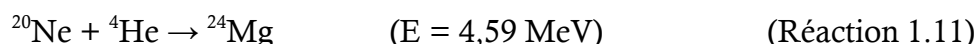
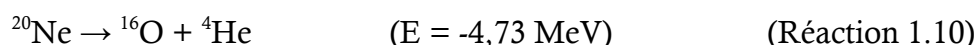
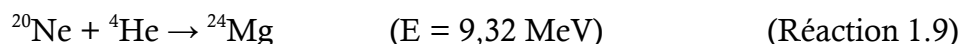


De manière analogue à l'hydrogène, la consommation de tout l'hélium va conduire à une nouvelle contraction du cœur de l'étoile et une augmentation de température. Un nouvel état d'équilibre est atteint lorsqu'une température de 700 millions de Kelvins est atteinte dans le noyau de l'étoile. L'effondrement gravitationnel est ralenti par l'énergie induite par la fusion du carbone ([Atwood 1990](#) ; [Bennett et al. 2018](#)).

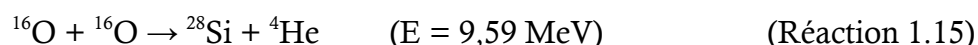
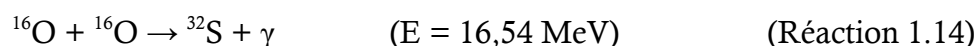
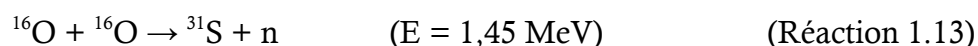
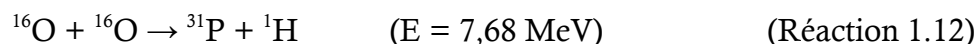
Le carbone peut fusionner pour former le néon (Réaction 1.4), le sodium (Réaction 1.5) ou le magnésium (Réaction 1.6). La fusion de deux carbones peut enfin conduire à la formation d'oxygène (Réaction 1.7). Cependant cette réaction est minoritaire car elle est endothermique et va dans le sens de l'effondrement gravitationnel. L'oxygène peut autrement être formé par la fusion du carbone avec l'hélium (Réaction 1.8).



La consommation de tout le carbone va conduire à une nouvelle contraction du cœur de l'étoile. Lorsqu'il atteint une température de 1,5 milliards de Kelvins, la fusion du néon se produit ([Atwood 1990](#)). De manière similaire au carbone, la fusion de néon mène à la formation de magnésium (Réaction 1.9). L'oxygène est formé par la fission du néon (Réaction 1.10). Cette réaction étant endothermique, dans les étoiles la réaction inverse reformant le néon va plutôt se produire ([Jones et al. 2014](#)). L'oxygène peut alors autrement être formé par la fusion de deux néons (Réaction 1.11).



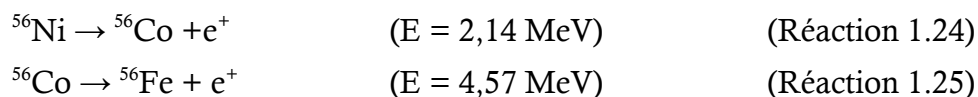
La consommation de tout le néon va induire une nouvelle contraction du cœur de l'étoile jusqu'à 2,1 milliards de Kelvin, température nécessaire à la fusion de l'oxygène ([Woosley et al. 2002](#) ; [Jones et al. 2014](#)). La fusion de l'oxygène mène à la formation de phosphore (Réaction 1.12), de deux isotopes du soufre ^{31}S (Réaction 1.13) et ^{32}S (Réaction 1.14) et du silicium (Réaction 1.15). Le silicium est également formé par la fusion entre carbone et oxygène (Réaction 1.16).



Lorsque le cœur de l'étoile a consommé tout l'oxygène, la contraction de l'étoile va reprendre jusqu'à atteindre une température de 3,5 milliards de Kelvins suffisante pour la fusion du silicium (Bodansky et al. 1968 ; Atwood 1990). Le silicium et ses éléments fils vont successivement réagir avec l'hélium pour former des éléments de plus en plus lourds : le soufre (Réaction 1.17), l'argon (Réaction 1.18), le calcium (Réaction 1.19), le titane (Réaction 1.20), le chrome (Réaction 1.21), le fer (Réaction 1.22) et le nickel (Réaction 1.23).

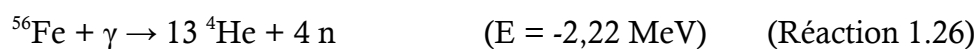


Au-delà du nickel, il ne va plus y avoir de réaction de fusion. Ces réactions deviennent endothermiques et ne vont plus s'opposer à l'effondrement gravitationnel. De plus le ^{56}Ni formé n'est pas stable (Churazov et al. 2014) et va se désintégrer en ^{56}Co (Réaction 1.24) qui se désintègre en ^{56}Fe (Réaction 1.25).



La désintégration successive du ^{56}Ni en ^{56}Fe libère des positrons (e^+) et de l'énergie. Le temps de demi-vie du ^{56}Ni est d'environ 6 jours tandis que le temps de demi-vie du ^{56}Co est d'environ 120 jours.

Lorsque le fer est produit par l'étoile, celle-ci va continuer à se contracter. Il va ensuite se former des neutrons dans le cœur de l'étoile et de l'énergie va être libérée sous forme de rayonnement gamma. Ces rayonnements vont réagir avec le ^{56}Fe et le dissocier en ^4He (Réaction 1.26).



Cette réaction absorbe de l'énergie et va favoriser l'effondrement gravitationnel de l'étoile. Les couches supérieures vont ainsi s'effondrer puis rebondir sur le cœur de l'étoile. Une onde de choc va expulser les couches supérieures de l'étoile créant alors une supernova.

Ainsi, 6 états d'équilibre peuvent être atteints dans le cycle de la vie des étoiles. L'énergie libérée par les fusions successives de l'hydrogène, de l'hélium, du carbone, du néon, de l'oxygène et du silicium va contrebalancer la force de gravitation et éviter l'effondrement gravitationnel de l'étoile. Cependant toutes les étoiles ne parviennent pas jusqu'à la fusion du silicium et du fer. La masse initiale de l'étoile va avoir une influence sur sa durée de vie.

Pour que les réactions thermonucléaires se produisent, l'astre formé lors de l'effondrement du nuage moléculaire doit avoir une masse d'au moins $0,075 M_{\odot}$. En dessous de cette masse, ce ne sera pas suffisant pour atteindre la température nécessaire à la fusion de l'hydrogène. Ces astres dont la masse est comprise entre $0,015$ et $0,075 M_{\odot}$ (soit entre 15 et 80 fois la masse de Jupiter) sont appelées naines brunes. Ce sont des astres ayant une masse entre les étoiles et les planètes.

Pour des étoiles ayant des masses comprises entre $0,075$ et $1,5 M_{\odot}$ la contraction ne pourra pas faire monter suffisamment la température pour atteindre la fusion du fer. En effet les étoiles comme le Soleil vont s'arrêter à la fusion du carbone et finir en nébuleuse planétaire.

3. La chimie du milieu interstellaire

3.1. La diversité chimique du milieu interstellaire

Bien que l'hydrogène, l'hélium et le lithium soient créés lors du Big Bang, il a été vu précédemment que les éléments plus lourds que le lithium sont formés au cours du cycle de la matière. En effet, des éléments allant du béryllium de numéro atomique 4 au nickel de numéro atomique 28 sont formés lors des réactions chimiques de fission et de fusion se produisant durant la nucléosynthèse stellaire. Les éléments plus lourds que le nickel sont formés lors des supernovas des étoiles durant la nucléosynthèse explosive. L'abondance des éléments chimiques dans l'Univers a été observée à travers l'abondance des éléments composants notre Système solaire présenté dans la figure 1.10.

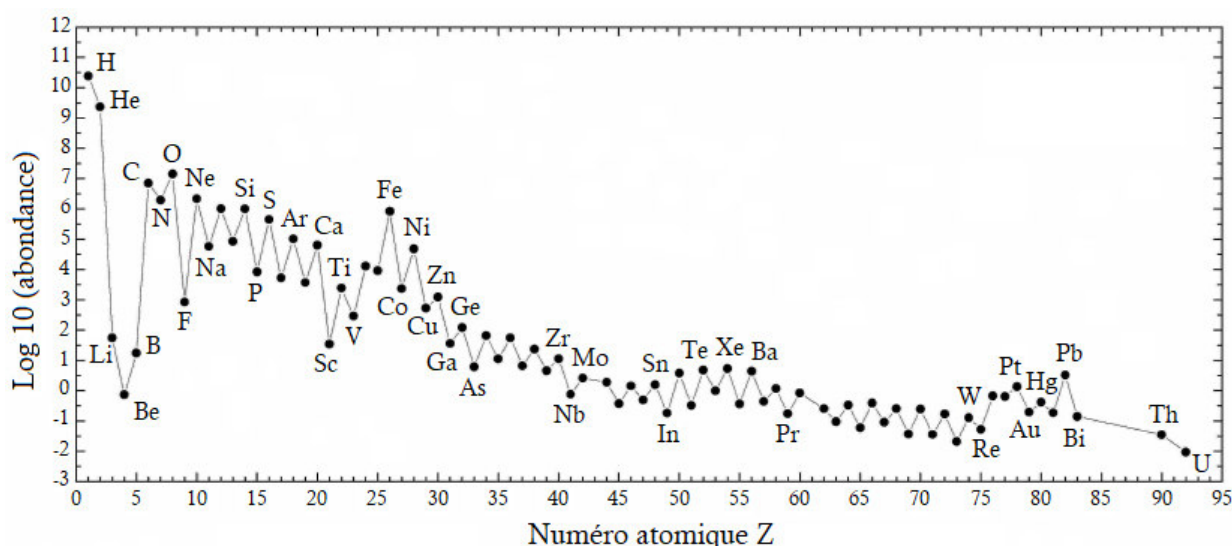


Figure 1.10 : Abondance des éléments chimiques dans le Système solaire (de Diehl 2013). L'abondance du silicium (Si) est normalisée à 10^6 .

L'élément le plus abondant de l'Univers est l'hydrogène suivi de l'hélium ayant une abondance relative de 8×10^{-2} par rapport à H. Les autres éléments abondants sont l'oxygène, le carbone, le néon et l'azote avec des abondances relatives de respectivement 5×10^{-4} , 3×10^{-4} , 1×10^{-4} et 7×10^{-5} par rapport à H (Lodders 2019).

Il est à noter que le lithium, le béryllium et le bore, respectivement de numéro atomique 3, 4 et 5 sont peu abondants par rapport à l'oxygène, le carbone, le néon et l'azote de numéro atomique plus élevé. En effet, le lithium et le bore ne sont pas formés lors de la nucléosynthèse stellaire. Le béryllium bien que formé lors de la fusion de l'hélium lors de la nucléosynthèse stellaire n'est pas stable et fusionne avec d'autres noyaux d'hélium pour former le carbone (Réaction 1.3).

L'abondance du fer est liée au fait qu'il est le dernier élément formé de la nucléosynthèse stellaire et qu'il n'est que peu consommé car sa fusion entraîne l'effondrement gravitationnel de l'étoile.

Il serait intéressant d'analyser comment ces éléments se recombinaient pour former des molécules. Dans le milieu interstellaire, ces recombinaisons sont observées dans les nuages moléculaires, où la densité y est suffisamment importante pour la formation de molécules.

Plus de 250 molécules ont été détectées dans le milieu interstellaire et les enveloppes circumstellaires comme présenté dans le tableau 1.2 (d'après le recensement en octobre 2021 sur <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules>). Ces molécules contiennent de 2 atomes (tel que le dihydrogène H_2) à 70 atomes (tel que le fullerène C_{70}) et regroupent 19 éléments chimiques.

Tableau 1.2 : Molécules détectées dans le milieu interstellaire et les enveloppes circumstellaires. Les molécules organiques détectées sont mises en valeur en rouge (Source : <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules> en octobre 2021).

2 atomes	3 atomes	4 atomes	5 atomes	6 atomes	7 atomes	8 atomes	9 atomes
H ₂	H ₃ ⁺	CH ₃	CH ₄	C ₂ H ₄	1-C ₂ H ₅	CH ₃ CHNH	C ₃ H ₆
HeH ⁺	CH ₂	NH ₃	NH ₄ ⁺	CH ₃ OH	CH ₃ NH ₂	CH ₃ SiH ₃	(CH ₃) ₂ O
CH	NH ₂	H ₃ O ⁺	H ₂ CNH	C ₃ H ₃	CH ₃ C ₂ H	CH ₂ CHCCH	CH ₃ CH ₂ OH
CH ⁺	H ₂ O	C ₂ H ₂	H ₂ COH ⁺	CH ₃ CN	CH ₃ CHO	CH ₂ CHCHO	CH ₃ CH ₂ CN
NH	H ₂ O ⁺	HCNH ⁺	SiH ₄	CH ₃ NC	c-C ₂ H ₄ O	H ₂ NCH ₂ CN	CH ₃ CONH ₂
OH	C ₂ H	H ₂ CN	CH ₃ O	H ₂ CCNH	H ₂ CCHOH	HCOOCH ₃	CH ₃ NHCHO
OH ⁺	HCN	H ₂ CO	NH ₂ OH	CH ₂ CHO	CH ₂ CHCN	CH ₃ COOH	CH ₃ CH ₂ SH
HF	HNC	H ₂ O ₂	c-C ₃ H ₂	CH ₃ CO ⁺	HCCCHNH	CHOCH ₂ OH	CH ₃ C ₄ H
C ₂	HCO	c-C ₃ H	1-C ₃ H ₂	CHONH ₂	CH ₃ NCO	H ₂ NCONH ₂	H ₂ C ₃ HCCH
CN	HCO ⁺	1-C ₃ H	H ₂ CCN	CH ₃ SH	HOCH ₂ CN	CH ₃ C ₃ N	HC ₃ HCHCN
CN ⁻	HOC ⁺	C ₃ H ⁺	H ₂ C ₂ O	1-H ₂ C ₄	c-C ₃ HCCH	CH ₂ CCHCN	H ₂ CCHC ₃ N
N ₂	N ₂ H ⁺	HCCN	H ₂ NCN	1-HC ₄ H	C ₆ H	HCCCH ₂ CN	C ₈ H
SiH	HNO	HCCO	HNCNH	HC ₃ NH ⁺	C ₆ H ⁻	C ₆ H ₂	C ₈ H ⁻
CO	HO ₂	HNCN	H ₂ NCO ⁺	c-H ₂ C ₃ O	HC ₅ N	1-HC ₆ H	HC ₇ N
CO ⁺	H ₂ S	HNCO	HCOOH	HNCHCN	HC ₄ NC	HC ₅ NH ⁺	HC ₇ O
NO	HS ₂	HCNO	C ₄ H	SiH ₃ CN	HC ₅ O	C ₇ H	
NO ⁺	C ₃	HOCN	C ₄ H ⁻	C ₃ H	MgC ₅ N	MgC ₆ H	
CS	H ₂ Cl ⁺	PH ₃	CH ₃ Cl	1-HC ₄ N			
CF ⁺	C ₂ N	HOCO ⁺	HC ₃ N	H ₂ C ₃ S			
O ₂	C ₂ O	H ₂ CS	HC ₂ NC	HCSCCH			
SH	NCO	HONO	HNC ₃	MgC ₄ H			
SH ⁺	HCP	MgC ₂ H	HC ₃ O ⁺	C ₅ N			
HCl	AlOH	C ₃ N	NCCNH ⁺	C ₅ N ⁻			
HCl ⁺	CO ₂	C ₃ N ⁻	HCOCN	C ₅ S			
ArH ⁺	N ₂ O	HMgNC	H ₂ C ₂ S				
SiC	HCS	C ₃ O	C ₅				
SiN	HCS ⁺	CNCN	HCOSH				
CP	HSC	HCCS	HC ₃ S ⁺				
AlO	NaCN	HNCS	HCSCN				
SiO	MgCN	HSCN	MgC ₃ N				
PN	MgNC	c-SiC ₃	C ₄ Si				
NS	c-SiC ₂	C ₃ S	C ₄ S				
NS ⁺	AlNC						
AlF	SiCN						
PO	SiNC						
SO	CCP			10 atomes	11 atomes	12 atomes	12+ atomes
SO ⁺	C ₂ S			(CH ₃) ₂ CO	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂	C ₂ H ₅ OCH ₃	c-C ₆ H ₅ CN
NaCl	NCS			CH ₃ CH ₂ CHO	c-C ₅ H ₆	n-C ₃ H ₇ CN	c-C ₉ H ₈
SiS	OCS			CH ₃ CHCH ₂ O	C ₂ H ₅ OCHO	i-C ₃ H ₇ CN	HC ₁₁ N
AlCl	SO ₂			(CH ₂ OH) ₂	CH ₃ OCOCH ₃	c-C ₆ H ₆	C ₁₀ H ₇ CN
TiO	KCN			CH ₃ OCH ₂ OH	CH ₃ COCH ₂ OH	c-C ₅ H ₅ CN	C ₁₀ H ₇ CN
VO	CaNC			C ₂ H ₅ NCO	CH ₃ C ₆ H	c-C ₅ H ₅ CN	C ₆₀
FeO	Si ₂ C			c-C ₆ H ₄	HC ₉ N		C ₆₀ ⁺
KCl	TiO ₂			CH ₃ C ₅ N			C ₇₀
	FeCN			H ₂ CCCHC ₃ N			

Dans le cadre de la thèse, des molécules organiques complexes sont étudiées. Les molécules organiques sont définies comme des composés contenant du carbone (C) lié à de l'hydrogène (H). Elles peuvent également contenir d'autres éléments chimiques tels que l'azote (N), l'oxygène (O), le phosphore (P) ou le soufre (S) mais également des halogènes tels que le fluor (F) ou le chlore (Cl). Dans le domaine astrochimique, les molécules organiques sont considérées comme complexes lorsqu'elles contiennent 6 atomes ou plus de C, H, O, N, S et P.

Dans le milieu interstellaire, la matière existe sous forme gaz et sous forme solide. En masse, il est composé à 99 % de gaz et 1 % de poussières (Öberg 2016). La phase gaz du milieu interstellaire est principalement composée d'atomes d'hydrogène. Des éléments plus lourds tels que le carbone, l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre sont également présents.

Ainsi, plus de 140 molécules organiques ont été détectées dans le milieu interstellaire dont près de 100 considérées comme complexes.

3.2. Les réactions chimiques du milieu interstellaire

Le milieu interstellaire est un milieu extrême d'un point de vue chimique. En effet, la matière présente est soumise aux nombreuses réactions chimiques pouvant se produire dans le milieu interstellaire. Les réactions chimiques du milieu interstellaire peuvent être divisées en deux catégories : les réactions en phase gaz et les réactions en phase solide se produisant à la surface des grains de poussière interstellaire.

3.2.1. Les réactions en phase gaz

La phase gaz du milieu interstellaire est principalement composée d'atomes neutres ou ionisés. Les molécules, neutres ou ionisées sont retrouvées uniquement dans les nuages moléculaires. La plupart des réactions en phase gaz impliquent des interactions rayonnement-matière. En effet, outre les nuages moléculaires, les régions contenant des gaz ont des densités très faibles et ainsi des probabilités d'interaction entre les atomes neutres et les ions très faibles.

Les réactions en phase gaz peuvent être divisées en trois classes : les réactions de formation, les réactions de destruction et les réactions de réarrangement (Ceccarelli 2005).

Les réactions de formation correspondent à l'association entre atomes et/ou molécules qui va mener à la création de nouvelles liaisons chimiques conduisant ainsi à la formation de molécules plus complexes. Parmi les réactions de formation, il existe les réactions d'association radiative et d'association par détachement électronique.

L'association radiative se rapporte à la réaction entre deux espèces menant à la création de liaison entre ces deux espèces ainsi qu'à un rayonnement électromagnétique. La formation de ce rayonnement peut être liée soit à la réaction entre deux espèces neutres (Réaction 1.27) soit à l'association d'un ion atomique ou moléculaire avec un atome ou une molécule neutre (Réaction 1.28).



Dans le milieu interstellaire les associations radiatives mènent à la formation de petites molécules simples, neutres ou ionisées. En effet, les réactions $C + H$ et $C^+ + H$ formant respectivement CH et CH^+ sont des associations radiatives ([Solomon et Klemperer 1972](#)). La réaction d'association par détachement électronique se rapporte à la réaction entre un anion avec un atome ou une molécule neutre menant à la création de liaison entre ces deux espèces ainsi qu'à la libération d'un électron (Réaction 1.29).



Dans les nuages moléculaires, H_2 est formé en phase gaz de manière minoritaire par la réaction d'association par détachement électronique $H^- + H$ ([Chen et Peacher 1968](#)).

Les réactions de destruction correspondent à la rupture des liaisons chimiques d'une molécule par rayonnements électromagnétiques ou cosmiques conduisant à la formation de petites molécules. Deux types de réactions de destruction peuvent se produire : la réaction de photodissociation et la réaction de dissociation par attachement électronique. La réaction de photodissociation correspond à l'interaction entre une molécule (Réaction 1.30) ou un ion (Réaction 1.31) et un rayonnement électromagnétique, le plus souvent dans le domaine des UV. Ce rayonnement mène à la fragmentation de la molécule.



Les réactions de photodissociation peuvent se produire dans toutes les régions où le rayonnement électromagnétique peut se propager. Ainsi, dans les nuages moléculaires denses où les rayonnements UV sont absorbés, la photodissociation est minoritaire mais pas inexistante. En effet, des UV secondaires peuvent être formés au sein des nuages moléculaires denses par l'interaction entre le rayonnement cosmique et H_2 . Toutefois, aux abords de ces nuages, les rayonnements UV vont être abondants et vont interagir avec la matière créant ainsi une région de photodissociation. Dans ces régions, de nombreuses molécules ou ions peuvent être dissociés tels que CO en C + O ([van Dishoeck et Black 1988](#)) ou HeH^+ en $He^+ + H$ et $H^+ + He$ ([Loreau et al. 2013](#)).

Les ions présents dans ces régions peuvent également être dissociés par réaction de dissociation par attachement électronique. Cette réaction correspond à l'interaction entre un ion et un électron conduisant à la rupture de la liaison et à la formation de deux fragments neutres (Réaction 1.32).



Dans les nuages moléculaires, la réaction de H_3O^+ avec un électron mène à la formation de $H_2O + H$ ([Jensen et al. 2000](#))

Les réarrangements correspondent à la destruction puis à la formation de nouvelles liaisons chimiques. En phase gaz, des réactions entre deux molécules neutres (Réaction 1.33) et des réactions entre une molécule neutre et un ion (Réaction 1.34) peuvent être observées.



Dans les nuages moléculaires la réaction entre C et CH mène à la formation de $C_2 + H$ ([Smith et al 2004](#)) tandis que la réaction entre H_2^+ et H_2 mène à la formation de H_3^+ et H ([Herbst 2005](#)).

Des changements d'état atomique peuvent également se produire dans le milieu interstellaire. En effet des réactions de photoionisation correspondant au passage d'un état neutre à un état ionisé sont observées (Réaction 1.35). De plus, la réaction de transfert de charge entre un ion atomique ou moléculaire avec un atome ou une molécule neutre peut également être observée (Réaction 1.36)



La photoionisation est une réaction très répandue dans le milieu interstellaire. En effet, dans les régions chaudes et ionisées, les régions H II et le gaz coronal, les atomes sont très majoritairement sous forme ionisée. Ainsi, peut se produire dans le milieu interstellaire, les ionisations de H en H^+ , de He en He^+ ou de O en O^+ .

Concernant le transfert de charge, il a été mesuré que dans les régions H I du milieu interstellaire il y a un équilibre entre oxygène neutre et oxygène ionisé. En effet, la réaction $O^+ + H$ mène à la formation de $H^+ + O$ (Field et Steigman 1975).

3.2.2. Les réactions en phase solide

La chimie en phase solide a lieu dans les régions du milieu interstellaire où la matière est la plus condensée : les nuages moléculaires denses. Afin de mieux comprendre la chimie en phase solide, il convient de faire un zoom dans la région d'intérêt. Les nuages moléculaires sont composés d'un mélange de gaz et de poussière. Un agrandissement des poussières interstellaires permet de voir qu'elles sont formées de grains microscopiques composés de carbone ou de silicate. Dans ces régions froides que sont les nuages interstellaires, les molécules présentes en phase gaz vont se condenser sur la surface des grains interstellaires comme illustré dans la figure 1.11.

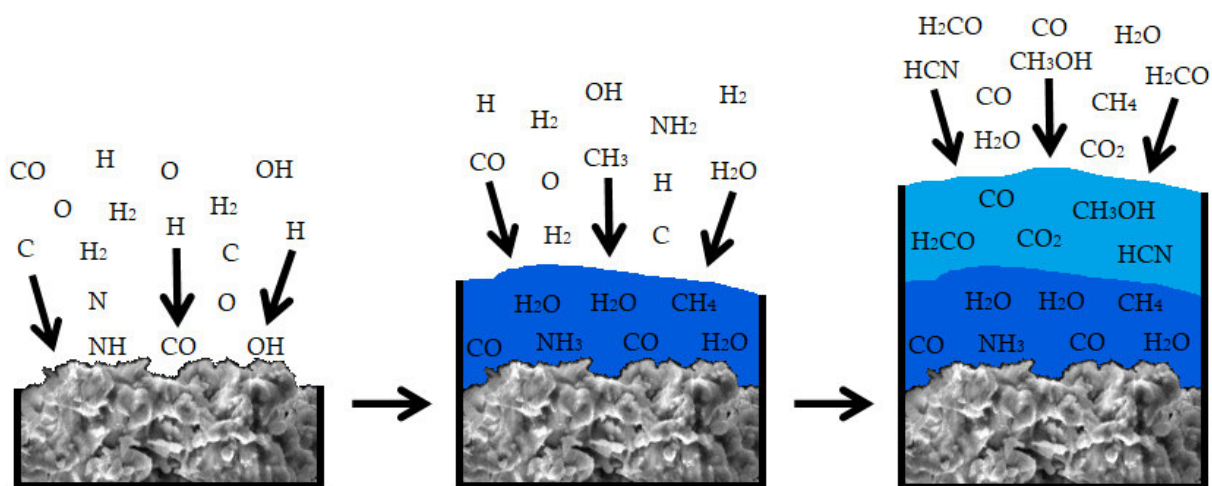


Figure 1.11 : Adsorption des molécules à la surface d'un grain de poussière interstellaire.

Crédit : Hope Ishii, University of Hawaii.

L'épaisseur et le type de la glace va dépendre du type de nuage moléculaire dans lequel les grains de poussière se trouvent. Des glaces plus fines contenant des petites molécules vont être retrouvées dans les nuages moléculaires de faible densité. À l'inverse, des glaces plus épaisses et contenant des molécules organiques plus complexes sont retrouvées dans les nuages moléculaires denses.

Dans les nuages moléculaires diffus, la matière est présente sous forme atomique et moléculaire. Les molécules présentes sont pour la plupart diatomiques. Les molécules diatomiques se condensent directement à la surface du grain créant alors une fine couche de glace. Les molécules présentes dans ces glaces fines peuvent réagir avec les molécules en phase gaz pour former des molécules plus complexes.

Dans les nuages moléculaires translucides, une plus grande partie de la matière est présente sous forme moléculaire. Les glaces formées sont plus épaisses que dans les nuages moléculaires diffus et les molécules retrouvées sont plus complexes.

Dans les nuages moléculaires denses, la densité est assez élevée pour avoir des molécules complexes telles que CH_3OH à la fois en phase gaz et en phase solide. Les glaces formées sont épaisses. Ainsi, les molécules les plus en profondeur de la glace et les plus proches de la surface du grain de poussière interstellaire ne vont pas interagir avec les rayonnements ou la phase gaz.

Ainsi la glace va être composée de trois parties. Il existe la partie profonde de la glace à l'interface du grain où l'on va retrouver les molécules n'interagissant pas avec le rayonnement et la phase gaz mais pouvant interagir avec la phase solide du grain de poussière et le rayonnement cosmique. La deuxième partie correspond à l'intérieur de la glace et va être dominée par les réactions en phase solide entre les molécules composant la glace. Il en résulte une chimie très variable selon la composition de la glace. En effet, de nombreuses molécules sont retrouvées dans les glaces interstellaires. Le tableau 1.3 présente les abondances moyennes des molécules retrouvées dans ces glaces.

Tableau 1.3 : Abondance moyenne des molécules retrouvées dans les glaces interstellaires (Boogert et al. 2015 ; Öberg et al. 2016).

Molécule	Abondance
H_2O	100
CO_2	26
CO	21
CH_3OH	8
NH_3	7
CH_4	5
H_2CO	5

La troisième partie de la glace interstellaire correspond aux molécules situées en surface où on va retrouver une chimie dominée par les interactions entre la phase gaz et la phase solide ainsi que les interactions entre la glace et les rayonnements.

Dans le cadre de la thèse, les glaces épaisses présentes dans les nuages moléculaires denses vont être reproduites et les réactions en surface et dans la glace vont être étudiées. La chimie située à l'interface entre le noyau en carbone ou en silicate du grain de poussière interstellaire et la glace ne va cependant pas être étudiée.

Les glaces formées à la surface des grains de poussière dans les nuages moléculaires vont subir les conditions extrêmes du milieu interstellaire comme schématisé dans la figure 1.12.

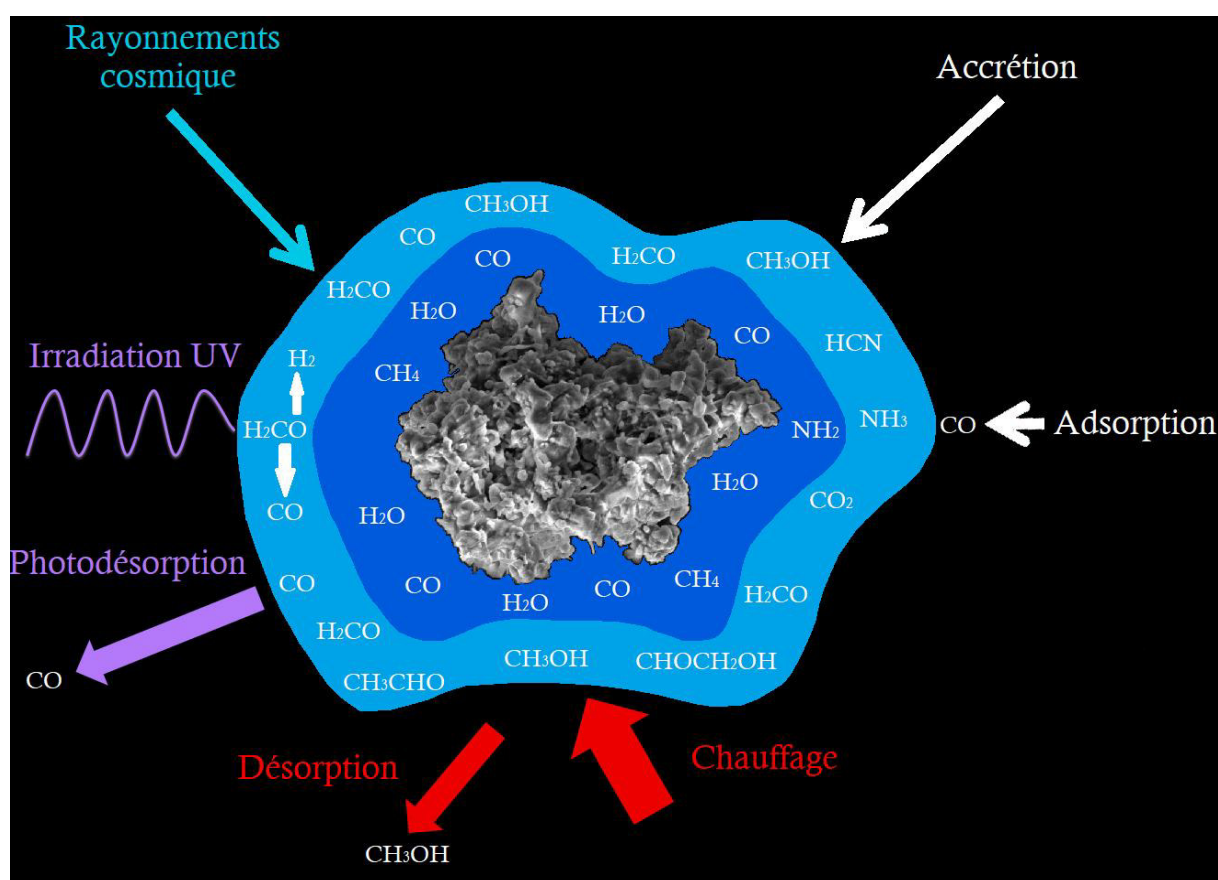


Figure 1.12 : Représentation schématique d'un grain de poussière soumis aux conditions extrêmes du milieu interstellaire. Crédit : Hope Ishii, University of Hawaii.

Les glaces interstellaires peuvent interagir avec le rayonnement ou la matière. En effet, ces glaces peuvent être irradiées par le rayonnement UV. Ces rayonnements énergétiques émis par les étoiles vont provoquer la rupture des liaisons des molécules et créer alors des fragments réactifs de ces molécules appelés radicaux.

Les radicaux peuvent également être formés par l'interaction des molécules avec le rayonnement cosmique.

Les rayons cosmiques sont des particules principalement composées de noyaux d'atomes et d'électrons. Les noyaux d'atomes composent 99 % du rayonnement tandis que les électrons libres représentent 1 %. Les noyaux d'atomes incluent tous les éléments chimiques de l'hydrogène ($Z = 1$) à l'uranium ($Z = 92$). Les éléments les plus abondants de l'Univers, l'hydrogène et l'hélium, représentent 98 % du rayonnement cosmique (Mewaldt et al. 1994). Les particules composant ce rayonnement ont des énergies comprises entre 10^7 eV (soit environ 1×10^9 kJ/mol) à 10^{21} eV (soit environ 1×10^{23} kJ/mol). Ainsi, ce sont des particules très énergétiques pouvant provoquer la rupture de toutes les liaisons chimiques libérant alors les atomes.

Les rayonnements UV et cosmiques sont absorbés par les nuages moléculaires denses. La rupture des liaisons mène à la formation de petites molécules. Ces molécules peuvent également désorber. Ainsi la désorption induite par le rayonnement UV correspond à la photodésorption.

La désorption peut également être induite thermiquement par le chauffage. Le chauffage peut être lié à l'effondrement d'une partie du nuage moléculaire menant à la formation d'une proto-étoile.

Le chauffage de la glace va induire une chimie dans la glace. D'une part, le chauffage des glaces induit la désorption de petites molécules. D'autre part, il va réduire la rigidité de la glace et va permettre aux radicaux formés par l'irradiation UV ou l'exposition aux rayonnements cosmiques, de se recombinaison et de former des molécules plus complexes.

3.3. Les modèles astrophysiques

L'observation de la diversité chimique a mené à se poser des questions sur la formation et l'évolution de molécules organiques de plus en plus complexes.

En effet, des groupes de chercheurs ont ainsi créé des modèles astrophysiques afin d'expliquer la chimie en phase solide ou en phase gaz. Ces modèles sont basés sur le calcul des sections efficaces de photodissociation, des coefficients d'excitation collisionnelle et des potentiels de réaction. Des contributions cinétiques peuvent également être calculées afin de déterminer des chemins réactionnels préférentiels pour la formation de molécules dans le milieu interstellaire. Cela conduit à la formation de schémas chimiques comme illustré dans la figure 1.13.

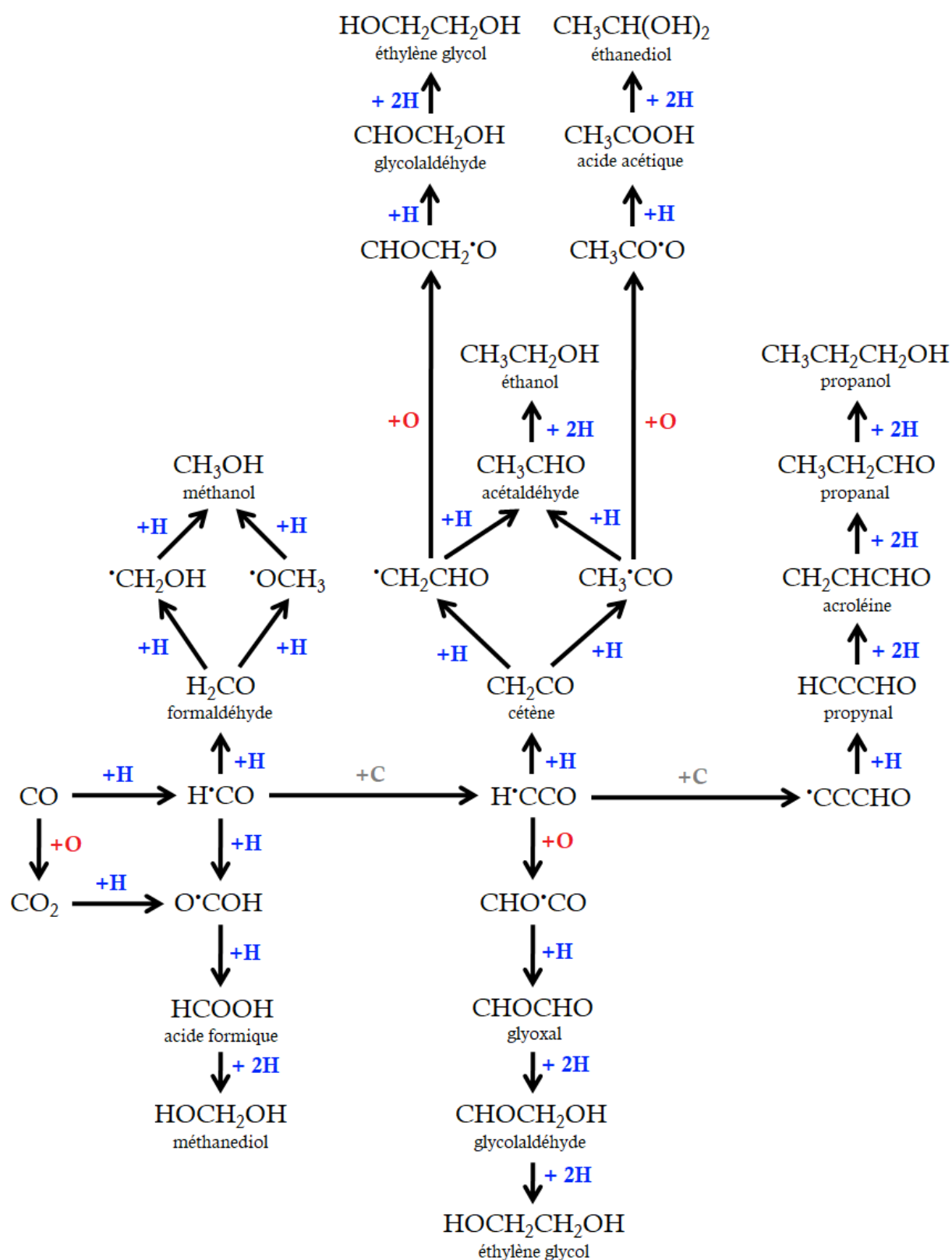


Figure 1.13 : Modèle astrophysique proposant la formation de molécules organiques en phase solide (Fedoseev et al. 2015).

Dans le cadre de la thèse, quatre molécules qui composent ce modèle sont étudiées : le glyoxal (CHOCHO), le glycolaldéhyde (CHOCH₂OH), l'éthylène glycol (HOCH₂CH₂OH) et le méthanol (CH₃OH). Dans ce modèle, l'éthylène glycol est formé par hydrogénation du glycolaldéhyde, lui-même formé par hydrogénation du glyoxal. Le méthanol peut être formé par hydrogénation de CH₂OH ou OCH₃, radicaux formés par hydrogénation du formaldéhyde. Bien que certaines réactions aient été déjà démontrées expérimentalement, d'autres réactions du modèle n'ont jamais été étudiées de façon expérimentale et ne sont proposées que de manière théorique. L'un des objectifs de la thèse est d'apporter une vérification expérimentale à ces modèles astrophysiques.

3.4. La chimie interstellaire au laboratoire : à la recherche de précurseurs de la vie

Depuis 30 ans de nombreuses études ont été réalisées en laboratoire afin de comprendre les mécanismes de formation et d'évolution de molécules organiques complexes dans le milieu interstellaire. Peu à peu, des groupes de recherche se sont intéressés à la formation de molécules prébiotique dans le milieu interstellaire. Les molécules prébiotiques sont des composés organiques à l'origine de la vie qui constituent ainsi les « briques du vivant ». Il existe trois catégories de molécules prébiotiques recherchées dans le milieu interstellaire : les acides aminés, les bases nucléiques et les sucres.

3.4.1. Les acides aminés

Un acide aminé est une molécule organique contenant une fonction acide -COOH et une fonction amine -NH₂. Selon la position de la fonction acide par rapport à la fonction amine, différentes familles d'acides aminés sont caractérisées : les acides α-aminés, les acides β-aminés et les acides δ-aminés présentés dans la figure 1.14.

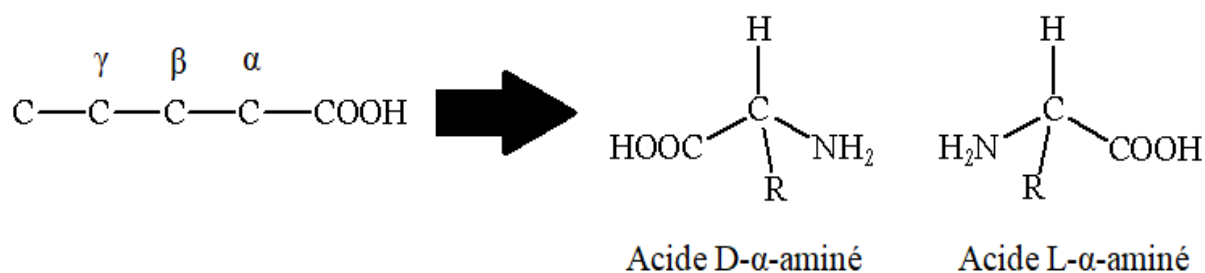


Figure 1.14 : Structure et nomenclature des acides aminés.

La plupart des acides aminés sont des acides α -aminés : la fonction acide et la fonction amine sont portées par le même carbone. Ce carbone porte également un hydrogène ainsi qu'un groupement R, caractéristique de chaque acide aminé. Il en résulte qu'à l'exception de la glycine dont le groupement R correspond à H, les acides aminés sont des composés chiraux ce qui implique qu'ils contiennent un centre d'inversion. Ainsi deux types sont retrouvés : les acides D-aminés et les acides L-aminés.

Parmi les acides aminés, on distingue les acides aminés protéinogènes présentés dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Liste des acides aminés protéinogènes.

Nom	Abréviation		Formule chimique	Masse (en g/mol)	Détection dans le MIS
Acide aspartique	D	Asp	$C_4H_7NO_4$	133,10	Non
Acide glutamique	Q	Gln	$C_5H_9NO_4$	147,13	Non
Alanine	A	Ala	$C_3H_7NO_2$	89,09	Non
Argine	R	Arg	$C_6H_{14}N_4O_2$	174,20	Non
Asparagine	N	Asn	$C_4H_8N_2O_3$	132,12	Non
Cystéine	C	Cys	$C_3H_7NO_2S$	121,16	Non
Glutamine	E	Glu	$C_5H_{10}N_2O_3$	146,14	Non
Glycine	G	Gly	$C_2H_5NO_2$	75,07	Non
Histidine	H	His	$C_6H_9N_3O_2$	155,15	Non
Isoleucine	I	Ile	$C_6H_{13}NO_2$	131,17	Non
Leucine	L	Leu	$C_6H_{13}NO_2$	131,17	Non
Lysine	K	Lys	$C_6H_{14}N_2O_2$	146,19	Non
Méthionine	M	Met	$C_5H_{11}NO_2S$	149,21	Non
Phénylalanine	F	Phe	$C_9H_{11}NO_2$	165,19	Non
Proline	P	Pro	$C_5H_9NO_2$	115,13	Non
Pyrrolysine	O	Pyl	$C_{12}H_{21}N_3O_3$	255,31	Non
Sélénocystéine	U	Sec	$C_3H_7NO_2Se$	168,05	Non
Sérine	S	Ser	$C_3H_7NO_3$	105,09	Non
Thréonine	T	Thr	$C_4H_9NO_3$	119,12	Non
Tryptophane	W	Trp	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	204,23	Non
Tyrosine	Y	Tyr	$C_9H_{11}NO_3$	181,19	Non
Valine	V	Val	$C_5H_{11}NO_2$	117,15	Non

Les acides aminés protéinogènes sont utilisés par le vivant pour créer les protéines. Les protéines sont formées lors de la traduction. Cette étape correspond à la lecture de l'ARN messager par le ribosome. Chaque codon est lu et l'acide aminé correspondant est incorporé. Les acides aminés incorporés sont liés entre eux par une liaison peptidique.

Dans le milieu interstellaire aucun acide aminé n'a été détecté. Cependant des tentatives de détection de l'acide aminé le plus simple, la glycine, ont été réalisées mais sans succès ([Lattalais 2011](#)).

Des expériences réalisées en laboratoire ont permis de mettre évidence la formation d'acides aminés dans les conditions du milieu interstellaire. En effet, l'irradiation de mélange de H_2O , CH_3OH , NH_3 , CO et CO_2 à des concentrations relatives de respectivement 100, 50, 50, 50 et 50 à 12 K mène à la formation de 16 acides aminés dont l'acide aspartique, l'alanine, la sérine et la valine ([Muñoz Caro et al. 2002](#)). D'autres expériences d'irradiation concernant des mélanges composés de H_2O , CH_3OH , NH_3 et HCN à des concentrations relatives de respectivement 100, 10, 5 et 5 ont permis de mettre en évidence la formation d'alanine, de glycine et de sérine ([Bernstein et al. 2002](#)). Plus récemment, il a été montré que l'irradiation UV à 10 K puis le chauffage à température ambiante de mélange de H_2O , CO , CO_2 , CH_3OH , CH_4 and NH_3 menait à la formation d'acide aspartique, d'alanine, de glutamine, de glycine, de leucine et de sérine ([Nuevo et al. 2008](#)).

Des groupes ont alors étudié la formation des acides aminés dans les glaces interstellaires. La glycine peut d'une part être formée par la réaction de Strecker correspondant à l'irradiation UV d'un mélange de H_2CO , NH_3 et HCN en présence de H_2O ([Elsila et al. 2007](#)). D'autre part la glycine peut être formée par recombinaison entre $\text{HCOOH} + \text{NH}_2\text{CH}$, $\text{HCOOH} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{COOH} + \text{NH}_2\text{CH}_2$ ([Pilling et al. 2011](#)).

La non détection des acides aminés peut également être causé par leur réactivité dans les conditions extrêmes du milieu interstellaire. En effet, des études sur la glycine en présence de H_2O ont permis d'estimer que son temps de demi-vie dans les nuages moléculaires denses est de l'ordre de 3×10^6 années ([Ehrenfreund et al. 2001](#)). Plus récemment des recherches sur l'exposition de la glycine à des rayonnements X ([Pernet et al. 2013](#)) menait à sa destruction et à la formation de monoxyde de carbone (CO), de dioxyde de carbone (CO_2), de méthylamine (CH_3NH_2) méthanimine (CH_2NH) et de cyanure d'hydrogène (HCN).

3.4.2. Les bases nucléiques

Les bases nucléiques aussi appelées bases azotées sont des molécules organiques entrant dans la composition des acides nucléiques composant les molécules d'ADN et d'ARN qui contiennent les informations génétiques. Le vivant compte 5 bases nucléiques réparties en deux groupes : les bases puriques contenant l'adénine et la guanine et les bases pyrimidiques contenant la cytosine, la thymine et l'uracile schématisés dans la figure 1.15.

Aucune base nucléique n'a été détectée dans le milieu interstellaire. Cependant des expériences de photolyse réalisées dans les conditions du milieu interstellaire ont permis de mettre en évidence leur formation en laboratoire.

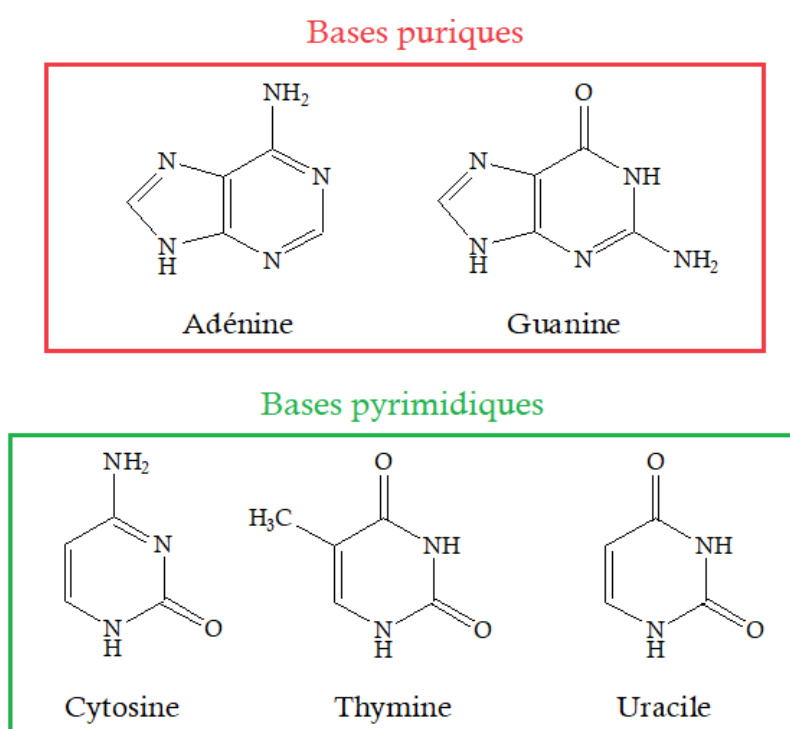


Figure 1.15 : Représentation schématique des bases nucléiques utilisées par le vivant.

En effet, il a été montré que l'irradiation UV de mélanges contenant la pyrimidine en présence de H_2O et NH_3 conduisait à la formation de la cytosine et de la thymine (Nuevo et al. 2012) tandis que l'irradiation des mélanges contenant la purine en présence de H_2O et NH_3 menait à la formation d'adénine et de guanine (Materese et al. 2017).

Plus récemment, des études ont montré que l'irradiation UV à 10 K d'un mélange contenant H₂O, CO, NH₃ et CH₃OH à des concentrations relatives de respectivement 100, 40, 40 et 40 menait à la formation de 4 bases utilisées par le vivant : l'adénine, la cytosine, la thymine et l'uracile (Oba et al. 2019).

Ainsi les bases azotées pourraient être formées dans les glaces interstellaires. Cependant leur mécanisme de formation dans ces glaces reste à ce jour mal connu. Des groupes de chercheurs ont alors proposé des chemins réactionnels permettant leur formation. Dans le vivant les bases azotées sont formées par réaction enzymatique. Dans le milieu interstellaire l'adénine, la cytosine, la guanine et l'uracile seraient formées à partir de H₂O et HCN (Jeilani et al. 2016) tandis que la thymine serait formée à partir de HNCO et CH₃CH₂OH (Wang et Bowie 2012).

Des expériences en laboratoire ont également été réalisées afin d'étudier la stabilité des bases nucléiques dans les conditions du milieu interstellaire. L'exposition de l'adénine à des ions lourds simulant le rayonnement cosmique conduit à sa dégradation et à la formation de CN, CN⁻, C₂H₄N₄, CH₃CN, et (CH₃)₃CNC. Cette molécule reste cependant résistante au rayonnement cosmique car son temps de vie en phase solide dans le milieu interstellaire est estimé à 1×10^7 années (Vignoli Muniz et al. 2017). De manière similaire l'irradiation par proton de l'uracile dans les conditions du milieu interstellaire permet d'estimer son temps de demi-vie à 1×10^7 années (Gerakines et al. 2021).

3.4.3. Les sucres

En astrochimie, les sucres désignent les glucides et plus particulièrement les oses. Les oses sont des molécules organiques contenant carbone, hydrogène et oxygène et présentant une fonction aldéhyde et plusieurs fonctions alcools.

De manière similaire aux acides aminés, les oses présentent un carbone asymétrique et sont chiraux. Ils existent également sous forme D et L. Les oses sont caractérisés par la longueur de leur chaîne carbonée. Ainsi sont distingués les trioses contenant 3 carbones (glycéraldéhyde), les tétroses contenant 4 carbones (érythrose), les pentoses contenant 5 carbones (ribose) et les hexoses contenant 6 carbones (glucose). Les astrochimistes considèrent également le glycolaldéhyde, composé à 2 carbones présentant une fonction aldéhyde et une fonction alcool, comme un sucre (Hollis et al. 2000). Dans le vivant, deux sucres sont considérés comme des molécules prébiotiques intéressantes : le désoxyribose et le ribose présentés dans la figure 1.16, constituants respectifs des molécules d'ADN et d'ARN.

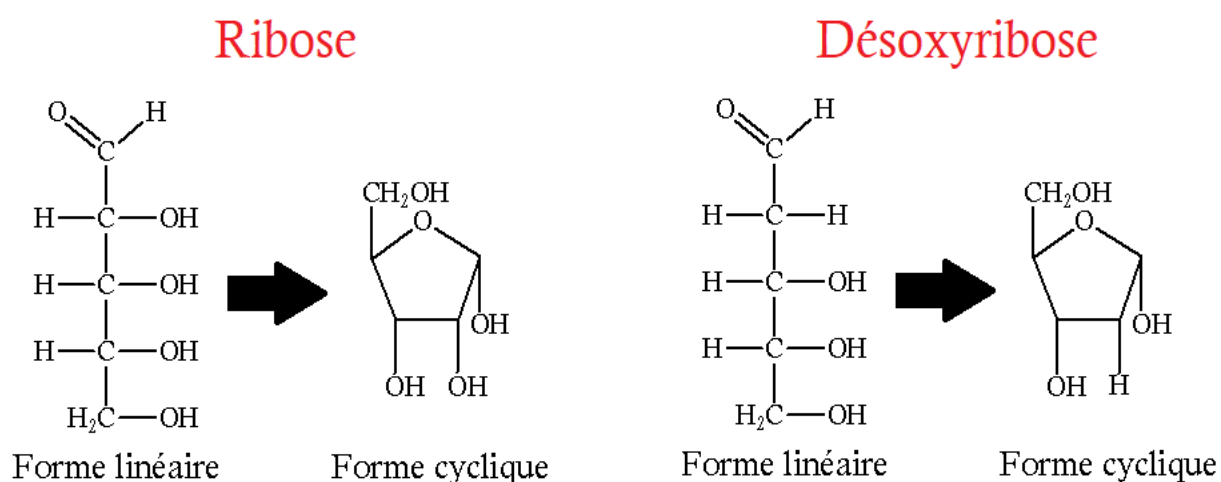


Figure 1.16 : Structures du désoxyribose et le ribose, constituants respectifs des molécules d'ADN et d'ARN.

Dans les molécules d'ADN et d'ARN, le désoxyribose et le ribose sont présents sous forme cyclique et sont liés chimiquement aux bases nucléiques présentées précédemment. Ces deux molécules ne sont pas détectées dans les glaces interstellaires. Le ribose est cependant observé dans les météorites. Ces molécules peuvent être formées par des expériences reproduisant la chimie des glaces interstellaires. En effet l'irradiation UV d'un mélange de H_2O et CH_3OH de concentrations relatives respectives de 100 et 50 conduit à la formation de désoxyribose ([Nuevo et al. 2018](#))

Le ribose peut être formé par l'irradiation UV à 78 K du mélange H_2O , CH_3OH et NH_3 à des concentrations relatives de respectivement 100, 35, 10. ([Meinert et al. 2016](#)).

Ainsi, les acides aminés, les bases nucléiques et les sucres entrent dans la composition du vivant. Bien que non détectées dans le milieu interstellaire, ces molécules prébiotiques peuvent être formées dans des analogues de glaces en laboratoire. Dans le cadre de la thèse, seules des molécules organiques contenant carbone, hydrogène et oxygène sont étudiées. L'aspect prébiotique va alors se focaliser sur la formation de sucre ou d'acides précurseurs d'acides aminés, molécules organiques contenant carbone, hydrogène et oxygène.

4. Objectifs de la thèse

C'est dans un contexte de compréhension des mécanismes chimiques dans le milieu interstellaire que cette thèse est réalisée. L'objet d'étude de cette thèse correspond à la chimie en phase solide et plus particulièrement à la formation et l'évolution de molécules organiques complexes dans les glaces situées à la surface des grains de poussière interstellaire des nuages moléculaires denses.

Afin d'étudier la chimie des glaces interstellaires, cette thèse s'articule en trois parties réparties sur 4 chapitres.

La première partie, présentée dans le chapitre 2, se concentre sur le dispositif expérimental permettant de mimer les conditions extrêmes du milieu interstellaire. Dans cette partie sont présentées les méthodes permettant de former des analogues de glaces interstellaires ainsi que les techniques expérimentales permettant d'une part de reproduire les réactions chimiques de la phase solide du milieu interstellaire et d'autre part d'analyser les réactifs et les produits de réaction.

La deuxième partie de la thèse s'intéresse à la réduction de composés insaturés dans le milieu interstellaire et plus particulièrement à la vérification expérimentale d'un modèle astrophysique. En l'occurrence, ce modèle propose d'une part que l'hydrogénation du glyoxal (CHOCHO) mène à la formation du glycolaldéhyde (CHOCH_2OH) et que d'autre part, l'hydrogénation du glycolaldéhyde mène à la formation de l'éthylène glycol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Ainsi, le chapitre 3 présente l'hydrogénation du glyoxal à température cryogénique mimant alors les conditions des nuages moléculaires denses afin de confirmer ou d'invalider le modèle astrophysique. L'évolution thermique du glyoxal hydrogéné est par la suite caractérisée jusqu'à 300 K.

L'hydrogénation du glycolaldéhyde est par la suite réalisée dans la première partie du chapitre 4 afin de vérifier la seconde partie du modèle.

La troisième partie concerne la photochimie de molécules organiques complexes dans le milieu interstellaire. Dans un premier temps la photolyse du glycolaldéhyde est réalisée et présentée dans la seconde partie du chapitre 4.

Le chapitre 5 s'intéresse à la formation de molécules organiques complexes par photolyse du méthanol en absence et en présence d'oxygène moléculaire O₂.

Des mélanges de CH₃OH/O₂ à différentes concentrations ont été irradiés afin d'identifier le rôle de l'oxygène dans la formation de molécules organiques complexes.

Les principaux résultats obtenus lors des réactions d'hydrogénation et de photolyse sont synthétisées dans la conclusion générale. Cette conclusion discutera des résultats obtenus, des perspectives ainsi que la place des études réalisées durant cette thèse dans le domaine de l'astrochimie et dans la chimie prébiotique.

Références bibliographiques

Atwood C. H., 1990, "Supernova 1987A: What have we learn about nucleosynthesis?", J. Chem. Educ., 67, 731

Ballesteros-Paredes J., André P., Hennebelle P., Klessen R. S., Inutsuka S., Diederik Kruijssen J.M., Chevance M., Nakamura F., Adamo A., Vázquez-Semadeni E., 2020, "From diffuse gas to dense molecular cloud cores", Space Sci. Rev., 216, 76

Bennett M. E., Hirschi R., Pignatari M., Diehl S., Fryer C., Herwig F., Hungerford A., Nomoto K., Rockefeller G., Timmes F. X., Wiescher M., 2018, "The effect of $^{12}\text{C} + ^{12}\text{C}$ rate uncertainties on the evolution and nucleosynthesis of massive stars", MNRAS, 420, 3047

Bernstein M. P., Dworkin J. P., Sandford Scott A., Cooper G. W., Allamandola L. J., 2002, " Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues", Nature, 416, 401

Bodansky D., Clayton D. D., Fowler W. A., 1968, "Nuclear quasi-equilibrium during silicon burning", ApJS, 16, 299

Boogert A. C. A., Gerakines P. A., Whittet D. C. B., 2015, "Observations of the icy universe", Annu. Rev. Astron. Astrophys., 53, 541

Cannon A. J., Pickering E. C., 1918, "The Henry Draper catalogue 0h, 1h, 2h, and 3h", Ann. Harv. Coll. Obs., 91, 1

Ceccarelli C., 2005, "Water in circumstellar disks and interstellar medium", Astrobiology Winter School , Hawaii

Chen J. C. Y., Peacher J. L., 1967, "Associative detachment: $\text{H} + \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2^* + \text{e}$ ", Phys. Rev., 168, 56

Chevance M., Diederik Kruijssen J. M., Vazquez-Semadeni E., Nakamura F., Klessen R., Ballesteros-Paredes J., Inutsuka S., Adamo A., Hennebelle P., 2020, "The molecular cloud lifecycle", Space Sci. Rev., 216, 50

Churazov E., Sunyaev R., Isern J., Knödlseider J., Jean P., Lebrun F., Chugai N., Grebenev E., Bravo E., Sazanov S., Renaud M., 2014, "Cobalt-56 γ -ray emission lines from the type Ia supernova 2014J", Nature, 512, 406

Diehl R., 2013, "Nuclear astrophysics lessons from INTEGRAL", Rep. Prog. Phys., 76, 026301

Ehrenfreund P., Bernstein M. P., Dworkin J. P., Sandford S. A., Allamandola L. J., 2001, "The photostability of amino acids in space", ApJ, 550, L95

Elsila J. E., Dworkin J. P., Bernstein M. P., Martin M. P., Sandford S. A., 2007, "Mechanisms of amino acids formation in interstellar ice analogs", ApJ, 660, 911

- Ewen H. I., Purcell E. M., 1951, "Observation of a line in the galactic radio spectrum: radiation from galactic hydrogen at 1,420 Mc./sec.", *Nature*, 168, 56
- Fedoseev G., Cuppen H. M., Ioppolo S., Lamberts T., Linnartz H., 2015, "Experimental evidence for glycolaldehyde and ethylene glycol formation by surface hydrogenation of CO molecules under dense molecular cloud conditions", *MNRAS*, 448, 1288
- Ferrière K. M., 2001, "The interstellar environment of our galaxy", *Rev. Mod. Phys.*, 73, 1031
- Field G. B., Steigman G., 1971, "Charge transfer and ionization equilibrium in the interstellar medium", *ApJ*, 166, 59
- Fowler W. A., 1958, "Completion of the proton-proton reaction chain and the possibility of energetic neutrino emission by hot stars", *ApJ*, 127, 551
- Gerakines P. A., Qasim D., Frail S., Hudson R. L., 2021, "Radiolytic Destruction of Uracil in Interstellar and Solar System Ices", *Astrobiology*, 22, 1
- Giridhar S., 2010, "Advances in spectral classification", *Bull. Astron. Soc. India*, 38, 1
- Goswami A., Reddy, B. E., 2010, "Principles and Perspectives in Cosmochemistry", Springer Verlag Berlin Heidelberg, p. 75
- Habets G. M. H. J., Heintze J. R. W., 1981, "Empirical bolometric corrections for the main sequence", *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, 46, 193
- Haffner L. M., Reynolds R. J., Tufte S. L., Madsen G. J., Jaehnig K. P., Percival J. W., 2003, "The Wisconsin H-alpha mapper northern sky survey", *Astrophys. J. Suppl.*, 149, 405
- Herbst E., 2005, "Molecular ions in interstellar reaction networks", *J. Phys.: Conf. Ser.*, 4, 003
- Hill A. S., Reynolds R. J., Haffner L. M., Wood K., Madsen G. J., 2012, "Modern view of the warm ionized medium", *Proc. Int. Astron. Union*, 10, 574
- Hollis J. M., Lovas F. J., Jewell P. R., 2000, "Interstellar glycolaldehyde: the first sugar" *ApJ*, 540, L107
- Jeilani Y. A., Williams P. N., Walton S., Nguyen M. T., 2016, "Unified reaction pathways for the prebiotic formation of RNA and DNA nucleobases", *PCCP*, 18, 20177
- Jensen M. J., Ilodeau R. C. B., Safvan C. P., Seiersen K., Andersen L. H., Pedersen H., Heber O., 2000, "Dissociative recombination of H_3O^+ , HD_2O^+ et D_3O^+ ", *ApJ*, 543, 764
- Jones S., Hirschi R., Nomoto K., 2014, "The final fate of stars that ignite neon and oxygen off-center: electron capture or iron core-collapse supernovas?" *ApJ*, 797, 83
- Lodders K., 2019, "Solar Elemental Abundances", Oxford Research Encyclopedia of Planetary Science, Oxford University Press., arXiv:1912.00844

- Lattelais M., Pauzat F., Pilmé J., Ellinger Y., Ceccarelli C., 2011, "About the detectability of glycine in the interstellar medium", *A&A*, 532, A39
- Loreau J., Vranckx S., Desouter-Lecomte M., Vaeck N., Dalgarno A., 2013, "Photodissociation and radiative association of HeH^+ in the metastable triplet state", *J. Phys. Chem. A*, 117, 9486
- Materese C. K., Nuevo M., Sandford S.A., 2017, "The Formation of Nucleobases from the Ultraviolet Photo-Irradiation of Purine in Simple Astrophysical Ice Analogs", *Astrobiology*, 17, 761
- Meinert C., Myrgorodska I., de Marcellus P., Buhse T., Nahon L., Hoffmann S. V., Le Sergeant d'Hendecourt L., Meierhenrich U. J., 2016, "Ribose and related sugars from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues", *Science*, 352, 208
- Mewaldt R. A., 1994, "Galactic cosmic ray composition and energy spectra", *Adv. Space Res.*, 14, 737
- Muñoz Caro G. M., Meierhenrich U. J., Schutte W. A., Barbier B., Arcones Segovia A., Rosenbauer H., Thiemann W.H.-P., Brack A. and Greenberg J.M. *Nature* 416 (2002), 403
- Nuevo M., Auger G., Blanot D., Le Sergeant d'Hendecourt L., 2008, "A detailed study of the amino acids produced from the vacuum UV irradiation of interstellar ice Analogs", *Orig. Life Evol. Biosph.*, 38, 37
- Nuevo M., Milam S. N., Sandford S. A., 2012, "Nucleobases and prebiotic molecules in organic residues produced from the ultraviolet photo-irradiation of pyrimidine in NH_3 and $\text{H}_2\text{O}+\text{NH}_3$ ices", *Astrobiology*, 12, 295
- Nuevo M., Cooper G., Sandford S. A., 2018, "Deoxyribose and deoxysugar derivatives from photoprocessed astrophysical ice analogues and comparison to meteorites", *Nat. Commun.*, 9, 5276
- Neufeld D. A., Wolfire M. G., Schilke P., 2005, "The chemistry of fluorine-bearing molecules in diffuse and dense interstellar gas clouds", *ApJ*, 628, 260
- Oba Y., Takano Y., Naraoka H., Watanabe N., Kouchi A., 2019, "Nucleobase synthesis in interstellar ices", *Nat. Commun.*, 10, 4413
- Öberg K., 2016, "Photochemistry and astrochemistry: photochemical pathways to interstellar complex organic molecules", *Chem. Rev.*, 116, 9631
- Pernet A., Pilmé J., Pauzat F., Ellinger Y., Sirotti F., Silly M., Parent P., Laffon C., 2013, "Possible survival of simple amino acids to X-ray irradiation in ice: the case of glycine", *A&A*, 552, A100
- Pilling S., Baptista L., Boechat-Roberty H. M., Andrade D. P. P., 2011, "Formation routes of interstellar glycine involving carboxylic acids: possible favoritism between gas and solid phase", *Astrobiology*, 11, 883

- Robson D., Davé R., 2020, "X-ray emission from hot gas in galaxy groups and clusters in SIMBA", MNRAS, 498, 3061
- Salpeter E. E., 1952, "Nuclear reactions in stars without hydrogen", ApJ, 115, 326
- Shelton R. L., Cox D. P., 1994, "Hot gas in the interstellar medium: a reanalysis of O VI absorption data", ApJ, 434, 599
- Smith I. W. M., Herbst E., Chang Q., 2004, "Rapid neutral–neutral reactions at low temperatures: a new network and first results for TMC-1", MNRAS, 350, 323
- Snow T. P., McCall B. J., 2006, "Diffuse atomic and translucent clouds", Annu. Rev. Astron. Astrophys., 44, 367
- Solomon P. M., Klemperer W., 1972, "The formation of diatomic molecules in interstellar clouds", ApJ, 178, 389
- Tsamis Y. G., Barlow M. J., Liu X.-W., Danziger I. J., Storey P. J., 2003, "Heavy elements in Galactic and Magellanic Cloud H II regions: recombination-line versus forbidden-line abundances", MNRAS, 338, 667
- van Dishoeck, E. F. & Black, J. H., 1988, "The photodissociation and chemistry of interstellar CO", ApJ, 334, 771
- van Dishoeck E. F., Black J. H., 1989, "Interstellar C₂, CH, and CN in translucent molecular clouds", ApJ, 340, 273
- Vignoli Muniz G. S., Mejía C. F., Martinez R., Auge B., Rothard H., Domaracka A., Boduch P., 2017, "Radioresistance of Adenine to Cosmic Rays", Astrobiology, 17, 298
- Wang T., Bowie J. H., 2012, "Can cytosine, thymine and uracil be formed in interstellar regions? A theoretical study", Org. Biomol. Chem., 10, 652
- Wolfire M.G., McKee C. F., Hollenbach D., Tielens A. G. G. M., 2003, "Neutral atomic phases of the interstellar medium in the galaxy", ApJ, 587, 278
- Wooden D. H., Charnley, S. B., Ehrenfreund P., 2004 "Composition and evolution of interstellar clouds in Comets II", ed. by M.C. Festou, H.U. Keller, H.A. Weaver (University of Arizona Press, Tucson), 745 pp., p.33
- Woosley S. E., Heger A., Weaver T. A., 2002, "The evolution of massive stars", Rev. Mod. Phys., 74, 1015

CHAPITRE 2

Du milieu interstellaire au
laboratoire : recréer des analogues de
glaces interstellaires avec le montage
MASSIR

Sommaire

1. Présentation générale du montage MASSIR	49
2. Reproduction des conditions physiques interstellaires.....	52
2.1. Le système de pompage	52
2.2. Le système de refroidissement	54
3. Préparation des analogues de glaces interstellaires.....	55
3.1. Les rampes d'injection	55
3.2. Évaporation des composés organiques d'intérêt dans la rampe	57
3.2.1. Injection de molécules organiques par refroidissement	58
3.2.2. Injection de molécules organiques par chauffage.....	59
4. Formation de glaces dans la chambre de simulation	61
4.1. La chambre de simulation	61
4.2. Le porte-échantillon.....	62
4.3. Les différents types de dépôts de molécules organiques	64
4.3.1. Formation d'une glace monomoléculaire.....	64
4.3.2. Formation de glace par co-injection.....	65
4.3.3. Isolation en matrice de gaz rare	66
5. Simulation de la chimie du milieu interstellaire	67
5.1. La réaction d'hydrogénation	67
5.1.1. Formation de plasma atomique par décharge micro-onde	68
5.1.2. Bombardement de surface d'une glace organique avec H/H ₂	72
5.1.3. Co-injection d'une molécule organique avec H/H ₂	72
5.1.4. Hydrogénation d'une molécule organique isolée en matrice de néon	73
5.2. Irradiation UV des analogues de glaces interstellaires.....	74
5.2.1. Le domaine UV	74
5.2.2. Irradiation VUV des analogues de glaces	75
5.2.3. Irradiation EUV des analogues de glaces	77
6. Analyse des analogues de glaces interstellaires	78
6.1. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	78
6.1.1. Le domaine IR	78
6.1.2. La spectroscopie IR	79
6.1.3. Le spectromètre FTIR.....	83
6.1.4. Analyse des spectres IR.....	86
6.2. Analyse par spectrométrie de masse.....	89
6.2.1. La spectrométrie de masse	89
6.2.2. Le spectromètre de masse	90
6.2.3. Analyse des spectres de masse	94
Références bibliographiques	96

1. Présentation générale du montage MASSIR

De nombreuses molécules ont été détectées dans le milieu interstellaire à partir des observations réalisées sur Terre. Une partie de ces molécules se condense à la surface des grains de poussière interstellaire pour former des glaces. Ces glaces sont soumises à une chimie très riche liée au rayonnement cosmique, au VUV et aux réactions radicalaires. Cependant, cette chimie est difficilement observable depuis la Terre. Des missions d'exploration spatiale ont été réalisées dans le Système solaire afin d'observer ces molécules in situ ou de prélever des échantillons afin de les ramener sur Terre. Cependant, les observations depuis la Terre et les missions d'exploration spatiale ne permettent la détection que d'un état de la réaction, à un temps présent, sans idée de leur origine ou de leur évolution.

Ainsi, depuis 30 ans de nombreux laboratoires se sont intéressés à la chimie du milieu interstellaire et plus particulièrement à la formation et l'évolution de molécules organiques. Certains groupes se sont intéressés à la chimie théorique et ont, à partir des molécules détectées dans le milieu interstellaire et des calculs de leurs propriétés physico-chimiques, élaboré des modèles astrophysiques. En parallèle, d'autres groupes se sont intéressés à la chimie expérimentale en essayant de reproduire en laboratoire les glaces interstellaires ainsi que les conditions chimiques extrêmes qu'elles subissent. C'est dans cette optique de reproduction de la chimie des glaces interstellaires, qu'au laboratoire MONARIS, un montage expérimental du nom de MASSIR a été mis en place.

Le montage MASSIR, photographié dans la figure 2.1 et schématisé dans la figure 2.2 se compose d'une chambre de simulation reliée à trois rampes d'injection.

La chambre est également reliée à un système de pompe ainsi qu'à un système de refroidissement. Elle contient des capteurs permettant le contrôle de la pression et de la température. La chambre de simulation est aussi reliée à des appareils permettant de simuler la chimie du milieu interstellaire tels qu'une source atomique ou des lampes à décharge émettant des rayonnements UV. La chambre est également équipée d'appareils tels que le spectromètre FTIR et le spectromètre de masse permettant de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives sur les analogues de glaces interstellaires. Une tête rotative est installée sur montage afin de pouvoir se placer en face de l'injecteur permettant la formation des analogues de glaces interstellaires et des appareils permettant d'une part de simuler la chimie du milieu interstellaire et d'autre part d'analyser ces glaces.

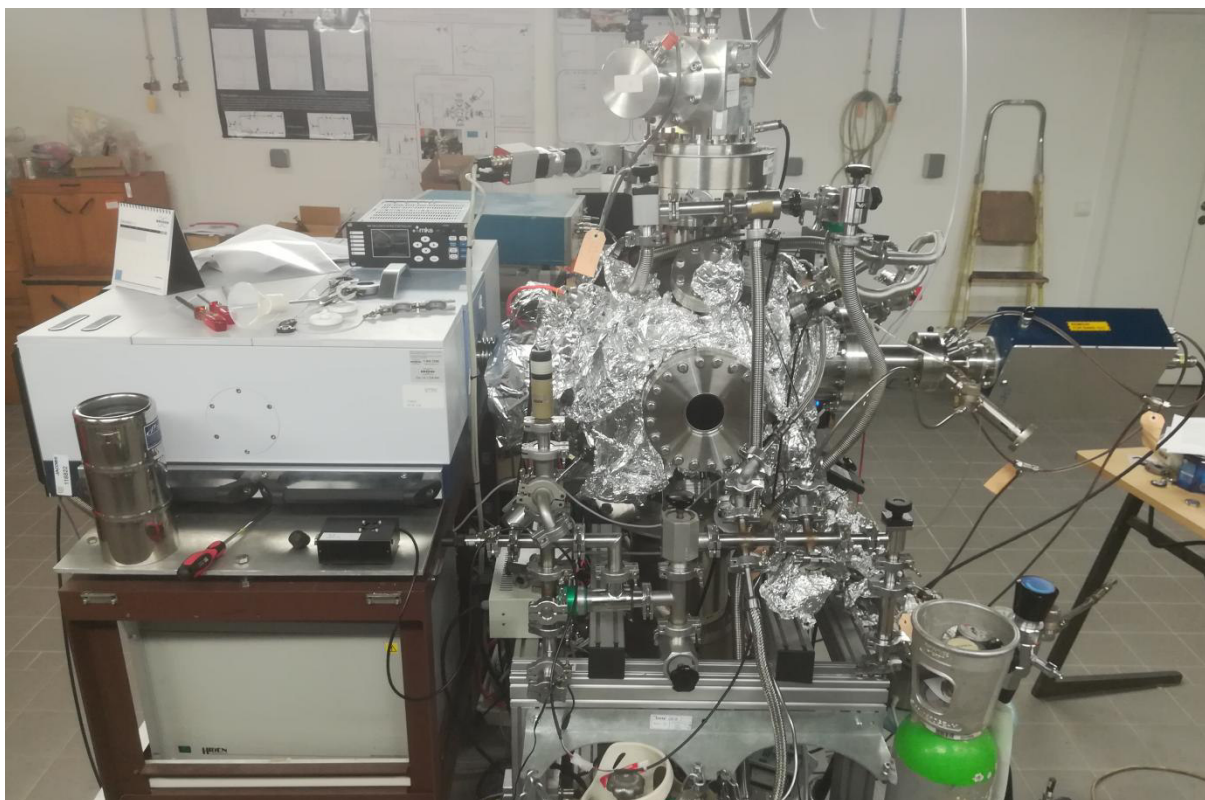


Figure 2.1 : Photographie du montage expérimental MASSIR, utilisé pour reproduire la chimie du milieu interstellaire.

Dans ce chapitre les différents éléments du montage MASSIR sont décrits dans l'ordre de la réalisation d'une expérience. En effet, avant de réaliser les expériences, les conditions physiques extrêmes de pression et température doivent être reproduites. Ainsi, sont d'abord présentés comment sont atteintes les conditions de basse pression et basse température permettant de réaliser les expériences.

La préparation des analogues de glaces interstellaires dans les rampes puis l'injection dans la chambre de simulation est ensuite présentée. Une fois formée, les analogues de glaces sont soumis aux conditions chimiques extrêmes se produisant dans le milieu interstellaire. Ainsi, les appareils tels que la décharge micro-onde, la lampe VUV et la lampe à décharge permettant de reproduire la chimie du milieu interstellaire sont ensuite présentés.

Le montage MASSIR est également équipé d'appareils permettant de caractériser les analogues de glaces interstellaires avant et après réaction. Ainsi, en dernier lieu sont présentées les méthodes d'analyse par spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse permettant la caractérisation des analogues de glaces interstellaires et des nouveaux produits formés après réaction.

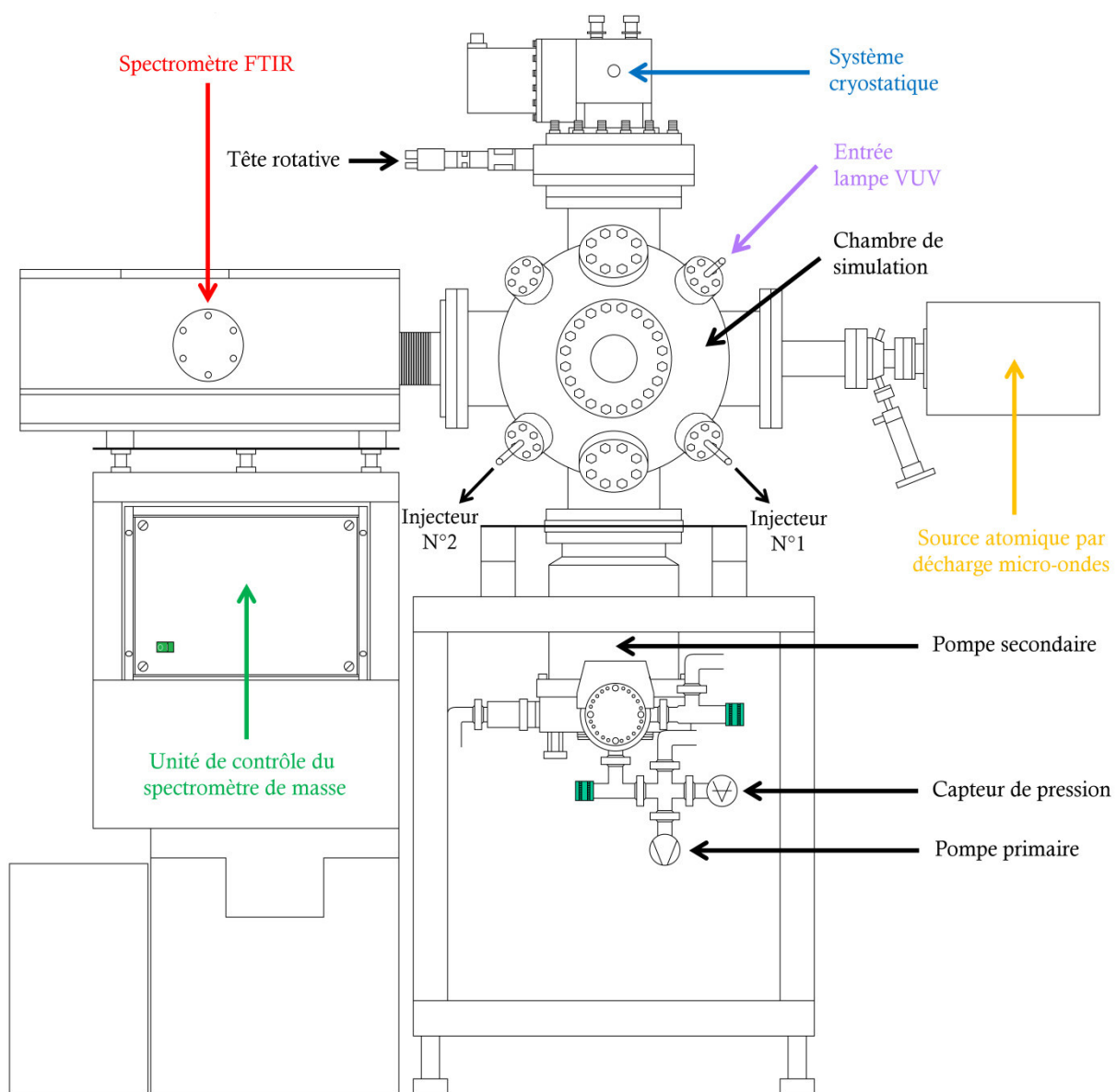


Figure 2.2 : Représentation schématique du montage expérimental MASSIR.

2. Reproduction des conditions physiques interstellaires

2.1. Le système de pompage

Dans le milieu interstellaire de très basses concentrations de matière sont atteintes. Dans les nuages moléculaires, la densité est de 10^6 particules cm^{-3} ([Agúndez et Wakelam 2013](#)). Afin de reproduire au mieux ces faibles densités, un système de pompage permettant d'atteindre un niveau de vide extrême (de l'ordre de 10^{-10} mbar) est utilisé.

Le montage MASSIR est équipé de trois systèmes de pompage indépendants : deux systèmes pour les rampes et un système pour la chambre.

Les rampes sont maintenues sous vide à 3×10^{-2} mbar par un pompage primaire. Afin d'éviter les contaminations des pompes et des rampes, deux systèmes de pompage ont été installés. Le premier système de pompage est installé sur la rampe utilisée pour l'injection de molécules organiques solides ou liquides à température et pression ambiante. Le deuxième système de pompage des rampes utilisées pour l'injection des gaz.

Le troisième système de pompage est installé sur la chambre de simulation comme illustré dans la figure 2.3. Il est composé de deux pompes secondaires, toutes deux reliées à une pompe primaire. La pompe primaire utilisée ([Pfeiffer Vacuum Adixen Pascal 2015SD](#)) est une pompe à palette lubrifiée. Elle est composée d'un cylindre rotatif constitué de pales. Le pompage est obtenu par variation des volumes. Lorsque le cylindre tourne, l'air va être chassé vers l'extérieur et le gaz va être réparti dans un volume plus grand. Afin de compenser la différence de volume, l'air de la chambre va alors être aspiré. La pompe primaire permet d'atteindre un vide de 5×10^{-2} mbar.

Une fois ce vide atteint, la première pompe secondaire ([Oerlikon Leybold Vacuum Turbovac SL 80](#)) est allumée. Les pompes secondaires utilisées sont des pompes turbomoléculaires.

Elles sont composées d'un empilement de disques contenant des pales. Les disques contenant des pales dirigées vers le sens de rotation sont fixes et appelés stators tandis que les disques contenant des pales dirigées dans le sens inverse de rotation sont mobiles et appelés rotors. L'empilement de disques contient de manière alternée des stators et des rotors. Lors de la rotation, les gaz vont être entraînés dans la pompe. Les molécules qui entrent en contact avec le rotor vont absorber l'énergie mécanique des pales puis être redirigées vers le stator. Elles vont ainsi successivement entrer en collision entre rotor et stator jusqu'au refoulement vers la pompe primaire. La première pompe secondaire permet d'atteindre un vide de 3×10^{-6} mbar.

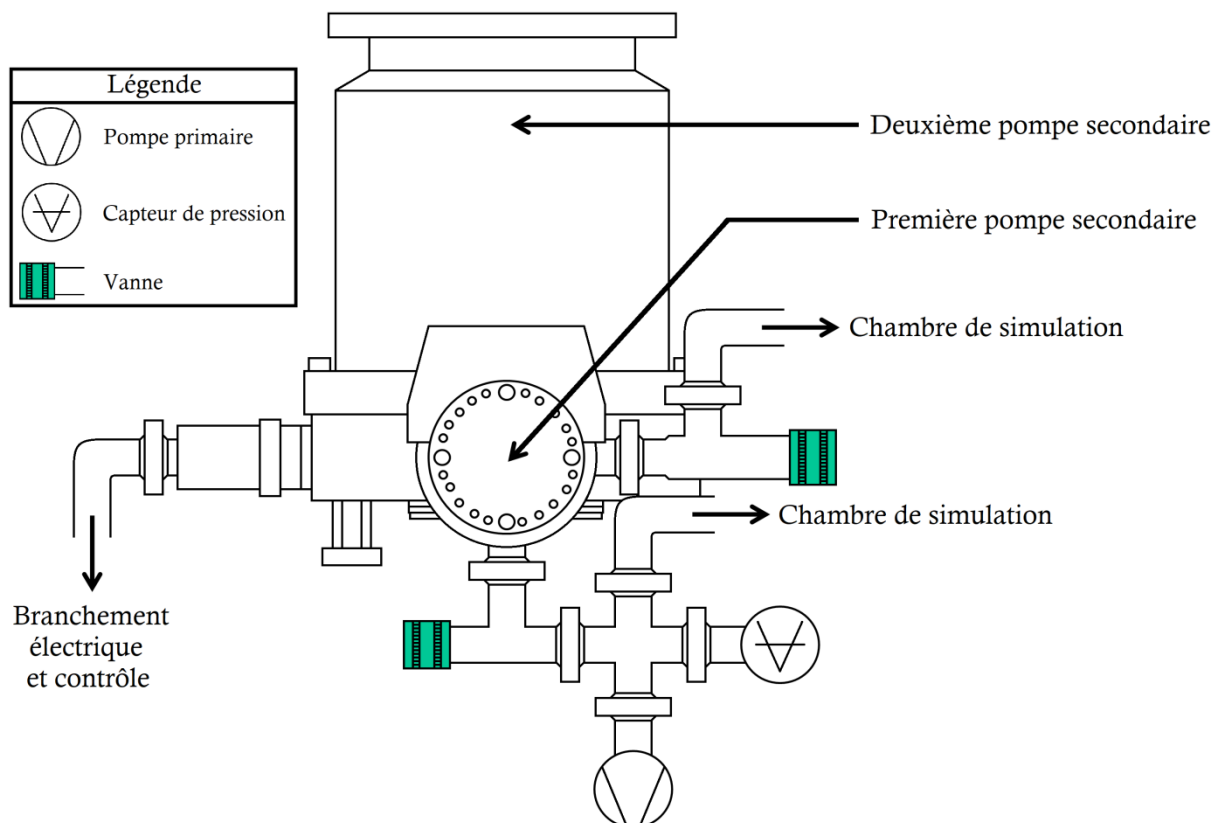


Figure 2.3 : Représentation schématique du système de pompage de la chambre de simulation du montage MASSIR.

Afin d'atteindre un vide plus poussé, une deuxième pompe turbomoléculaire ([Edwards STP-603C](#)) est utilisée. Cette pompe tournant à 35000 tours/min permet d'atteindre une pression de 10^{-8} mbar à température ambiante. Cette pression est abaissée à 10^{-10} mbar lorsque le système est à une température cryogénique de l'ordre de 10 K.

Ainsi, à une pression de l'ordre de 10^{-10} mbar, les constituants de l'air (N_2 , O_2 , H_2O et CO_2), ainsi que d'autres contaminants tels que CO, formé par le cracking de molécules plus lourdes, pouvant se condenser et contaminer les analogues de glaces interstellaires sont présents en état de trace. Les contaminations pouvant alors perturber les glaces en augmentant leur épaisseur, en modifiant la chimie ou en interférant sur l'analyse par spectroscopie sont négligeables dans nos conditions expérimentales.

2.2. Le système de refroidissement

L'objectif du montage expérimental est de pouvoir mimer la chimie des glaces interstellaires situées dans les nuages moléculaires denses et froids ayant une température de l'ordre de 10 K. Afin d'atteindre une telle température, un système de refroidissement est mis en place et inséré dans la chambre de simulation. Ce système est composé d'un cryogénérateur (Sumitomo RP-082 B) et d'un compresseur (Sumitomo F-70H) fonctionnant avec un circuit fermé contenant de l'hélium comme illustré dans la figure 2.4.

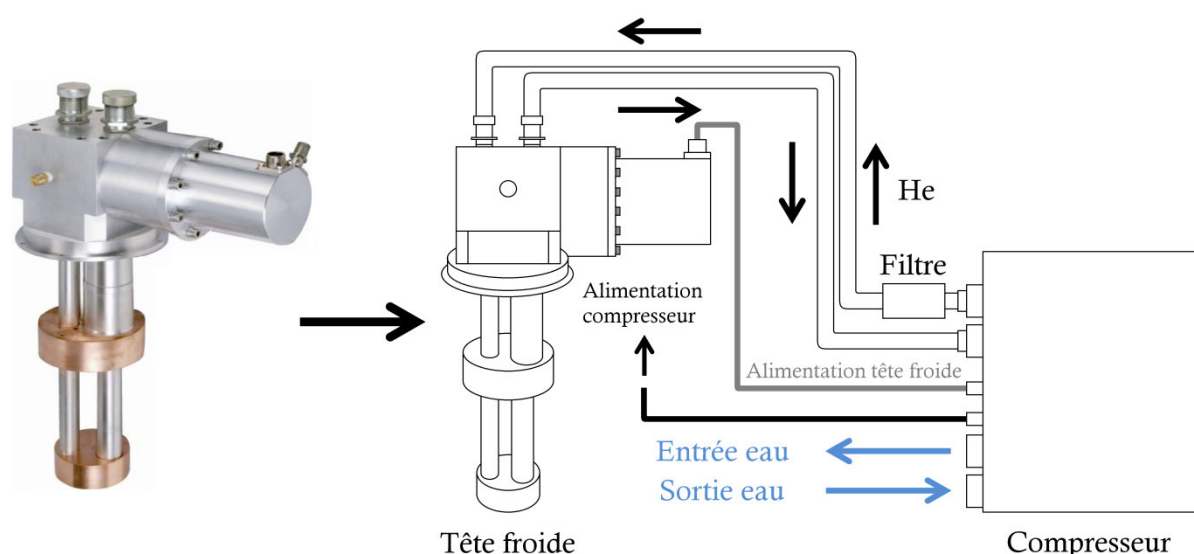


Figure 2.4 : Photographie de la tête froide et représentation schématisée du système de refroidissement de la chambre de simulation du montage MASSIR.

Dans le circuit fermé, l'hélium est introduit à une pression de 14 bars. Le refroidissement dans le montage se fait par un système de tube à gaz pulsé. L'hélium est comprimé ce qui induit, par des procédés adiabatiques la diminution de la température.

Le système est composé de deux cylindres de cuivre comme illustré dans la figure 2.4 et permet d'atteindre deux étages de refroidissement. Le premier étage permet d'atteindre une température de 40 K. Le deuxième étage de refroidissement atteint en bas du cryogénérateur est relié au porte-échantillon contenant les analogues de glaces interstellaires. Ce deuxième étage de refroidissement permet d'atteindre une température de 3 K.

Durant cette thèse, la plupart des dépôts d'analogues de glaces interstellaires et des expériences de simulation du milieu interstellaire sont réalisés à 10 K, température caractéristique des nuages moléculaire denses.

Sur le montage, la température est mesurée par un contrôleur de température ([LakeShore Model 336](#)). Cet appareil permet de mesurer la température de 1 K à 450 K à l'aide de diodes en silicium. Il va d'une part permettre de contrôler la température lors de la formation des analogues de glaces interstellaires. D'autre part, à l'aide d'une résistance chauffante, il permet de chauffer les analogues de glace mimant ainsi les processus thermiques du milieu interstellaire. Dans le cas du montage MASSIR, le chauffage réalisé permet de monter de 3 à 300 K à raison de 2 K/min.

3. Préparation des analogues de glaces interstellaires

3.1. Les rampes d'injection

Une fois le système mis à basse pression et à basse température, les analogues de glaces interstellaires peuvent être formés afin de réaliser les expériences. Avant l'injection dans la chambre pour former ces analogues de glaces, les réactifs sont d'abord préparés dans les rampes. Le montage est composé de trois rampes séparées par des vannes comme illustré dans la figure 2.5.

La rampe 1 est utilisée pour les molécules organiques gazeuses, liquides ou solides à température ambiante telles que le glyoxal, le méthanol, ou bien le glycolaldéhyde. La rampe 2 est utilisée pour des gaz à dissocier pour réaliser des réactions radicalaires sur les molécules organiques telles que le dihydrogène, le diazote ou le dioxygène tandis que la rampe 3 est utilisée pour des molécules non organiques constitutives des glaces interstellaires et en phase gaz à température ambiante telles que l'ammoniac, le monoxyde d'azote ou l'oxysulfure de carbone. La thèse se concentrant sur la formation et la réactivité de molécules organiques complexes, seules les rampes 1 et 2 ont été utilisées.

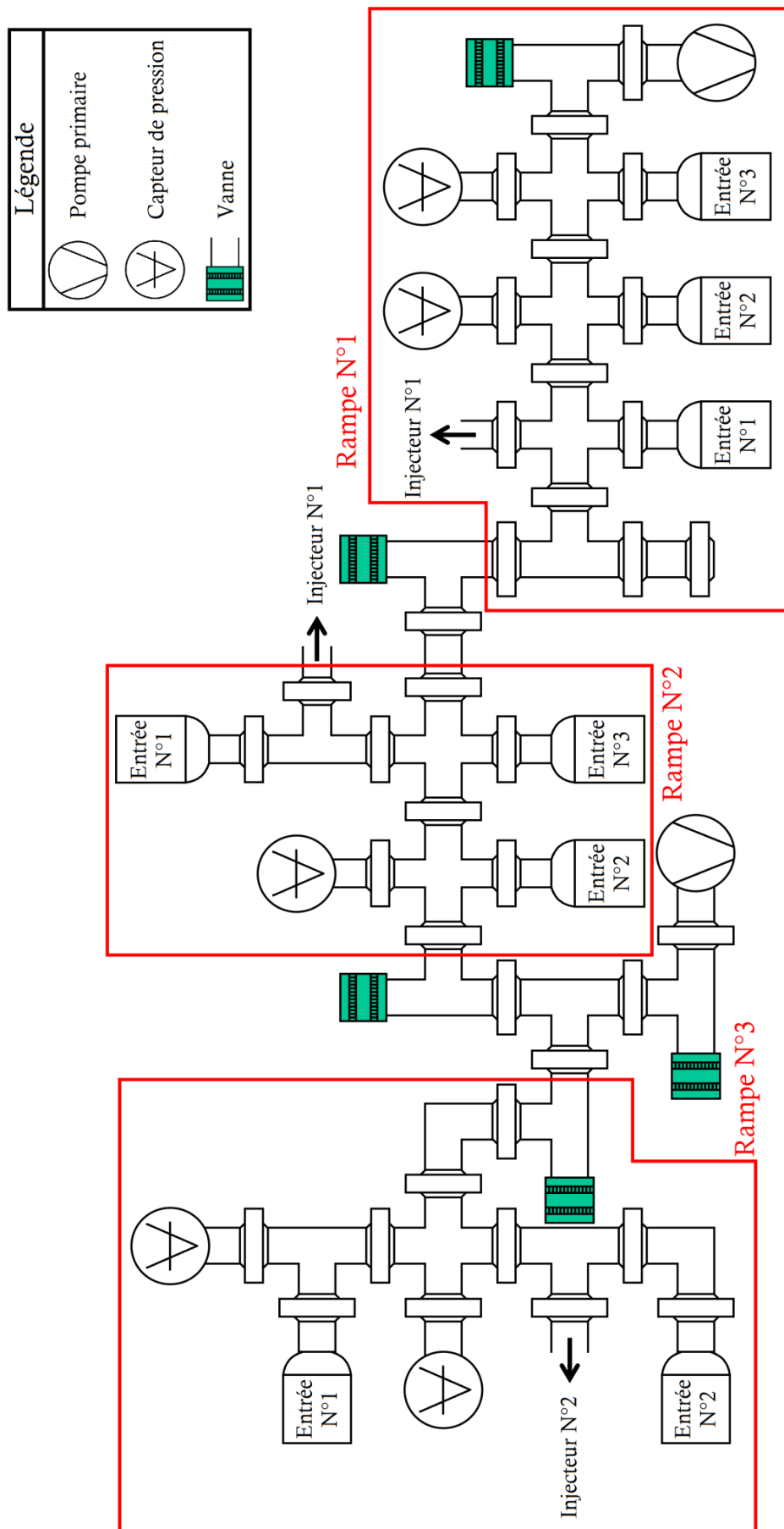


Figure 2.5 : Représentation schématique des rampes d'injection du montage MASSIR.

Le volume des rampes peut être mesuré à l'aide d'une bouteille de 1 litre. Cette bouteille est dans un premier temps connectée sur la rampe. Dans un second temps, 1000 mbar de néon sont injectés dans la rampe et dans la bouteille. La bouteille est par la suite fermée puis la rampe est pompée jusqu'à une pression de 10^{-2} mbar. Une fois cette pression atteinte, le pompage est coupé. La bouteille contenant une pression de 1000 mbar est ouverte puis le néon se répartit dans la rampe et une nouvelle pression d'équilibre est atteinte. La différence de pression permet de déterminer le volume de la rampe à l'aide de la loi des gaz parfaits (Équation 2.1).

$$V_R = V_B \times \left(\frac{P_B}{P_R} - 1 \right) \quad (\text{Équation 2.1})$$

avec V_R le volume de la rampe (en m^3), V_B le volume de la bouteille (en m^3), P_B la pression initiale de néon dans la bouteille (en Pa) et P_R la pression finale de néon dans la rampe (en Pa).

Les mesures réalisées au cours de la thèse permettent de déterminer que le volume de la rampe 1, rampe utilisée pour l'injection de molécules organiques dans le montage MASSIR, est de 333 cm^3 .

3.2. Évaporation des composés organiques d'intérêt dans la rampe

Considérant les molécules organiques d'une part détectées dans le milieu interstellaire et d'autre part non détectées mais prédites par les modèles astrophysiques ou formées lors d'expériences en glace mimant les conditions du milieu interstellaire, une large gamme de molécules organiques peuvent être choisies afin d'analyser leur réactivité dans les conditions du milieu interstellaire. En effet, des molécules organiques contenant seulement du carbone et de l'hydrogène pourraient être étudiées. Cependant, des molécules organiques contenant en plus de l'oxygène, de l'azote ou du soufre ont aussi été détectées dans le milieu interstellaire.

Dans le cadre de la thèse, seules des molécules organiques contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène sont étudiées : le glyoxal (CHOCHO), le glycolaldéhyde (CHOCH₂OH), l'éthylène glycol (HOCH₂CH₂OH) et le méthanol (CH₃OH). Parmi les molécules contenant ces trois atomes, une grande diversité de groupements fonctionnels est retrouvée tels que les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters ou les éthers. Du fait de leur variété de groupements fonctionnels et de structure, ces molécules ont de nombreuses propriétés physico-chimiques différentes à prendre en compte avant de commencer les expériences.

En particulier, pour l'introduction des molécules organiques dans la rampe, la pression de vapeur saturante doit être prise en compte. En effet, à température ambiante, plus elle est basse, et plus l'introduction de la molécule dans la rampe et dans la chambre sera difficile. Ainsi, selon la pression de vapeur saturante de la molécule choisie, un refroidissement ou un chauffage sera nécessaire.

3.2.1. Introduction de molécules organiques par refroidissement

Le refroidissement peut être réalisé lorsque la pression de vapeur saturante d'une molécule organique sélectionnée est supérieure à 50 mbar à température ambiante. Les quantités de produits organiques introduites dans la chambre pour former les analogues de glaces interstellaires étant de l'ordre de 1 à 5 mbar par injection, il n'est pas nécessaire de vaporiser trop de produit dans la rampe. Le refroidissement peut également être effectué afin d'économiser un produit organique coûteux ou difficile à synthétiser. Il permet également de protéger les pompes en limitant la quantité de produit organique à pomper qui peut potentiellement se coller et limiter leur durée de vie voire les endommager. Il est également recommandé lors de la réalisation de mélange entre plusieurs molécules en particulier dans les mélanges peu concentrés dans lesquels il faut vaporiser moins de 10 mbar d'une molécule organique donnée.

Pour l'introduction de molécules organiques par refroidissement, seule la bouteille contenant le produit organique est refroidie comme illustré dans la figure 2.6.

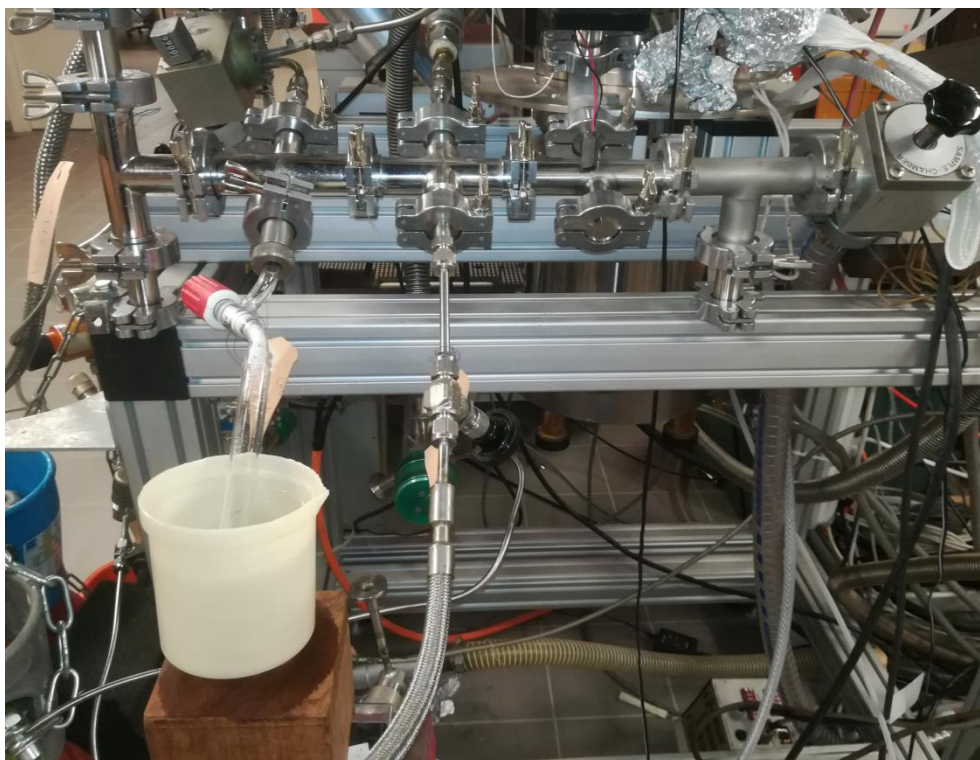


Figure 2.6 : Photographie du montage de l'injection de molécules organiques par refroidissement.

Afin de refroidir la bouteille, un bain contenant de l'acétone et de l'azote liquide est utilisé. La température du bain est maintenue entre $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il est refroidi en ajoutant de l'azote liquide et réchauffé en ajoutant de l'acétone. La bouteille est d'abord introduite dans le bain. Afin de réaliser la vaporisation du composé organique dans la rampe, la bouteille est refroidie jusqu'à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis elle est ouverte afin d'enlever les impuretés telles que CO ou CO_2 . La température du bain est contrôlée entre -30 et $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin d'introduire environ 10 mbar de composé organique dans la rampe. La bouteille est par la suite fermée et le composé organique est injecté dans la chambre à pression et temps variables selon le type d'expérience et l'épaisseur de la glace souhaitée.

3.2.2. Introduction de molécules organiques par chauffage

De fait de leur structure ou de leur poids moléculaire, certaines molécules ont des pressions de vapeur saturante faibles en comparaison de la quantité à introduire dans la chambre. Le chauffage est réalisé lorsque la pression de vapeur saturante d'une molécule organique sélectionnée est inférieure à 5 mbar à température ambiante.

Contrairement au refroidissement qui ne s'effectue que dans la bouteille contenant le composé organique, le chauffage se fait à la fois dans la bouteille, dans la rampe et dans l'injecteur. En effet, avec seulement un chauffage dans la bouteille, les molécules organiques vaporisées se condenseraient sur les parois de la rampe et de l'injecteur. Afin de réaliser le chauffage, des cordons chauffants sont enroulés autour de la bouteille, de la rampe et de l'injecteur comme illustré dans la figure 2.7.

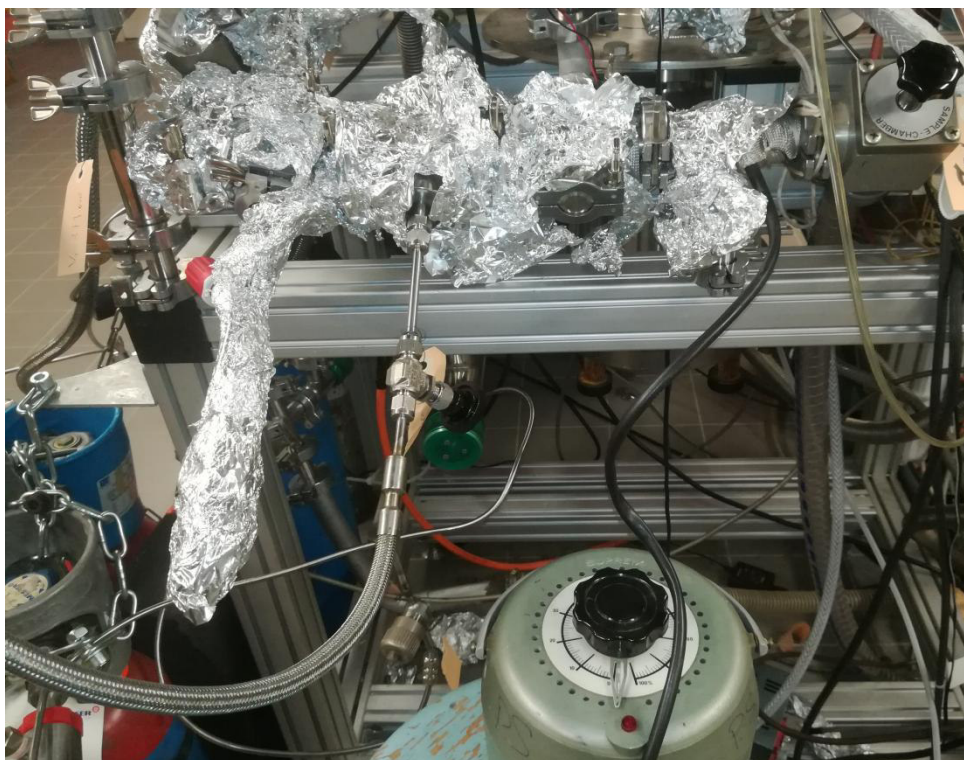


Figure 2.7 : Photographie du montage de l'injection de molécules organiques par chauffage.

Ils sont par la suite recouverts de feuilles en aluminium afin de maintenir l'homogénéité du chauffage entre la bouteille, la rampe et l'injecteur. Les cordons chauffants sont reliés à un variateur de courant ([Rototransfo Supreix](#)). Cet appareil permet de régler la tension entre 0 et 220 V et ainsi de plus ou moins chauffer les résistances composant les cordons chauffants. Ils peuvent permettre d'atteindre une température de plusieurs centaines de degrés Celsius. Cependant, dans le cadre de la vaporisation de molécules organiques dans la rampe puis dans la chambre, des températures de 40 à 90 °C sont utilisées afin d'éviter leur dégradation. Avant de vaporiser la molécule organique, la bouteille, la rampe et l'injecteur sont chauffés dans cet intervalle de température pendant 10 min. La bouteille contenant la molécule organique est ensuite ouverte afin d'enlever les impuretés pouvant être présentes.

Le pompage est alors fermé et le composé organique est vaporisé dans la rampe jusqu'à atteindre une pression de quelques mbar. Une fois cette pression atteinte, le composé organique est injecté dans la chambre à pression et temps variables selon le type d'expérience et l'épaisseur de la glace souhaitée.

4. Formation des glaces dans la chambre de simulation

4.1. La chambre de simulation

Après évaporation dans la rampe, les molécules organiques sont injectées et condensées dans la chambre de simulation afin de former les analogues de glaces interstellaires. La chambre de simulation est composée d'une sphère en acier inoxydable dans laquelle est placé un porte échantillon.

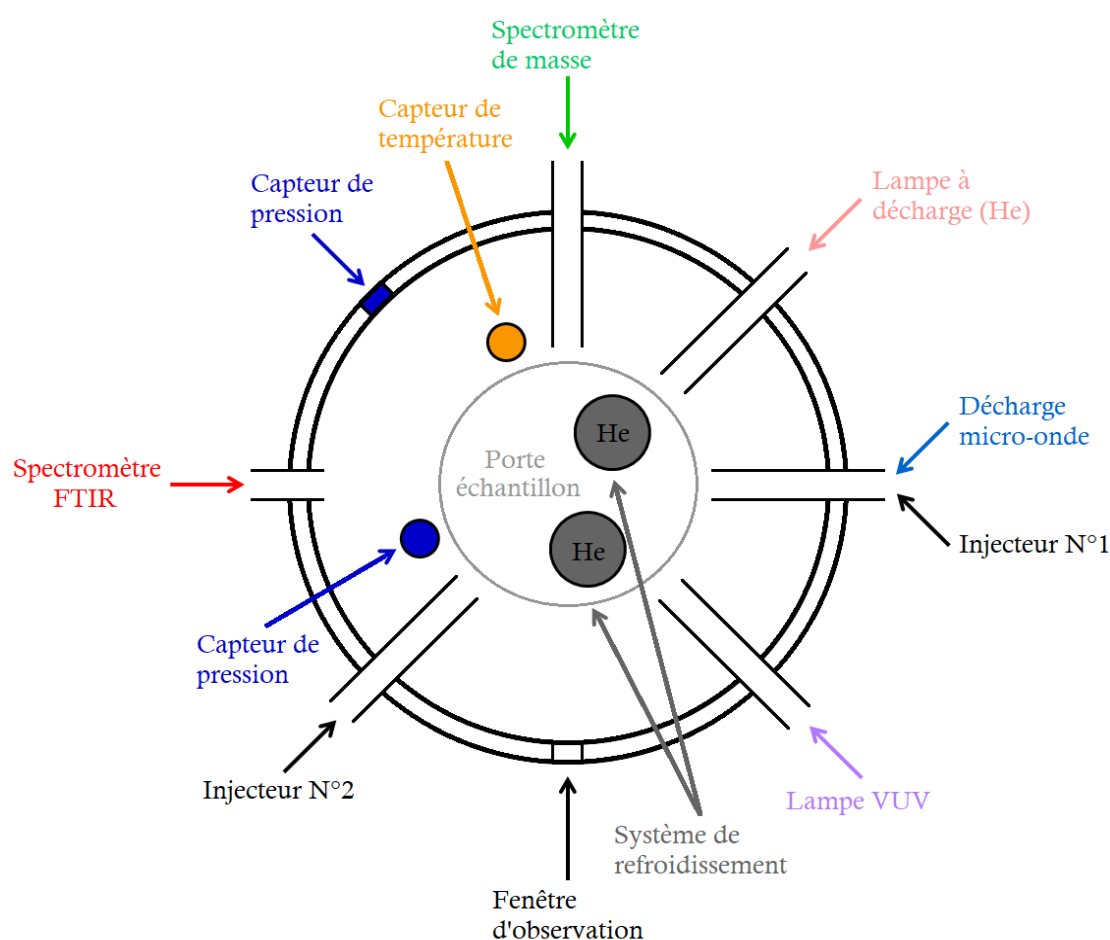


Figure 2.8 : Représentation schématique de la chambre de simulation du montage MASSIR vue de haut.

Elle contient également des connections à des appareils tels que la lampe UV, la lampe à décharge et la décharge micro-onde permettant de simuler les conditions extrêmes du milieu interstellaire ainsi que des appareils tels que le spectromètre FTIR et le spectromètre de masse permettant l'analyse des glaces. Des capteurs sont placés aux abords de la chambre et du porte échantillon comme illustré dans la figure 2.8 afin de contrôler la pression et la température durant les expériences.

Avant analyse et simulation des réactions du milieu interstellaire, les molécules organiques sont condensées sur le porte échantillon via l'injecteur N°1 relié aux rampes 1 et 2 ou l'injecteur N°2 relié à la rampe 3.

4.2. Le porte-échantillon

Le porte échantillon est composé d'un cylindre de cuivre de 9 cm de diamètre sur lequel sont collés 6 miroirs F1 à F6 de 1 cm² séparés de 60°. Les miroirs sont composés de cuivre recouvert d'une fine couche de rhodium. Le rhodium, de masse atomique 45 est un métal noble de la famille des métaux de transition. Il est utilisé pour former des miroirs en raison de sa résistance aux conditions extrêmes telles que les basses et les hautes températures ou les attaques chimiques telles que la corrosion. Il est également utilisé dans le montage comme support de glace car il possède de grandes propriétés réfléchissantes en particulier dans l'infrarouge (Coulter et al. 1973).

Le porte échantillon est englobé par un écran thermique recouvert de feuilles en aluminium comme illustré dans la figure 2.9.

L'écran thermique est composé d'un cylindre de cuivre de 10 cm de diamètre recouvert de feuille d'aluminium. Il comporte également 6 trous de la taille et de la forme du miroir afin de permettre les injections et l'analyse. Il permet d'une part d'homogénéiser la température au niveau des six miroirs et d'autre part d'atteindre une température minimale de 3 K sur les miroirs. Sans écran thermique, une température minimale de 10 à 15 K pourrait être atteinte, limitant ainsi les expériences réalisables.



Figure 2.9 : Photographie du porte échantillon contenant les miroirs et englobé par l'écran thermique situé à l'intérieur de la chambre.

Le porte échantillon et l'écran thermique sont connectés à une tête rotative. Selon la position, des dépôts, des simulations de réaction du milieu interstellaire ou des analyses peuvent être réalisée sur les miroirs. La figure 2.10 présente la position des miroirs en fonction de l'angle de rotation.

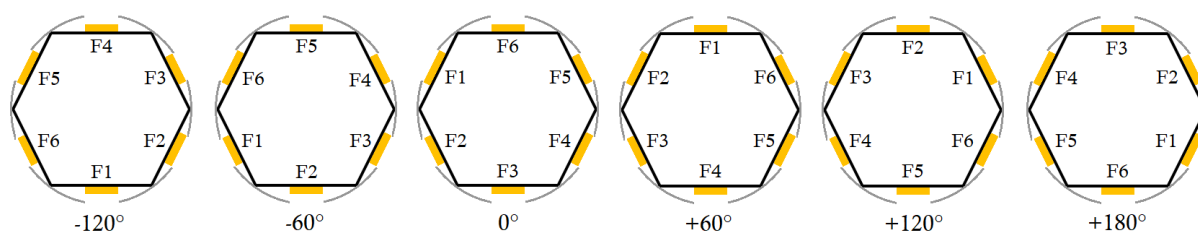


Figure 2.10 : Représentation schématique de la position des miroirs en fonction de l'angle de rotation. La fenêtre en bas est positionnée en face du spectromètre FTIR.

4.3. Les différents types de dépôts de molécules organiques

Une fois que le composé organique d'intérêt est introduit dans la rampe, il est injecté et condensé sur le miroir pour créer une glace. Trois types de dépôts sont réalisés afin d'analyser la réactivité des molécules organiques dans les conditions du milieu interstellaire : le dépôt monomoléculaire, le dépôt par co-injection et le dépôt en matrice de néon.

4.3.1 Formation d'une glace monomoléculaire

Le dépôt monomoléculaire correspond à la formation de glace d'un seul composé organique à la surface du miroir comme illustré dans la figure 2.11. Il est réalisé lorsque le porte échantillon est à une température de 10 K et à une pression de 10^{-10} mbar.

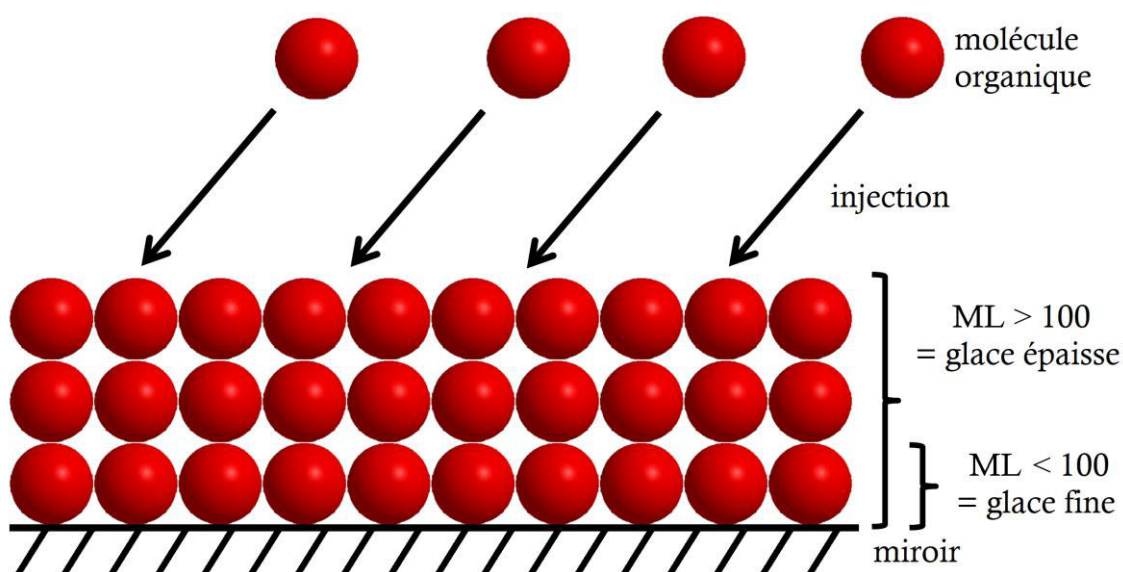


Figure 2.11 : Formation d'analogue de glace interstellaire par dépôt d'un composé organique à 10 K. ML se réfère à monolayer (monocouche).

Le composé organique est déposé à différentes pressions et pendant différents temps afin d'avoir des épaisseurs différentes. L'épaisseur des analogues de glaces interstellaires peut être exprimée en monocouche (ML pour monolayer). Une monocouche correspond au recouvrement d'un cm^2 d'une surface par une molécule donnée. Pour l'étude des analogues de glace interstellaire la monocouche est définie par la présence de 10^{15} molec. cm^{-2} (Amiaud et al. 2006).

Dans le cadre de l'étude de l'évolution des molécules organiques, des glaces fines et des glaces épaisses sont réalisées. Les glaces fines correspondent aux glaces d'une épaisseur de moins de 100 monocouches. Les glaces épaisses correspondent aux glaces d'une épaisseur de plus de 100 monocouches. Elles sont réalisées afin de former plus de produits après réaction.

4.3.2. Formation de glace par co-injection

Le dépôt par co-injection correspond à la formation d'analogues de glaces interstellaires contenant plusieurs composés comme illustré dans la figure 2.12. Dans le cadre de la thèse, seuls des mélanges binaires (contenant deux composés) sont étudiés. Les mélanges formés contiennent une molécule organique telle que le glyoxal ou le méthanol et une molécule inorganique telle que H_2O ou O_2 . Les composés sont au préalable introduits dans la rampe en proportion variable allant de 1/10 à 10/1. Ils sont ensuite condensés de manière simultanée sur un miroir soumis à une température de 10 K et une pression de 10^{-10} mbar.

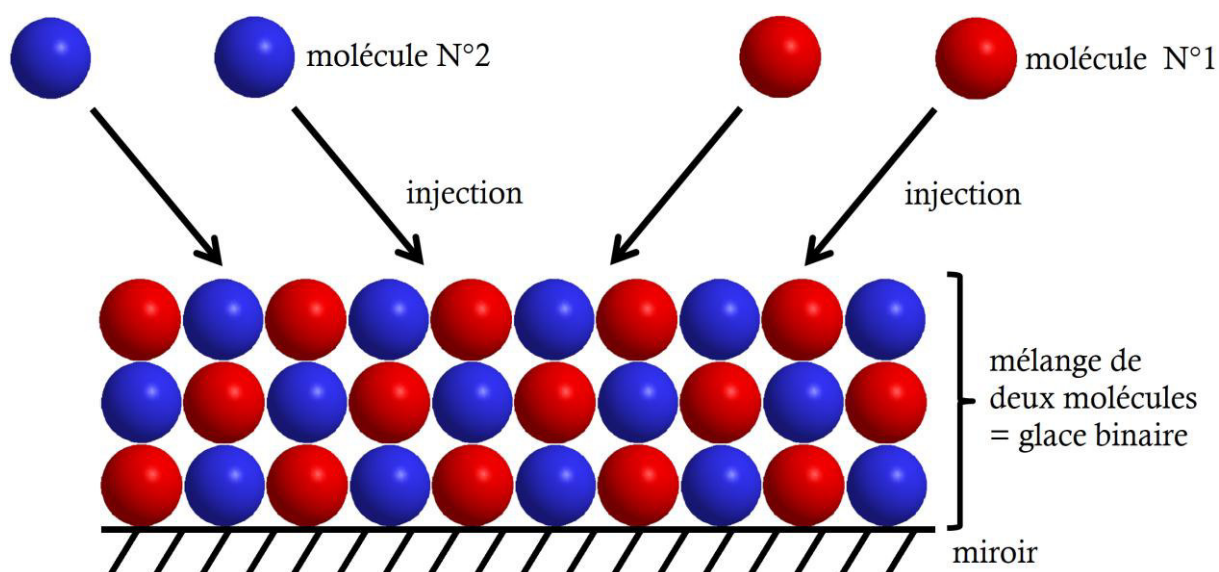


Figure 2.12 : Formation d'analogue de glace interstellaire par co-injection de deux composés à 10 K.

De manière similaire au dépôt monomoléculaire, la pression et le temps d'injection sont contrôlés afin de former différentes épaisseurs de glaces.

4.3.3. Isolation en matrice de gaz rare

La molécule organique à étudier peut également être injectée et isolée en matrice. L'isolation en matrice a pour objectif d'emprisonner une molécule dans un solide inerte. Les premières expériences relatant l'isolation en matrice ont été réalisées en 1954 avec l'isolation en matrice de NH_3 , HN_3 , NH_4N_3 et NO_2 (Whittle et al. 1954). Depuis, différentes molécules d'intérêt astronomique et prébiotique ont été isolées et étudiées en matrice tels que les radicaux NH_2 (Milligan et Jacox 1965), OH (Acquista et al. 1968), HCO (Milligan et Jacox 1969) ou CH_2OH (Milligan et Jacox 1973) et des molécules organiques stables telles que H_2CO (Harvey et Ogilvie 1962), CH_3NH_2 (Purnell et al. 1976) ou CH_4 (Govender et Ford 2000).

La matrice va permettre d'isoler une molécule et contrôler les réactions étudiées. L'isolation en matrice permet également de protéger les réactifs et les produits formés des réactions chimiques secondaires, limitant ainsi les recombinaisons radicalaires. Elle permet de figer un état réactionnel à un instant t . Il en résulte des signaux IR plus intenses et plus fins permettant une caractérisation des réactifs et des produits plus précise.

Différents gaz peuvent être utilisés pour créer une matrice (Barne et Hallam 1969) comme le para hydrogène ($p\text{-H}_2$), le diazote (N_2), le néon (Ne), l'argon (Ar), le krypton (Kr) et le xénon (Xe). Dans le cadre de notre étude, le néon est choisi comme matrice. Le néon est le gaz rare le moins réactif et n'a pas d'interaction de type complexe ou réaction chimique avec les réactifs utilisés. En effet des molécules telles que XeH_2 , HKrCCH , HArF peuvent être observées pour les autres gaz rares à basse température (Gerber 2004). Le néon permet également d'étudier et d'induire des réactions à basse température. Les dépôts et les réactions se font à 3 K et la désorption de la matrice se produit à 12 K. La proximité de la température de désorption de H_2 et du néon permet l'étude de la réaction d'hydrogénation. En effet, la matrice chauffée à 8 K est moins rigide et peut permettre d'induire le mouvement des radicaux et de l'hydrogène sans qu'il désorbe.

Pour effectuer le dépôt, 1 à 10 mbar de composé organique sont injectés dans la rampe. Par la suite, 1000 mbar de néon sont introduits afin d'avoir des mélanges de départ contenant des rapports de 1/100 à 1/1000 entre la molécule organique d'intérêt et le néon. Le mélange est condensé sur un miroir soumis à une température de 3 K et une pression de 10^{-10} mbar comme illustré dans la figure 2.13.

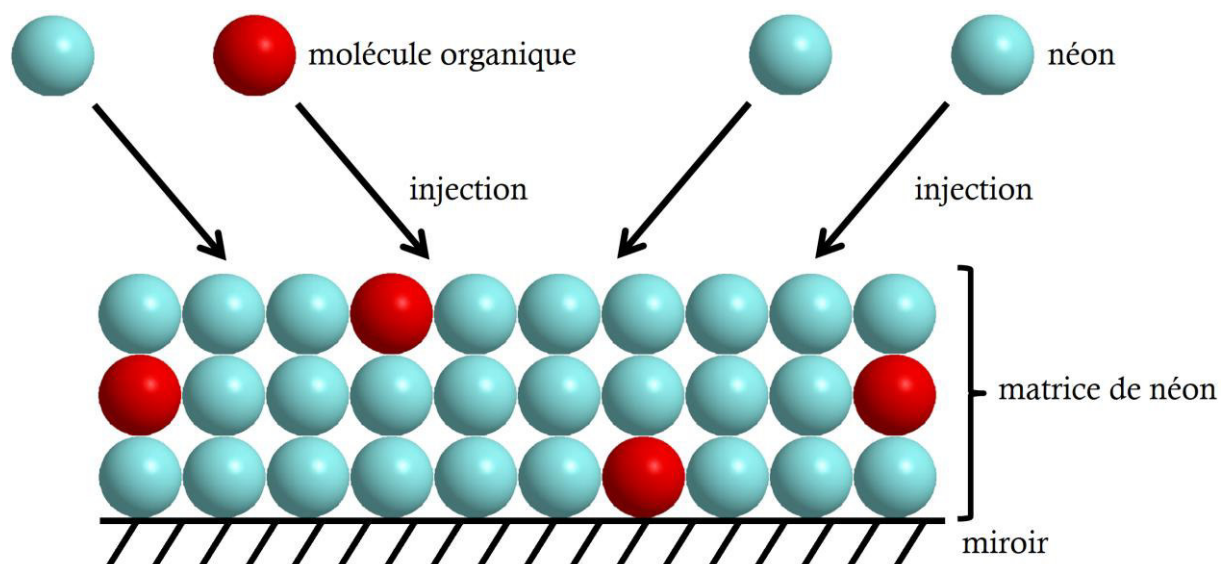


Figure 2.13 : Isolation en matrice de néon d'une molécule organique.

5. Simulation de la chimie du milieu interstellaire

Une fois que les glaces de molécules organiques sont déposées sur les miroirs à basse pression et température cryogénique, elles sont soumises aux conditions extrêmes du milieu interstellaire. Trois types d'expériences mimant les conditions du milieu interstellaire peuvent être réalisés avec le montage MASSIR : la réaction d'hydrogénation, la photolyse par les VUV et l'irradiation par la lampe à décharge.

5.1. La réaction d'hydrogénation

Le premier type d'expérience réalisé avec le montage MASSIR est l'hydrogénation. En effet, l'hydrogène étant l'élément le plus abondant de l'Univers, les réactions impliquant l'interaction de l'hydrogène atomique avec les glaces interstellaires font partie des réactions les plus fréquentes du milieu interstellaire en particulier dans les nuages moléculaires denses et froids. Afin de simuler les réactions d'hydrogénation, un appareillage permettant la formation d'un plasma atomique par décharge microonde est utilisé.

5.1.1. Formation de plasma atomique par décharge micro-onde

La source de plasma atomique par décharge micro-onde permet de dissocier des molécules diatomiques telles que H_2 , N_2 ou O_2 afin de bombarder les analogues de glaces interstellaires avec respectivement H, N ou O. Dans le cadre de la thèse, seules les réactions d'hydrogénation sont étudiées. Une bouteille de H_2 de la marque Messer et de pureté 99,9995 % est utilisée. L'hydrogène moléculaire H_2 va être dissocié en hydrogène atomique H avec la source de plasma.

La source de plasma (**SPECS PCS ECR**) est composée d'un générateur de micro-onde, d'une entrée pour les gaz à dissocier, d'un système de refroidissement et d'une tête comme illustré dans la figure 2.14. La source de plasma est reliée à la rampe 2 ainsi qu'à l'injecteur N°1.

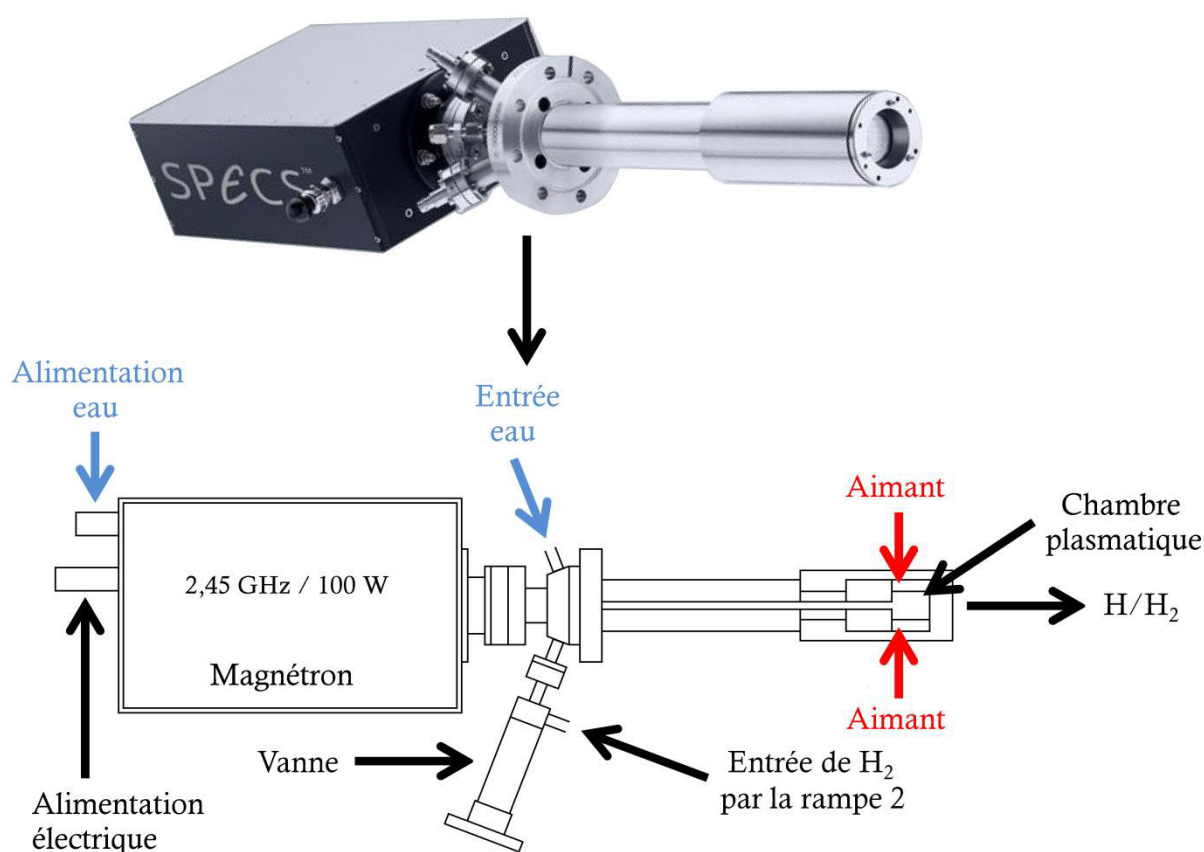


Figure 2.14 : Représentation schématique de la source de plasma (**SPECS PCS ECR**) utilisée dans le montage MASSIR pour la réaction d'hydrogénation.

Avant de réaliser l'expérience d'hydrogénation, le système de refroidissement par l'eau est mis en place. La pression de l'eau est maintenue à 3 bars.

Pour réaliser l'expérience d'hydrogénation, entre 1000 et 1200 mbar de H_2 sont introduits dans la rampe 2. Une fois la glace formée, la pression d'injection de H_2 est ajustée jusqu'à $1,5 \times 10^{-5}$ mbar. Cette pression d'injection est choisie car elle correspond à la pression d'injection optimale. En effet, des mesures effectuées en début de thèse ont montré que la source ne fonctionne pas à une pression inférieure à 6×10^{-6} mbar. De plus, à des pressions supérieures à 2×10^{-5} mbar, la recombinaison entre les atomes d'hydrogène est trop importante et ainsi le bombardement contiendra trop de H_2 et plus assez de H.

Une fois, la pression d'injection de H_2 ajustée jusqu'à $1,5 \times 10^{-5}$ mbar, l'alimentation est allumée et l'intensité du courant est réglée à 50 mA tandis que la tension du courant est réglée à 2 kV. Cette tension va permettre d'induire la formation du plasma.

En effet, le magnétron sous tension génère des micro-ondes d'une fréquence de 2,45 GHz correspondant à une longueur d'onde de 12 cm. Le magnétron est relié à la chambre plasmatique située dans la tête présentée dans la figure 2.14. Ainsi, les micro-ondes générées par le magnétron vont alors se déplacer dans la chambre plasmatique. Ces micro-ondes vont interagir et exciter les molécules d'hydrogène injectées depuis la rampe créant ainsi un plasma. La densité du plasma est renforcée par des aimants quadripolaires fournissant un champ magnétique constant de 86 mT. Du fait du champ magnétique induit par ces aimants, les électrons subissent un effet de résonance cyclotron électronique et vont se déplacer de manière hélicoïdale suivant la force de Lorentz. Ce mouvement va considérablement augmenter leur trajet et la probabilité de collision avec l'hydrogène moléculaire injecté. De plus, les électrons sont également chauffés et vont par collision dissocier l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique (Réaction 2.1).



Des expériences ont montré que 95 % de l'hydrogène atomique formé est produit par la collision entre H_2 et un électron (Tomasini et al. 1996). Une autre voie de formation en deux étapes est proposée pour la formation des 5 % d'hydrogènes atomiques restants. Les électrons peuvent entrer en collision avec H_2 sans le dissocier mais en le ionisant (Réaction 2.2). L'ion moléculaire H_2^+ réagit par la suite avec une molécule de H_2 neutre pour former l'ion moléculaire H_3^+ et l'hydrogène atomique H (Réaction 2.3).



Les deux voies de réaction ne génèrent pas des hydrogènes atomiques de même énergie (Tomasini et al. 1996). En effet, les atomes d'hydrogène générés par la réaction 2.1 ont une énergie de 3,5 eV (soit 337,6 kJ/mol) tandis que les atomes d'hydrogène générés par la réaction 2.3 ont une énergie de 0,7 eV (soit 67,5 kJ/mol). Cette différence d'énergie n'a pas d'impact sur les expériences. En effet, les atomes d'hydrogène, dans un premier temps entrent en collision avec les parois de la chambre plasmatique et perdent leur énergie.

Une fois formé, l'hydrogène atomique mélangé à l'hydrogène moléculaire va se diriger vers l'ouverture de la source de plasma à décharge micro-ondes puis vers les miroirs situés dans la chambre de simulation. Le mélange H/H₂ est injecté à travers cinq ouvertures de 0,2 µm de diamètre sur le miroir situé dans la chambre de simulation. L'hydrogène atomique et l'hydrogène moléculaire vont entrer en collision avec les parois des ouvertures et perdre une nouvelle fois de l'énergie. De plus, ces ouvertures vont aussi inhiber la libération des ions du plasma tout en permettant aux atomes et molécules neutres d'hydrogène d'être injectés. Du fait de la différence de pression entre la chambre plasmatique (10 mbar) et la chambre de simulation (10⁻⁵ mbar), le mélange H/H₂ va être injecté par jet. Ainsi, à la sortie de la décharge micro-onde, l'hydrogène atomique et l'hydrogène moléculaire sont thermalisés et ne présente qu'une faible énergie cinétique inférieure à 1 eV (soit 96,5 kJ/mol).

Durant l'expérience d'hydrogénation, l'hydrogène moléculaire est dissocié en hydrogène atomique. Cependant durant le trajet entre la décharge et le miroir, l'hydrogène atomique peut se recombiner pour reformer l'hydrogène moléculaire. Il en résulte qu'un mélange contenant H/H₂ est injecté sur les miroirs. Afin de déterminer la proportion de H par rapport à H₂ arrivant sur le miroir, également appelée le coefficient de dissociation de H₂, la spectrométrie de masse est utilisée. Dans un premier temps, le spectre de masse de H₂ injecté avec la source atomique à décharge micro-ondes éteinte est enregistré. Ce spectre référence permet d'analyser le motif de fragmentation de H₂ et ainsi quantifier par calcul des surfaces intégrées la proportion de H₂ (m/z = 2) par rapport à H (m/z = 1). Dans un second temps, la source atomique à décharge micro-ondes est allumée et le spectre de masse correspondant alors à H/H₂ est enregistré. Connaissant la proportion de H issus de la fragmentation de H₂ calculée dans la référence, le coefficient de dissociation de H₂ peut alors être calculé (Équation 2.2).

$$\frac{H}{H_2} = \frac{S(H_A) - S(H_E)}{S(H_2) + 0,5 \times S(H_E)} \times 100 \quad (\text{Équation 2.2})$$

avec H/H_2 le coefficient de dissociation de H_2 en %, $S(H_A)$ la surface intégrée du pic de l'hydrogène atomique avec la décharge allumée, $S(H_E)$ la surface intégrée du pic de l'hydrogène atomique avec la décharge éteinte et $S(H_2)$ la surface intégrée du pic de l'hydrogène moléculaire avec la décharge allumée.

Dans le cas de la source atomique par décharge micro-onde installée sur le montage MASSIR, le coefficient de dissociation de H/H_2 est estimé à 15 %. Ce coefficient de dissociation a également été mesuré pour les autres molécules diatomiques pouvant être dissociée par la décharge micro-onde. Il est estimé à 10 % pour O/O_2 et à 4 % pour N/N_2 .

L'hydrogénation peut être caractérisée par le flux d'hydrogène atomique. Le flux d'hydrogène atomique peut être calculé par la loi des gaz parfait ainsi que la quantité d'hydrogène injecté durant l'hydrogénation (Équation 2.3).

$$n = \frac{\Delta P \times V}{R \times T} \quad (\text{Équation 2.3})$$

avec ΔP le différentiel de pression entre le début et la fin de l'hydrogénation en Pa, V le volume de la rampe et du réservoir ($= 333 \times 10^{-6} \text{ m}^3$), R la constante de gaz parfait ($= 8,34 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), et T la température de la rampe ($= 298 \text{ K}$).

En moyenne, 100 mbar soit 10 000 Pa de H_2 sont consommés durant l'hydrogénation représentant alors $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de H_2 . En multipliant par le nombre d'Avogadro ($N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ molec. mol}^{-1}$), la quantité de H_2 consommé durant l'hydrogénation est alors de $8,1 \times 10^{20}$ molécules. En considérant que tout l'hydrogène consommé arrive sur le miroir de 1 cm^2 , la quantité de H_2 consommé durant l'hydrogénation est ainsi de $8,1 \times 10^{20} \text{ moléc. cm}^{-2}$.

Afin de calculer le flux, le temps d'hydrogénation est pris en compte. L'hydrogénation de surface est réalisée pendant 45 min soit 2700 secondes. Ainsi, le flux de H_2 arrivant sur le miroir est de $3,0 \times 10^{17} \text{ moléc. cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

En prenant en compte qu'une molécule de H_2 se dissocie en deux atomes d'hydrogène ainsi que le coefficient de dissociation mesuré de 15 %, le flux d'hydrogène atomique injecté durant l'hydrogénation est alors estimé à $9,0 \times 10^{16} \text{ moléc. cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Il est à noter que ce flux d'hydrogène peut être sujet à de nombreuses sources d'erreur. En effet, la lecture des pressions avant et après hydrogénation ainsi que la mesure du volume de la rampe et du réservoir constituent une première source d'incertitude pouvant avoir tendance à sous estimer ou surestimer le flux. La plus grande source d'erreur correspond à l'hypothèse que tout l'hydrogène se condense sur le miroir situé en face de la source. En effet, durant la thèse, il a été observé que lors de l'hydrogénation, l'hydrogène peut se condenser sur les six miroirs du porte-échantillon. Ainsi le jet de H/H_2 n'est pas rectiligne et ne se dirige pas uniquement vers le miroir situé en face de la source de plasma mais se propage à travers tout le porte-échantillon. Ces observations montrent alors que le flux d'hydrogène atomique calculé est très probablement surestimé.

Durant la thèse, trois types d'expériences d'hydrogénation sont réalisées : le bombardement de surface sur une glace organique, la co-injection du mélange H/H_2 avec une molécule organique et l'hydrogénation en matrice de néon.

5.1.2. Bombardement de surface d'une glace organique avec H/H_2

La première expérience réalisée est le bombardement de surface. Elle permet de simuler l'interaction entre les atomes d'hydrogène de la phase gaz et les glaces dans les nuages moléculaires.

Afin de réaliser le bombardement de surface, la glace de composé organique est d'abord déposée sur le miroir. La pression d'injection est augmentée à $1,5 \times 10^{-5}$ mbar avec l'hydrogène afin de pouvoir allumer la source de plasma. Le bombardement de surface par H/H_2 est réalisé en surface de la glace pendant 45 minutes à 10 K.

5.1.3. Co-injection d'une molécule organique avec H/H_2

Le bombardement ne se produisant qu'en surface de la glace, la quantité de produits formée peut être très faible et ainsi difficile à analyser et à quantifier. Afin de former plus de produits, l'expérience de co-injection de la molécule organique avec l'hydrogène est réalisée. Elle permet de former des produits dans toutes les couches de la glace, facilitant ainsi leur identification et leur quantification. La co-injection permet également d'éviter la désorption et la dégradation des produits pouvant être formé. En effet, l'hydrogénation peut conduire à une libération d'énergie pouvant affecter les molécules en surface de la glace.

La libération d'énergie peut d'une part être absorbée par une molécule et la dégrader. Elle peut, d'autre part, induire un chauffage local qui va permettre la désorption de petites molécules volatiles telles que CO et O₂. Dans le cas de la co-injection, les produits formés sont également dans la glace. Il y a alors suffisamment de molécules pour absorber l'excédent d'énergie et limiter la dégradation du produit ou des réactifs situés aux alentours. De plus la désorption est restreinte car les molécules volatiles sont piégées dans la glace de molécules organiques.

Afin d'introduire de l'hydrogène dans toutes les couches de la glace, la co-injection est réalisée en même temps que le dépôt du composé organique d'intérêt. La pression d'injection de la molécule organique est d'abord ajustée entre 10⁻⁹ et 10⁻⁷ mbar. Cette pression varie selon la molécule organique choisie et l'épaisseur de la glace souhaitée. La pression d'injection est ensuite augmentée jusqu'à $1,5 \times 10^{-5}$ mbar avec l'hydrogène. Le mélange contenant la molécule organique et H/H₂ est injecté sur le miroir pendant 30 minutes à 10 K.

5.1.4. Hydrogénation d'une molécule organique isolée en matrice de néon

La co-injection d'une molécule organique avec H/H₂ mène à la formation d'une quantité de produits plus importante qu'un bombardement de surface. Cependant, l'expérience étant réalisée en glace, les signaux des produits formés par hydrogénation pourraient être occultés par les larges bandes du réactif. L'expérience co-injection d'une molécule organique avec H/H₂ peut alors être réalisée en matrice de néon. L'isolation en matrice va permettre d'obtenir des signaux plus fins en IR mais également d'isoler la réaction entre la molécule organique et l'hydrogène atomique et ses produits de réaction.

De manière similaire à la co-injection, l'injection du mélange H/H₂ est réalisée en même temps que le dépôt du mélange contenant la molécule organique et le néon. La pression d'injection du mélange contenant la molécule organique et le néon est d'abord ajustée entre 10⁻⁷ et 10⁻⁵ mbar. La pression d'injection est ensuite augmentée de $1,5 \times 10^{-5}$ mbar avec l'hydrogène. Le mélange contenant la molécule organique, le néon et H/H₂ est injecté sur le miroir pendant 10 à 20 minutes à 3 K.

5.2. Irradiation UV des analogues de glaces organiques

5.2.1. Le domaine UV

Les UV sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde s'étend de 10 à 400 nm. Les UV sont compris entre le domaine des rayons X entre 0,01 et 10 nm et le domaine du visible entre 400 et 800 nm comme illustré dans la figure 2.15.

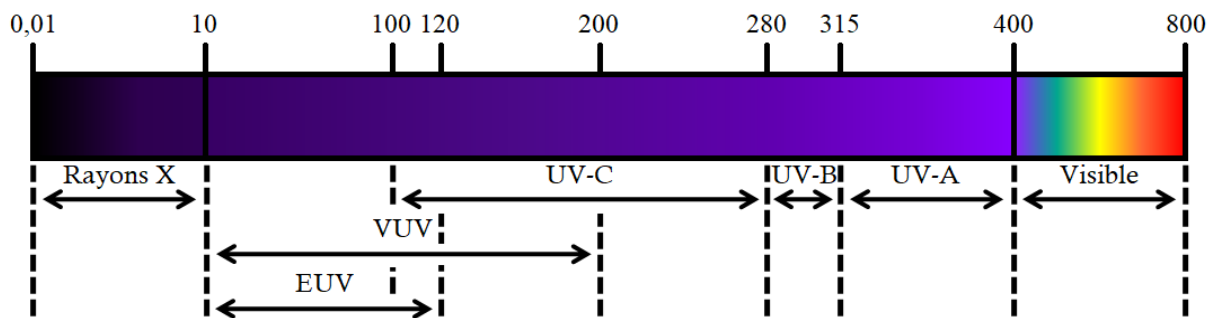


Figure 2.15 : Spectre électromagnétique du rayonnement UV. Les longueurs d'onde sont exprimées en nm.

Les UV sont divisés en plusieurs catégories définies par la norme ISO 21348 relative aux environnements spatiaux et aux procédés de détermination des irradiances solaires. Plusieurs classes de rayonnements UV sont ainsi définies selon leur longueur d'onde : les UV-A de 315 à 400 nm, les UV-B de 280 à 315 nm, et les UV-C de 100 à 280 nm. Il existe également les rayonnements ultraviolets du vide (VUV) entre 10 et 200 nm et les rayonnements ultraviolet extrêmes (EUV) entre 10 et 121 nm.

L'énergie des photons associée aux longueurs d'onde des UV peut être calculée par la relation de Planck-Einstein (Équation 2.4).

$$E = h \times \nu = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (\text{Équation 2.4})$$

avec h la constante de Planck ($= 6,63 \times 10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-1}$), ν la fréquence en Hz, c la célérité de la lumière ($= 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$) et λ la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique en m.

Ainsi les UV ont des énergies allant de 3 eV (soit 300 kJ/mol) à 124 eV (soit 12 MJ/mol) pour des longueurs d'onde s'étendant de 10 à 400 nm. Les équipements du montage MASSIR permettent de simuler les rayonnements UV du milieu interstellaire et en particulier les VUV ayant des énergies allant de 6 eV (soit 600 kJ/mol) à 124 eV (soit 12 MJ/mol) et les EUV ayant des énergies allant de 10 eV (soit 1000 kJ/mol) à 124 eV (soit 12 MJ/mol).

5.2.2. Irradiation VUV des analogues de glace

Dans le cadre de l'étude des conditions extrêmes du milieu interstellaire, les rayonnements ultraviolets du vide sont utilisés. Ils sont appelés ainsi car ils sont absorbés par les gaz de l'atmosphère bloquant ainsi leur propagation. En effet, l'ozone absorbe les rayonnements en dessous de 310 nm et en particulier entre 170 et 310 nm. Le dioxygène, l'azote et le protoxyde d'azote absorbent également les rayonnements UV en-dessous de 310 nm.

Afin de reproduire les rayonnements UV du milieu interstellaire, un appareillage VUV est utilisé ([Hamamatsu S2D2 VUV light source, L10706](#)). L'appareillage est composé d'une source VUV et d'un boîtier d'alimentation électrique illustré dans la figure 2.16.

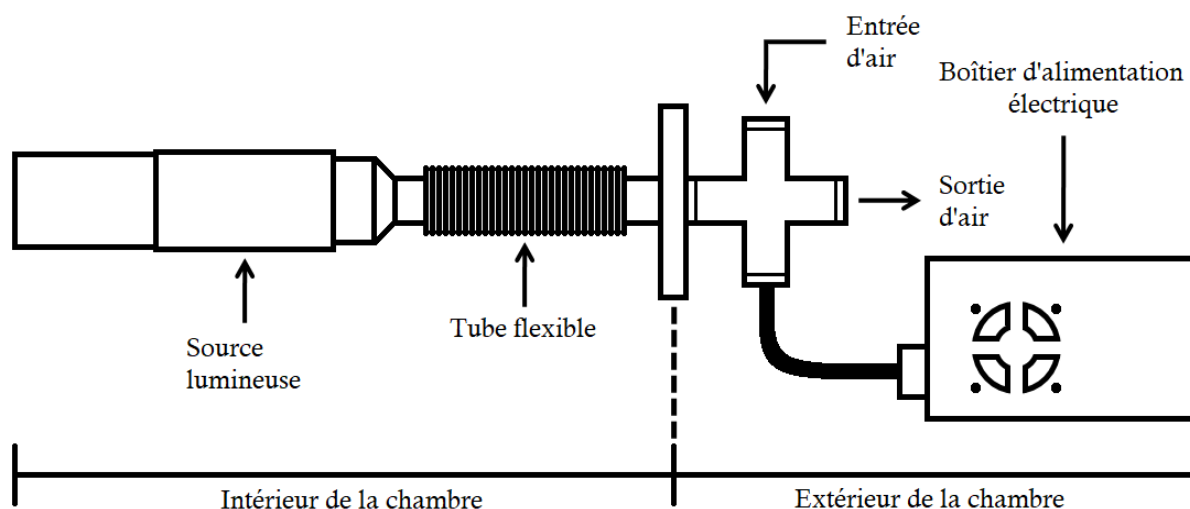


Figure 2.16 : Représentation schématique de la lampe VUV utilisée ([Hamamatsu S2D2 VUV light source, L10706](#)) dans le montage MASSIR.

La source VUV est composée d'une lampe contenant du deutérium et d'une fenêtre en fluorure de magnésium (MgF_2). Ce composant est utilisé en raison de sa transparence dans les domaines de l'ultraviolet, du visible et de l'infrarouge entre 120 et 7000 nm.

Il résiste aux conditions extrêmes du milieu interstellaire telles que les basses pressions et les températures cryogéniques (Jacob et al. 2005). Il résiste également aux températures élevées pouvant être induites par le chauffage de la lampe. La source VUV est reliée à un tube flexible ainsi qu'à une bride permettant de la fixer à l'intérieur de la chambre de simulation et de la placer à 1 cm du miroir de dépôt. Elle est également reliée à un système de refroidissement par air comprimé ainsi qu'au boîtier d'alimentation électrique située à l'extérieur de la chambre. Le boîtier d'alimentation permet de fournir une tension allant de 100 à 240 V.

Afin de réaliser l'irradiation des glaces organiques, le système de refroidissement par air comprimé est ouvert puis l'alimentation électrique est allumée. L'électricité se propage jusqu'à un filament situé à l'intérieur de la lampe. Un arc est créé à partir du filament chauffé par le courant et va exciter les molécules de deutérium. Le retour à l'état fondamental de ces molécules va produire un rayonnement UV continu avec un flux de l'ordre de 10^{15} photons.s⁻¹.cm⁻².

Le rayonnement UV induit s'étend de 115 à 400 nm comme illustré dans la figure 2.17. Le maximum d'intensité relative (100 %) de la lampe est à 161 nm. Deux autres bandes présentent une intensité relative de 30 % vers 120 nm autour de la transition Lyman- α observé dans les régions H II.

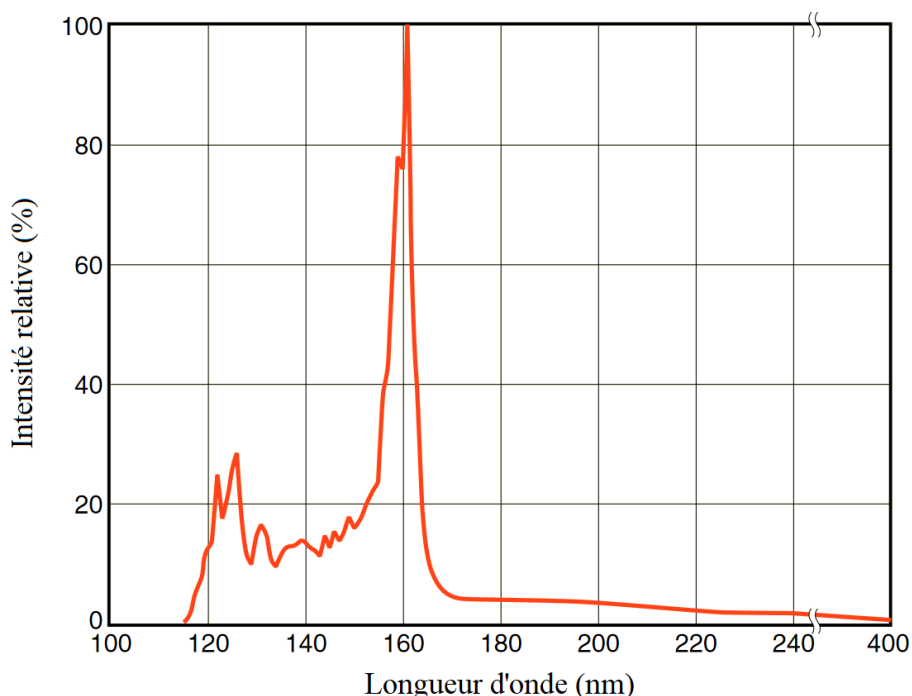


Figure 2.17 : Spectre d'émission de la lampe VUV utilisée (Hamamatsu S2D2 VUV light source, L10706) dans le montage MASSIR.

Durant les expériences, les glaces organiques sont irradiées pendant 30 minutes avec la lampe VUV.

5.2.3. Irradiation EUV des analogues de glaces

L'appareillage VUV permet ainsi de reproduire le rayonnement émis par l'hydrogène en particulier dans les régions H II et les régions chaudes et ionisées du milieu interstellaire. Cependant des rayonnements plus énergétiques et ionisants sont retrouvés dans le milieu interstellaire en particulier dans le gaz coronal entourant les étoiles. Afin de travailler avec des longueurs d'onde plus basses et des énergies plus hautes, une source UV contenant une lampe à décharge ([Prevac UV Source UVS 40A2](#)) est utilisée.

Cet appareillage est composé d'une source de photons UV à haute intensité qui peut être utilisée avec des gaz rares tels que l'hélium, le néon, l'argon, le krypton et le xénon. Dans le cadre de la simulation du milieu interstellaire, l'hélium est utilisé. En effet l'hélium est le deuxième élément le plus abondant de l'univers. Le rayonnement EUV produit par la décharge dans l'hélium se situe entre 20 et 60 nm ([Espinho et al. 2019](#)).

La lampe à décharge est composée d'une entrée pour l'hélium, de l'alimentation permettant la décharge, d'un système de refroidissement avec de l'eau à une pression de 3 bars comme illustré dans la figure 2.18. Elle est également reliée à un pompage primaire et un pompage secondaire qui vont permettre d'une part de régler le flux d'hélium pour l'allumage et d'autre part de limiter l'augmentation de la pression dans la chambre de simulation.

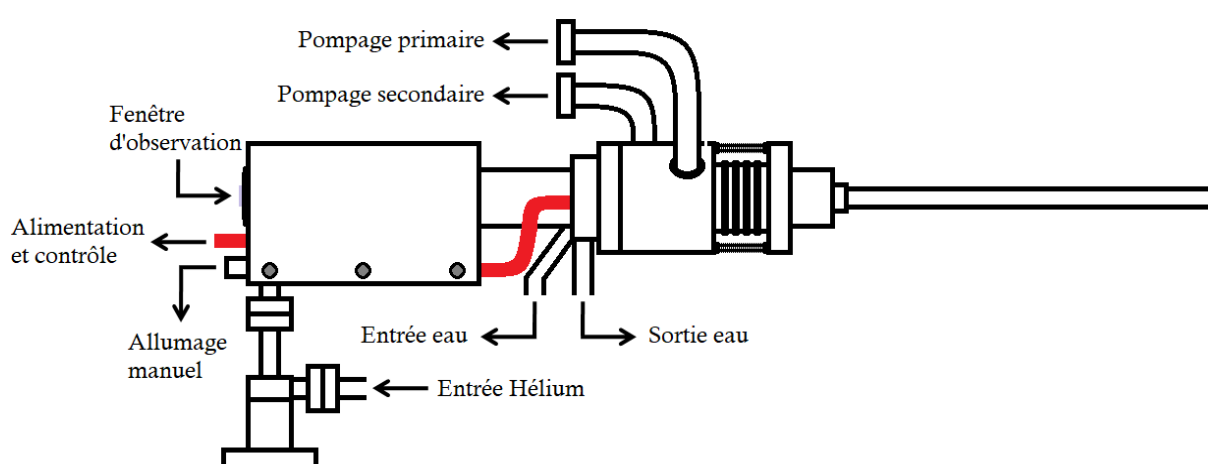


Figure 2.18 : Représentation schématique de la lampe EUV à hélium utilisée ([Prevac UV Source UVS 40A2](#)) dans le montage MASSIR.

La source UV est reliée à un contrôleur permettant de réguler l'intensité et la tension du courant utilisées pour la décharge. Le contrôleur peut également être relié à un capteur de pression.

Afin de réaliser l'irradiation des glaces organiques, le système de refroidissement par l'eau est ouvert puis la vanne du pompage secondaire est fermée. La vanne permettant l'entrée de l'hélium est progressivement ouverte jusqu'à avoir une pression de $2,3 \times 10^{-2}$ mbar permettant l'allumage de la lampe. Le contrôleur est allumé puis la tension et l'intensité du courant sont réglées respectivement à 1 kV et 100 mA. L'alimentation électrique de la lampe est ensuite ouverte puis la décharge est allumée. Les électrons des atomes d'hélium vont être arrachés sous l'influence du champ électrique appliqué entre les deux électrodes situées à l'intérieur de la lampe. L'augmentation du nombre d'électrons va conduire à l'augmentation du courant et l'amorçage de l'allumage de la lampe. Ces électrons vont alors être attirés vers l'anode tandis que l'hélium ionisé, de charge positive va être attiré vers la cathode. Durant leur trajet les atomes d'hélium ionisés vont entrer en collision avec les atomes d'hélium neutres. Durant ces collisions, il va y avoir un transfert d'électrons de l'hélium neutre vers l'hélium ionisé qui va induire une libération d'énergie sous forme de photons. L'énergie des photons émis est caractéristique du gaz utilisé. Dans le cas de l'hélium, des photons sont émis dans le domaine des EUV. L'allumage de la lampe et le fonctionnement de la décharge sont contrôlés à l'aide d'une fenêtre d'observation situé à l'arrière de l'appareillage. Leur fonctionnement est observé par la présence d'une lumière de couleur lilas. Les glaces organiques sont irradiées pendant 30 minutes à l'aide de la lampe à décharge.

6. Analyse des analogues de glaces interstellaires

6.1. Analyse par spectrométrie infrarouge

6.1.1. Le domaine IR

Les photons IR sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde s'étend de 0,8 à 1000 μm . Le domaine IR est compris entre le domaine du visible situé entre 0,4 et 0,8 μm et le domaine des micro-ondes situé entre 1000 et 10^6 μm comme illustré dans la figure 2.19.

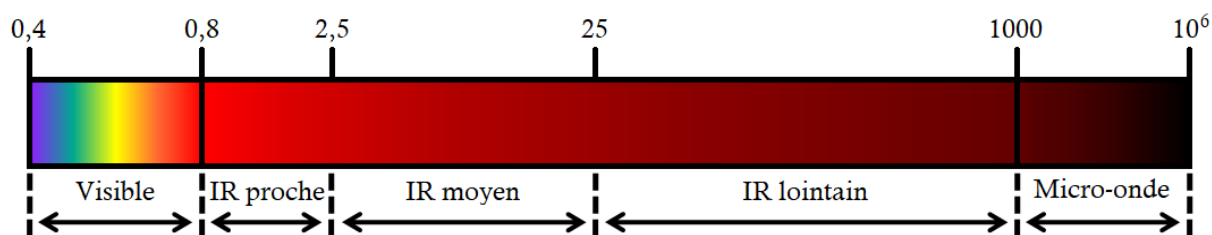


Figure 2.19 : Spectre électromagnétique du rayonnement IR. Les longueurs d'onde sont exprimées en μm .

Le domaine IR est divisé en trois catégories : l'infrarouge proche entre 0,8 et 2,5 μm , l'infrarouge moyen entre 2,5 et 25 μm et l'infrarouge lointain entre 25 et 1000 μm . Les limites de ces trois domaines de l'infrarouge peuvent être différentes selon le domaine d'étude. Selon la NASA, dans le domaine de l'instrumentation et de la détection de molécules dans le milieu interstellaire, la limite entre IR proche et IR moyen est à 5 μm tandis que la limite entre IR moyen et IR lointain se situe entre 25 et 40 μm .

6.1.2. La spectroscopie IR

La spectroscopie est une méthode d'analyse basée sur l'interaction entre la lumière et la matière. En effet lorsqu'un rayonnement électromagnétique entre en interaction avec une molécule, celle-ci va, selon ses propriétés physico-chimiques telles que sa structure ou ses groupements fonctionnels, absorber ce rayonnement et passer à un niveau d'énergie supérieur. Le rayonnement n'est absorbé par la molécule que s'il a une énergie correspondant à la différence d'énergie entre deux niveaux énergétiques. Ainsi, il en résulte que chaque molécule a un spectre d'absorption unique qui permet de la caractériser.

Selon le rayonnement électromagnétique reçu par la molécule il existe plusieurs catégories de transitions vers un niveau d'énergie supérieur : les transitions électroniques, les transitions vibroniques, les transitions vibrationnelles et les transitions rotationnelles comme illustré dans la figure 2.20.

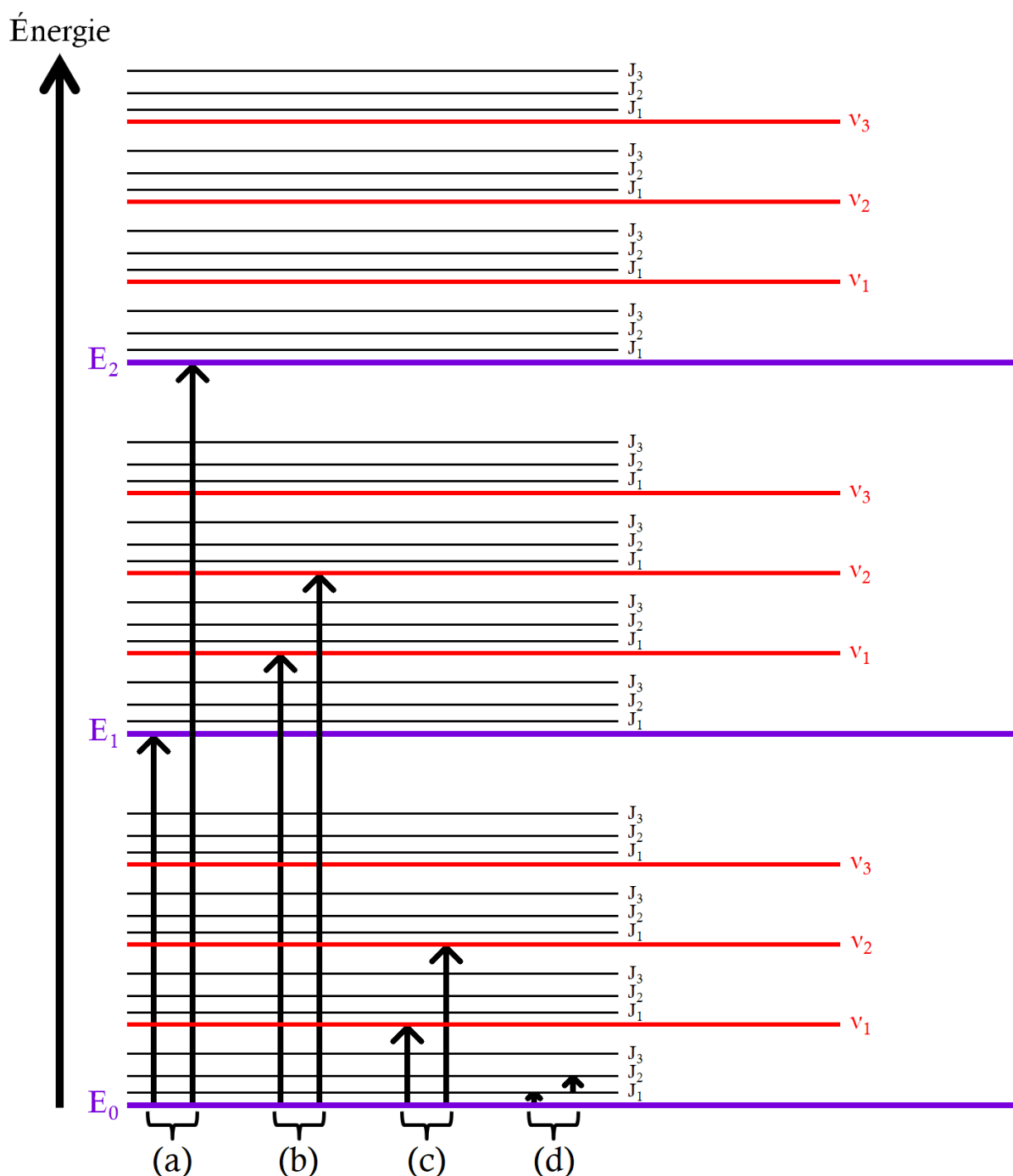


Figure 2.20 : Représentation schématisée des différents niveaux d'énergie d'une molécule avec (a) les transitions électroniques, (b) les transitions vibroniques, (c) les transitions vibrationnelles (fondamentale et harmonique) et (d) les transitions rotationnelles.

Les transitions électroniques correspondent au passage d'un électron de valence de l'état fondamental à l'état excité. Ces transitions peuvent être induites lorsque la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique envoyé est comprise entre 50 et 800 nm soit une énergie comprise entre 2400 kJ/mol et 150 kJ/mol d'après la loi de Planck-Einstein.

L'analyse de telles transitions se fait donc dans les domaines UV et visibles.

Les transitions vibrationnelles correspondent au mouvement des atomes d'une molécule autour de leur état d'équilibre. Elles sont induites lorsque la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique envoyé est comprise entre 800 nm et 20 μm soit une énergie comprise entre 150 kJ/mol et 6 kJ/mol. L'analyse des transitions vibrationnelles se fait donc dans le domaine IR et plus particulièrement dans l'infrarouge proche et l'infrarouge moyen.

Les transitions rotationnelles correspondent au mouvement de rotation d'une molécule autour de l'axe passant par le centre d'inertie. Elles sont induites lorsque la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique envoyé est comprise entre 20 μm et 10 cm soit une énergie comprise entre 6000 J/mol et 1 J/mol. L'analyse des transitions rotationnelles se fait donc dans les domaines des micro-ondes et IR et plus particulièrement dans l'infrarouge lointain.

Il est à noter que, comme illustré dans la figure 2.20, un changement d'un type de niveau peut également être accompagné d'un changement d'un autre type de niveau. En effet, un changement de niveau électronique peut être accompagné d'un changement de niveaux vibrationnels : ce sont des transitions vibroniques. De manière analogue, le passage vers un niveau d'énergie vibrationnel supérieur peut être accompagné d'un passage vers un autre niveau d'énergie rotationnel. De telles transitions sont proches en énergie et peuvent être analysées par des appareils à haute résolution.

Dans le cadre de la thèse, les analogues de glaces interstellaires vont être analysés par spectrométrie IR. Comme indiqué précédemment, cette méthode est basée sur le mouvement des atomes. Il peut se distinguer six types de vibrations moléculaires également appelées vibrations fondamentales. Parmi les vibrations fondamentales sont retrouvées les vibrations d'élongation et les vibrations de déformation comme schématisé dans la figure 2.21.

Les vibrations d'élongation correspondent à la variation de la longueur des liaisons. Sont distinguées les vibrations d'élongation symétriques où la longueur des deux liaisons augmente et diminue de manière simultanée, des vibrations d'élongation asymétriques où la longueur des deux liaisons augmente et diminue de manière alternée. Les molécules étudiées durant la thèse contiennent uniquement des atomes de carbone, hydrogène et oxygène. Ainsi sont recherchées les vibrations d'élongation O-H entre 2700 et 3700 cm^{-1} , C-H entre 2700 et 3300 cm^{-1} , C=O entre 1650 et 1800 cm^{-1} , C=C entre 1620 et 1680 cm^{-1} et C-O entre 1000 et 1250 cm^{-1} ([Table Sigma-Aldrich](#), [NIST Chemistry WebBook](#)).

Les vibrations de déformation correspondent à des variations des angles de liaison. Ces variations d'angles peuvent se produire dans le plan ou hors du plan. Parmi les vibrations de déformation dans le plan sont retrouvés les mouvements de balance et de cisaillement. Pour les vibrations de déformation hors du plan sont retrouvés les mouvements de balancement et de torsion. Les vibrations de déformation sont retrouvées dans la région de "l'empreinte digitale" ("fingerprint region") située entre 500 et 1500 cm^{-1} et caractéristique de chaque molécule. Ainsi sont recherchées les vibrations de déformation O-H entre 1310 et 1440 cm^{-1} , C-H entre 1360 et 1470 cm^{-1} et C=C entre 730 et 1000 cm^{-1} (Table Sigma-Aldrich, NIST Chemistry WebBook).

Les vibrations d'élongations et de déformation sont considérées comme des vibrations fondamentales. Cependant, des vibrations non fondamentales peuvent également être observées : les harmoniques et les combinaisons. Les harmoniques correspondent à l'absorption du rayonnement IR conduisant vers le passage au second niveau vibrationnel plutôt que le premier correspondant à la vibration fondamentale. Il en résulte l'apparition d'une bande ayant une fréquence deux fois supérieure à la fréquence de la bande fondamentale. Les bandes de combinaison correspondent à l'excitation simultanée de plusieurs modes de vibration fondamentaux. Il en résulte l'apparition d'une bande ayant une fréquence correspondant à la somme des fréquences de ces bandes fondamentales.

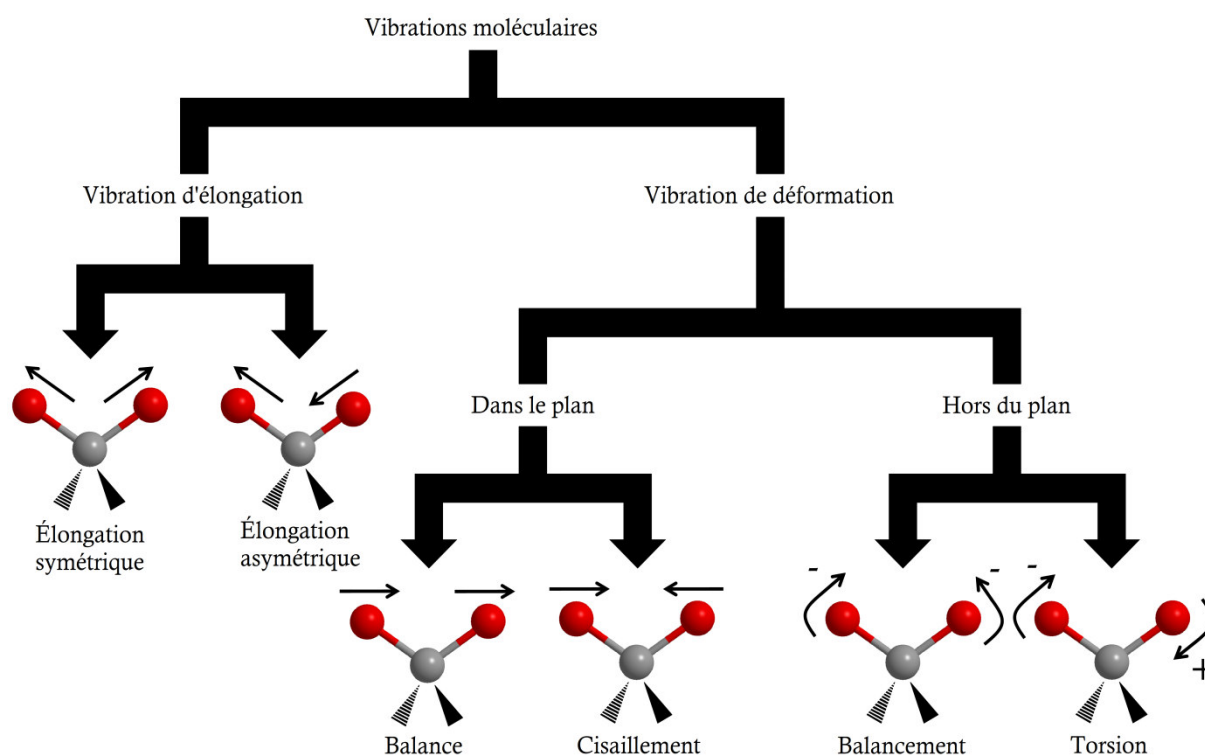


Figure 2.21 : Représentation schématique des 6 types de vibrations moléculaires.

Il est possible de prédire pour une molécule donnée, le nombre de bandes fondamentales. En effet, pour une molécule contenant N atomes, le nombre de bandes fondamentales sera de $3 \times N - 5$ si elle est linéaire et $3 \times N - 6$ si elle n'est pas linéaire. Cette formule permet de faire une caractérisation IR des glaces organiques avant réaction.

6.1.3. Le spectromètre FTIR

Les bandes fondamentales et non fondamentales des glaces de molécules organiques avant et après réaction vont être analysées à l'aide d'un spectromètre FTIR. Le principe général de l'analyse par les spectromètres FTIR est l'émission d'un rayonnement IR par une source qui va être envoyé vers l'échantillon, être absorbé puis retourner jusqu'au détecteur.

Dans le cas de l'analyse des analogues de glaces interstellaires, un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est utilisé. Le spectromètre FTIR utilisé ([Bruker Vertex 80v](#)) est composé d'une source IR, d'un interféromètre et de deux détecteurs comme schématisé dans la figure 2.22.

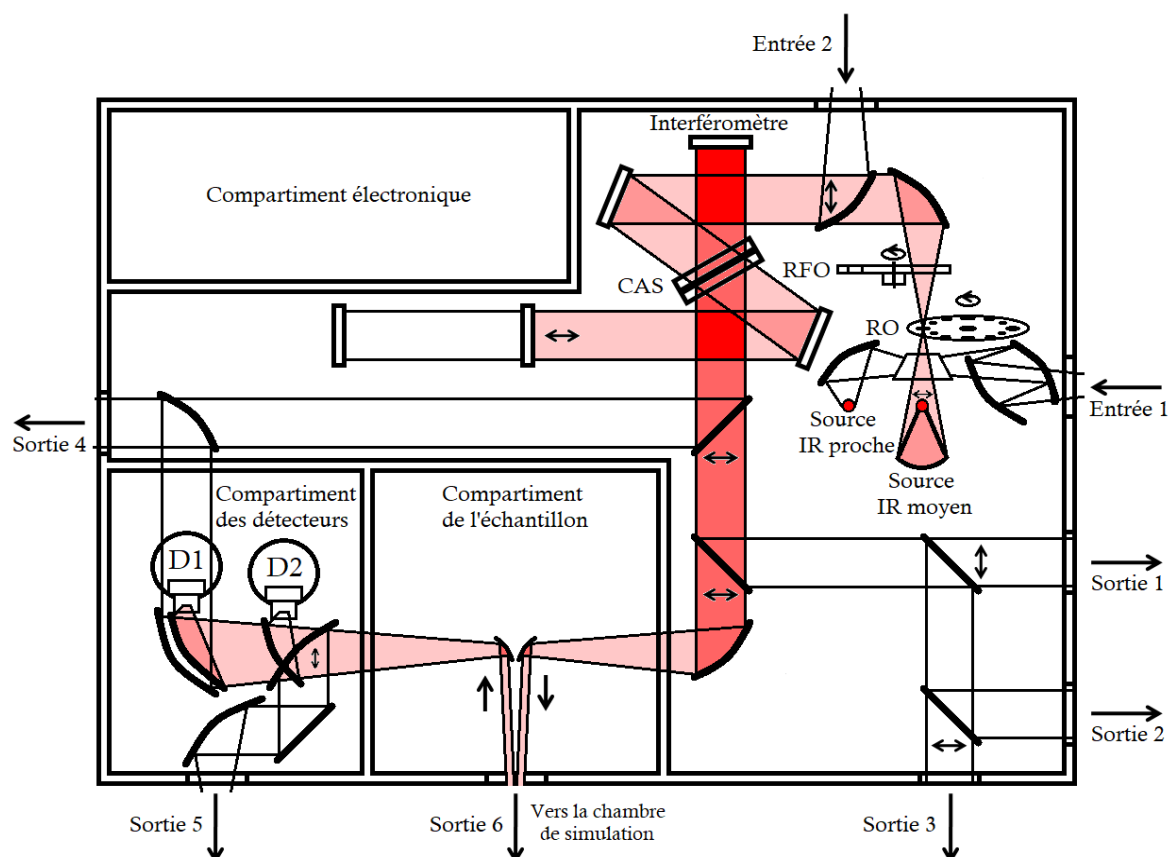


Figure 2.22 : Représentation schématique du spectromètre FTIR ([Bruker Vertex 80v](#)) utilisé pour l'analyse des analogues de glaces interstellaires.

Le spectromètre est relié à une pompe primaire lui permettant d'atteindre à l'intérieur un vide de 5×10^{-2} mbar. Avant de réaliser les expériences, le spectromètre est d'abord pompé afin d'enlever les impuretés de l'air, en particulier H_2O et CO_2 qui absorbent dans l'infrarouge.

Afin d'analyser en infrarouge les analogues de glaces interstellaires, l'instrument est équipé d'une source infrarouge. La source IR moyen du spectromètre est une source globalar. Le globalar est une tige en carbure de silicium (SiC) qui va être chauffée électriquement et va émettre un rayonnement couvrant l'infrarouge moyen entre 500 et 5000 cm^{-1} . Le spectromètre peut aussi être équipé d'autres sources couvrant d'autres domaines spectraux. Il est en effet équipé d'une source en tungstène permettant l'émission de rayonnement IR proche ainsi que d'une source constituée d'un arc de mercure permettant l'émission de rayonnement IR lointain.

Le rayonnement IR émis par la source va passer par une roue d'ouverture (RO) permettant de focaliser le faisceau et d'une roue pour filtre optique (RFO) permettant de sélectionner les longueurs d'onde d'intérêt. Ce rayonnement IR est par la suite dirigé vers l'interféromètre de Michelson. L'interféromètre est composé d'une séparatrice ainsi que de deux miroirs, un fixe et un mobile. La séparatrice est une lame-semi réfléchissante composée de KBr, matériau transparent entre 0,25 et $25 \text{ }\mu\text{m}$ ($400\text{-}40000 \text{ cm}^{-1}$) et permettant ainsi le passage des faisceaux visible et IR. Dans le cadre de notre analyse IR des rayonnements IR moyens sont émis par la source. Une fois émis, le faisceau IR va être divisé en deux par la séparatrice. L'un des faisceaux va passer à travers la séparatrice et va être réfracté vers le miroir mobile tandis que l'autre va être réfléchi sur le miroir fixe. Les deux parties du faisceau IR moyen sont par la suite réfléchies respectivement sur les miroirs mobiles et fixes vers la séparatrice où ils se recombinent. Il en résulte un faisceau IR modulé contenant des franges d'interférence. Ce faisceau est par la suite dirigé vers le compartiment de l'échantillon. Il est ensuite dirigé vers le miroir situé dans la chambre où il arrive avec un angle d'incidence de 8° par rapport à la normale.

Une fois la glace traversée par le faisceau IR, celui-ci revient vers le détecteur. De manière analogue à la source le détecteur est choisi en fonction de sa gamme de détection. Afin de pouvoir détecter le rayonnement couvrant l'infrarouge moyen entre 500 et 5000 cm^{-1} émis par le globalar, un détecteur MCT est utilisé. Le détecteur MCT est un photodétecteur composé de tellure de mercure cadmium (HgCdTe) qui va capter le rayonnement infrarouge moyen et va induire une variation de résistance proportionnelle à l'intensité du signal reçu, lorsqu'un photon IR contient suffisamment d'énergie pour arracher un électron de la couche de valence vers la couche de conduction.

Ces électrons vont être récoltés à travers un circuit intégré de lecture qui permet la conversion en un signal électrique. Avant chaque expérience, le détecteur MCT est refroidi à l'azote liquide. Le spectromètre FTIR étant composé de plusieurs sources IR, d'autres détecteurs adaptés peuvent également être installés. Ainsi le spectromètre peut être équipé d'un détecteur InSb (Antimoniure d'indium) pouvant détecter les rayonnements IR proches entre 1 et 5,5 μm (1800-10000 cm^{-1}) ainsi que d'un bolomètre pouvant détecter les rayonnements IR lointains entre 2,5 et 1000 μm (10-4000 cm^{-1}). Une fois la conversion en signal électrique effectuée par le détecteur, un interférogramme contenant tout le spectre d'absorption IR de la référence ou de l'échantillon est obtenu. L'interférogramme va être traité par transformée de Fourier. La transformée de Fourier est une opération mathématique permettant de convertir l'interférogramme en spectre comme illustré dans la figure 2.23.

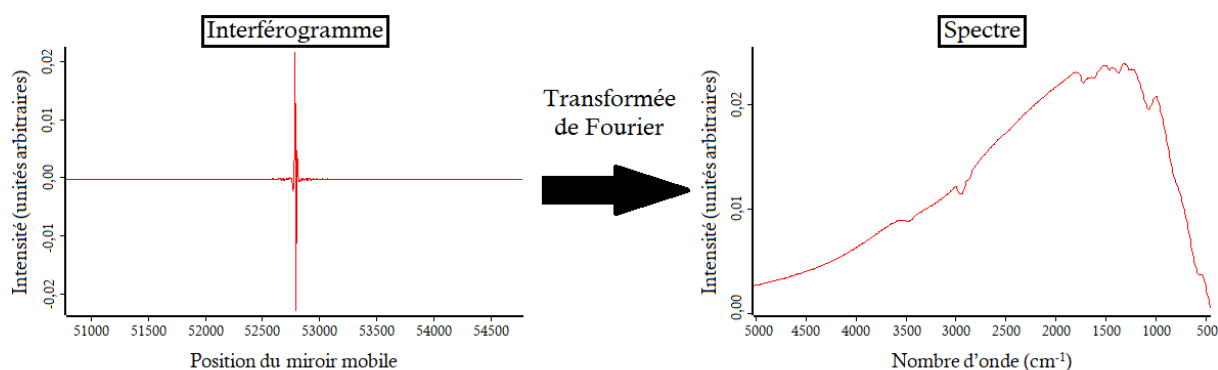


Figure 2.23 : Conversion de l'interférogramme en spectre par la transformée de Fourier.

Dans le cas de l'analyse des glaces interstellaires un spectre de référence correspondant au miroir est dans un premier temps enregistré. Dans un second temps, le spectre d'un échantillon correspondant à un analogue de glace interstellaire est enregistré. Afin d'obtenir le spectre d'absorption de la glace, un calcul de spectre est réalisé en prenant en compte le spectre référence :

$$A = -\log\left(\frac{I_g}{I_m}\right) \quad (\text{Équation 2.5})$$

Avec A l'absorbance du spectre d'absorption final, I_g l'intensité du spectre de la glace (en unités arbitraires) et I_m l'intensité du spectre du miroir (en unités arbitraires).

Ce calcul donne ainsi le spectre d'absorption de la glace étudiée en fonction du nombre d'onde entre 500 et 5000 cm^{-1} .

6.1.4. Analyse des spectres IR

L'analyse des spectres IR, réalisée avec le logiciel OPUS 7.0 a pour objectif d'analyser les nouveaux produits formés après réaction par l'identification de leurs bandes caractéristiques. Les spectres IR permettent également l'analyse quantitative par le calcul des colonnes de densité des réactifs, avant et après réaction, ainsi que des produits. Afin de pouvoir au mieux extraire le plus d'informations des spectres obtenus, différents traitements peuvent être réalisés : la correction de la ligne de base, la superposition d'une bande d'intérêt avec une bande simulée et l'intégration d'une bande d'absorption d'intérêt, comme illustré dans la figure 2.24.

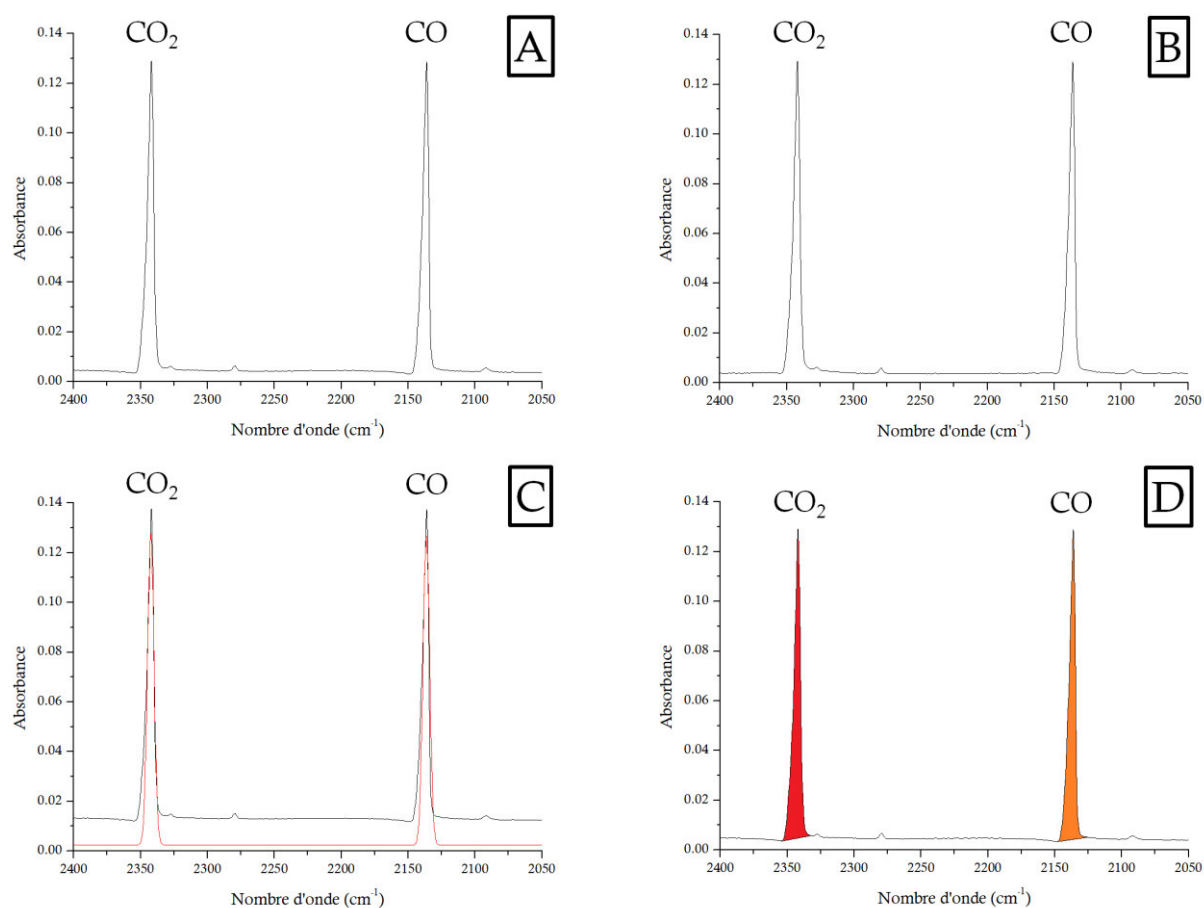


Figure 2.24 : Exemple de traitement des spectres IR avec [A] le spectre brut d'un mélange CO/CO₂, [B] le spectre avec correction de la ligne de base, [C] la superposition des bandes du spectre brut avec deux bandes de distribution Gaussienne et [D] l'intégration des bandes du spectre brut.

Le premier traitement de spectre pouvant être effectué est la correction de la ligne de base. Elle est le plus souvent réalisée lorsque d'une part sont formées des glaces de faible épaisseur et d'autre part lors du chauffage. En effet, il a été vu durant la réalisation des expériences que d'une part la ligne de base est dépendante du miroir lors de la réalisation de glaces fines, et d'autre part la ligne de base peut très fortement varier durant le chauffage. La ligne de base n'est cependant pas corrigée pour réaliser des analyses quantitatives car sa correction tend à modifier les calculs d'absorbance. Ainsi durant la thèse, la ligne de base n'a quasiment pas été corrigée car d'une part des analogues de glaces épais ont été formés et d'autre part des analyses quantitatives ont été réalisées.

Des superpositions des bandes d'intérêt du spectre brut avec des bandes simulées de distribution Gaussienne peuvent également être effectuées. La superposition avec une bande simulée est réalisée notamment pour mettre en lumière les bandes d'intérêt. En effet dans le cas des spectres présentant des bandes très larges, des épaulements correspondant à des produits peuvent apparaître après réaction. La simulation des bandes de distribution Gaussienne est réalisée afin de distinguer les bandes du réactif des bandes de produits.

Les bandes du réactif ou des produits d'intérêt peuvent également être intégrées. Cette intégration permet de compléter l'interprétation des spectres par un aspect quantitatif. En effet, l'absorbance est proportionnelle à la concentration des réactifs ou des produits. Dans l'étude des glaces interstellaires, la concentration de molécules va être quantifiée par le calcul de la colonne de densité. La colonne de densité d'une espèce, exprimée en molec. cm⁻² peut être calculée de la manière suivante :

$$N = \frac{\ln(10) \times \int I(\nu) d\nu}{A} \times \frac{\cos(8^\circ)}{2} \quad (\text{Équation 2.6})$$

avec N la colonne de densité (en molec. cm⁻²), $\int I(\nu) d\nu$ l'intégrale de la bande du produit considéré (en cm⁻¹) et A le coefficient d'absorption de la bande (en cm molec.⁻¹)

Le terme $\cos(8^\circ)/2$ provient du fait que dans le montage MASSIR, le rayonnement de la source IR du spectromètre arrive sur les analogues de glaces interstellaires avec un angle de 8°. De plus, le rayonnement IR va traverser la glace deux fois. En effet, le rayonnement provenant de la source traverse une première fois la glace, arrive au miroir recouvert de rhodium où il est réfléchi et retransverse la glace une deuxième fois jusqu'au détecteur. Il en résulte que ce terme doit être divisé par deux pour prendre en compte les deux traversées.

L'équation 2.5 peut être simplifiée en calculant les termes constants tels que $\ln(10)$ et $\cos(8^\circ)/2$. En simplifiant l'équation, la formule du calcul d'absorbance devient alors :

$$N = 1,14 \times \frac{\int I(\nu) d\nu}{A} \quad (\text{Équation 2.7})$$

D'autres paramètres des analogues de glaces interstellaires telles que l'épaisseur des glaces peuvent également être déduits à partir des spectres IR. L'épaisseur d'une glace, exprimée en cm peut être calculée de la manière suivante :

$$e = \frac{\sigma}{2\Delta_\sigma \times \sqrt{n^2 \times \sin^2 \theta}} \quad (\text{Équation 2.8})$$

avec e l'épaisseur de la glace (en cm), σ le nombre de franges, Δ_σ l'intervalle de nombre d'onde dans lequel les franges sont observées (en cm^{-1}), n l'indice de réfraction de la glace et θ l'angle d'incidence du faisceau lumineux.

Afin de calculer l'épaisseur de la glace, un rayonnement va y être envoyé avec un angle θ et va créer des franges d'interférence dans le spectre IR. C'est en mesurant sur le spectre IR le nombre de franges dans un intervalle de nombre d'onde que peuvent être déterminés σ et Δ_σ permettant de calculer l'épaisseur. L'indice de réfraction de la glace, n est également nécessaire pour calculer l'épaisseur. Cet indice de réfraction est connu pour des glaces contenant des espèces simples ayant été le sujet de nombreuses études du milieu interstellaire tels que H_2O , CO ou CH_3OH . Cependant pour des molécules organiques plus complexes telles que le glyoxal, le glycolaldéhyde ou l'éthylène glycol, les indices de réfraction dans l'infrarouge moyen à température cryogénique ne sont pas toujours mesurés. De plus, des mélanges tels que les glaces de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ sont étudiés durant la thèse. L'indice de réfraction est dans ces glaces binaires influencé par la présence de CH_3OH et O_2 ainsi que de leur concentration respective. L'indice de réfraction nécessite donc d'être mesuré dans nos conditions expérimentales. Cependant le montage MASSIR n'a pas l'équipement nécessaire pour ces mesures et cette formule n'est alors pas utilisée pour le calcul des épaisseurs des glaces. Une autre méthode peut alors être utilisée afin de calculer l'épaisseur des analogues de glaces interstellaires à partir de la colonne de densité N :

$$e = \frac{N \times M}{\rho \times N_A} \quad (\text{Équation 2.9})$$

avec e l'épaisseur de la glace (en cm), N la colonne de densité (en molec. cm⁻²), M la masse molaire (g/mol), ρ la masse volumique de la glace (cm³/g) et N_A le nombre d'Avogadro (=6,02 molec. mol⁻¹).

L'épaisseur des analogues de glaces organiques peut également être exprimée en fonction de l'intégration des bandes des produits considérés en combinant les équations 2.7 et 2.9 et en exprimant l'épaisseur en fonction de la colonne de densité N :

$$e = 1,14 \times \frac{M \times \int I(v) dv}{\rho \times N_A \times A} \quad (\text{Équation 2.10})$$

avec e l'épaisseur de la glace (en cm), M la masse molaire (g/mol), $\int I(v) dv$ l'intégrale de la bande du produit considéré (en cm⁻¹) ρ la masse volumique de la glace (cm³/g), N_A le nombre d'Avogadro (=6,02 molec. mol⁻¹) et A le coefficient d'absorption de la bande (en cm molec.⁻¹)

Les analogues de glaces organiques formées dans nos conditions expérimentales lors de cette thèse ont une épaisseur comprise entre 0,1 et 3 μm.

L'analyse IR permet ainsi à la fois une analyse qualitative et une analyse quantitative des réactifs et des produits formés lors des expériences en phase solide simulant le milieu interstellaire. Dans le montage MASSIR, l'analyse IR est couplée à l'analyse par spectrométrie de masse.

6.2. L'analyse par spectrométrie de masse

6.2.1. La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une méthode d'analyse utilisée dans de nombreux domaines tels que l'archéologie, l'astronomie, la biologie et la physique des particules. Cette méthode est basée par la séparation des composés selon leur rapport masse/charge. En effet les particules chargées peuvent être déviées de leur trajectoire rectiligne lorsqu'elles sont soumises à un champ magnétique.

Plus les espèces ionisées seront légères plus elles seront déviées de leur trajectoire. Étant alors trié selon sa charge et sa masse, un ion donné est alors caractérisé selon le rapport masse/charge. Cependant, la plupart des ions formés n'ayant qu'une seule charge, ils sont alors plutôt triés selon leur masse. Cette analyse de séparation des composés est réalisée avec un spectromètre de masse.

6.2.2. Le spectromètre de masse

Le spectromètre de masse est un appareil permettant d'analyser les molécules selon la masse des molécules par rapport à leur charge. Il se compose de trois parties : la source d'ionisation, l'analyseur de masse et le détecteur. Dans certains spectromètres de masse, un injecteur est également présent en amont de la source d'ionisation. En effet, afin d'analyser des molécules en spectrométrie de masse il faut les isoler. L'isolation et la séparation des composés d'intérêt n'est possible que dans l'état de la matière où les molécules sont le plus dispersées : l'état gazeux. Cet état de la matière peut être atteint en baissant la pression qui induit un abaissement du point de vaporisation ou de sublimation. Il peut également être atteint en augmentant la température jusqu'au point de vaporisation ou de sublimation. L'injecteur présent dans certains spectromètres de masse permet de chauffer et vaporiser les échantillons présents en phase liquide ou solide. Dans le cas de l'analyse des analogues de glaces interstellaires, il n'y a pas d'injecteur. En effet, les molécules sont déposées en phase solide entre 3 et 10 K puis sont chauffées jusqu'à 300 K. Durant le chauffage, les molécules vont atteindre leur température de sublimation dépendante de leurs propriétés physico-chimiques. Elles vont alors passer en phase gaz et être captées par le spectromètre de masse permettant de les analyser.

Dans le montage MASSIR, un spectromètre permettant d'analyser des gaz résiduels ([Hiden Analytical HAL/3F](#)) est utilisé pour analyser la désorption des analogues de glaces interstellaires. Ce spectromètre est composé d'une sonde contenant la source d'ionisation, le quadropôle et le détecteur. La sonde est reliée à une tête radiofréquence elle-même reliée à l'alimentation permettant de fournir le courant à la source d'ionisation. La tête est également reliée à une unité de contrôle permettant l'allumage du spectromètre de masse. L'unité de contrôle est connectée à un ordinateur permettant l'acquisition des données via le logiciel MASsoft comme illustré dans la figure 2.25.

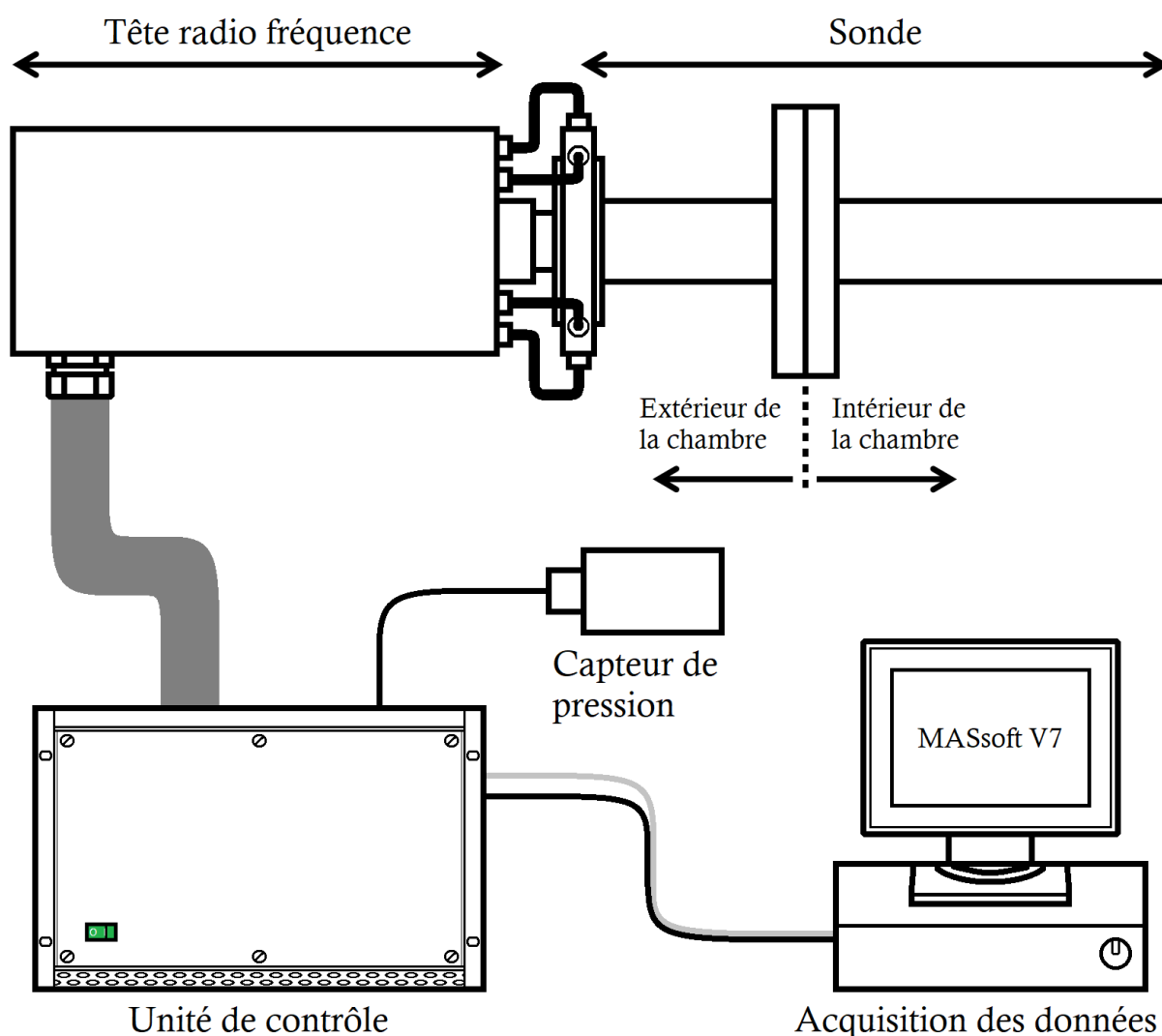
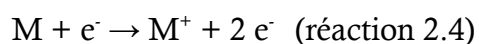


Figure 2.25 : Représentation schématique du spectromètre de masse utilisé pour l'analyse des analogues de glaces interstellaires.

La première étape de l'analyse en masse est l'ionisation des composés présents en phase gaz. Il existe plusieurs types de source d'ionisation variant selon les propriétés physico-chimiques des molécules d'intérêt telles que leur taille ou les groupements chimiques qu'elles contiennent.

La source présente dans la sonde ionise les molécules par impact électronique. L'ionisation par impact électronique consiste à envoyer des électrons de haute énergie sur les molécules en phase gazeuse. Ces électrons de haute énergie vont arracher un électron de valence de la molécule d'intérêt. Il va alors se former un cation appelé ion moléculaire comme illustré dans la réaction 2.4.



La source d'ionisation par impact électronique est composée d'un filament recouvert d'oxyde d'iridium (IrO_2) produisant des électrons. Le nombre d'électrons produit par la cathode va être dépendant du courant fourni. Les électrons soumis au champ électrique sont ensuite accélérés jusqu'à avoir une énergie de 70 eV. L'échantillon composé de molécules neutres en phase gaz est introduit dans la source d'ionisation de manière perpendiculaire au flux d'électron comme illustré dans la figure 2.26. Les électrons vont entrer en collision avec les molécules organiques afin de les ioniser.

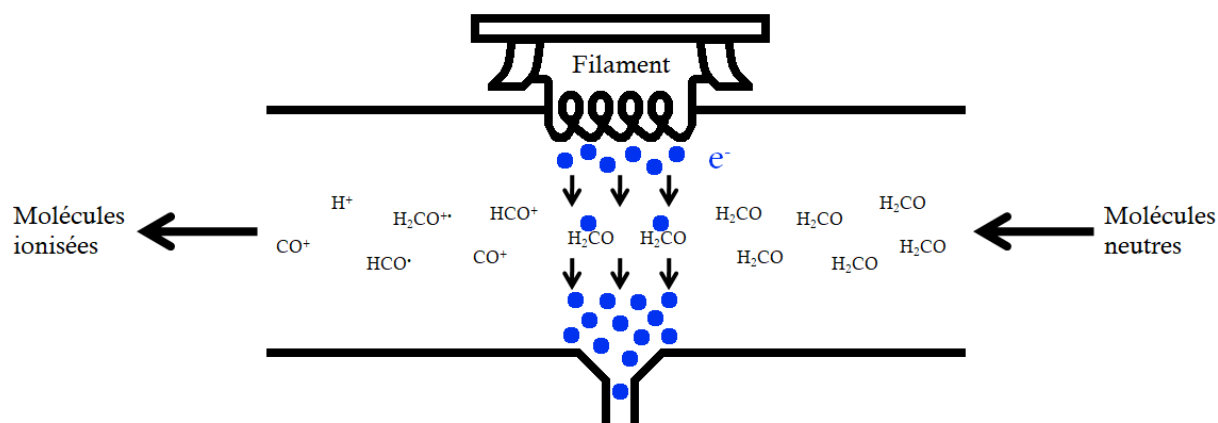
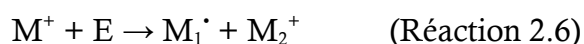
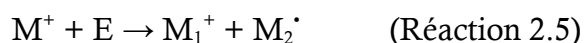


Figure 2.26 : Représentation schématique de l'ionisation par impact électronique utilisée en spectrométrie de masse.

L'énergie nécessaire pour arracher l'électron de la couche de valence d'un atome ou d'une molécule est appelé potentiel d'ionisation. Le potentiel d'ionisation peut varier de 8 à 12 eV selon les différentes molécules organiques (Omura et al. 1956). Cependant, les électrons sont accélérés jusqu'à avoir une énergie de 70 eV. Lors de l'ionisation, 10 à 15 eV sont transmis aux molécules d'intérêt. L'excédent d'énergie est transmis à la molécule sous forme d'énergie interne, provoquant alors sa fragmentation. La fragmentation de l'ion moléculaire conduit à la formation d'un ion et d'un radical (Réactions 2.2 et 2.3).



L'ionisation par impact électronique est ainsi une méthode d'ionisation dure car elle conduit à la formation d'ions moléculaires ayant un nombre impair d'électrons ainsi qu'à un grand nombre de fragments.

Les ions formés sont ensuite séparés par l'analyseur de masse. Comme pour les sources d'ionisation, il existe de nombreux analyseurs de masse se différenciant par leur gamme d'analyse, leur sensibilité et leur résolution. Le spectromètre de masse composant le montage est équipé d'un quadripôle comme illustré dans la figure 5.27.

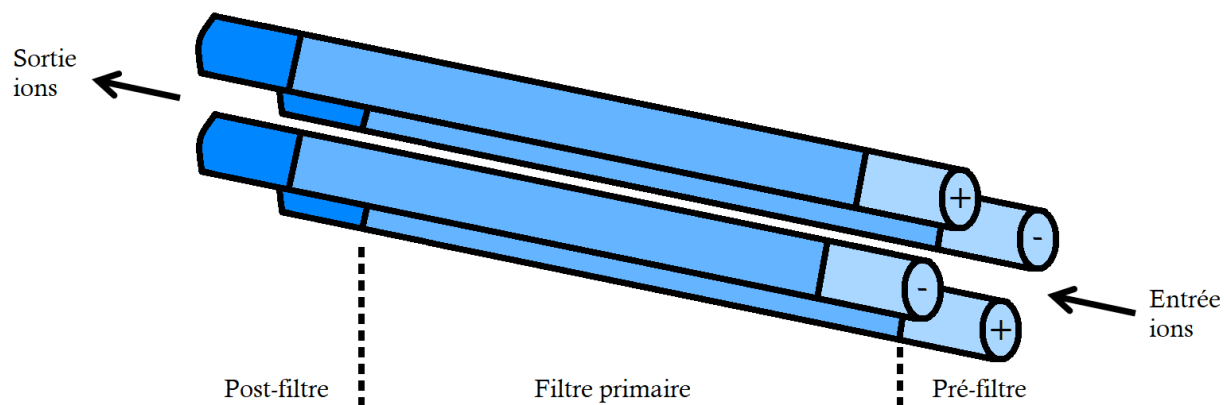


Figure 5.27 : Représentation schématique d'un quadripôle triple filtre utilisé dans le spectromètre de masse du montage MASSIR.

Le quadripôle est un analyseur de masse composé de 4 électrodes métalliques. Les électrodes raccordées électriquement deux à deux ont une polarité inversée et sont soumises à une tension constante et une tension de fréquence radio.

Le quadripôle joue le rôle de filtre à ions. Les ions ayant le bon rapport m/z passent à travers le quadripôle et jusqu'au détecteur tandis que les autres ions entrent en collision avec les électrodes et sont alors arrêtés puis éliminés par le système de pompage.

Les ions passant à travers le quadripôle arrivent jusqu'au détecteur. Le spectromètre du montage est équipé d'une coupelle ou cavité de Faraday (Faraday cup). Ce détecteur peut capter la charge de chaque ion ($=1,6 \times 10^{-19}$ Coulomb pour un ion comportant une charge) arrivant sur l'anode et la neutraliser. Le courant électrique étant proportionnel à la quantité d'ions arrivant, ce détecteur peut ainsi compter les ions. Il en résulte alors une mesure d'intensité du signal en Coulomb/seconde (C/s). Le spectre de masse obtenu correspond alors à l'intensité du signal en fonction de la masse. Le spectromètre de masse peut aussi enregistrer l'intensité du signal pour une masse donnée en fonction du temps, de la pression et de la température.

6.2.3. Analyse des spectres de masse

L'analyse en masse réalisée avec le logiciel MASsoft v7 a pour objectif d'analyser la phase gaz lors de la désorption du réactif et des produits formés lors des réactions en glace. Deux méthodes d'analyse en masse sont utilisées durant la thèse : L'analyse du spectre de masse total et l'analyse par suivi de masse comme illustré dans la figure 2.28.

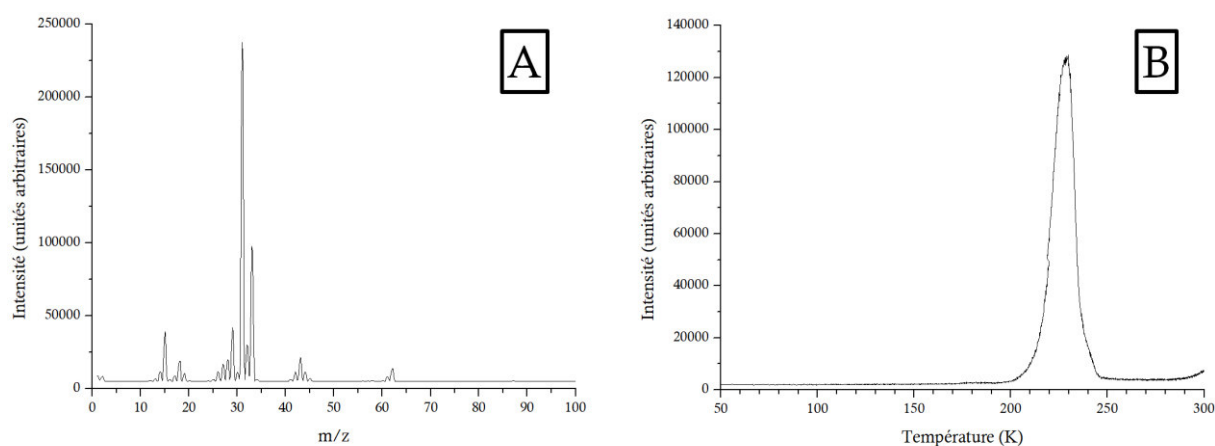


Figure 5.28 : Exemple des méthodes d'analyse en masse avec [A] le spectre de masse total de l'éthylène glycol entre $m/z = 1$ et $m/z = 100$ à 10 K et [B] le suivi de la masse la plus intense de l'éthylène ($m/z = 31$) entre 50 et 300 K.

La méthode d'analyse du spectre total permet d'identifier tous les fragments de masse d'un réactif ou des produits dans une gamme de rapport m/z donnée. Elle peut être d'une part utilisée pour caractériser le motif de fragmentation du réactif c'est-à-dire l'ion parent, le fragment majoritaire (le plus intense) et les fragments caractéristiques. D'autre part, elle peut être utilisée tout au long du chauffage pour identifier les fragments des réactifs qui désorbent de la glace. Dans ces deux cas, l'analyse du spectre total de masse constitue une première approche par spectrométrie de masse dans la réalisation des expériences d'hydrogénation et de la photolyse. En effet, c'est par l'analyse de la fragmentation du réactif et des produits que sont sélectionnés les fragments les plus pertinents pour le suivi de masse. Dans l'exemple présenté dans la figure 2.27 [A], l'éthylène glycol est caractérisé par l'ion parent $m/z = 62$, le fragment majoritaire de $m/z = 31$ et les fragments caractéristiques de $m/z = 15$, $m/z = 29$ ainsi que $m/z = 33$. Le fragment majoritaire a par la suite été choisi pour le suivi de masse présenté dans la figure 2.27 [B].

Le suivi de masse est une méthode d'analyse permettant de suivre des fragments de masse en fonction de la température. Cette méthode est nommée en anglais « Temperature Programmed Desorption (TPD) » car elle permet d'identifier la température de désorption d'une molécule donnée. En effet de par leurs propriétés physico-chimiques, les molécules des analogues de glaces interstellaires vont désorber à des températures bien spécifiques. Dans l'exemple présenté dans la figure 2.27 [B], la température de désorption de l'éthylène glycol est de 229 K. Le couplage entre le motif de fragmentation avec la température de désorption permet de créer une « carte d'identité » d'une molécule donnée. Cette « carte d'identité » identifiée en laboratoire ou retrouvée dans la littérature mène à l'attribution des pics observés lors du suivi de masse après réaction d'hydrogénation ou de photolyse sur un réactif.

L'identification des produits par spectrométrie de masse permet d'une part de confirmer une attribution de bande dans les spectres IR ainsi que de rechercher des produits pour pouvoir attribuer une bande IR inconnue. D'autre part, elle permet d'identifier des produits non détectés en IR car la spectrométrie de masse est plus sensible.

Ainsi, la spectroscopie IR et la spectrométrie de masse sont des approches complémentaires pour l'analyse des réactifs et des produits en phase solide et en phase gaz. Ces méthodes sont utilisées pour l'analyse de la réactivité des analogues de glaces interstellaires présentée dans les Chapitres 3, 4 et 5.

Références bibliographiques

Acquista N., Schoen L. J., Lide D. R. J., 1968, "Infrared spectrum of the matrix-isolated OH radical", J. Chem. Phys. 48, 1534

Agúndez M., Wakelam V., 2013, "Chemistry of dark clouds: databases, networks, and models", Chem. Rev., 113, 8710

Amiaud L., Fillion J. H., Baouche S., Dulieu F., Momeni A., Lemaire J. L., 2006, "Interaction of with amorphous ice studied by temperature-programed desorption experiments", J. Chem. Phys., 124, 094702

Barnes A. J., Hallam H. E., 1969, "Infrared studies of matrix-isolated species", Q. Rev. Chem. Soc., 23, 392

Coulter J. K., Hass G., Ramsey J. B. J., 1973, "Optical constants and reflectance and transmittance of evaporated rhodium films in the visible", J. Opt. Soc. Am., 63, 1149

Espinho S., Felizardo E., Tatarova E., Alves L. L., 2016, "Extreme ultraviolet radiation emitted by helium microwave driven plasmas", J. Appl. Phys., 119, 243305

Geiger C. A., 2004. "An introduction to spectroscopic methods in the mineral sciences and geochemistry, Anton Beran, Eugen Libowitzky (Eds.), EMU Notes in Mineralogy, vol. 6. , Chap. 1, 17

Gerber R. B., 2004, "Formation of novel rare-gas molecules in low-temperature matrices", Annu. Rev. Phys. Chem., 55, 55

Govender M. G., Ford T. A., 2000, "The infrared spectrum of matrix-isolated methane-rotation or dimerization?", J. Mol. Struct., 550, 445

Harvey K. B., Ogilvie J. F., 1962, "Infrared absorption of formaldehyde at low temperatures evidence for multiple trapping sites in an argon matrix", Can. J. Chem., 40, 85

Jacob M. V., Mazierska J., Krupka J., 2005, " Low temperature complex permittivity of MgF_2 at microwave frequencies from $\text{TE}_{01\delta}$ modes" 2005 Asia-Pacific Microwave Conference Proceedings, doi: 10.1109/APMC.2005.1607102

Milligan D. E., Jacox M. E., 1965, "Matrix-isolation infrared spectrum of the free radical NH_2 " J. Chem. Phys., 43, 4487

Milligan D. E., Jacox M. E., 1969, "Matrix-isolation study of the infrared and ultraviolet spectra of the free radical HCO. The hydrocarbon flame bands", J. Chem. Phys. 51, 277

Milligan D. E., Jacox M. E., 1973, "Matrix isolation study of the vacuum-ultraviolet photolysis of methanol: The infrared spectrum of the CH_2OH free radical", J. Mol. Spectrosc., 47, 148

Omura I., Higasi K., Baba H., 1956, "Ionization potentials of some organic molecules. II. Aliphatic compounds", Bull. Chem. Soc. Jap., 29, 504

Purnell C. J., Barnes A. J., Suzuki S., Ball D. F., Orville-Thomas W. J., 1976, "Infrared and Raman matrix isolation studies of methylamine" Chem. Phys., 12, 77

Tomasini L., Rousseau A., Gousset G., Leprince P., 1996, "Spectroscopic temperature measurements in a H₂ microwave discharge", J. Phys. D: Appl. Phys., 29, 1006

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

CHAPITRE 3

Hydrogénation du glyoxal dans le milieu interstellaire : entre réservoir de petites molécules et précurseur de résidus organiques

Sommaire

1. Contexte astronomique	101
2. Préparation des analogues de glaces de glyoxal	105
2.1. Conditions de formation des glaces de glyoxal	105
2.2. Caractérisation IR de la glace de glyoxal pur	106
2.3. Réactions d'hydrogénation du glyoxal	108
3. Hydrogénation du glyoxal à basse température	109
3.1. Bombardement de surface du glyoxal avec H/H ₂	109
3.2. Co-injection du glyoxal avec H/H ₂	111
3.3. Isolation en matrice de néon de la réaction CHOCHO + H/H ₂	114
3.4. Chemin réactionnels de l'hydrogénation du glyoxal	118
3.5 Quantification de la réaction d'hydrogénation du glyoxal	123
3.5.1. Quantification des produits du bombardement de surface du glyoxal avec H/H ₂	124
3.5.2. Quantification des produits des co-injections du glyoxal avec H/H ₂ en absence et en présence de néon	125
3.5.3. Rapport de branchement des réactions d'hydrogénation du glyoxal	126
4. Évolution thermique du glyoxal hydrogéné entre 3 et 300 K	128
4.1. Évolution thermique de la co-injection du glyoxal avec H/H ₂ en matrice de néon entre 3 et 20 K	128
4.2. Évolution thermique de la co-injection du glyoxal avec H/H ₂	130
4.2.1. Évolution thermique et cristallisation du glyoxal entre 10 et 160 K	130
4.2.2. Évolution thermique et désorption du glyoxal entre 160 et 200 K	131
5. Caractérisation et analyse du résidu organique issu de l'hydrogénation du glyoxal ..	135
5.1. Évolution thermique du résidu organique entre 200 et 300 K	135
5.2. Caractérisation du résidu organique à 300 K	136
5.3. Recherche de molécules pour l'identification du résidu organique	139
5.3.1. Comparaison du spectre du résidu organique aux spectres d'acides carboxyliques	139
5.3.2. Comparaison du spectre du résidu organique avec les spectres de l'hydroxypyruvaldéhyde et du méthyl glyoxylate	141
6. Conclusions astronomiques et perspectives	144
Références bibliographiques	149

1. Contexte astronomique

Depuis la détection du méthylidine il y a plus de 80 ans ([Dunham et al. 1937](#) ; [Swings et Rosenfeld 1937](#)), de nombreuses études scientifiques ont été dédiées à la détection, la formation et l'évolution des molécules organiques extraterrestres ([Öberg 2009](#) ; [McGuire 2018](#) ; [Sandford et al. 2020](#)). À ce jour, plus de 200 molécules, dont environ 80 considérées comme complexes, ont été détectées dans le milieu interstellaire et les enveloppes circumstellaires ([McGuire 2018](#)). Les molécules organiques complexes (COMs) sont définies comme des composés contenant six atomes ou plus de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote ou de soufre ([Herbst et van Dishoeck 2009](#)). Les molécules organiques sont présentes dans de nombreuses régions de l'Univers allant des nuages moléculaires du milieu interstellaire ([Pendleton 1997](#) ; [Charnley et al. 2002](#) ; [Thiel et al. 2017](#) ; [Sewilo et al. 2018](#)) aux petits corps d'intérêt astronomique tels que les comètes ([Formenkova et al 1994](#) ; [Biver et al. 2015](#)) et les météorites ([Yang et Epstein 1983](#) ; [Llorca 2004](#)).

De nombreuses molécules organiques sont formées par les réactions chimiques ayant lieu à la surface des grains de poussière interstellaire, grains composés de silicates, de carbone sous forme amorphe et de molécules organiques ([Tielens and Allamandola 1987](#); [Draine 2003](#); [Demyk 2011](#)). En se focalisant sur la formation et l'évolution des molécules organiques situées dans les grains de poussière interstellaire, des études théoriques et expérimentales ([Kimura et Kitadai 2015](#) ; [Enrique-Romero et al. 2016](#) ; [Oba et al. 2019](#)) ont pour but de comprendre l'apparition de la vie en partant de la formation de molécules prébiotiques et leurs précurseurs, tels que les sucres, les acides aminés ou les bases nucléiques également appelés les « briques de la vie » ([Kimura et Kitadai 2015](#)).

Deux types de fraction organique sont présents dans les grains de poussière interstellaire ([Tielens and Allamandola 1987](#); [Draine 2003](#) ; [Boogert et al. 2015](#)). Il existe la fraction organique constitutive des grains de poussière composée d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de macromolécules organiques ([Clemett et al. 1993](#) ; [Tielens 2008](#)) piégés dans la structure en silicate et en carbone amorphe ([Srama et al. 2009](#)). La deuxième fraction correspond aux molécules organiques qui se condensent et couvrent la surface du grain de poussière ([Greenberg 1989](#) ; [Srama et al. 2009](#)). La fraction organique présente dans le manteau de glace de ces grains est composée de molécules volatiles telles que CH_4 , H_2CO ou CH_3OH qui vont désorber avant 200 K et se retrouver en phase gaz ([Collings et al 2009](#) ; [Green et al. 2009](#) ; [Maté et al. 2009](#)).

Les composés organiques constitutifs des grains de poussière interstellaire sont résistants à la chaleur et vont rester en phase solide à une température supérieure à 300 K (Modica et al. 2014 ; Le Sergeant d'Hendecourt et al. 2019). On peut ainsi définir les résidus organiques comme étant des molécules caractérisées par un haut poids moléculaire et une température de désorption supérieure à 300 K. Ces résidus organiques composés d'une grande variété de « briques de la vie » ont été formés et étudiés lors de nombreuses expériences d'irradiation et de chauffage d'analogues de glaces interstellaires (Elsila et al. 2007 ; Chen et al. 2008 ; Nuevo et al. 2008 ; Oba et al. 2009).

Ce troisième chapitre s'intéresse au glyoxal (CHOCHO), le plus simple des dialdéhydes, et à sa réactivité dans le milieu interstellaire. Bien que proposé dans des modèles astrophysiques (Wood et al. 2013 ; Fedoseev et al. 2015), le glyoxal n'a pas été détecté dans le milieu interstellaire, ouvrant ainsi la voie à de nombreux questionnements concernant sa formation et sa réactivité. Cependant sa non-détection peut être expliquée par plusieurs phénomènes physico-chimiques. Le glyoxal existe sous deux formes : cis-glyoxal et trans-glyoxal. De nombreuses études théoriques et expérimentales ont permis de mettre en évidence que le trans-glyoxal est la forme la plus stable (Ha 1972 ; Skancke et Saebo 1975 ; Koch et al. 2001 ; Larsen et al. 2003). Les calculs montrent que le trans-glyoxal a un niveau d'énergie plus bas par rapport au cis-glyoxal de 12,5 kJ/mol (Ha 1972). De plus l'énergie d'activation nécessaire pour la conversion de trans-glyoxal à cis-glyoxal est de l'ordre de 26,0 kJ/mol comme illustré dans la figure 3.1.

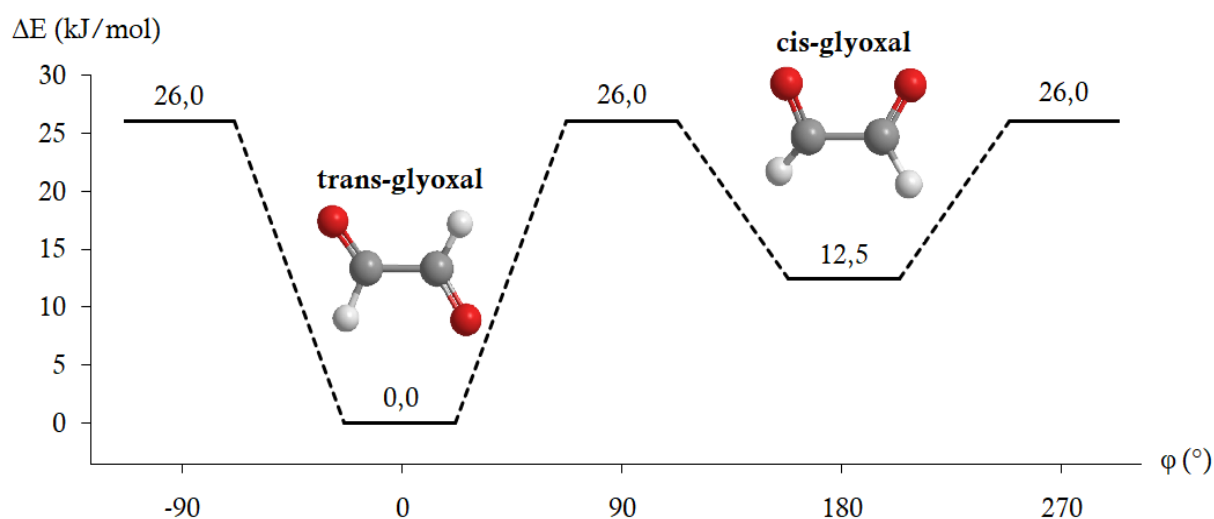


Figure 3.1 : Énergie relative (en kJ/mol) des isomères du glyoxal en fonction de l'angle de rotation (en °) du groupe CHO autour de l'axe C-C. (adapté de Ha 1972).

D'autres études (Koch et al. 2001) montrent que l'énergie d'activation pour la conversion de trans-glyoxal en cis-glyoxal à 0 et 300 K est de 23,4 et 22.6 kJ/mol respectivement. Ainsi le rapport cis-glyoxal/trans-glyoxal est de l'ordre de 1/1000 aux conditions standard de température et de pression ($T = 298$ K et $P = 1013$ mbar). Cependant, alors que le cis-glyoxal présente un fort moment dipolaire (4,3 Debye), le trans-glyoxal, qui est la forme majoritaire, a un moment dipolaire nul (Ha 1972). Ainsi, le trans-glyoxal n'a pas de spectre micro-onde ce qui rend sa détection par les instruments astronomiques difficile (Larsen et al. 2003). On peut alors imaginer que dans des milieux froids tels que les nuages moléculaires, le glyoxal est présent en majorité sous la forme trans alors que dans des régions du milieu interstellaire riches en UV et en énergie suffisante pour la conversion, les formes cis et trans pourraient être présentes, rendant le glyoxal plus facilement détectable.

Le glyoxal serait formé par dimérisation de HCO (Wood et al. 2013 ; Fedoseev et al. 2015), radical abondamment présent dans le milieu interstellaire dans les nuages moléculaires W3, NGC 2024, W51, et K3-50 (Snyder et al. 1976), dans des nuages moléculaires diffus en direction des blazars BL Lac and 3C 111 (Liszt et al. 2014), dans des cœurs préstellaires (Frau et al. 2012 ; Bacmann et Faure 2015) et plus récemment dans le cœur protostellaire binaire de type solaire IRAS 16 293-2422 (Rivilla et al. 2019). Cependant une récente étude (Butcher et al. 2017) a montré que la dimérisation de HCO mène plutôt à la formation de petites molécules telles que CO et H_2CO tandis que la production de glyoxal est négligeable comme illustré dans la figure 3.2.

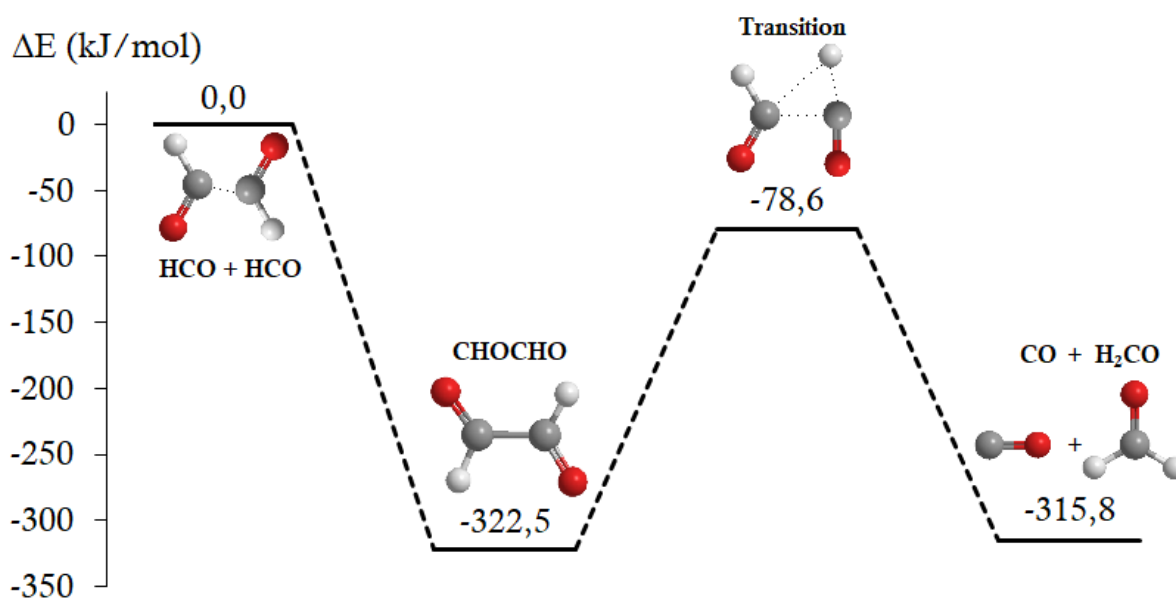


Figure 3.2 : Énergie d'activation de la réaction $HCO + HCO$ (adapté de Butcher et al. 2017).

La dimérisation de HCO est une réaction exothermique qui mène à la formation de glyoxal. Cependant le glyoxal formé est instable. En effet, l'énergie interne du glyoxal est suffisante pour passer la barrière d'énergie permettant le transfert intramoléculaire d'hydrogène conduisant à la formation de CO et H₂CO.

Des tentatives de formation et de détection du glyoxal ont été faites lors d'irradiation d'analogues de glaces interstellaires. Il pourrait être formé lors de l'irradiation par proton d'une glace de glycolaldéhyde (Hudson et Moore 2005) et l'irradiation UV d'une glace de CH₃OH/O₂ (Leroux et Krim 2021), expérience qui sera présentée au chapitre 5. Ainsi la faible quantité de glyoxal pouvant être produit dans les conditions du milieu interstellaire peut également être une explication de sa non-détection dans celui-ci.

La haute réactivité du glyoxal peut également expliquer sa non-observation dans le milieu interstellaire. L'hypothèse récurrente dans les modèles astrophysiques (Wood et al. 2013 ; Fedoseev et al. 2015) est que le glyoxal serait instable dans les conditions du milieu interstellaire et va réagir pour former des molécules organiques complexes de poids moléculaire plus élevé. Ces modèles suggèrent que le glyoxal serait, par hydrogénation successive, un précurseur du glycolaldéhyde (réaction 3.1) et de l'éthylène glycol (réaction 3.2).



Contrairement au glyoxal, le glycolaldéhyde (CHOCH₂OH) et l'éthylène glycol (HOCH₂CH₂OH) ont été détectés dans de nombreuses régions du milieu interstellaire. Le glycolaldéhyde a été détecté pour la première fois près du centre galactique Sagittarius B2(N) (Hollis et al. 2000). Depuis cette détection, de nombreuses observations du glycolaldéhyde ont été faites près du centre galactique (Hollis et al. 2001 ; Hollis et al. 2004 ; Halfen et al. 2006 ; Raquena-Torres et al. 2008). Cette molécule a également été détectée en dehors du centre galactique, autour du nuage moléculaire chaud G31.41+0.31 (Beltrán et al. 2009), dans le cœur protostellaire binaire de type solaire IRAS 16 293-2422 (Jørgensen et al. 2012), la proto-étoile de masse intermédiaire NGC 7129 FIRS 2 (Fuente et al. 2014) et NGC 1333 IRAS2A, une proto-étoile de type solaire (Coutens et al. 2015 ; Taquet et al. 2015). Le glycolaldéhyde a été observé sur les comètes telles que Hale-Bopp (Crovisier et al. 2004), Lovejoy (Biver et al. 2015) et Churyumov-Gerasimenko (Goesmann et al. 2015).

De manière similaire au glycolaldéhyde, l'éthylène glycol a été détecté pour la première fois près de Sagittarius B2(N) (Hollis et al. 2002). Ce diol a également été observé dans le cœur protostellaire binaire de type solaire IRAS 16 293-2422 (Jørgensen et al. 2012), la proto-étoile de type solaire NGC 1333 IRAS2A (Maury et al. 2014), la proto-étoile de masse intermédiaire NGC 7129 FIRS 2 (Fuente et al. 2014) et dans la région IRC2 dans la nébuleuse de Kleinmann-Low plus connue sous le nom de Orion KL (Brouillet et al. 2015). L'éthylène glycol a été détecté sur les comètes telles que Hale-Bopp (Crovisier et al. 2004), Lemmon, Lovejoy (Biver et al. 2014) et Churyumov-Gerasimenko (Le Roy et al. 2015).

Ce chapitre a pour objectif l'étude de l'hydrogénation des analogues de glaces de glyoxal dans les conditions du milieu interstellaire entre 10 et 300 K. La glace de glyoxal est d'abord caractérisée à 10 K avant et après hydrogénation puis elle est chauffée à 300 K. Le chauffage entre 10 et 300 K permet de mimer l'évolution du glyoxal dans le milieu interstellaire tel que le passage d'un nuage moléculaire froid à la formation d'une étoile. Cette étude montre également la formation et la caractérisation d'un résidu organique qui sera présenté par la suite.

De nombreuses études expérimentales ont mis en évidence la formation de résidus organiques par irradiation UV ou rayonnement cosmique sur des analogues de glaces interstellaires (Chen et al. 2008; Modica et al. 2014). Il s'agit de la première étude montrant à la fois la réactivité du glyoxal dans les conditions du milieu interstellaire et la formation d'un résidu organique à partir d'une hydrogénation réalisée à 10 K.

2. Préparation des analogues de glaces de glyoxal

2.1. Conditions de formation des glaces de glyoxal

Le glyoxal utilisé a été synthétisé à partir d'un trimère de glyoxal dihydraté et d'un composé fortement hygroscopique et déshydratant, le pentoxyde de phosphore P_2O_5 (Wang et al. 1994). Le glyoxal monomérique obtenu avec une pureté de 99 % est conservé à -30°C et à l'abri de la lumière avant utilisation afin d'éviter sa dégradation.

Les pressions de vapeur saturante des aldéhydes sont de l'ordre de quelques centaines de mbar à température ambiante dont 293 mbar pour le glyoxal (Stull 1947).

Ainsi, afin de permettre d'économiser du produit et de contrôler l'injection avant son introduction dans la rampe, le glyoxal est refroidi à une température de -50°C en utilisant un bain froid composé d'acétone et d'azote liquide. Une fois refroidi, le glyoxal est partiellement évaporé dans la rampe en contrôlant la température du bain froid entre -50 et -5°C . La bouteille contenant le glyoxal est d'abord pompée afin d'enlever le CO_2 provenant de la dégradation du glyoxal puis la rampe est rincée deux fois avec le produit. Pour effectuer les dépôts en phase solide, le glyoxal est au préalable évaporé dans une rampe ayant un volume de 333 cm^3 . Le glyoxal est ensuite injecté et condensé sur un miroir refroidi à 10 K et situé dans la chambre maintenue à une pression de 10^{-10} mbar .

2.2. Caractérisation IR de la glace de glyoxal pur

Avant toute expérience, le spectre IR du glyoxal pur est réalisé afin d'identifier ses différentes zones d'absorption. Cette analyse va permettre de différencier les bandes du réactif des bandes des produits qui pourraient apparaître après hydrogénation. La figure 3.3 montre le spectre IR du glyoxal pur enregistré à 10 K et le tableau 3.1 présente les attributions de ses principales bandes d'absorption.

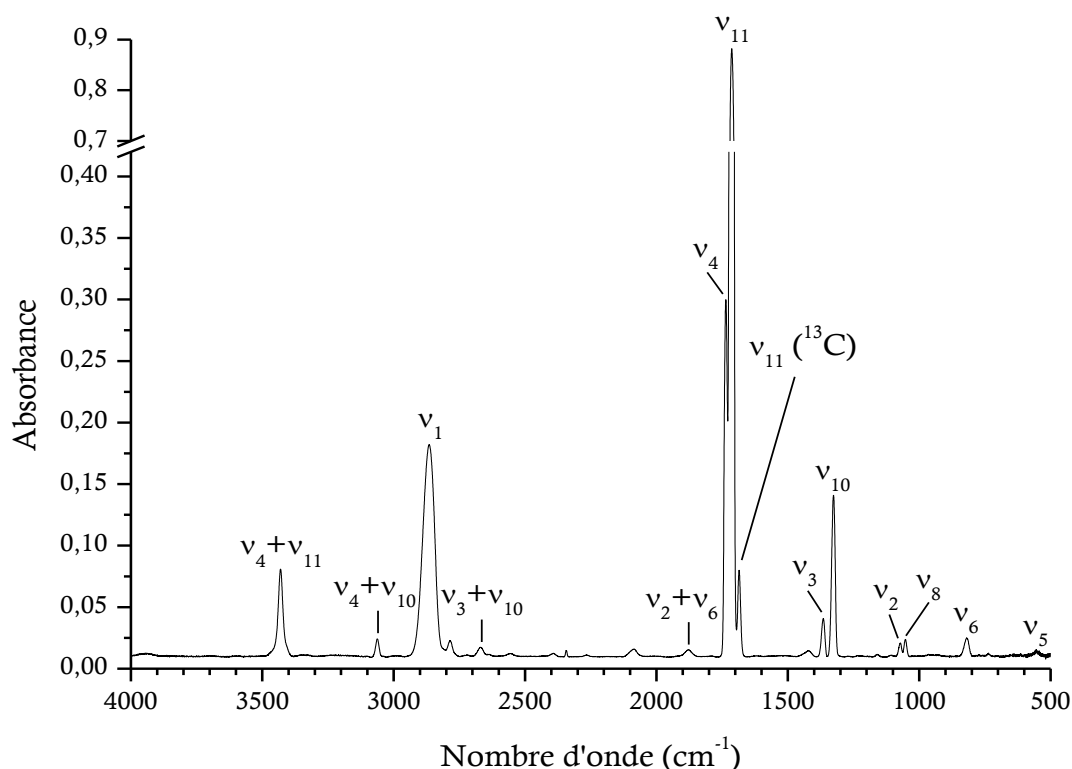


Figure 3.3 : Spectre infrarouge d'une glace de glyoxal pur à 10 K .

Le glyoxal contenant 6 atomes, 12 modes fondamentaux de vibration sont attendus en IR. Cependant dans le spectre IR, seules 9 fréquences fondamentales sont visibles. Les fréquences de vibration ν_7 à 184 cm^{-1} correspondant à la torsion de la molécule et ν_{12} à 376 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation de C-C=O (Cole et Durig 1975) ne sont pas visibles car le spectre est enregistré entre 500 et 4000 cm^{-1} . La fréquence de vibration ν_9 correspondant à l'élongation C-H n'est pas observé car elle est faible et probablement occulté par la bande à 2866 cm^{-1} .

La bande la plus intense du glyoxal correspond à l'élongation de la liaison C=O observée à 1736 cm^{-1} . Les bandes associées à l'élongation C-H à 2866 cm^{-1} , la déformation C-H à 1365 cm^{-1} et la bande de combinaison des élongations C=O à 3430 cm^{-1} sont intenses et également caractéristiques du glyoxal. Ces bandes intenses pourraient occulter les produits formés notamment dans la région C=O où absorbe le glycolaldéhyde, produit supposé être formé lors de la réaction d'hydrogénation.

Tableau 3.1 : Attribution des principales bandes d'absorption infrarouge du glyoxal (^aCole et Osborne 1971 ; ^bDurig et Hannum 1971 ; ^cCole et Durig 1975).

Mode ^{a,c}	Mode de vibration ^{a,c}	Expérience	Référence ^b
ν_1	Elongation C-H	2866	2882
ν_4	Elongation C=O	1736	1730
ν_{11}	Elongation C=O	1713	1710
ν_{11}	Elongation C=O (^{13}C)	1685	1681
ν_3	Déformation C-H	1365	1362
ν_{10}	Déformation C-H	1326	1327
ν_2	Elongation C-C	1072	1080
ν_8	Agitation	1053	1052
ν_6	Agitation	819	842
$\nu_4 + \nu_{11}$	Combinaison	3430	3424
$\nu_4 + \nu_{10}$	Combinaison	3062	3064
$\nu_2 + \nu_{11}$	Combinaison	2785	2786
$\nu_3 + \nu_{10}$	Combinaison	2670	2676
$\nu_4 + \nu_6$	Combinaison	2557	2574
$\nu_8 + \nu_{10}$	Combinaison	2393	2402
$\nu_4 + \nu_{12}$	Combinaison	2087	2104
$\nu_2 + \nu_6$	Combinaison	1879	1870
$\nu_2 + \nu_{12}$	Combinaison	1422	1449

2.3. Réactions d'hydrogénation du glyoxal

L'hydrogénation du glyoxal a été étudiée à travers trois expériences : le bombardement de surface du glyoxal, la co-injection du glyoxal avec H/H₂ et la co-injection du glyoxal avec H/H₂ isolé en matrice de néon.

L'expérience 1 correspond à l'hydrogénation de surface du glyoxal à 10 K. Le glyoxal est déposé sur le miroir en contrôlant le flux d'injection à 2 μmol min⁻¹. Une fois le spectre IR mesuré, le glyoxal est bombardé en allumant la décharge micro-onde et en contrôlant le flux d'injection de H/H₂ à 1 × 10¹⁷ atomes cm⁻² s⁻¹. Le bombardement du glyoxal avec H/H₂ est réalisé pendant 45 min. Dans l'expérience de bombardement d'une glace de CHOCHO, seul le glyoxal présent en surface est hydrogéné. Afin de former des produits dans toute l'épaisseur de la glace de glyoxal, une expérience de co-injection est réalisée.

L'expérience 2 correspond à la co-injection CHOCHO + H/H₂ à 10 K. Afin d'introduire une quantité de glyoxal similaire à l'expérience 1, CHOCHO est injecté à un flux correspondant à 2 μmol min⁻¹. La décharge micro-onde est allumée et H/H₂ est co-injecté à un flux de 1 × 10¹⁷ atomes cm⁻² s⁻¹ similaire à l'expérience 1. Le rapport entre hydrogène atomique et glyoxal est d'environ 150. La co-injection entre CHOCHO et H/H₂ est réalisée pendant 30 min. Les deux premières expériences étant réalisées dans des glaces, certains produits de la réaction d'hydrogénation pourraient être occultés par les larges bandes du glyoxal, en particulier dans la région de l'élongation C=O entre 1660 et 1760 cm⁻¹ et dans la région de l'élongation C-H entre 2800 et 2950 cm⁻¹. Ainsi, afin d'étudier la réaction CHOCHO + H et ses produits de réaction à l'échelle moléculaire, la méthode d'isolation en matrice de néon est utilisée.

L'expérience 3 correspond à la co-injection CHOCHO + H/H₂ en matrice de néon à 3 K. Le mélange CHOCHO/Ne au préalable préparé dans la rampe est injecté sur le miroir à une pression de 1 × 10⁻⁷ mbar. La décharge micro-onde est allumée et la pression d'injection est augmentée avec H/H₂. La co-injection entre le mélange CHOCHO/Ne et H/H₂ est réalisée durant 20 min. Après analyse des trois expériences à 3 ou 10 K, l'évolution thermique du glyoxal et ses produits de réaction est réalisée. Le glyoxal hydrogéné est chauffé entre 10 et 300 K pour les expériences en glace et de 3 à 20 K pour l'expérience en matrice de néon. Pour les expériences en glace, les désorptions du glyoxal et des produits d'hydrogénation sont mesurées par spectrométrie de masse.

Afin d'interpréter les résultats obtenus, deux produits sont également analysés en IR à température et pression standard après le chauffage des glaces de glyoxal : l'hydroxypyruvaldéhyde and le methyl glyoxylate. Ces molécules organiques complexes sont formées par synthèse organique (Evans et al. 1938 ; Kelly et al. 1972).

3. Hydrogénation du glyoxal à basse température

3.1. Bombardement de surface du glyoxal avec H/H₂

La figure 3.4 présente les spectres IR de la glace de glyoxal (a) avant et (b) après hydrogénation pendant 45 min à 10 K comparés au (c) spectre différence après-avant hydrogénation du glyoxal. Le spectre d'une glace de glycolaldéhyde (d), produit supposé être formé par l'hydrogénation du glyoxal tel que le suppose les modèles astrophysiques, est enregistré à 10 K et est utilisé comme référence.

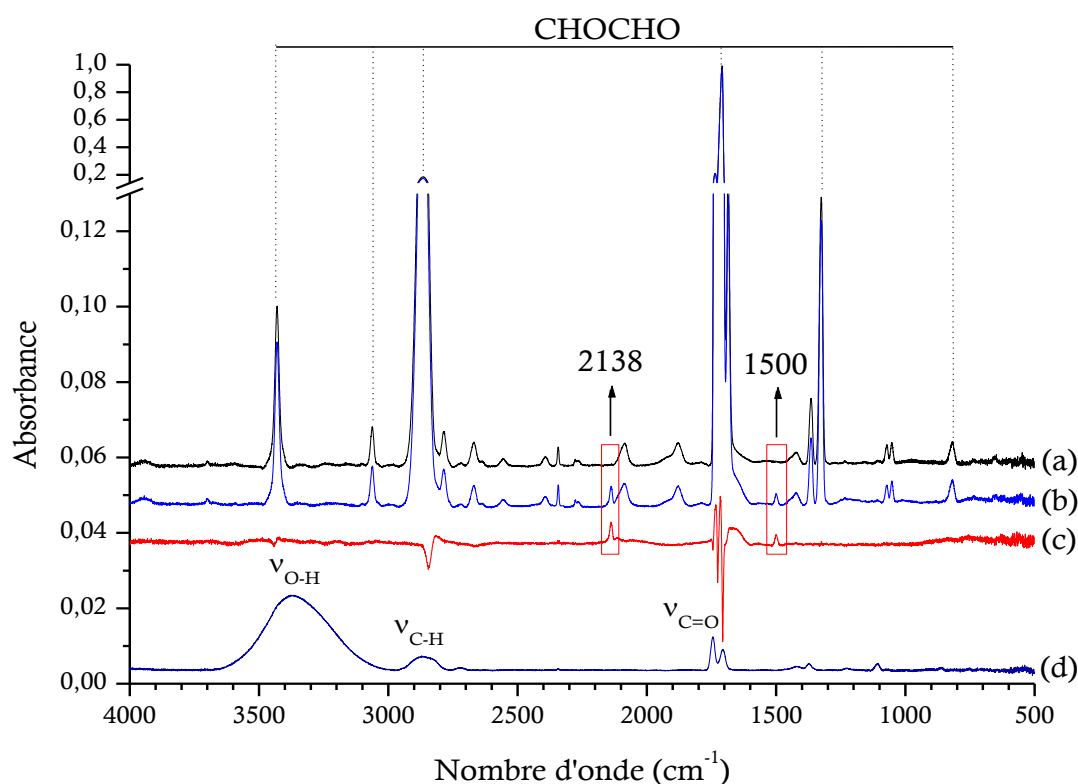


Figure 3.4 : Spectres IR du glyoxal (a) avant bombardement de surface avec H/H₂ et (b) après bombardement de surface avec H/H₂ pendant 45 min à 10 K comparés au (c) spectre différence après-avant bombardement de surface avec H/H₂ et au (d) spectre IR d'une glace de glycolaldéhyde pur déposé à 10 K.

La comparaison entre le spectre 3.4 (c) et le spectre 3.4 (d) ne permet pas de mettre en évidence la formation de glycolaldéhyde. Les signaux caractéristiques du glycolaldéhyde à 3369 cm^{-1} correspondant au groupement OH et à 1745 et 1709 cm^{-1} correspondant au groupement C=O de l'aldéhyde (Hudson et al. 2005) ne sont pas observés dans les spectres après hydrogénation et différence.

Seules deux nouvelles bandes d'absorption sont facilement détectables après hydrogénation de CHOCHO, à 2138 et 1500 cm^{-1} dans les spectres 3.4 (b) et (c). Ces bandes ne peuvent être attribuées ni au glycolaldéhyde, ni à l'éthylène glycol. En effet, l'éthylène glycol a trois signaux caractéristiques, à 3178 cm^{-1} associé au mode de vibration de la fonction OH et à 1087 et 1046 cm^{-1} associés aux modes de vibration des fonctions C-O (Buckley et Giguère 1967 ; Hudson et al. 2005) qui ne sont pas corrélés aux nouveaux signaux observés lors de l'hydrogénation de surface de CHOCHO.

La figure 3.5 expose le zoom de la figure 3.4 dans deux régions spectrales où les nouveaux signaux apparaissent, entre 2200 et 2000 cm^{-1} et entre 1600 et 900 cm^{-1} .

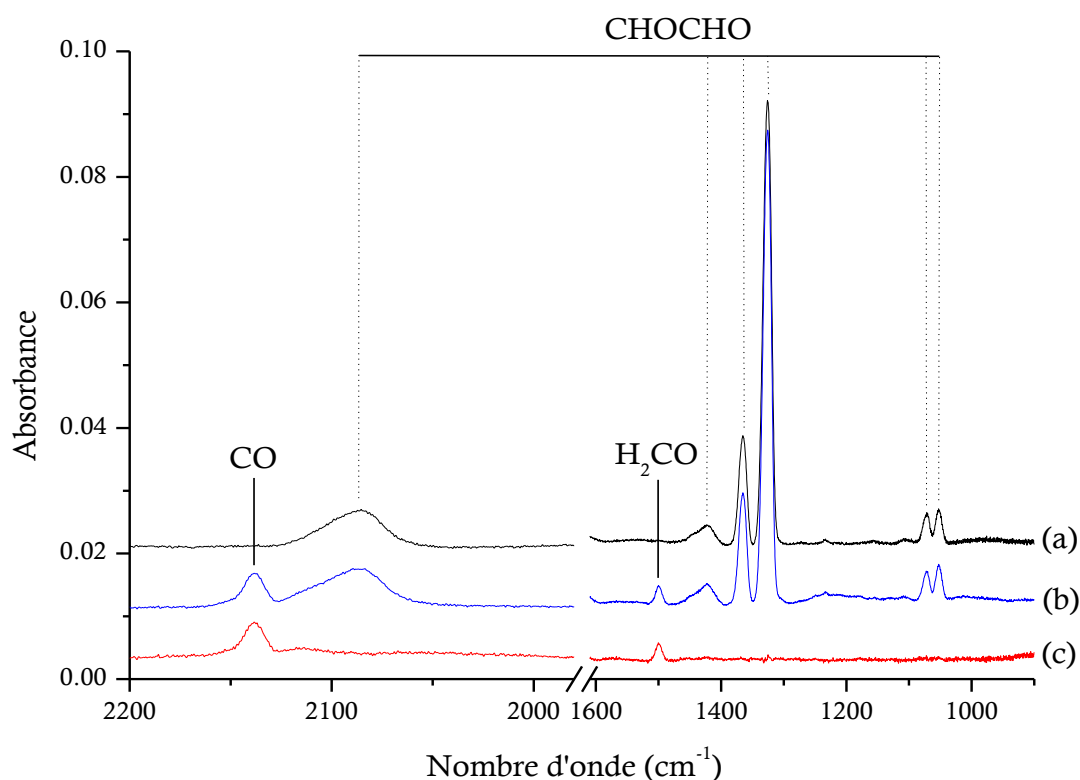


Figure 3.5 : Zoom de la figure 3.4 dans deux régions, entre 2200 et 2000 cm^{-1} et entre 1600 et 900 cm^{-1} avec les spectres IR du glyoxal (a) avant bombardement de surface avec H/H₂ et (b) après bombardement de surface avec H/H₂ à 10 K comparés au (c) spectre différence après-avant bombardement de surface avec H/H₂.

Le pic à 2138 cm^{-1} est attribué au monoxyde de carbone CO (Ewing et Pimentel 1961 ; Gerakines et al. 1995) tandis que le pic à 1500 cm^{-1} est caractéristique du formaldéhyde H_2CO (Schneider et Bernstein 1956 ; Nelander 1980). La bande majoritaire du formaldéhyde est uniquement retrouvée dans le spectre différence 3.4 (c) à 1716 cm^{-1} car la vibration $\text{C}=\text{O}$ du glyoxal occulte cette bande.

Une des premières conclusions est que la réaction $\text{CHOCHO} + \text{H}$ en phase solide conduit à la formation de CO et H_2CO plutôt qu'à la formation de glycolaldéhyde ou d'éthylène glycol proposée par les modèles astrophysiques. La fragmentation du glyoxal en CO et H_2CO et la non-formation de CHOCH_2OH , pourraient être causées par le fait que l'hydrogénation se fait en surface sur les premières couches de glyoxal. Il n'y a alors pas assez de molécules autour des produits de l'hydrogénation pour absorber l'excédent d'énergie lié à la réaction d'hydrogénation. Les produits formés pourraient alors absorber l'excédent d'énergie et se fragmenter, les rendant ainsi indétectables.

Pour éviter le phénomène de fragmentation, une expérience de co-injection $\text{CHOCHO}/\text{H}/\text{H}_2$ est réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que l'hydrogénation de surface, en phase solide à 10 K.

3.2. Co-injection du glyoxal avec H/H_2

Dans cette deuxième expérience, CHOCHO et H/H_2 sont injectés de manière simultanée pendant 30 min avec des flux adaptés permettant d'avoir la même quantité de glyoxal et d'hydrogène que dans l'expérience de bombardement de surface. En plus de pouvoir stabiliser les produits de réaction formés par hydrogénation du glyoxal, la co-injection permet également d'augmenter les probabilités d'interaction entre le glyoxal et l'hydrogène. Les produits sont alors formés dans toutes les couches de la glace, permettant ainsi une caractérisation plus précise et complète.

La figure 3.6 (b) présente le spectre IR issu de la co-injection $\text{CHOCHO}/\text{H}/\text{H}_2$ à 10 K. La référence mesurée dans la figure 3.6 (a) correspond à une co-injection CHOCHO/H_2 réalisé sans allumer la décharge micro-onde. Le spectre référence est identique au spectre du glyoxal avant hydrogénation présenté en figure 3.4 (a), ce qui montre qu'il n'y a pas de réaction chimique entre le glyoxal et H_2 à 10 K. La comparaison entre les co-injections avec et sans hydrogène atomique permet de mettre en évidence l'apparition de nouveaux signaux issus de l'hydrogénation et encadrés dans la figure 3.6. En plus de CO et H_2CO précédemment détectés dans l'hydrogénation de surface du glyoxal, deux nouveaux signaux apparaissent lors de l'expérience de co-injection $\text{CHOCHO}/\text{H}/\text{H}_2$.

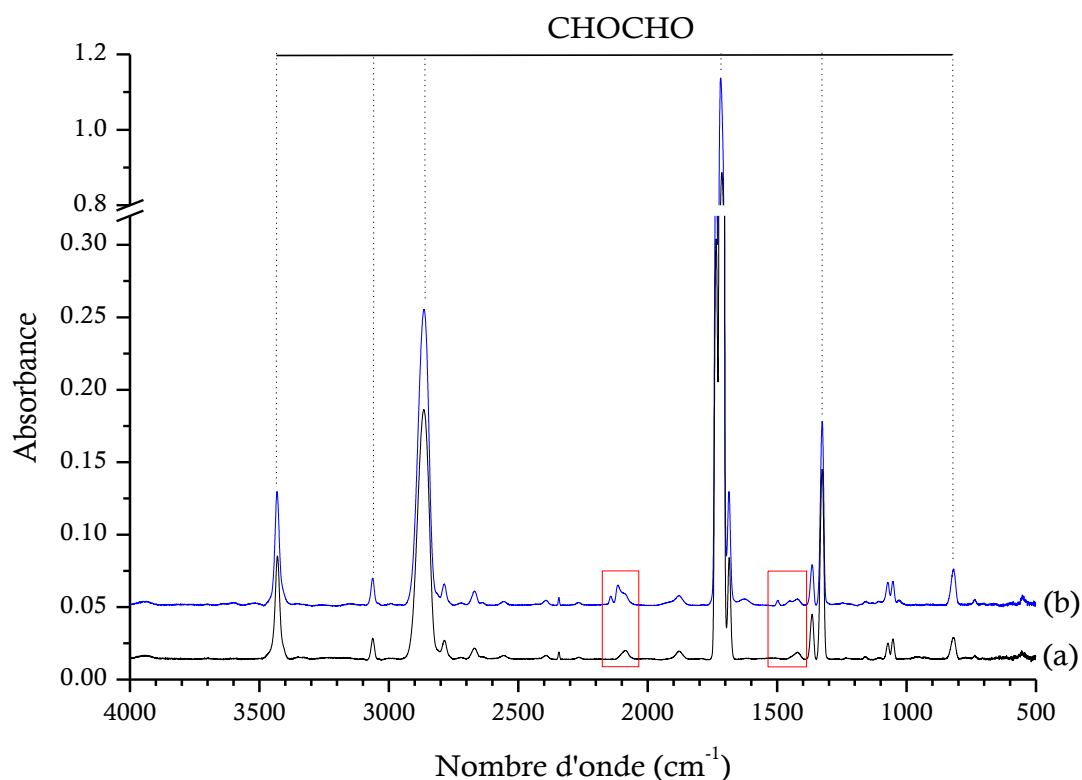


Figure 3.6 : Spectres infrarouge de la co-injection du glyoxal avec H/H₂ pendant 30 min à 10 K avec a) spectre IR de la réaction CHOCHO + H₂ et (b) spectre IR de la réaction CHOCHO + H/H₂ pendant 30 min à 10 K.

La figure 3.7 expose le zoom de la figure 3.6 dans les régions d'absorption de CO, H₂CO et des nouveaux signaux issus de la co-injection entre 2200 et 2000 cm⁻¹ et entre 1600 et 900 cm⁻¹.

Les signaux IR sont situés à 1029, 1452 et 2115 cm⁻¹ comme le montre le spectre 3.7 (b). La région entre 1000 et 1100 cm⁻¹ est liée à l'absorption des vibrations d'élongation des liaisons C-O. En particulier de nombreux alcools absorbent dans cette région tels que le méthanol (CH₃OH) à 1029 cm⁻¹ (Falk and Whalley 1961 ; Palumbo et al. 1999), l'éthanol (CH₃CH₂OH) à 1050 cm⁻¹ (Aldiyarov et al. 2009 ; Hudson 2017), le glycolaldéhyde à 1073 cm⁻¹ (Hudson et al. 2005) et l'éthylène glycol à 1046 et 1087 cm⁻¹ (Buckley et Giguère 1967 ; Hudson et al. 2005).

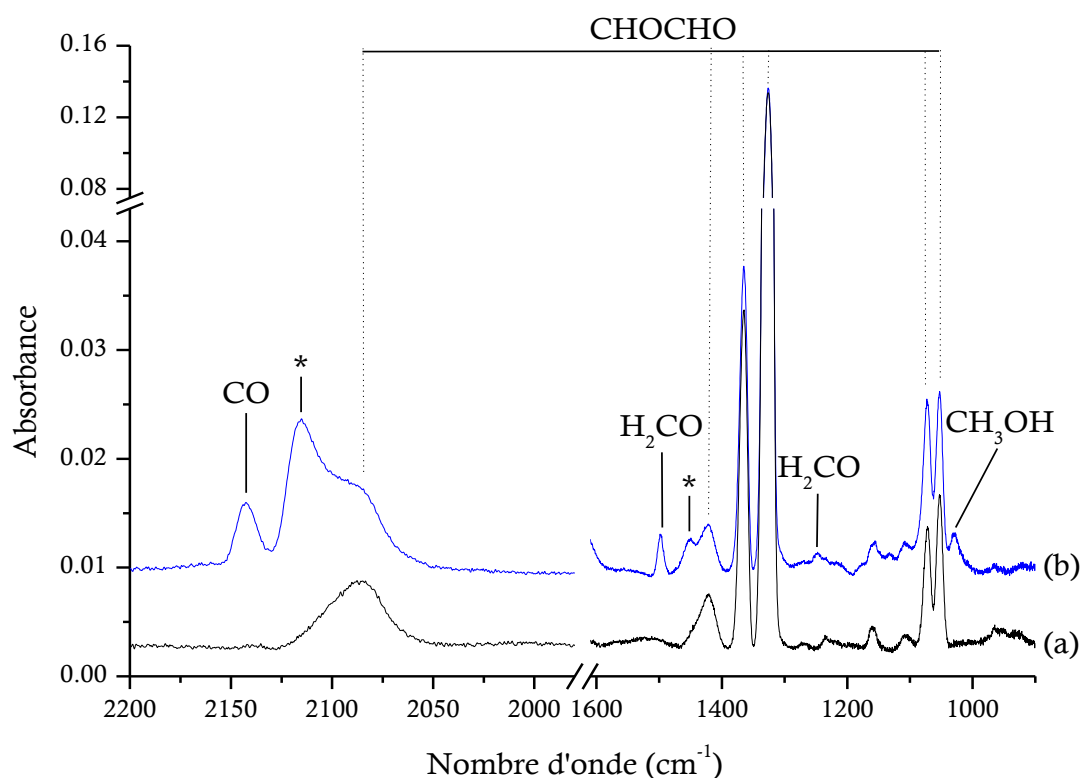


Figure 3.7 : Zoom de la figure 3.6 dans deux régions, entre 2200 et 2000 cm^{-1} et entre 1600 et 900 cm^{-1} avec (a) spectre IR de la co-injection CHOCHO + H_2 pendant 30 min à 10 K et (b) spectre IR de la réaction CHOCHO + H/H_2 pendant 30 min à 10 K. Les bandes associées à l'astérisque correspondent à l'intermédiaire de réaction CO- H_2CO discuté dans le texte ci-dessous.

Le nouveau pic à 1029 cm^{-1} pourrait correspondre au méthanol. Cependant l'absence de la large bande correspondant à l'élongation de la liaison OH de cet alcool située autour de 3260 cm^{-1} (Palumbo et al. 1999), ne permet de confirmer avec certitude la formation de CH_3OH . Le méthanol, formé en très faible quantité est un produit secondaire pouvant être issu de l'hydrogénation de H_2CO (Pirim et Krim 2014 ; Chuang et al. 2016), produit primaire de l'hydrogénation du glyoxal.

Les autres bandes à 1452 et 2115 cm^{-1} sont respectivement situées dans les régions d'absorption de H_2CO et de CO et peuvent être attribuées à CO- H_2CO , un intermédiaire de réaction résultant de l'addition et l'élimination d'hydrogène sur le glyoxal. Les décalages élevés des bandes, de 47 cm^{-1} par rapport à CO et de 33 cm^{-1} par rapport à H_2CO permettent d'attribuer CO- H_2CO à un intermédiaire de réaction avec CO et H_2CO liés par liaison chimique plutôt qu'à un complexe moléculaire entre CO et H_2CO .

La co-injection $\text{CHOCHO} + \text{H}/\text{H}_2$ conduit ainsi à la formation des produits stables CO , H_2CO et CH_3OH et de l'intermédiaire de réaction $\text{CO-H}_2\text{CO}$. Le méthanol formé est un produit secondaire issu de l'hydrogénation de H_2CO . L'hydrogénation du glyoxal conduit alors à la formation du formaldéhyde en quantité suffisamment importante pour qu'il y ait une compétition entre la réaction $\text{CHOCHO} + \text{H}$ et la réaction $\text{H}_2\text{CO} + 2\text{H}$ conduisant à la formation de méthanol.

Afin de détecter d'autres signaux caractéristiques des produits formés tels que H_2CO et CH_3OH , de pouvoir détecter des produits qui seraient occultés par les larges bandes du spectre IR de la glace de glyoxal et également de caractériser plus précisément $\text{CO-H}_2\text{CO}$ et d'autres intermédiaires de réaction ou radicaux pouvant être formés, une expérience de co-injection $\text{CHOCHO}/\text{H}/\text{H}_2$ isolée en matrice de néon est effectuée à 3 K.

En effet, l'hydrogénation d'une glace de CO conduit principalement à la formation de H_2CO et CO . L'isolation de la réaction $\text{CO} + \text{H}$ en matrice de néon permet d'observer le radical HCO , un intermédiaire de réaction, réactif facilement hydrogéné en H_2CO (Pirim et Krim 2014). La détection de HCO pourrait alors permettre de mettre en évidence l'hydrogénation de CO , produit majoritaire de l'hydrogénation du glyoxal qui indiquerait que le formaldéhyde formé serait à la fois un produit primaire et un produit secondaire. L'observation de HCO pourrait également permettre de mettre en évidence le mécanisme de fragmentation du glyoxal.

3.3. Isolation en matrice de néon de la réaction $\text{CHOCHO} + \text{H}/\text{H}_2$

Le spectre de la co-injection de CHOCHO dilué dans le néon ($\text{CHOCHO}/\text{Ne} = 1/100$) avec H/H_2 est présenté dans la figure 3.8 (b). Afin de distinguer les produits de réaction formés par la réaction d'hydrogénation du glyoxal en matrice de néon, un spectre de référence correspondant à la co-injection de CHOCHO également dilué dans le néon ($\text{CHOCHO}/\text{Ne} = 1/100$) avec H_2 est enregistré et présenté en figure 3.8 (a). Les bandes du glyoxal dans les spectres référence et expérience ont des intensités similaires. L'isolation en matrice de néon est réalisée à 3 K pour piéger les produits dans le cristal de gaz rare et ainsi éviter les réactions secondaires.

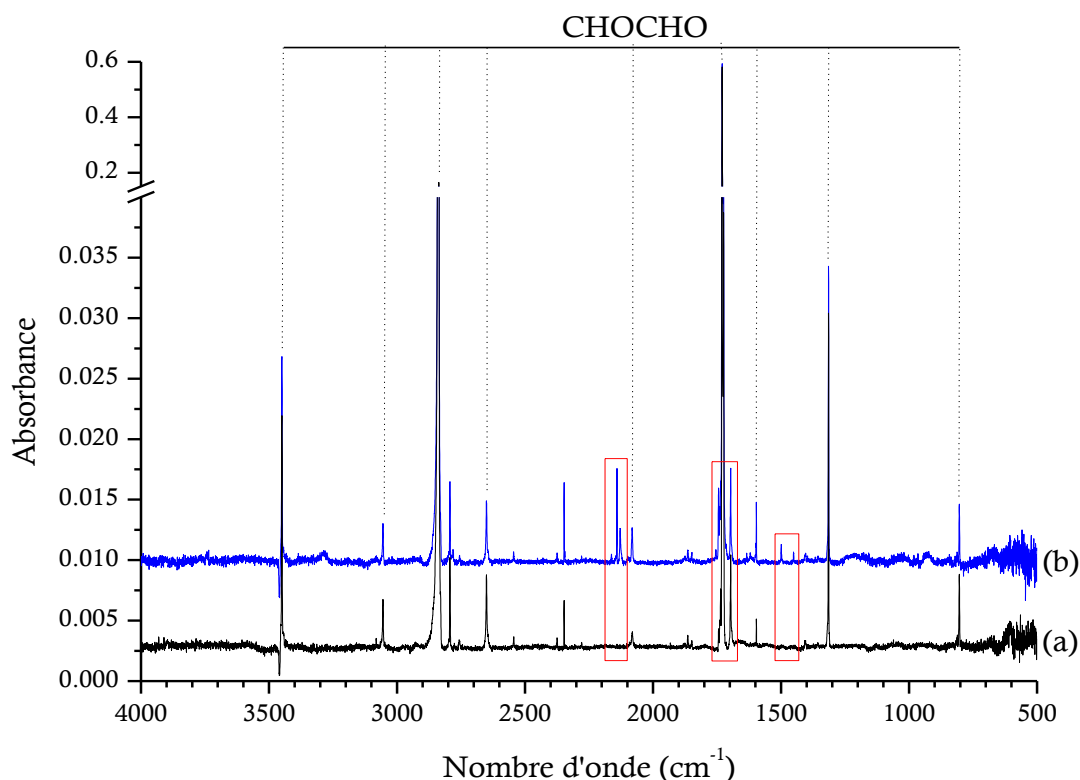


Figure 3.8 : Spectres IR de la co-injection du glyoxal avec H/H₂ isolé en matrice de néon à 3 K avec (a) le spectre IR de la réaction CHOCHO/Ne (1/100) + H₂ et (b) le spectre IR de la réaction CHOCHO/Ne (1/100) + H/H₂.

La comparaison entre l'expérience 2 correspondant à la co-injection CHOCHO/H/H₂ et l'expérience 3 correspondant à la co-injection CHOCHO/H/H₂ isolé en matrice de néon montre que des produits de réaction similaires tels que CO et H₂CO sont formés. Les signaux correspondants à l'intermédiaire de réaction CO-H₂CO identifié dans l'expérience 2 sont observés à 2128 cm⁻¹ dans la région de CO et à 1451 cm⁻¹ dans la région de H₂CO.

Cependant la matrice de néon permet de séparer les signaux du glyoxal avec les signaux des produits notamment dans la région d'absorption de C=O entre 1650 et 1780 cm⁻¹. La figure 3.9 expose le zoom de la figure 3.8 dans la région d'absorption C=O du glyoxal entre 1650 et 1780 cm⁻¹ et dans les régions d'absorption des produits d'hydrogénation du glyoxal CO entre 2200 et 2000 cm⁻¹ et H₂CO entre 1600 et 1300 cm⁻¹.

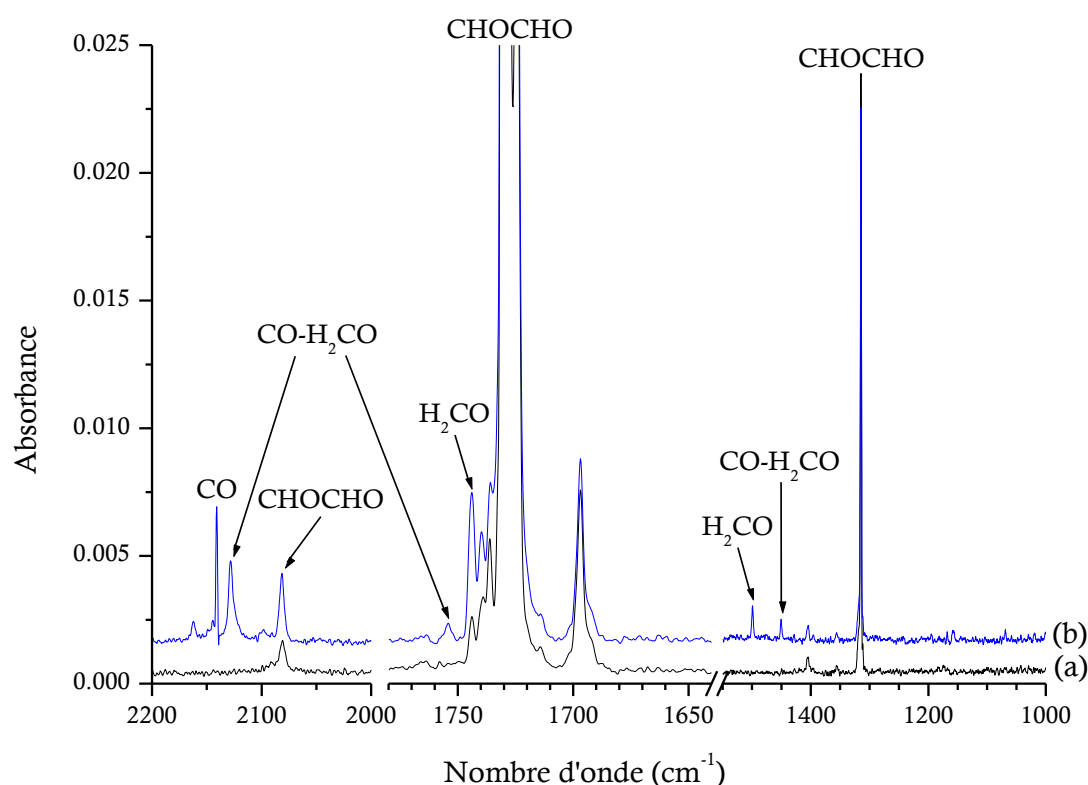


Figure 3.9 : Zoom de la figure 3.8 dans trois régions, entre 2200 et 2000 cm^{-1} , entre 1780 et 1650 cm^{-1} et entre 1550 et 1000 cm^{-1} avec a) spectre IR de la réaction CHOCHO/Ne (1/100) + H_2 et b) spectre IR de la réaction CHOCHO/Ne (1/100) + H/H_2 .

Dans l'expérience de co-injection CHOCHO/ H/H_2 , le signal IR associé à la vibration C=O du formaldéhyde est occulté par la bande correspondant à la vibration C=O du glyoxal (figure 3.6) alors que dans l'expérience de co-injection CHOCHO/ H/H_2 isolé en matrice de néon, la bande correspondant à la vibration C=O du formaldéhyde est détectable (Figure 3.9).

La comparaison entre les spectres référence et expérience montre que tous les signaux situés entre 1700 et 1750 cm^{-1} sont présents dans le spectre référence du glyoxal piégé en matrice de néon. Cependant, bien que la bande à 1744 cm^{-1} soit présente dans le spectre référence, son intensité relative par rapport aux autres bandes du glyoxal dans le spectre met en évidence la présence d'un autre produit. La position de cette bande est en accord avec la position de la vibration C=O du formaldéhyde mesurée en matrice de gaz rare dans une précédente étude (Nelander 1980). La présence de formaldéhyde est confirmée par la présence des autres signaux caractéristiques à 1500 et 1246 cm^{-1} .

La figure 3.9 montre la présence d'un nouveau signal mesuré dans la région C=O à 1755 cm^{-1} . Le spectre IR du glycolaldéhyde en matrice de néon est caractérisé par des bandes intenses à 3544, 1753, 1272, 1113 et 861 cm^{-1} (Chin et al. 2014). Dans l'expérience d'hydrogénation du glyoxal en matrice de néon seule la bande à 1755 cm^{-1} est détectée et pourrait être attribuée au glycolaldéhyde. L'absence des autres bandes caractéristiques du glycolaldéhyde permet ainsi de confirmer que le signal à 1755 cm^{-1} n'est pas attribué à cette molécule organique complexe. De manière similaire aux bandes de l'intermédiaire CO-H₂CO, la bande à 1755 cm^{-1} est située dans la région d'absorption de H₂CO. L'hypothèse proposée est que cette bande est due à CO-H₂CO.

Comme mentionné précédemment, l'étude en matrice de néon a été réalisée pour identifier la nature de CO-H₂CO, composé détecté dans l'expérience de co-injection CHOCHO/H/H₂, et qui absorbe dans la région de CO à 2115 cm^{-1} et dans la région de H₂CO à 1452 cm^{-1} . Dans l'expérience de co-injection CHOCHO/Ne + H/H₂, en plus des signaux similaires observés à 2128 cm^{-1} et 1451 cm^{-1} , un nouveau pic est observé dans la région de H₂CO à 1755 cm^{-1} . Comparé à la bande à 1744 cm^{-1} attribué au formaldéhyde, le nouveau signal à 1755 cm^{-1} présente un décalage de +11 cm^{-1} . Le nouveau signal à 2128 cm^{-1} présente un décalage de -13 cm^{-1} par rapport à la bande d'absorption de CO à 2141 cm^{-1} tandis que le nouveau signal à 1451 cm^{-1} présente un décalage de -48 cm^{-1} par rapport à la bande d'absorption de H₂CO à 1499 cm^{-1} . Les forts décalages par rapport aux produits stables ne permettent pas d'attribuer ces trois signaux à des complexes moléculaires entre CO et H₂CO mais plutôt à un même intermédiaire de réaction CO-H₂CO où CO est lié à H₂CO.

L'analyse de l'hydrogénation du glyoxal en matrice de néon permet de détecter un nouveau signal dans la région de CO, à 2162 cm^{-1} . Ce signal pourrait correspondre à une bande du monoxyde de carbone piégé dans le néon et perturbé par son environnement. Cependant le décalage de +23 cm^{-1} par rapport à CO est trop élevé pour correspondre à un complexe ou à dimère de CO. En effet, le dimère de CO alors mesuré en matrice à 2146 cm^{-1} (Brookes et McKellar 1999) présente un décalage de +5 cm^{-1} par rapport au monomère de CO observé à 2141 cm^{-1} dans l'expérience d'hydrogénation du glyoxal en matrice de néon. Ce signal est alors attribué à une espèce avec des CO liés tel que l'éthylène dione (C₂O₂). L'éthylène dione est une molécule très instable qui se dissocie facilement en CO + CO (Schröder et al. 1998 ; Talbi et Chandler 2000). Bien qu'ayant une énergie de dissociation assez élevée, l'hypothèse proposée est que cette espèce est stabilisée en matrice de néon et qu'elle désorbe avant sa dégradation en deux CO. Dans le cadre des expériences d'hydrogénation du glyoxal, l'éthylène dione pourrait être formé par la double abstraction d'hydrogène sur CHOCHO.

Aucun autre signal d'intermédiaire de réaction n'est détecté dans les spectres. On pouvait s'attendre à la formation du radical HCO, produit de la dégradation du glyoxal ou de l'hydrogénation de CO (Pirim et Krim 2014 ; Chuang et al. 2016) et de CHO-H₂CO, intermédiaire de réaction formé par addition d'hydrogène sur un des carbones du glyoxal et composé de HCO lié à H₂CO. En effet, HCO a trois bandes d'absorption IR caractéristiques à 2480, 1860 and 1080 cm⁻¹ (Milligan & Jacox 1969). Aucun nouveau signal n'est retrouvé autour de ces positions dans nos expériences CHOCHO + H montrant ainsi qu'aucun HCO libre ou lié n'est formé.

Parmi les nouveaux signaux observés, aucun ne semble correspondre aux molécules cibles de départ : le glycolaldéhyde et l'éthylène glycol. Il est possible que ces molécules ne soient pas formées avec nos conditions expérimentales mais aussi qu'elles soient formées en très faible quantité, indétectable en IR.

Ainsi, à partir des résultats des trois expériences d'hydrogénation du glyoxal, des chemins réactionnels sont alors proposés.

3.4. Chemins réactionnels de l'hydrogénation du glyoxal

L'étude de l'hydrogénation du glyoxal permet d'identifier la formation de petites molécules telles que CO et H₂CO mais pas la formation de molécules organiques complexes telles que le glycolaldéhyde et l'éthylène glycol. Afin d'expliquer comment un processus non énergétique (incluant les réactions se faisant sans addition d'énergie externe comme les UV ou les rayons cosmiques) telle que la réaction d'hydrogénation peut réduire et fragmenter le glyoxal plutôt que de former des molécules complexes, il convient d'analyser comment l'hydrogène atomique peut interagir avec le glyoxal. Une récente étude théorique (Álvarez-Barcia et al. 2018) propose que l'hydrogène interagisse avec le glyoxal de trois manières différentes illustrées dans la figure 3.10.

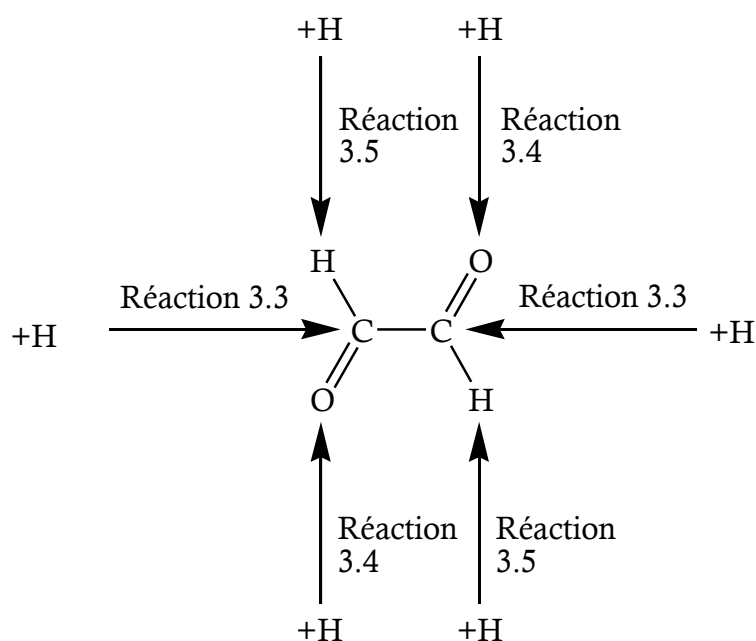
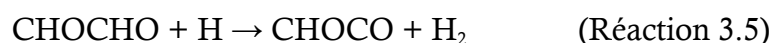


Figure 3.10 : Représentation schématique des chemins réactionnels de l'hydrogénation du glyoxal.

Ces chemins réactionnels représentés dans la figure 3.10 et correspondant aux Réactions 3.3, 3.4 et 3.5 incluent trois centres de réaction impliquant les trois atomes du glyoxal : carbone, oxygène et hydrogène.



Le glycolaldéhyde ne se forme que par addition d'hydrogène sur le glyoxal représentés par les Réactions 3.3 et 3.4. L'attaque et l'addition de l'hydrogène atomique peut se produire sur l'un des deux carbones du glyoxal pour former le radical CHOCH_2O (Réaction 3.3) ou sur l'un des deux oxygènes du glyoxal pour former le radical $\text{CHO}(\text{CHOH})$ (Réaction 3.4). En excès d'hydrogène atomique, ces radicaux vont réagir pour former le glycolaldéhyde (Réactions 3.6 et 3.7).



La Réaction 3.5 correspond à l'abstraction d'un hydrogène du glyoxal et conduit à la formation du radical CHOCO et de H₂. Cet intermédiaire de réaction non détecté dans nos expériences peut, en excès d'hydrogène atomique, s'hydrogéner pour reformer le glyoxal (Réaction 3.8).

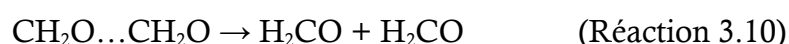


Afin de déterminer quel chemin réactionnel est le plus favorable, des énergies d'activation ont été calculées ([Álvarez Barcia et al. 2018](#)). Les Réactions d'addition d'hydrogène atomique 3.3 et 3.4 présentent des barrières d'énergie de respectivement 15,1 et 29,8 kJ/mol. Ainsi, cette étude théorique montre que la formation du glycolaldéhyde se fait préférentiellement par l'addition d'hydrogène atomique sur un carbone du glyoxal (Réaction 3.3) tandis que l'addition d'hydrogène sur l'oxygène sera minoritaire (réaction 3.4).

Néanmoins, bien que la réaction d'addition sur l'un des deux carbones du glyoxal soit favorable, la non-détection du glycolaldéhyde couplée à la formation de petites molécules telles que CO et H₂CO semble montrer que la réaction d'abstraction d'hydrogène joue un rôle important dans la réaction d'hydrogénation du glyoxal. L'énergie d'activation correspondant à la réaction d'abstraction de l'hydrogène du glyoxal n'a pas été calculée. Cependant, notre étude expérimentale de la réaction CHOCHO + H montre par la formation de petites molécules que la réaction d'abstraction d'hydrogène et la fragmentation moléculaire sont en compétition avec la réaction d'addition d'hydrogène.

Une autre étude ([Zaverkin et al. 2018](#)) suggère que les réactions d'addition et d'abstraction d'hydrogène sont importantes dans l'évolution chimique des molécules organiques complexes situées dans les nuages denses du milieu interstellaire. Dans le cas des aldéhydes tels que le propanal ou le propenal, les énergies d'activation des réactions d'addition et d'abstraction d'hydrogène atomique sont relativement proches. Dans le cas du propanal, la vitesse de réaction de l'abstraction est plus élevée de près de trois ordres de grandeur par rapport à la réaction d'addition montrant ainsi que les réactions d'abstraction d'hydrogène atomique ne sont pas négligeables dans les conditions du milieu interstellaire. Ainsi, à partir de ces études théoriques et des produits de réaction formés lors des différentes expériences d'hydrogénation du glyoxal, trois chemins réactionnels sont proposés.

Le premier chemin correspond à une double addition d'hydrogène. Le glyoxal étant une molécule symétrique, les deux groupements CHO sont considérés comme identiques et indiscernable pour la réaction d'hydrogénation. Par conséquent, l'hypothèse proposée est que les hydrogènes atomiques vont s'additionner sur les deux carbones du glyoxal pour former $\text{CH}_2\text{O}...\text{CH}_2\text{O}$ (Réaction 3.9). Cet intermédiaire de réaction non détecté dans nos expériences est instable et se décompose en deux H_2CO par rupture de la liaison C-C (Réaction 3.10).



Des calculs montrent que l'énergie de dissociation de la liaison C-C du glyoxal est de 293 kJ/mol tandis que l'énergie de dissociation de la liaison C-H est de 356 kJ/mol (Koch et al. 2001 ; Kao et al. 2004). La rupture de la liaison C-C est ainsi plus favorable que la rupture de la liaison C-H. Ces énergies sont très probablement abaissées dans le cas de l'intermédiaire $\text{CH}_2\text{O}...\text{CH}_2\text{O}$, ce qui permet sa décomposition. L'excès d'hydrogène pourrait permettre l'attaque simultanée ou successive des hydrogènes atomiques sur les carbones du glyoxal. Dans le cas de l'attaque successive, l'hydrogène va s'additionner sur le carbone pour former CHOCH_2O (Réaction 3.3). Un autre hydrogène va ensuite s'additionner sur l'intermédiaire de réaction pour former $\text{CH}_2\text{O}...\text{CH}_2\text{O}$ (Réaction 3.11) qui se décompose en deux H_2CO (Réaction 3.10).



L'énergie d'activation de la réaction 3.3 couplée à la non-détection de ces intermédiaires de réactions conduisent à l'hypothèse d'une attaque simultanée d'hydrogène atomique et d'une décomposition quasiment instantanée. Ce chemin réactionnel permet d'expliquer la formation de H_2CO mais pas celle de CO.

Le deuxième chemin réactionnel suggère que les réactions d'addition et d'abstraction d'hydrogène sur les carbones du glyoxal sont énergétiquement favorables. Ces réactions d'hydrogénation étant en compétition, l'addition d'hydrogène va se faire sur l'un des groupes CHO du glyoxal tandis que l'abstraction d'hydrogène va se faire sur l'autre groupe CHO. Ces réactions vont conduire à la formation de $\text{CO-H}_2\text{CO}$ (réaction 3.12), composé détecté dans les expériences d'hydrogénation du glyoxal. Cet intermédiaire de réaction peut se décomposer en H_2CO et CO (Réaction 3.13), les deux produits majoritaires issus de l'hydrogénation du glyoxal.

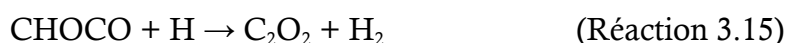


En excès d'hydrogène, ces réactions vont se faire simultanément ou successivement. En se basant sur les études théoriques ([Álvarez-Barcia et al. 2018](#) ; [Zaverkin et al. 2018](#)), la première étape pourrait correspondre à l'abstraction d'un hydrogène du glyoxal conduisant à la formation de CHOCO (Réaction 3.5). Cet intermédiaire n'est pas détecté dans nos expériences mettant en évidence sa réactivité. L'hypothèse proposée est que l'hydrogène va réagir avec CHOCO pour soit reformer le glyoxal (Réaction 3.8), soit former CO-H₂CO (Réaction 3.14).



L'intermédiaire de réaction CO-H₂CO n'a été détecté que dans les expériences de co-injection CHOCHO +H/H₂ en présence et en absence de néon. Il n'est stabilisé que lorsqu'il est piégé dans une glace mais pas lorsqu'il est en surface où il est probablement décomposé en H₂CO et CO.

Un troisième chemin réactionnel est proposé en prenant en compte la détection possible de l'éthylène dione. Cet intermédiaire peut être formé par l'abstraction des deux hydrogènes du glyoxal. La première abstraction va former l'intermédiaire CHOCO (Réaction 3.5) qui va ensuite subir une autre abstraction pour former C₂O₂ (Réaction 3.15). Ce composé instable peut se décomposer en deux CO (Réaction 3.16).



La réaction d'hydrogénation conduit ainsi à la formation d'intermédiaire de réaction et de petites molécules issues de fragmentations. Il serait également intéressant de prendre en compte la fragmentation du glyoxal. Cette fragmentation conduit à la formation de deux HCO (Réaction 3.17). Cependant l'hydrogénation du glyoxal, dans nos conditions expérimentales, ne conduit pas à la formation de HCO libre ou lié même en matrice de néon où de tels intermédiaires peuvent être stabilisés. La fragmentation du glyoxal ne semble donc pas avoir lieu lors de la réaction d'hydrogénation.



Un dernier produit, le méthanol peut être formé par hydrogénation du glyoxal. Comme mentionné précédemment le méthanol est un produit secondaire formé par hydrogénation du formaldéhyde. Cette réaction étudiée à de nombreuses reprises se fait en deux étapes ([Hiraoka et al. 1999](#) ; [Watanabe et Kouchi 2002](#) ; [Fuchs et al. 2009](#) ; [Hama et Watanabe 2013](#)). La première étape correspond à l'addition d'un hydrogène atomique sur le formaldéhyde pour former soit le radical CH₂OH (Réaction 3.18), soit le radical OCH₃ (Réaction 3.19).



L'hydrogène en excès va s'additionner sur ces radicaux pour former du méthanol (Réactions 3.20 et 3.21).



De nombreux radicaux et intermédiaires de réaction peuvent ainsi être formés lors de l'hydrogénation du glyoxal. Afin d'induire des réactions radicalaires entre les produits de réaction, les glaces de glyoxal hydrogéné sont alors chauffées. Avant de présenter le chauffage des glaces de glyoxal hydrogéné, une étude quantitative est réalisée à 10 K.

3.5. Quantification de la réaction d'hydrogénation du glyoxal

Les différentes expériences d'hydrogénation du glyoxal mènent à la formation d'espèces stables telles que CO, H₂CO et CH₃OH. Les colonnes de densité de ces différents produits ont été calculées afin de pouvoir quantifier l'efficacité de la réaction d'hydrogénation ainsi que le chemin réactionnel le plus favorable. Les colonnes de densité sont directement déduites des intensités intégrées des bandes caractéristiques des produits et des coefficients des bandes d'absorption notées A ([Mencos et al. 2017](#)). Les coefficients utilisés sont $A_{\text{CO}} = 1,12 \times 10^{-17} \text{ cm molec}^{-1}$ pour la bande de CO à 2138 cm⁻¹, $A_{\text{H}_2\text{CO}} = 5,10 \times 10^{-18} \text{ cm molec}^{-1}$ pour la bande de H₂CO à 1500 cm⁻¹ ainsi que $A_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,8 \times 10^{-17} \text{ cm molec}^{-1}$ pour la bande de CH₃OH à 1029 cm⁻¹ ([Bouilloud et al. 2015](#)). L'abondance des molécules stables est calculée pour l'expérience de bombardement de surface et les expériences de co-injection du glyoxal avec H/H₂ avec et sans néon.

3.5.1. Quantification des produits du bombardement de surface du glyoxal avec H/H₂

En plus de la quantification des produits stables, l'expérience de bombardement de surface permet également la quantification du glyoxal consommé pendant l'hydrogénation. La quantité de glyoxal consommé et les quantités de produits formés ont été calculées à partir des spectres avant et après hydrogénation du glyoxal (Figure 3.4 a et b) et présentées dans le tableau 3.2. Les colonnes de densité du glyoxal avant et après bombardement ont été calculées à partir de la bande à 2866 cm⁻¹ et du coefficient d'absorption associé à cette bande $A_{\text{CHOCHO}} = 1,65 \times 10^{-17}$ cm molec⁻¹ (Volkamer et al. 2005). La bande la plus intense du glyoxal à 1736 cm⁻¹ n'est pas choisie pour le calcul d'absorbance car le formaldéhyde absorbe dans cette région à 1711 cm⁻¹ (Schneider et Bernstein 1956 ; Nelander 1980) et pourrait fausser le calcul d'absorbance en sous-estimant la quantité de glyoxal consommé pour l'hydrogénation.

Tableau 3.2 : Colonnes de densité du dépôt du glyoxal (GLX) et du glyoxal consommé comparées aux colonnes de densité des produits formés (CO et H₂CO) lors du bombardement de surface du glyoxal avec H/H₂ à 10 K (^aVolkamer et al. 2005 ; ^bBouilloud et al. 2015).

	GLX dépôt	GLX conso	Produits formés	
Molécule	CHOCHO	CHOCHO	CO	H ₂ CO
Mode	C-H	C-H	C=O	CH ₂
Bande d'intégration	2866	2866	2138	1500
Bornes d'intégration	2760-2935	2760-2935	2125-2165	1480-1515
Intégration	6,795	0,161	0,061	0,039
A (cm molec. ⁻¹) ^{a,b}	$1,65 \times 10^{-17}$	$1,65 \times 10^{-17}$	$1,12 \times 10^{-17}$	$5,10 \times 10^{-18}$
N (molec.cm ⁻²)	$4,69 \times 10^{17}$	$1,11 \times 10^{16}$	$6,21 \times 10^{15}$	$8,72 \times 10^{15}$

La quantité de glyoxal déposé avant hydrogénation est de $4,69 \times 10^{17}$ molec.cm⁻². Le bombardement de surface avec H/H₂ pendant 45 min consomme $1,11 \times 10^{16}$ molec.cm⁻² de glyoxal. Par conséquent, l'hydrogénation de surface mène à la consommation de seulement 2,4 % du glyoxal. Sachant que, d'après nos résultats, le glyoxal se fragmente après hydrogénation, une molécule de glyoxal va donner deux molécules de produits.

En faisant l'hypothèse que tout le glyoxal se fragmente, il pourrait se former $2,22 \times 10^{16}$ molec.cm⁻² de produits. Les calculs montrent que la formation de CO et H₂CO est de respectivement $6,21 \times 10^{15}$ molec.cm⁻² et $8,72 \times 10^{15}$ molec.cm⁻². La production totale de CO et H₂CO est de $1,49 \times 10^{16}$ molec.cm⁻², représentant alors 67,1 % du glyoxal consommé par la réaction d'hydrogénation. Les 32,9 % de glyoxal non transformés en CO ou H₂CO pendant la réaction d'hydrogénation pourraient correspondre soit à une désorption liée au bombardement ou soit à d'autres produits tels que des intermédiaires de réaction qui n'ont pas été pris en compte lors du calcul des colonnes de densité.

3.5.2. Quantification des produits des co-injections du glyoxal avec H/H₂ avec et sans néon

Dans les expériences de co-injection, le dépôt se faisant en même temps que la réaction, la quantité de glyoxal consommé ne peut pas être estimée. Les densités de colonne des produits majoritaires ont été calculées pour les expériences de co-injection CHOCHO + H/H₂ avec et sans néon et présentées dans le tableau 3.3.

La co-injection CHOCHO + H/H₂ mène à la formation de $5,80 \times 10^{15}$ molec.cm⁻² pour CO et $9,61 \times 10^{15}$ molec.cm⁻² pour H₂CO. Une partie du formaldéhyde étant hydrogéné, il se forme $1,58 \times 10^{15}$ molec.cm⁻² de CH₃OH. La co-injection CHOCHO/Ne + H/H₂ conduit à la production de $0,81 \times 10^{15}$ molec.cm⁻² pour CO et $1,34 \times 10^{15}$ molec.cm⁻² pour H₂CO.

Tableau 3.3 : Colonnes de densité des produits formés (CO, H₂CO et CH₃OH) lors des expériences de co-injection du glyoxal (GLX) avec H/H₂ avec et sans néon (^aBouilloud et al. 2015).

	GLX + H/H ₂			GLX/Ne + H/H ₂	
Molécule	CO	H ₂ CO	CH ₃ OH	CO	H ₂ CO
Mode	C=O	CH ₂	C-O	C=O	CH ₂
Bande d'intégration	2143	1498	1029	2141	1499
Bornes d'intégration	2130-2155	1480-1515	1012-1038	2139-2143	1491-1504
Intégration	0,057	0,043	0,025	0,008	0,006
A (cm molec. ⁻¹) ^a	$1,12 \times 10^{-17}$	$5,10 \times 10^{-18}$	$1,80 \times 10^{-18}$	$1,12 \times 10^{-17}$	$5,10 \times 10^{-18}$
N (molec.cm ⁻²)	$5,80 \times 10^{15}$	$9,61 \times 10^{15}$	$1,58 \times 10^{15}$	$0,81 \times 10^{15}$	$1,34 \times 10^{15}$

La comparaison entre les deux co-injections montre que la co-injection en glace mène à la formation de plus de produits. De plus, dans les expériences en matrice, la quantité de glyoxal injecté est nettement inférieure au glyoxal injecté dans les expériences en glace, ce qui explique la faible production de CO et H₂CO. De plus le mélange CHOCHO/Ne (1/100) + H/H₂ est injecté durant 20 min tandis que le mélange CHOCHO + H/H₂ est injecté pendant 30 min.

La comparaison des colonnes de densité montre que l'on forme des quantités similaires de CO et H₂CO dans les expériences en glaces (bombardement et co-injection). En effet, on pouvait s'attendre à ce que plus de produits soient formés dans l'expérience de co-injection car toutes les couches de la glace sont hydrogénées. Cependant, il faut prendre en considération que l'expérience de co-injection permet la stabilisation d'intermédiaires de réaction tels que CO-H₂CO. De tels intermédiaires formés en surface pendant le bombardement ne sont pas stables et se dégradent, ce qui contribue à l'augmentation de la production de CO et H₂CO.

3.5.3. Rapport de branchement des réactions d'hydrogénation du glyoxal

Trois chemins réactionnels ont été proposés : la double addition d'hydrogène sur le glyoxal menant à la formation de CH₂O...CH₂O, intermédiaire instable qui se décompose facilement (Voie 1 : Réactions 3.9 et 3.10), la compétition entre addition et abstraction d'hydrogène de part et d'autre du glyoxal menant à la formation de CO-H₂CO, intermédiaire stable uniquement en glace et en matrice à basse température (Voie 2 : Réactions 3.12 et 3.13) et la double abstraction des hydrogènes du glyoxal conduisant à la formation de C₂O₂ détecté uniquement en matrice (Voie 3 : Réactions 3.5, 3.15 et 3.16). Seuls les deux premiers chemins réactionnels sont inclus dans le calcul des rapports de branchement. Le troisième chemin n'est pas pris en compte car l'intermédiaire de réaction C₂O₂ n'est détecté que dans les expériences en matrice de néon. Pour le calcul des rapports de branchement, la réaction d'hydrogénation de CO menant à la formation de H₂CO n'est pas prise en compte car l'intermédiaire HCO n'est pas détecté et par conséquent cette réaction est très probablement minoritaire.

Ainsi, en se basant sur ces deux chemins réactionnels, la fragmentation d'une molécule de glyoxal mène à la formation de soit deux molécules de H₂CO (voie 1, Réaction 3.10), soit une molécule de H₂CO et une molécule de CO (voie 2, Réaction 3.13).

Dans le cas où les voies 1 et 2 sont équiprobables, trois H_2CO et un CO seraient formés conduisant alors à un rapport $[\text{H}_2\text{CO}]/[\text{CO}] = 3$. De même, si la voie 2 est le seul chemin réactionnel possible, un H_2CO et un CO seraient formés conduisant alors à un rapport $[\text{H}_2\text{CO}]/[\text{CO}] = 1$. En partant de cette hypothèse, il n'est pas possible de former plus de CO que de H_2CO ce qui est cohérent avec les colonnes de densité de CO et H_2CO calculées pour toutes les expériences.

Dans l'expérience de bombardement de surface, le calcul des colonnes de densité conduit à un rapport $[\text{H}_2\text{CO}]/[\text{CO}] = 1,4$. Le rapport de branchement se calcule à partir de la colonne de densité de H_2CO . Le bombardement mène à la production de $6,21 \times 10^{15}$ molec.cm⁻² pour CO . Sachant que dans la voie 2 le rapport $[\text{H}_2\text{CO}]/[\text{CO}] = 1$, la production de H_2CO issus de ce chemin est la même que pour CO c'est-à-dire de $6,21 \times 10^{15}$ molec.cm⁻². Ainsi, $2,51 \times 10^{15}$ molec.cm⁻² de H_2CO sont issues de la voie 1. Le bombardement de surface du glyoxal avec H/H_2 mène alors à un rapport de branchement de 16,7 % pour la voie 1 et de 83,3 % pour la voie 2.

Le rapport de branchement peut également être calculé pour les expériences de co-injection. L'analyse des résultats présentés dans le tableau 3.3 montre que les rapports $[\text{H}_2\text{CO}]/[\text{CO}]$ sont de 1,7 et 1,6 pour les co-injections $\text{CHOCHO} + \text{H}/\text{H}_2$ et $\text{CHOCHO}/\text{Ne} + \text{H}/\text{H}_2$ respectivement. En faisant l'hypothèse que tout le méthanol est issu de l'hydrogénation d'une partie du formaldéhyde formé lors de l'expérience de co-injection en glace, le formaldéhyde total formé correspond à $1,12 \times 10^{16}$ molec.cm⁻² modifiant le rapport $[\text{H}_2\text{CO}]/[\text{CO}]$ de 1,7 à 1,9. Le rapport de branchement pour l'expérience de co-injection en glace est alors de 31,0 % pour la voie 1 et de 69,0 % pour la voie 2. Pour l'expérience de co-injection en matrice le rapport de branchement est de 23,1 % pour la voie 1 et de 76,9 % pour la voie 2.

Le rapport $[\text{H}_2\text{CO}]/[\text{CO}]$ a été calculé afin de déterminer la distribution de CO et H_2CO dans les différentes expériences d'hydrogénation du glyoxal. Le rapport $[\text{H}_2\text{CO}]/[\text{CO}]$ est plus élevé dans l'expérience d'hydrogénation de surface du glyoxal que dans les expériences de co-injection $\text{CHOCHO} + \text{H}/\text{H}_2$ en glace et en matrice, mettant ainsi en évidence que le changement de méthode d'hydrogénation a une influence sur le rapport de branchement.

La voie 2 est majoritaire dans le cas de l'hydrogénation de surface du glyoxal. Bien qu'elle reste majoritaire dans les expériences de co-injection en glace et en matrice, elle est moins importante que pour le bombardement de surface. Cette observation est liée au fait que dans les expériences de co-injection, les intermédiaires de réaction peuvent être stabilisés en glace ou en matrice.

En particulier, $\text{CO-H}_2\text{CO}$ est un intermédiaire de réaction détecté dans les expériences de co-injection en glace et en matrice. Cet intermédiaire est lié à la voie 2 car sa dégradation mène à la formation de CO et H_2CO .

La présence de cet intermédiaire dans les expériences de co-injection en glace et en matrice va sous estimer la quantité de CO pouvant être formé (car il n'est pas totalement dégradé) et va ainsi fausser le rapport de branchement en sous estimant l'importance de la voie 1.

Il serait alors probable qu'en calculant la colonne de densité de cet intermédiaire et en l'incluant dans le calcul, les rapports de branchement des co-injections seraient proches du rapport de branchement du bombardement de surface.

Ainsi le calcul des rapports de branchement a permis de voir que la voie 2 est majoritaire mettant en évidence que dans les conditions du milieu interstellaire les réactions d'abstraction peuvent être en compétition avec les réactions d'addition d'hydrogène.

Il serait par la suite intéressant de suivre l'évolution thermique de la glace de glyoxal afin de mimer les conditions du milieu interstellaire telle que l'augmentation de température liée à l'effondrement d'un nuage moléculaire.

4. Évolution thermique du glyoxal hydrogéné entre 10 et 300 K

4.1. Évolution thermique de la co-injection du glyoxal avec H/H_2 en matrice de néon entre 3 et 20 K

Avant d'effectuer un chauffage à 300 K des glaces de glyoxal hydrogénées, un chauffage des échantillons en matrice de néon est d'abord réalisé entre 3 et 20 K. Ce chauffage va permettre de rendre la matrice de néon moins rigide et ainsi d'induire la mobilité des molécules piégées. Cela va permettre en particulier de favoriser le mouvement de l'hydrogène atomique et d'induire des réactions chimiques avec le glyoxal ou ses produits d'hydrogénation.

Le chauffage de la co-injection $\text{CHOCHO}/\text{Ne} + \text{H}/\text{H}_2$ est présenté dans la figure 3.11. Il est comparé à une co-injection $\text{CHOCHO}/\text{Ne} + \text{H}_2$ afin de différencier les bandes du glyoxal des bandes des produits.

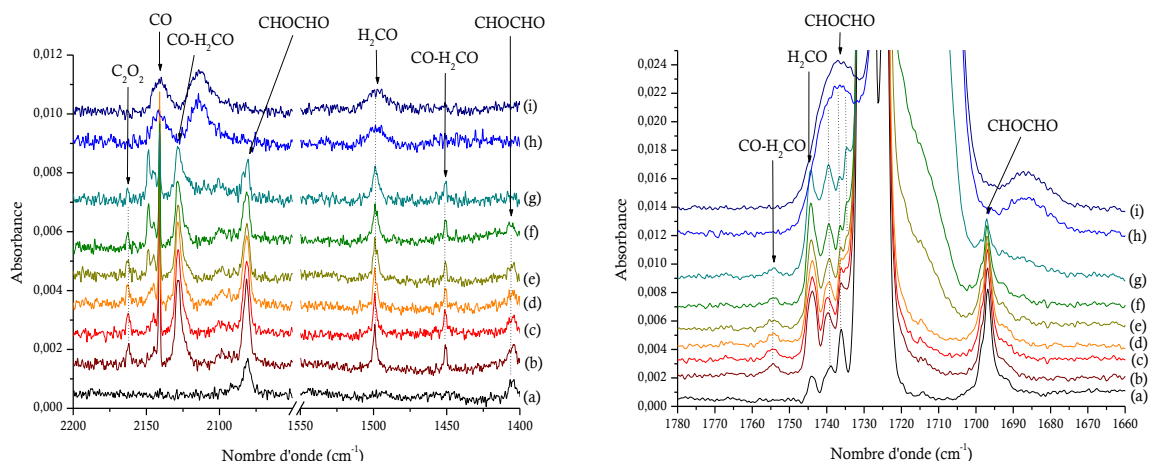


Figure 3.11 : Spectre IR de (a) la co-injection CHOCHO/Ne (1/100) + H₂ à 3 K comparé aux spectres IR de la réaction CHOCHO/Ne (1/100) + H/H₂ à (b) 3 K puis chauffé à (c) 5 K, (d) 7 K, (e) 9 K, (f) 10 K, (g) 11 K, (h) 15 K et (i) 20 K.

Les trois bandes à 2128, 1755 et 1451 cm⁻¹ diminuent de manière similaire lorsque la matrice est chauffée à 10 K, mettant alors en évidence qu'elles sont liées au même intermédiaire de réaction plutôt qu'à un produit stable. En effet, l'intensité des bandes des produits stables tels que CO et H₂CO ne diminuent pas lors du chauffage de la matrice à 10 K. Lors de la désorption de la matrice à 15 K, les bandes de CO et H₂CO vont s'élargir. Les bandes du glyoxal vont également s'élargir et se décaler. Cet élargissement va occulter les bandes situées dans la région de C=O entre 1700 et 1750 cm⁻¹.

Le faible signal à 2162 cm⁻¹ correspondant à C₂O₂ ne diminue pas en chauffant la matrice entre 3 et 10 K mais il disparaît complètement lors de la désorption de la matrice de néon à 15 K.

Ainsi lorsqu'elle est chauffée, la matrice va désorber entre 11 et 15 K et va entraîner une partie des réactifs et des produits. Bien que les produits stables semblent rester en glace, les intermédiaires de réaction sont entraînés par la désorption de la matrice. La glace obtenue après désorption de la matrice est similaire à celle obtenue lors de la co-injection du glyoxal avec H/H₂ mais ne contient plus les intermédiaires de réaction.

Ainsi afin d'analyser le comportement des produits d'hydrogénation, et en particulier des intermédiaires de réaction, les glaces de glyoxal hydrogénées ont été suivies par chauffage entre 10 et 300 K.

4.2. Évolution thermique de la co-injection du glyoxal avec H/H₂

4.2.1. Évolution thermique et cristallisation du glyoxal entre 10 et 160 K

La figure 3.12 présente le spectre de glace de glyoxal avec H/H₂ à 10 K (Figure 3.12(a)) comparé aux spectres du chauffage de ce même échantillon à 100 et 130 K (Figure 3.12(c) et 3.12(e)). Afin de mettre en évidence l'évolution des produits formés lors de l'hydrogénation du glyoxal, des spectres de référence ont été enregistrés dans les mêmes conditions que les expériences de co-injection, à savoir une co-injection du glyoxal avec H₂ à 10 K (Figure 3.12(b)) suivi du chauffage à 100 K (Figure 3.12(d)) et 130 K (Figure 3.12(f)).

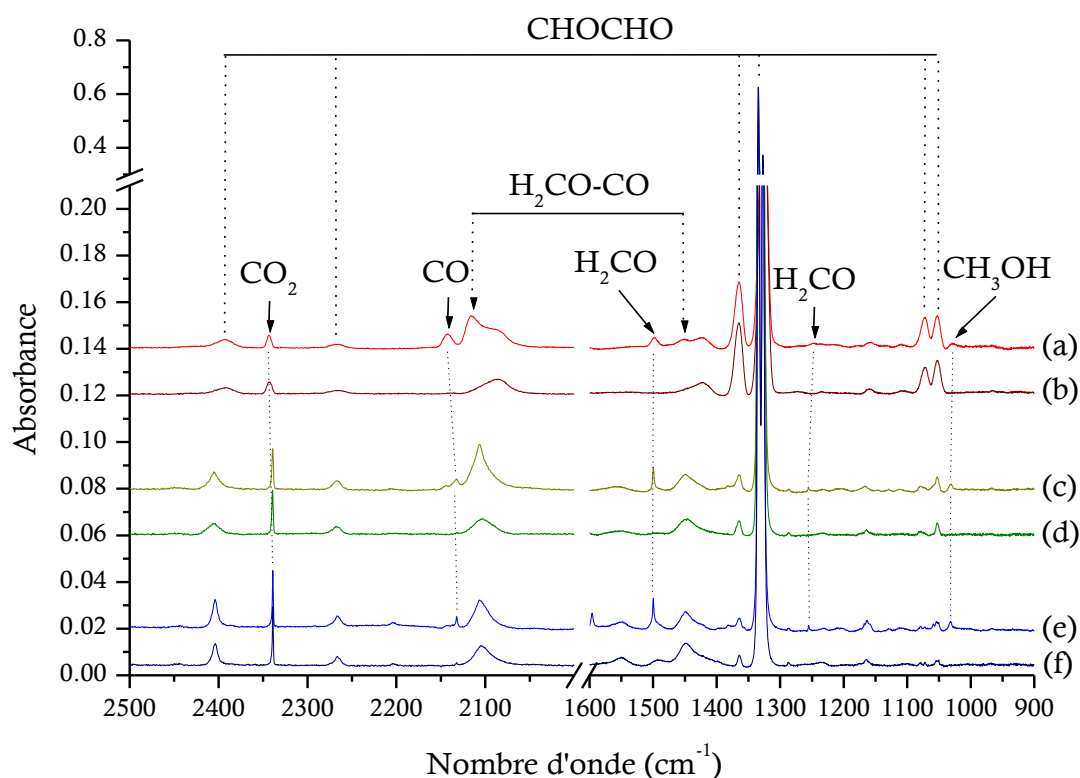


Figure 3.12 : Co-injection du glyoxal avec H/H₂ à (a) 10 K et chauffé à (c) 100 K et (e) 130 K comparé à la co-injection du glyoxal avec H₂ à (b) 10 K et chauffé à (d) 100 K et (f) 130 K.

La co-injection du glyoxal avec H/H₂ à 10 K conduit à la formation de CO, H₂CO et H₂CO-CO ainsi que de CH₃OH, produit issu de l'hydrogénation de H₂CO. Les bandes d'absorption associées à l'intermédiaire H₂CO-CO, situées à 1452 et 2115 cm⁻¹ commencent à diminuer à 60 K et disparaissent complètement à 100 K, mettant alors en évidence sa réactivité ou sa désorption.

Les espèces stables CO et H₂CO sont supposées désorber autour de 30 K (Acharyya et al. 2007) et 110 K (Noble et al. 2012) respectivement. Cependant l'analyse des spectres à 100 et 130 K montrent que les bandes correspondant à CO et H₂CO s'affinent et diminuent en intensité mais ne disparaissent pas complètement. Il en est de même pour les bandes du glyoxal qui, à ces températures, s'affinent et diminuent. Cet affinement des pics est lié à la cristallisation du glyoxal.

La légère désorption des produits d'hydrogénation est liée soit à un échauffement local par cristallisation du glyoxal soit à la désorption de surface de ces produits. Cependant une grande partie du CO et H₂CO ne désorbent pas mettant en évidence que ces espèces sont piégées dans la glace de glyoxal.

Durant le chauffage de la co-injection du glyoxal avec H/H₂ entre 10 et 130 K, aucun produit lié aux processus thermiques et aux recombinaisons radicalaires n'est détecté. Seuls CO et H₂CO sont détectés et semble être en grande partie piégés dans la glace de glyoxal. Cependant, cela ne permet pas de conclure sur la non formation de nouveaux produits liés aux processus thermiques. Il est en effet possible que les signaux des produits soient occultés par les bandes d'absorption du glyoxal et disparaissent lors de sa désorption.

4.2.2. Évolution thermique et désorption du glyoxal entre 160 et 200 K

L'échantillon est par la suite chauffé jusqu'à 200 K afin de pouvoir caractériser la désorption du glyoxal et des produits d'hydrogénation. La figure 3.13 présente le chauffage et la désorption du glyoxal entre 160 et 200 K.

La désorption du glyoxal débute à 160 K et est associée à la désorption des produits CO et H₂CO qui disparaissent complètement à 165 K. L'analyse de la bande majoritaire du glyoxal à 1713 cm⁻¹ indique que sa désorption est complète à 190 K.

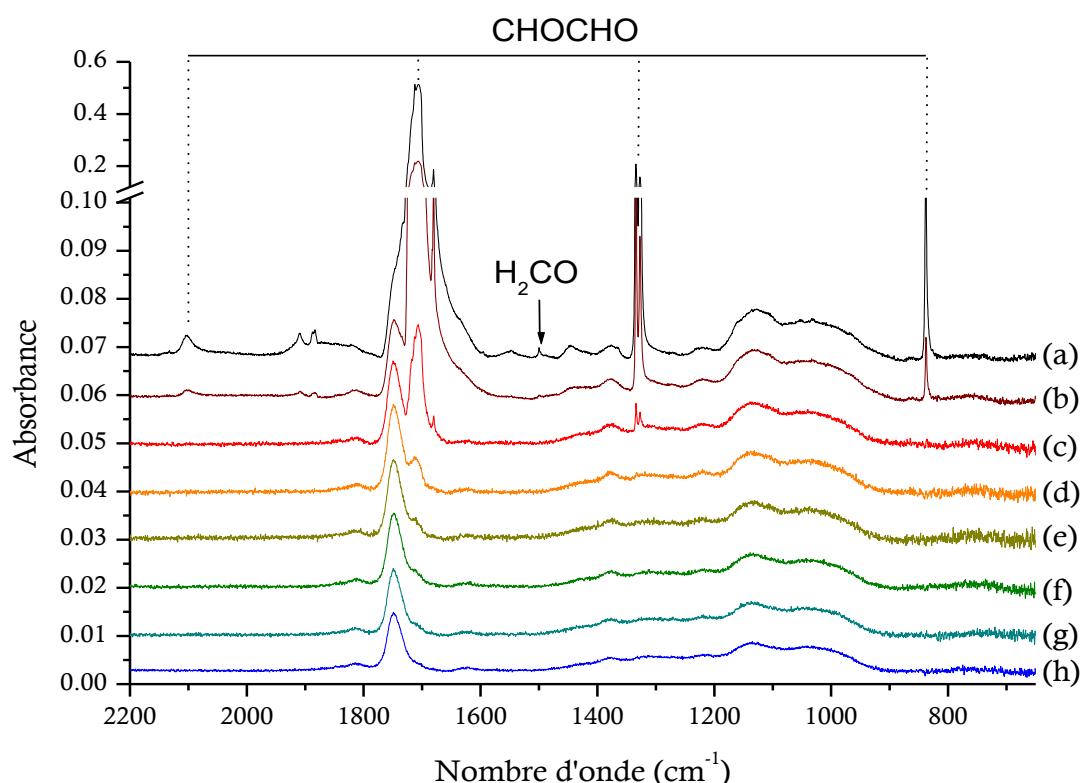


Figure 3.13 : Chauffage et désorption du glyoxal co-injecté avec H/H₂ entre 160 et 200 K avec (a) 160 K, (b) 165 K, (c) 170 K, (d) 175 K, (e) 180 K, (f) 185 K, (g) 190 K et (h) 200 K.

Afin de mettre en évidence la formation de CO et H₂CO ainsi que la formation de molécules organiques complexes non identifiées dans les spectres IR, la méthode suivie de masse en fonction de la température (TPD : Temperature Programmed Desorption) couplée à la spectrométrie de masse est utilisée. Cette méthode complémentaire à l'analyse IR permet de lister les molécules formées en phase solide et libérées en phase gaz. L'analyse par spectrométrie de masse est plus sensible et permet de détecter des molécules non détectées en IR car elles peuvent être soit formées en très petite quantité soit occultées par les bandes du glyoxal ou alors entraînées par la désorption du glyoxal. Ainsi, avec cette méthode d'analyse, les molécules organiques tels que le glycolaldéhyde et l'éthylène glycol non observées en IR pourraient être détectées. Les molécules formées sont identifiées par la comparaison entre les températures de désorption et les motifs de fragmentation en masse.

Le tableau 3.4 présente les motifs de fragmentation en masse du réactif (CHOCHO), des produits formés (H₂CO et CH₃OH) et des produits attendus lors de l'hydrogénation du glyoxal (CHOCH₂OH et HOCH₂CH₂OH). Les fragmentations et les températures de désorption du glyoxal, de l'éthylène glycol et du glycolaldéhyde ont été mesurées dans les mêmes conditions expérimentales. La température de désorption du glyoxal est de 178 K tandis que les températures de désorption du glycolaldéhyde et de l'éthylène glycol sont de 192 et 228 K respectivement. Les désorptions du formaldéhyde et du méthanol sont observées à 100 et 140 K respectivement en laboratoire dans des conditions simulant le milieu interstellaire (Fedoseev et al. 2015).

Tableau 3.4 : Motif de fragmentation caractéristique de H₂CO, CH₃OH, du glyoxal (GLX), du glycolaldéhyde (GA) et de l'éthylène glycol (EG). Les intensités relatives par rapport aux fragments majoritaires sont données entre parenthèses (^amesuré dans nos conditions expérimentales ; ^bFedoseev et al. 2015).

Molécules	GLX ^a	H ₂ CO ^b	CH ₃ OH ^b	GA ^a	EG ^a
Fragment majoritaire m/z (%)	29 (100%)	29 (100%)	31 (100%)	31 (100%)	31 (100%)
Ion parent m/z (%)	58 (31%)	30 (70%)	32 (75%)	60 (1%)	62 (3%)
Autres fragments m/z (%)	30 (55%)	28 (29%)	29 (61%)	29 (50%)	33 (47%)
	28 (28%)		30 (14%)	32 (38%)	29 (36%)
	31 (3%)		28 (9%)	28 (12%)	32 (12%)
	32 (1%)			30 (6%)	30 (8%)
					28 (6%)

La figure 3.14 présente le suivi de masse entre 50 et 250 K de la désorption du glyoxal et des produits formés lors de la co-injection du glyoxal avec H/H₂. La comparaison entre les spectres de cette figure et les fragmentations présentées dans le tableau 3.4 permet d'attribuer les différents pics de désorption. La caractérisation de H₂CO, CH₃OH, CHOCHO, CHOCH₂OH et HOCH₂CH₂OH se fait par l'identification et la comparaison des :

- ions parents de m/z = 30, 32, 58, 60, 62, respectivement.
- Fragments majoritaires de m/z = 29, 31, 29, 31, 31 respectivement.
- Autres fragments caractéristiques m/z = 28, 29, 30, 29, 33 respectivement.

Le glyoxal, observé par ses fragments caractéristiques à $m/z = 29$, 30 et 58 commence à désorber à 145 K, atteint un maximum à 178 K et disparaît à 185 K. La désorption de H_2CO caractérisée par le fragment majoritaire $m/z = 29$ et l'ion parent $m/z = 30$ est observée à 93 K. L'analyse en masse permet difficilement de conclure sur la présence de méthanol caractérisé par l'ion parent à $m/z = 32$ et au fragment majoritaire $m/z = 31$. La température de désorption du méthanol étant proche de celle du glyoxal, il est possible que le méthanol désorbe avec le glyoxal.

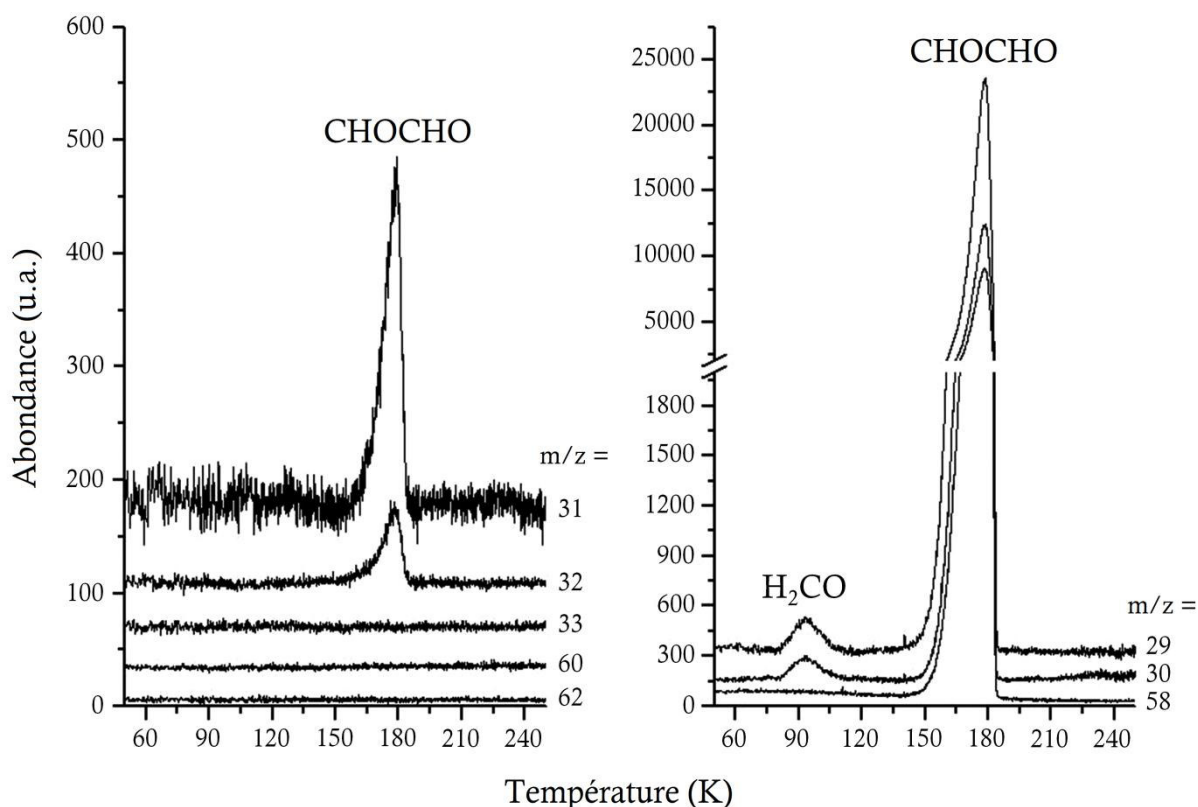


Figure 3.14 : Suivi de masse entre 50 et 250 K de la désorption du glyoxal et des produits formés lors de la co-injection du glyoxal avec H/H_2 .

La désorption de molécules organiques complexes telles que le glycolaldéhyde ou l'éthylène glycol n'est pas observée lors du suivi de masse de l'hydrogénation du glyoxal co-injecté avec H/H_2 . En effet, les pics correspondant à l'ion parent à $m/z = 60$ et au fragment majoritaire $m/z = 31$ du glycolaldéhyde ne sont pas détectés vers 192 K. Il en est de même pour l'éthylène glycol contenant l'ion parent à $m/z = 62$ et le fragment majoritaire $m/z = 31$ non visibles autour de 228 K.

Ainsi, ces espèces pourraient être formées en très faible quantité et vont être entraînées par la désorption du glyoxal et désorber à la même température, vers 175 K, rendant leur détection et leur analyse difficiles. Cependant, l'analyse du pic de désorption du glyoxal montre que le rapport des intensités des fragments caractéristiques du glycolaldéhyde et de l'éthylène glycol par rapport à la masse 58 (uniquement présente pour le glyoxal) ne varie pas par rapport aux intensités des fragments du glyoxal non hydrogéné présenté dans la figure 3.4. Cette observation est confirmée par l'absence des ions parents $m/z = 60$ et $m/z = 62$ de ces deux molécules.

L'analyse par spectrométrie de masse confirme alors les observations en IR et montre que le glycolaldéhyde ou l'éthylène glycol sont, soit pas formés, soit formés en faible quantité qui sont en dessous de la limite de détection dans nos conditions expérimentales, conditions qui miment le milieu interstellaire.

L'absence de signaux entre 190 et 250 K semble indiquer que la désorption du glyoxal va entraîner la désorption de tous les produits d'hydrogénation. Cependant, de nouvelles bandes précédemment occultées par le glyoxal apparaissent dans la figure 3.13 dans les régions C=O entre 1600 et 1900 cm^{-1} et O-H entre 3000 et 3700 cm^{-1} pouvant correspondre à un résidu organique. L'analyse des spectres du chauffage montre que ce résidu organique est visible à partir du début de la désorption du glyoxal à 160 K avec la présence d'un épaulement vers 1750 cm^{-1} , au niveau de la région C=O. Le résidu organique est alors chauffé jusqu'à 300 K afin de suivre son évolution et sa stabilité.

5. Caractérisation et analyse du résidu organique issu de l'hydrogénation du glyoxal

5.1. Évolution thermique du résidu organique entre 200 et 300 K

La figure 3.15 présente l'évolution thermique du produit organique formé lors de la co-injection du glyoxal avec H/H₂ à quatre températures 200, 225, 250 et 300 K entre 700 et 4000 cm^{-1} .

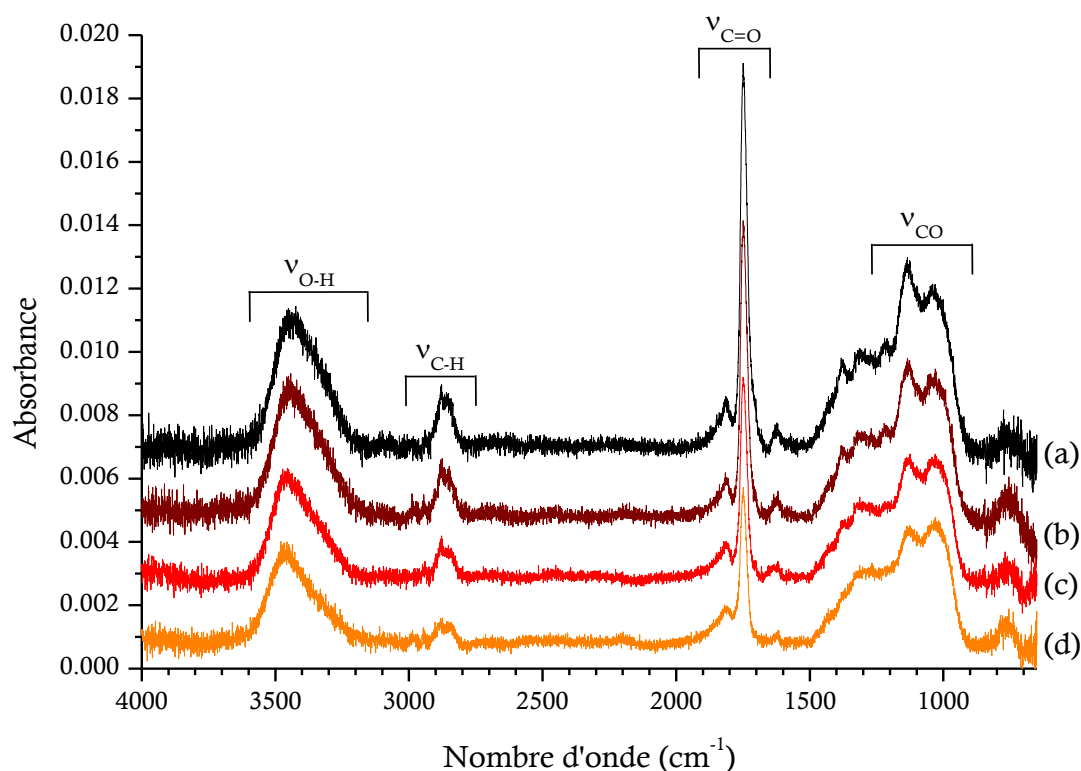


Figure 3.15 : Evolution thermique du produit organique formé lors de la co-injection du glyoxal avec H/H₂ à (a) 200 K, (b) 225 K, (c) 250 K et (d) 300 K.

Toutes les zones d'absorption diminuent de manière similaire ce qui semble indiquer que ces bandes sont toutes liées soit à un seul produit soit à un mélange de produits qui sont en interaction. Bien que l'intensité de ces bandes d'absorption diminue, ce produit ne désorbe pas complètement et reste stable en phase solide à 300 K.

5.2. Caractérisation du résidu organique à 300 K

Afin d'attribuer le résidu organique à un ou plusieurs composés, une caractérisation des principales bandes d'absorption est présentée dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Attributions et intensités des bandes d'absorption du résidu organique produit par la co-injection du glyoxal avec H/H₂.

Mode de vibration	Position (cm ⁻¹)	Intensité
Elongation O-H	3464	forte
Elongation C-H	2944	très faible
Elongation C-H	2862	faible
Elongation C=O	1812	faible
Elongation C=O	1749	très forte
Déformation C-H	1381	très faible
Déformation C-H	1318	très faible
Elongation C-O	1131	forte
Elongation C-O	1023	moyenne

Le résidu organique issu de l'hydrogénation du glyoxal est caractérisé par une large bande entre 3200 et 3600 cm⁻¹ caractéristique de l'absorption d'un groupement O-H. Le pic le plus intense à 1749 cm⁻¹ est situé dans la région de C=O. Un faible pic est également retrouvé dans cette région à 1812 cm⁻¹. Les bandes à 1023 et 1131 cm⁻¹ sont attribuées à des absorptions de groupements C-O. Les bandes d'absorption à 2944 et 2862 cm⁻¹ indiquent la présence de groupements C-H. La présence de ces groupements est confirmée par les bandes à 1381 et 1318 cm⁻¹ correspondant aux absorptions des déformations C-H.

La présence des groupements O-H, C=O, C-O et C-H peuvent faire penser à la structure du glycolaldéhyde, molécule supposée être formée lors de l'hydrogénation du glyoxal comme le suppose les modèles astrophysiques. Ainsi, bien que le résidu organique soit solide à 300 K, une comparaison de son spectre avec le spectre du glycolaldéhyde (molécule ayant les mêmes groupements structuraux) enregistré en phase solide à 10 K est réalisée et présenté dans la figure 3.16.

La comparaison des spectres du résidu organique et du glycolaldéhyde montre une analogie de structure entre ces espèces organiques. Le pic majoritaire du glycolaldéhyde situé dans la région C=O à 1745 cm⁻¹ est similaire au pic majoritaire du résidu organique retrouvé à 1749 cm⁻¹.

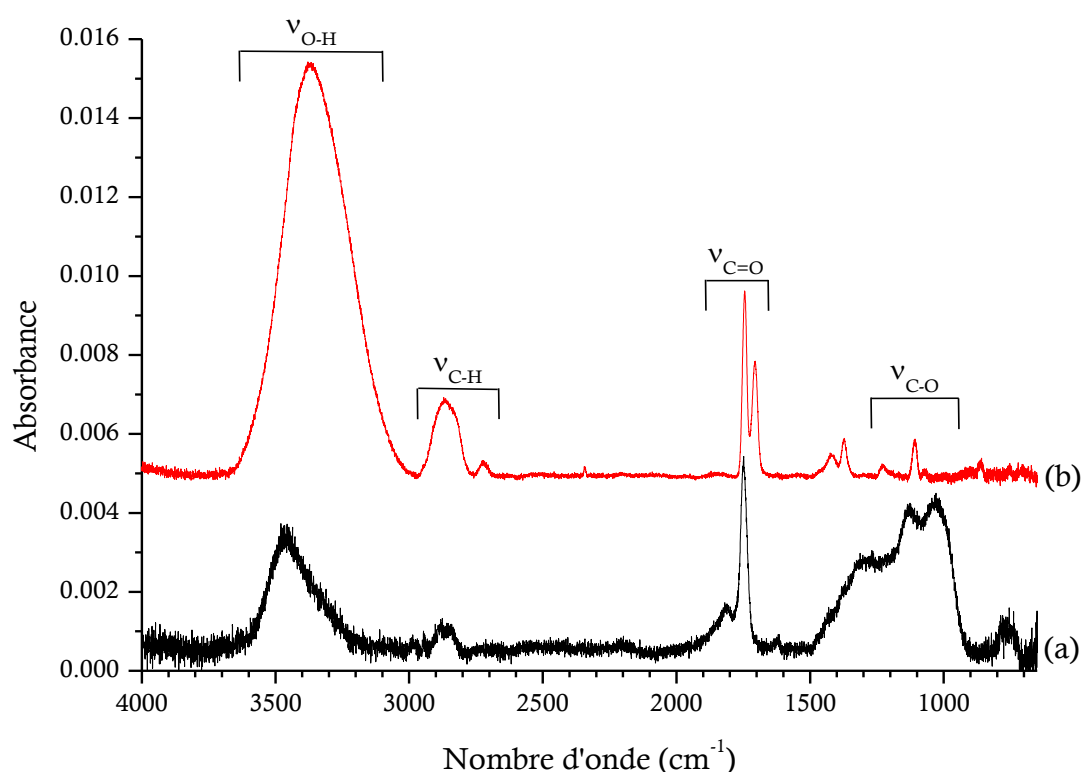


Figure 3.16 : Spectre IR du (a) résidu organique formé lors de la co-injection du glyoxal avec H/H₂ à 300 K comparé au spectre IR d'une (b) glace de glycolaldéhyde pur formée à 10 K.

Les bandes d'absorption du résidu organique vers 2850 et 3464 cm⁻¹ ont la même forme et la même intensité relative que les pics correspondant aux groupements C-H et O-H du glycolaldéhyde. Les bandes du résidu organique situées entre 1000 et 1200 cm⁻¹, bien que plus larges, sont similaires aux bandes correspondant au groupement C-O retrouvées dans le spectre du glycolaldéhyde.

Bien qu'il y ait une analogie structurale entre ces produits, cela ne permet pas d'attribuer le résidu organique au glycolaldéhyde. En effet, le résidu organique est présent sous forme solide à 300 K tandis que le glycolaldéhyde désorbe et passe ainsi en phase gaz à 195 K ([Hudson et al. 2005](#)). La comparaison entre ces deux spectres va cependant permettre de guider dans le choix de molécules pour l'identification du résidu organique.

5.3. Recherche de molécules pour l'identification du résidu organique

L'analyse IR du résidu organique permet de donner une première indication sur sa structure. Ce produit organique est composé d'un groupe fonctionnel OH et d'un groupement C=O. Deux hypothèses sont proposées à partir de la structure de ce composé. La première hypothèse propose que les fonctions OH et C=O sont sur le même carbone tandis que la deuxième hypothèse propose que ces fonctions sont sur des carbones différents.

5.3.1. Comparaison du spectre du résidu organique aux spectres d'acides carboxyliques

La première hypothèse propose que les fonctions O-H et C=O sont sur le même carbone ce qui indique que le résidu organique est un acide carboxylique. Ainsi, à partir de la structure du réactif de départ, le glyoxal, et des produits formés lors des expériences d'hydrogénation, 5 acides ont été proposés comme potentiels candidats pour l'attribution du résidu organique et présenté dans la figure 3.17.

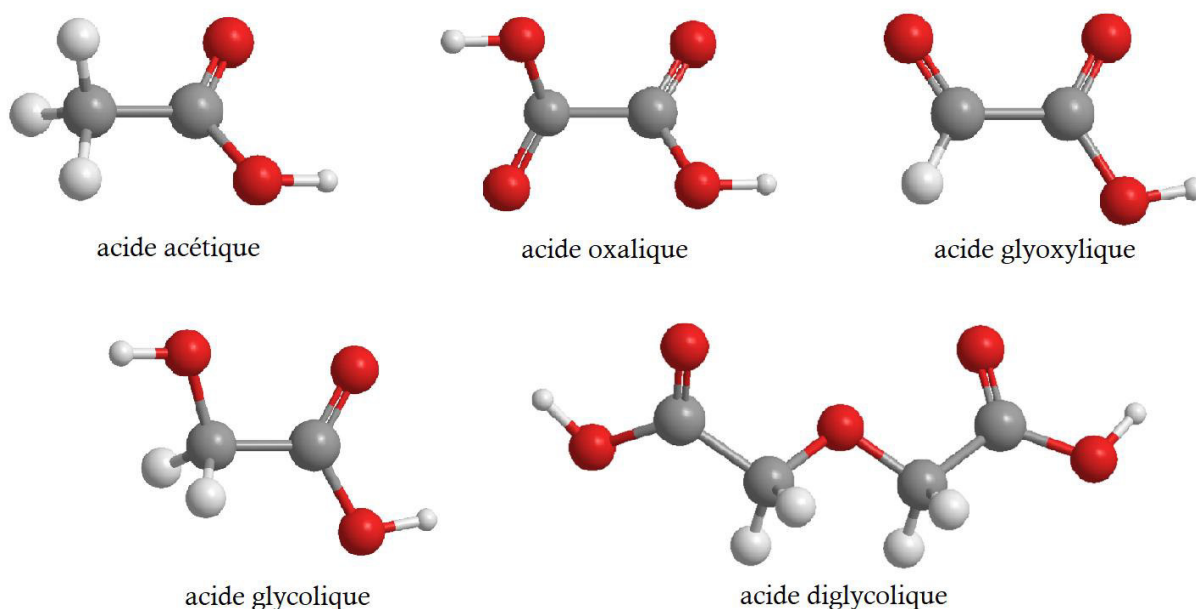


Figure 3.17 : Structure des acides carboxyliques proposés pouvant correspondre au résidu organique formé lors du chauffage de la co-injection du glyoxal avec H/H₂ à 300 K.

La plupart des acides sélectionnés qui pourraient être formés contiennent deux carbones comme le glyoxal. Sont proposés l'acide acétique, un des acides carboxyliques les plus simples, les acides oxalique et glyoxylique qui ont une structure proche du glyoxal avec la présence de deux groupements C=O, l'acide glycolique qui a un groupement CHO réduit en CH₂OH et l'acide diglycolique qui a une structure proche de l'acide glycolique.

Le résidu organique formé par le chauffage à 300 K du glyoxal co-injecté avec H/H₂ à 10 K est solide à température ambiante et ne peut donc pas être un acide aliphatique. Les acides aliphatiques saturés tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propanoïque ou l'acide butanoïque sont liquides et non pas solides à température ambiante et pression atmosphérique. La température de fusion de l'acide acétique est de 290 K (McDonald et al. 1959) tandis que les températures de fusion des acides formique, propanoïque et butanoïque sont de 282, 252 et 268 K respectivement (Johnson et Cole 1951 ; Dreisbach et Martin 1949 ; Kohler et al. 1981).

Les quatre autres acides proposés ont des températures de fusion plus élevées mesurées à 464 K pour l'acide oxalique, 371 K pour l'acide glyoxylique, 350 K pour l'acide glycolique et 416 K pour l'acide diglycolique (Wilhoit et Shiao 1964 ; Bradley et al. 2014). Les températures mesurées sont assez élevées pour que ces acides soit en phase solide à température ambiante comme le résidu organique formé. Une analyse IR est alors réalisée afin d'observer si un ou plusieurs de ces acides peut correspondre au résidu organique. Le tableau 3.6 présente les positions IR des bandes d'absorption O-H, C-H, C=O, C-O de ces quatre acides et du résidu organique.

Tableau 3.6 : Positions IR des bandes d'absorption O-H, C-H, C=O, C-O de quatre acides comparées aux positions IR du résidu organique formé par le chauffage à 300 K du glyoxal co-injecté avec H/H₂ à 10 K (Source: Spectral Database of Organic Compounds SDBS).

Mode de vibration	O-H	C-H	C=O	C-O
Résidu organique	3464	2944, 2862	1749	1131, 1023
Acide oxalique	3424	-	1685	1263, 1126
Acide glyoxylique	3360	2990	1740	1207, 1104, 1043
Acide glycolique	3297	2940	1729	1264, 1086
Acide diglycolique	3027	2926	1746	1196, 1151, 1043

La position de la bande C=O caractéristique du résidu organique est à 1749 cm^{-1} . L'analyse de cette région spectrale permet d'exclure l'acide oxalique et l'acide glycolique qui présentent des bandes C=O décalées par rapport au résidu organique à 1685 et 1729 cm^{-1} respectivement. L'exclusion de l'acide oxalique est confirmée par l'absence de liaison C-H dans sa structure et son spectre. Les bandes correspondantes aux liaisons C=O situées à 1740 cm^{-1} pour l'acide glyoxylique et 1746 cm^{-1} pour l'acide diglycolique sont compatibles avec le résidu organique. Les bandes correspondantes aux liaisons O-H sont situées à 3360 cm^{-1} pour l'acide glyoxylique et 3027 cm^{-1} pour l'acide diglycolique. L'analyse de la région O-H montre un décalage d'environ 100 cm^{-1} pour l'acide glyoxylique et 350 cm^{-1} pour l'acide diglycolique par rapport au résidu organique. Ces forts décalages permettent d'exclure ces deux acides comme potentiels candidats au résidu organique.

5.3.2. Comparaison du spectre du résidu organique avec les spectres de l'hydroxypyruvaldéhyde et du méthyle glyoxylate

L'analyse et la comparaison des spectres IR des acides les plus probablement formés avec le spectre du produit organique formé semble indiquer que le résidu n'est pas un acide. La deuxième hypothèse proposée est que les fonctions O-H et C-O ne sont pas sur le même carbone. Le résidu organique serait ainsi formé du groupement O-H de l'alcool et du groupement C=O pouvant correspondre à un aldéhyde, une cétone ou un ester. Cependant, même en excluant les molécules contenant plus de quatre carbones, un grand nombre de composés pourraient correspondre au résidu organique. Comme pour les acides, un tri est effectué en prenant en compte la structure du glyoxal et des produits formés lors des expériences d'hydrogénation. Les produits majoritaires identifiés à 10 K sont CO, H_2CO , l'intermédiaire de réaction $\text{CO-H}_2\text{CO}$ et CH_3OH . La formation de CH_3OH peut indiquer la présence de CH_2OH et OCH_3 , intermédiaires de réactions issus de l'hydrogénation de H_2CO mais non détectés dans les échantillons de glace de glyoxal hydrogéné. Le chauffage des espèces formées par l'hydrogénation va induire des recombinaisons radicalaires. L'analyse des recombinaisons radicalaires possibles mène au choix de deux molécules pouvant correspondre au résidu organique : l'hydroxypyruvaldéhyde ($\text{CHOCOCH}_2\text{OH}$) et le méthyle glyoxylate ($\text{CHO}(\text{CO})\text{OCH}_3$) présentés dans la figure 3.18.

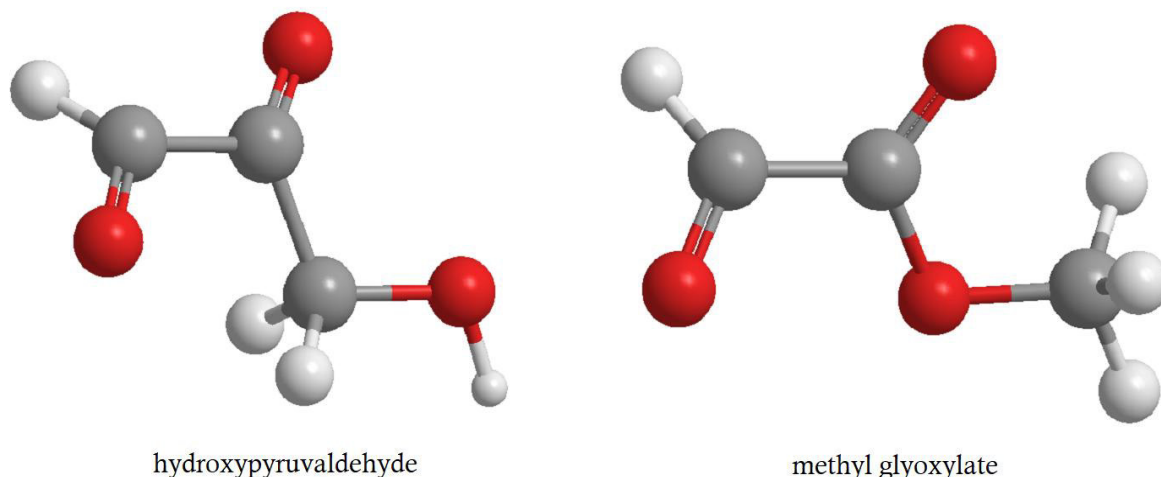


Figure 3.18 : Structure de l'hydroxypyruvaldéhyde ($\text{CHOCOCH}_2\text{OH}$) et du méthyle glyoxylate ($\text{CHO}(\text{CO})\text{OCH}_3$), molécules proposées pouvant correspondre au résidu organique.

L'hydroxypyruvaldéhyde est caractérisé par les fonctions aldéhyde, cétone et alcool. Il contient les groupements C-H de l'aldéhyde et CH_2 . Le méthyle glyoxylate est caractérisé par une fonction aldéhyde et ester. Il contient les groupements C-H de l'aldéhyde et CH_3 . Cependant, contrairement au résidu organique, le méthyle glyoxylate ne contient pas de fonction O-H.

L'hypothèse proposée est que le résidu organique formé par le chauffage du glyoxal co-injecté avec H/H_2 est un mélange de ces deux composés qui sont également solides à température ambiante. Les spectres IR de l'hydroxypyruvaldéhyde et du méthyle glyoxylate sont enregistrés afin de pouvoir comparer les positions des groupements caractéristiques avec celles du résidu organique.

La figure 3.19 présente les spectres IR du résidu organique, de l'hydroxypyruvaldéhyde et du méthyle glyoxylate enregistrés à température ambiante. Les trois spectres présentent une grande similarité dans la région C=O. Les positions de la bande C=O du $\text{CHOCOCH}_2\text{OH}$ et $\text{CHO}(\text{CO})\text{OCH}_3$ à 1747 et 1746 cm^{-1} respectivement ont un décalage spectral de 2 à 3 cm^{-1} par rapport à la bande à 1749 cm^{-1} du résidu organique. Le méthyle glyoxylate présente également un pic à 1810 cm^{-1} similaire au pic à 1812 cm^{-1} du résidu organique.

Bien que plus large, la bande O-H du méthyle glyoxylate est plus similaire à celle du résidu organique que la bande O-H de l'hydroxypyruvaldéhyde.

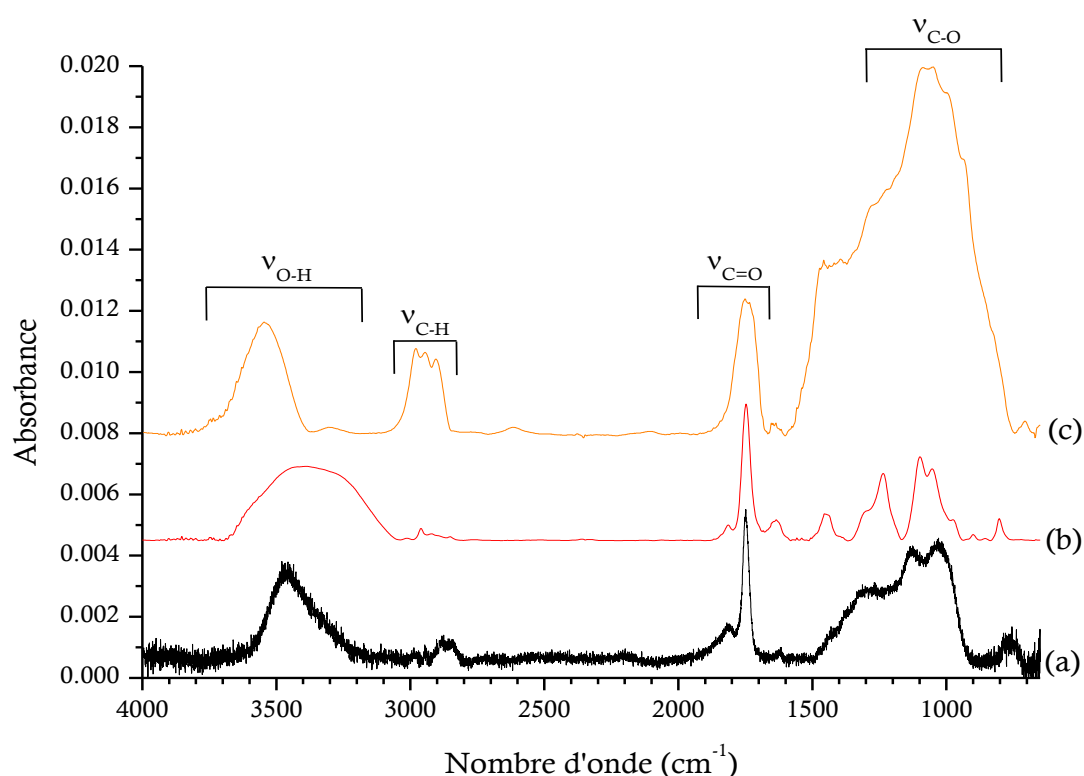


Figure 3.19 : Spectre IR du (a) résidu organique comparé aux spectres du (b) méthyle glyoxylate et de (c) l'hydroxypyruvaldéhyde enregistrés à température ambiante.

L'analyse de la région entre 1500 et 700 cm^{-1} montre que le spectre de l'hydroxypyruvaldéhyde présente une structure similaire au résidu organique. Ainsi la comparaison des spectres suggère que le résidu organique ne serait pas formé d'une seule molécule mais de deux, l'hydroxypyruvaldéhyde et le méthyle glyoxylate.

L'hypothèse proposée est que ces deux molécules sont formées par recombinaisons radicalaires. Ces radicaux formés lors de l'hydrogénation du glyoxal co-injecté avec H/H_2 à 10 K sont piégés dans la glace et vont réagir lors du chauffage à 300 K. L'hydrogénation va conduire à une abstraction d'hydrogène du glyoxal pour former le radical CHOCO (Réaction 3.22). Ce radical va réagir avec les radicaux produits par l'hydrogénation du formaldéhyde, CH_2OH et OCH_3 pour former respectivement l'hydroxypyruvaldéhyde (Réaction 3.23) et le méthyle glyoxylate (Réaction 3.24).



6. Conclusions astronomiques et perspectives

L'hydrogénation du glyoxal dans les conditions du milieu interstellaire a été étudiée à travers trois expériences : le bombardement de surface de CHOCHO, la co-injection de CHOCHO avec H/H₂ et l'isolation en matrice de néon de la réaction CHOCHO + H.

L'analyse des spectres montre que l'hydrogénation du glyoxal mène à sa fragmentation conduisant à la formation de petites molécules telles que CO et H₂CO. Ainsi la première conclusion des expériences est que dans le milieu interstellaire, le glyoxal serait un réservoir de petites molécules plutôt que de molécules organiques complexes. L'hydrogénation successive du glyoxal supposée par les modèles astrophysiques et menant à la formation du glycolaldéhyde puis de l'éthylène glycol n'est pas efficace dans nos conditions mimant le milieu interstellaire. En particulier, le glycolaldéhyde, produit directement issu de l'hydrogénation du glyoxal, n'est détecté dans aucune des expériences d'hydrogénation du glyoxal, mettant alors en évidence soit sa non formation ou soit sa formation en quantités infimes, non détectables en spectroscopie IR ou en spectrométrie de masse. Ainsi, les résultats conduisent à l'hypothèse que le glycolaldéhyde n'est pas formé par hydrogénation mais plutôt par recombinaison radicalaire. En particulier, les radicaux HCO, CH₂OH et CH₃O peuvent être formés durant la formation ou la décomposition du méthanol dans le milieu interstellaire (Bennett et Kaiser 2007). Des expériences d'irradiation et de chauffage du formaldéhyde en glace et en matrice (Butscher et al. 2015 ; Butscher et al. 2017) ont permis de mettre en évidence la formation du glycolaldéhyde par la recombinaison entre HCO et CH₂OH et la formation d'éthylène glycol par la recombinaison entre CH₂OH et CH₂OH.

Lors de la réaction du glyoxal avec H/H₂, le radical HCO n'est pas détecté, montrant d'une part qu'il n'y a pas de fragmentation directe du glyoxal par l'attaque des hydrogènes atomiques et d'autre part le CO formé n'est pas hydrogéné dans nos conditions expérimentales. Bien que HCO n'ait pas été détecté, l'hydrogénation du glyoxal a permis d'identifier deux intermédiaires de réaction : CO-H₂CO détecté dans région d'absorption de CO et H₂CO et C₂O₂ détecté à 2162 cm⁻¹ dans la région d'absorption de CO.

La détection de CO, H₂CO, CO-H₂CO et de C₂O₂ a ainsi permis de proposer 3 chemins réactionnels pour l'hydrogénation du glyoxal illustrés dans la figure 3.20.

La Voie 1 représentée par les réactions 3.9 et 3.10 correspond à la double addition de l'hydrogène sur les carbones du glyoxal. L'intermédiaire formé $\text{CH}_2\text{O}\dots\text{CH}_2\text{O}$ se décompose en deux H_2CO . La Voie 2 représentée par les réactions 3.12 et 3.13 correspond à l'addition et l'abstraction d'hydrogène de part et d'autre du glyoxal. Cela conduit à la formation de l'intermédiaire de réaction $\text{CO-H}_2\text{CO}$ identifié dans les expériences de co-injection en glace et en matrice. Cet intermédiaire se décompose en CO et H_2CO . La Voie 3 représentée par les réactions 3.5, 3.15 et 3.16 correspond à la double abstraction des hydrogènes du glyoxal. L'intermédiaire C_2O_2 obtenu n'est identifié qu'en matrice de néon et se décompose en deux CO .

Le calcul des rapports de branchement a permis de mettre évidence que la voie 2 est majoritaire montrant ainsi que les réactions d'abstraction d'hydrogène ne sont pas négligeables dans le milieu interstellaire et qu'elles peuvent être en compétition avec les réactions d'addition d'hydrogène.

Les glaces de glyoxal hydrogéné ont été chauffées jusqu'à 300 K afin de simuler les conditions du milieu interstellaire et d'induire des réactions entre les intermédiaires de réaction. Bien qu'aucun nouveau produit n'ait été détecté lors du chauffage du glyoxal entre 10 et 150 K, un produit organique apparaît lors de la désorption du glyoxal à 160 K. Ce résidu organique reste présent jusqu'à 300 K. L'analyse structurale de ce résidu mène à la conclusion qu'il est formé d'un mélange de deux molécules : l'hydroxypyruvaldéhyde et le méthyle glyoxylate. Ces molécules sont formées à partir de recombinaison radicalaires. L'abstraction d'hydrogène mène à la formation de CHOCO . Ce radical réagit avec les produits d'hydrogénation du formaldéhyde CH_2OH et OCH_3 pour former respectivement l'hydroxypyruvaldéhyde et le méthyle glyoxylate.

Ce résidu organique réfractaire formé lors de l'hydrogénation du glyoxal peut jouer un rôle dans la composition des grains de poussière interstellaire. Dans le milieu interstellaire, les grains de poussière sont composés d'un cœur réfractaire en carbone ou en silicium, éléments formés lors de la nucléosynthèse stellaire. Les molécules contenant du carbone et du silicium telles que le graphite ou les silicates sont présents en proportions variables dans les grains de poussière interstellaire ([Tielens et Allamandola 1987](#) ; [Draine 2003](#)). L'analyse de ces molécules se fait dans différentes régions spectrales. Les vibrations d'élongation Si-O et les vibrations de déformation O-Si-O des silicates sont observées respectivement à 9,7 et 18 μm . Les vibrations d'élongation des hydrocarbures aliphatiques sont détectées à 3,4 μm ([Pendleton et al. 1994](#) ; [Siebenmorgen et al. 2014](#)).

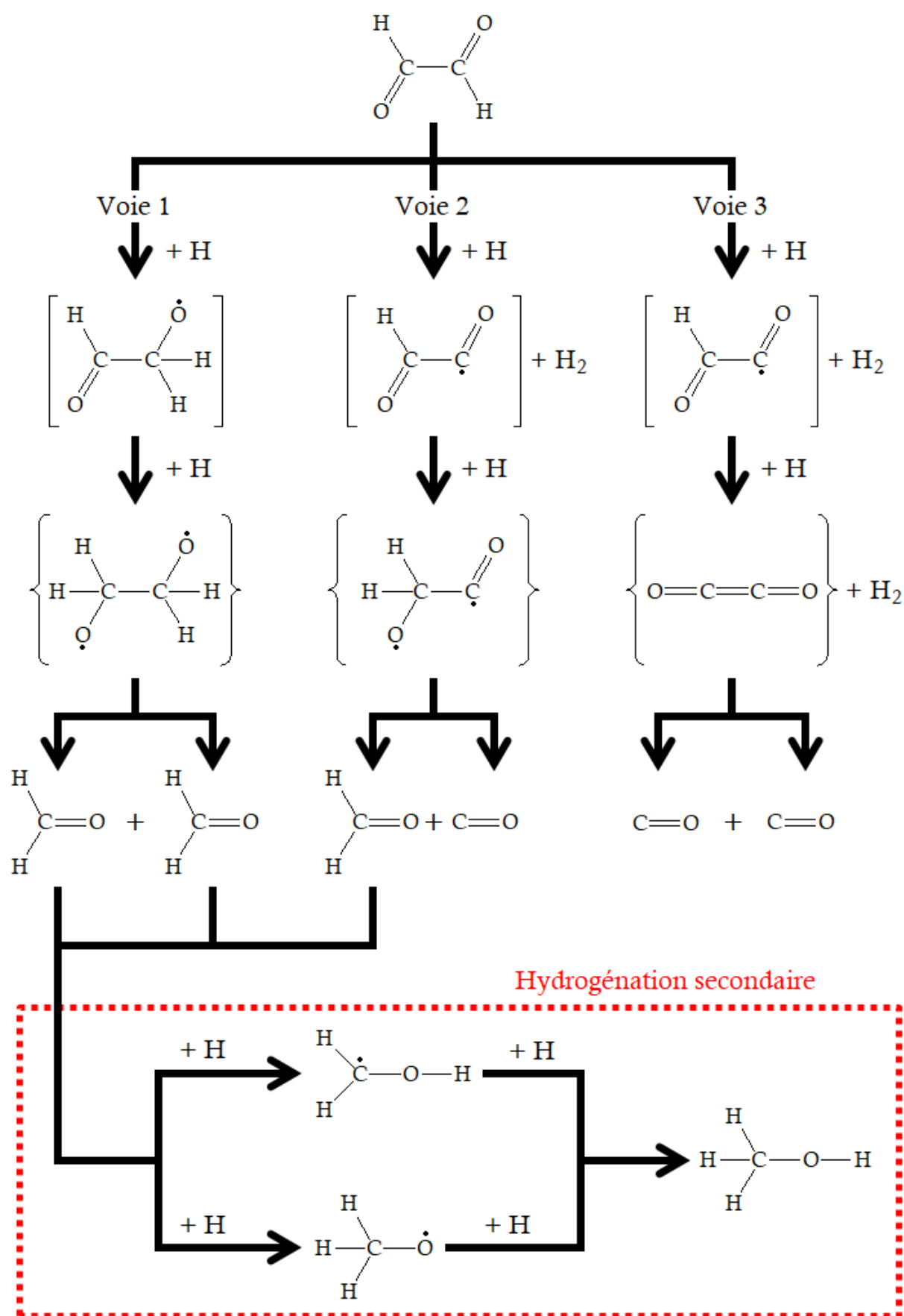


Figure 3.20 : Représentation schématique des chemins réactionnels de l'hydrogénation du glyoxal dans les conditions du milieu interstellaire.

Les grains de poussière sont le support d'accrétion de nombreuses molécules volatiles. Ainsi à basse température, il va se former à la surface des grains de poussière un manteau de glace composé de ces molécules volatiles alors condensées ([Greenberg et al. 1995](#)). Le manteau de glace des grains de poussière est une source de nombreuses molécules détectées dans le milieu interstellaire par les observations astronomiques. Ils constituent également un support pour la formation des molécules organiques complexes. En interaction avec les rayonnements cosmiques et les rayons UV, les molécules volatiles constituant le manteau de glace vont être transformées en molécules organiques complexes. Lorsque la température atteint 200 K, la plupart des molécules organiques volatiles vont désorber tandis que les molécules organiques les plus lourdes vont rester en surface et former un résidu entrant dans la composition des grains de poussière.

Le résidu organique obtenu après hydrogénation du glyoxal reste solide à 300 K. Dans le milieu interstellaire, le glyoxal ne serait ainsi pas seulement précurseur de molécules volatiles telles que CO et H₂CO mais il serait également un précurseur de résidus organiques, résistants à la température et entrant dans la composition des grains de poussière interstellaire.

Les résidus organiques jouent un rôle important dans la chimie du milieu interstellaire. Ils contiennent une grande diversité de molécules prébiotiques telles que les acides aminés, les bases nucléiques ou les sucres qui peuvent être impliqués dans la formation de protéines ou de la molécule d'ADN. La production de résidus organiques dans les conditions du milieu interstellaire a été étudiée par de nombreux groupes. Ils sont formés par l'irradiation UV de molécules organiques volatiles suivie d'un chauffage ([Greenberg et al. 1995](#) ; [Oba et al. 2009](#) ; [Modica et al. 2014](#)). Ces études montrent ainsi que les résidus organiques se forment préférentiellement dans les régions du milieu interstellaire soumises aux rayonnements extrêmes provenant des étoiles telles que les régions de photodissociation.

Cependant, l'étude présentée dans ce chapitre montre pour la première fois la formation d'un résidu organique solide à température ambiante issu d'un processus non énergétique qu'est l'hydrogénation du glyoxal. Par conséquent, des résidus organiques constituant les grains de poussière interstellaires pourraient également être formés dans des nuages moléculaires denses et sombres sans l'implication de rayonnements cosmiques ou du rayonnement UV.

De nombreuses perspectives d'étude et d'analyse peuvent être envisagées à partir des résultats obtenus après hydrogénation du glyoxal dans les conditions du milieu interstellaire.

Concernant le résidu organique, des expériences permettant une caractérisation plus précise peuvent être envisagées. Des expériences de co-injection en glace avec un excès de glyoxal peuvent être réalisées afin de former une quantité plus importante de résidu organique. Concernant son analyse, des techniques supplémentaires peuvent être utilisées telles que la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse qui va d'une part permettre de séparer les différentes molécules composant ce résidu et d'autre part associer un poids moléculaire et des formules brutes aux différentes molécules.

Pour l'hydrogénation du glyoxal, des expériences réalisées avec du deutérium peuvent permettre une caractérisation plus précise des produits de réaction. En effet les bandes CD, CD₂, CD₃ et OD sont décalées par rapport aux bandes CH, CH₂, CH₃ et OH. Cette expérience permet également d'apporter des précisions sur les mécanismes réactionnels de l'hydrogénation du glyoxal. Par exemple, concernant le formaldéhyde il est possible de former H₂CO, HDCO ou D₂CO. L'addition du deutérium peut ainsi être caractérisée avec l'apparition d'une bande liée à OD dans le cas de l'addition sur l'oxygène et l'apparition d'une bande liée à CHD dans le cas d'une addition sur le carbone.

Une autre expérience peut également être envisagée. Nos résultats semblent indiquer que l'hydrogénation du glyoxal ne mène pas à la formation du glycolaldéhyde, contredisant la première partie du modèle astrophysique (Wood et al. 2013 ; Fedoseev et al. 2015) représenté par la Réaction 3.1. Il serait également intéressant d'analyser la deuxième partie du modèle qui propose que l'hydrogénation du glycolaldéhyde mène à la formation de l'éthylène glycol représenté par la réaction 3.2.

La vérification expérimentale de ce modèle astrophysique a été sélectionnée comme sujet d'étude durant la thèse. Ainsi, l'étude de la réactivité du glycolaldéhyde dans les conditions du milieu interstellaire sera l'objet du chapitre 4.

Références bibliographiques

- Acharyya K., Fuchs G. W., Fraser H. J., van Dishoeck E. F., Linnartz H., 2007, "Desorption of CO and O₂ interstellar ice analogs", *A&A*, 466, 1005
- Aldiyarov A., Aryutkina M., Drobyshev A., Kaikanov M., Kurnosov V., 2009, "Investigation of dynamic glass transitions and structural transformations in cryovacuum condensates of ethanol", *Low Temp. Phys.*, 35, 251
- Álvarez-Barcia S., Russ P., Kästner J., Lamberts T., 2018, "Hydrogen transfer reactions of interstellar complex organic molecules", *MNRAS*, 479, 2007
- Bacmann A., Faure A., 2016, "The origin of the gas-phase HCO and CH₃O radicals in prestellar cores", *A&A*, 587, A130
- Beltrán M. T., Codella C., Viti S., Neri R., Cesaroni R., "First detection of glycolaldehyde outside the galactic center", 2009, *ApJ*, 690, L93
- Bennett C. J., Kaiser R. I., 2007, "On the formation of glycolaldehyde (HCOCH₂OH) and methyl formate (HCOOCH₃) in interstellar ice analogs", *ApJ*, 661, 899
- Biver N., Bockelée-Morvan D., Debout V., Crovisier J., Boissier J., Lis D. C., Dello Russo N., Moreno R., Colom P., Paubert G., Vervack R., Weaver H. A., 2014, "Complex organic molecules in comets C/2012 F6 (Lemmon) and C/2013 R1(Lovejoy): detection of ethylene glycol and formamide", *A&A*, 566, L5
- Biver N., Bockelée-Morvan D., Moreno R., Crovisier J., Colom P., Lis D. C., Sandqvist A., Boissier J., Despois D., Milam S. N., 2015, "Ethyl alcohol and sugar in the comet C/2014 Q2 (Lovejoy)", *Sci. Adv.*, 1, no. 9, id.1500863
- Boogert A. C. A., Gerakines P. A., Whittet D. C. B., 2015, "Observations of the icy universe", *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 53, 541
- Bouilloud M., Fray N., Bénilan Y., Cottin H., Gazeau M.-C., Jolly A., 2015, "Bibliographic review and new measurements of the infrared band strengths of pure molecules at 25 K: H₂O, CO₂, CO, CH₄, NH₃, CH₃OH, HCOOH and H₂CO", *MNRAS*, 451, 2145
- Bradley J.-C., William A., Lang A., 2014, "Jean-Claude Bradley double plus good (highly curated and validated) melting point dataset", [Online, access march 2021]
- Brookes M. D., McKellar A. R. W., 1999, "Infrared spectrum and energy levels of the CO dimer: Evidence for two almost isoenergetic isomers", *J. Chem. Phys.*, 111, 7321
- Brouillet N., Despois D., Lu X.-H., Baudry A., Cernicharo J., Bockelée-Morvan D., Crovisier J., Biver N., 2015, "Antifreeze in the hot core of Orion, first detection of ethylene glycol in Orion-KL", *A&A*, 576, A129

- Buckley P., Giguère P. A., "Infrared studies on rotational isomerism. I. Ethylene glycol" 1967, *Can. J. Chem.*, 45, 397
- Butscher T., Duvernay F., Theule P., Danger G., Carissan Y., Hagebaum-Reignier D., Chiavassa, T., 2015, "Formation mechanism of glycolaldehyde and ethylene glycol in astrophysical ices from HCO[•] and [•]CH₂OH recombination: an experimental study" *MNRAS*, 453, 1587
- Butscher T., Duvernay F., Rimola A., Segado-Centellas M., Chiavassa T., 2017, "Radical recombination in interstellar ices, a not so simple mechanism", *PCCP*, 19, 2857
- Charnley S. B., Rodgers S. D., Kuan Y.-J., Huang H.-C., 2002, "Biomolecules in the interstellar medium and in comets", *Adv. Space Res.*, 30, 1419
- Chen Y.-J., Nuevo M., Yih T.-S., Ip W.-H., Fung H.-S., Cheng C.-Y., Tsai H.-R., Wu C.-Y. R., 2008, "Amino acids produced from the ultraviolet/extreme-ultraviolet irradiation of naphthalene in a H₂O+NH₃ ice mixture", *MNRAS*, 384, 605
- Chin W., Chevalier M., Thon R., Pollet R., Ceponkus J., Crépin C., 2014, "Photochemistry of glycolaldehyde in cryogenic matrices", *J. Chem. Phys.*, 140, 224319
- Chuang K.-J., Fedoseev G., Ioppolo S., van Dishoeck E. F., Linnartz H., 2016, "H-atom addition and abstraction reactions in mixed CO, H₂CO and CH₃OH ices – an extended view on complex organic molecule formation", *MNRAS*, 455, 1702
- Clemett S. J., Maechling C. R. , Zare R. N., Swan P. D. ,Walker R. M., 1993, "Identification of complex aromatic molecules in individual interplanetary dust particles", *Science*, 262, 721
- Cole A. R. H., Osborne G. A., "Vibrational spectra of glyoxal, monodeuteroglyoxal and dideuteroglyoxal", 1971, *Spectrochimica Acta A*, 27, 2461
- Cole A. R. H., Durig J. R., 1975, "Raman and infrared spectra of solid glyoxal-*d*₁ and glyoxal-*d*₂", *J. Raman Spectrosc.*, 4, 31
- Collings M. P., Anderson M. A., Chen R., Dever J. W., Viti S. Williams D. A., McCoustra M. R. S., 2004, "A laboratory survey of the thermal desorption of astrophysically relevant molecules", *MNRAS*, 354, 1133
- Coutens A., Persson M. V., Jørgensen J. K., Wampfler S. F., Lykke J. M., "Detection of glycolaldehyde toward the solar-type protostar NGC 1333 IRAS2A", 2015, *A&A*, 576, A5
- Crovisier J., Bockelée-Morvan D., Colm P., Biver N., Despois, Lis D. C., 2004, "Ethylene glycol in comet C/1999 O1 (Hale-Bopp)", *A&A*, 418, L35
- Demyk K., 2011, "Interstellar dust within the life cycle of the interstellar medium" *EPJ Web of Conferences*, 18, 03001
- Draine B. T., 2003, "Interstellar dust grains", *Ann.Rev.Astron.Astrophys.*, 41, 241

Dreisbach R. R., Martin R. A., 1949, "Physical data on some organic compounds", *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2875.

Dunham Jr. T., 1937, "Interstellar neutral potassium and neutral calcium", *PASP*, 49, 26

Durig J. R., Hannum S. E., 1971, "Raman spectrum of solid glyoxal", *J. Crys. Mol. Struct.*, 1, 131

Elsila J. E., Dworkin J. P., Bernstein M. P., Martin M. P., Sandford S. A., "Mechanisms of amino acid formation in interstellar ice analogs", 2007, *ApJ*, 660, 911

Enrique-Romero J., Rimola A., Ceccarelli C., Balucani N., 2016, "The (impossible?) formation of acetaldehyde on the grain surfaces: insights from quantum chemical calculations" *MNRAS Lett.*, 459, L6

Evans W. E. Jr., Carr C. J., Krantz J. C. Jr., 1938, "A new method for the purification of the alcoholate of the trimer of hydroxypyruvic aldehyde", *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1628

Ewing G. E., Pimentel G. C., 1961, "Infrared spectrum of solid carbon monoxide", *J. Chem. Phys.*, 35, 925

Falk M., Whalley E., 1961, "Infrared spectra of methanol and deuterated methanols in gas, liquid and solid phases", *J. Chem. Phys.*, 34, 1554

Fedoseev G., Cuppen H. M., Ioppolo S., Lamberts T., Linnartz H., 2015, "Experimental evidence for glycolaldehyde and ethylene glycol formation by surface hydrogenation of CO molecules under dense molecular cloud conditions", *MNRAS*, 448, 1288

Formenkova M. N., Chang S., Mukhin L. M., 1994, "Carbonaceous components in the comet Halley dust", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 4503

Frau P., Girart J. M., Beltrán M. T., 2012, "Chemical differentiation toward the Pipe nebula starless cores", *A&A*, 537, L9

Fuchs G. W., Cuppen H. M., Ioppolo S., Romanzin C., Bisshop S. E., Anderson S., Linnartz H., van Dishoeck E. F., 2009, "Hydrogenation reactions in interstellar CO ice analogues, a combined experimental/theoretical approach", *A&A*, 505, 629

Fuente A., Cernicharo J., Caselli P., McCoey C., Johnstone D., Fich M., van Kempen T., Palau A., Yıldız U. A., Tercero B., López A., 2014, "The hot core towards the intermediate-mass protostar NGC 7129 FIRS 2", *A&A*, 568, A65

Gerakines P. A., Schutte W. A., Greenberg J. M., van Dishoeck E. F., 1995, "The infrared band strengths of H₂O, CO et CO₂ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures", *A&A*, 296, 810

Goesmann F., Rosenbauer H., Bredehöft J. H., Cabane M., Ehrenfreund P., Gautier T., Giri C., Krüger H., Le Roy L., MacDermott A. J., McKenna-Lawlor S., Meierhenrich U. J., Muñoz Caro G. M., Raulin F., Roll R., Steele A., Steining H., Sternberg R.,

Szopa C., Thiemann W., and Ulamec S., 2015, "Organic compound on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry", *Science*, 349, aab0689

Green S. M., Bolina A. S., Chen R., Collings M. P., Brown W. A., McCoustra M. R. S., 2009, "Applying laboratory thermal desorption data in an interstellar context: sublimation of methanol thin films, *MNRAS*, 398, 357

Greenberg J. M., 1989, "Interstellar dust as the source of organic molecules in comet Halley", *Adv. Space Res.*, 9, 13

Greenberg J. M., Li A., Mendoza-Gómez C. X., Schutte W. A., Gerakines P., A., de Groot M., "Approaching the interstellar grain organic refractory component 1995, *ApJ*, 455, L177

Ha T.-K., 1972, "Ab initio calculations of cis-trans isomerization in glyoxal", *J. Mol. Struct.*, 12, 171

Halfen D. T., Apponi A. J., Woolf N., Polt R., Ziurys L. M., 2006, "A systematic study of glycolaldehyde in Sagittarius B2(N) at 2 and 3 mm: criteria for detecting large interstellar molecules", *ApJ*, 639, 237

Hama T., Watanabe N., 2013, "Surface processes on interstellar amorphous solid water: adsorption, diffusion, tunneling reactions, and nuclear-spin conversion", *Chem. Rev.*, 113, 8783

Herbst E., van Dishoeck E. F., 2009, "Complex organic interstellar molecules", *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 47, 427

Hiraoka K., Miyagoshi T., Takayama T., Yamamoto K., Kihara Y., 1999, "Gas-Grain Processes for the Formation of CH₄ and H₂O: Reactions of H atoms with C, O, and CO in the solid phase at 12 K", *ApJ*, 498, 710

Hollis J. M., Lovas F. J., Jewell P. R., 2000, "Interstellar glycolaldehyde: the first sugar" *ApJ*, 540, L107

Hollis J. M., Vogel S. N., Snyder L. E., Jewell P. R., Lovas F. J., 2001, "The spatial scale of glycolaldehyde in the galactic center", *ApJL*, 554, L81

Hollis J. M., Lovas F. J., Jewell P. R., Coudert L. H., 2002, "Interstellar antifreeze: ethylene glycol", *ApJL*, 571, L59

Hollis J. M., Jewell P. R., Lovas F. J., Remijan A., 2004, "Green bank telescope observations of interstellar glycolaldehyde: low-temperature sugar" *ApJL*, 613, L45

Hudson R. L., Moore M. H., Cook A. M., 2005, "IR characterization and radiation chemistry of glycolaldehyde and ethylene glycol ices", *Adv. Space Res.*, 36, 184

Hudson R. L., 2017, "An IR investigation of solid amorphous ethanol – Spectra, properties and phase change", *Spectrochim. Acta A*, 187, 82

Johnson J. F., Cole R. H., 1951, "Dielectric Polarization of Liquid and Solid Formic Acid", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4536

Jørgensen J. K., Favre C., Bisschop S. E., Bourke T. L., Schmalzl M., van Dishoeck E. F., 2012, "Detection of the simplest sugar, glycolaldehyde, in a solar-type protostar with ALMA", *ApJL*, 757, L4

Kao C. C., Ho M.-L., Chen M.-W., Lee S.-J., Chen I.-C., 2004 "Internal state distributions of fragment HCO via S_0 and T_1 pathways of Glyoxal after photolysis in the ultraviolet region", *J. Chem. Phys.*, 120, 5087

Kimura J., Kitadai N., "Polymerization of building blocks of life on Europa and other icy moons", 2015, *Astrobiology*, 15, 430

Koch D. M., Khieu N. H., Peslherbe G. H., 2001, *J. Phys. Chem. A*, "Ab initio studies of the glyoxal unimolecular dissociation pathways", 105, 3598

Kohler F., Atrops H., Kalali H., Liebermann E., Wilhelm E., Ratkovics F., Salamon T., 1981, "Molecular interactions in mixtures of carboxylic acids with amines. 1. Melting curves and viscosities", *J. Phys. Chem.*, 85, 2520

Larsen W. L., Pawłowski, Hegelund F., Jørgensen P., Gauss J., Nelander B., 2003, "The equilibrium structure of trans-glyoxal from experimental rotational constants and calculated vibration-rotation interaction constants", *PCCP*, 5, 5031

Leroux K., Krim L., 2021, "Thermal and photochemical study of CH_3OH and $\text{CH}_3\text{OH}-\text{O}_2$ astrophysical ices", *MNRAS*, 500, 1188

Le Roy L., Altwegg K., Balsiger H., Berthelier J.-J., Bieler A., Briois C., Calmonte U., Combi M. R., De Keyser J., Dhooche F., Fiethe B., Fuselier S. A., Gasc S., Gombosi T. I., Hässig, Jäckel A., Rubin M., Tzou C.-Y., 2015, "Inventory of the volatiles on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from Rosetta/ROSINA", *A&A*, 583, A1

Le Sergeant d'Hendecourt L., Modica P., Meinert C., Nahon L., Meierhenrich U. J., 2019, *JIMIS*, arXiv:1902.04575

Liszt H. S., Pety J., Gerin M., Lucas R., 2014, "HCO, $c\text{-C}_3\text{H}$, CF^+ : three new molecules in diffuse, translucent and "spiral arms" clouds", *A&A*, 564, A64

Llorca J., 2004, "Organic matter in meteorites", *Int. Microbiol.*, 7, 239

Kelly T. R., Schmidt T. E., Haggerty J. G., 1972, "A convenient preparation of methyl and ethyl glyoxylate", *Synthesis*, 544

Maté B., Jimenez-Redondo M., Peláez R. J., Tanarro I., Herrero V.J., 2019, "Desorption of N_2 , CO , CH_4 and CO_2 from interstellar carbonaceous dust analogues", *MNRAS*, 490, 2936

- Maury A. J., Belloche A., André P., Maret S., Gueth F., Codella C., Cabrit S., Testi L., Bontemps S., 2014, "First results from the CALYPSO IRAM-PdBI survey, II. Resolving the hot corino in the Class 0 protostar NGC 1333-IRAS2A", *A&A*, 563, L2
- McDonald R. A., Shrader S. A., Stull D. R., 1959, "Vapor pressures and freezing point of 30 organics", *J. Chem. Eng Data*, 4, 311
- McGuire B. A., 2018, "2018 census of interstellar, circumstellar, extragalactic, protoplanetary disks and explanetary molecules", *ApJS*, 239, 17
- Mencos A., Nourry S., Krim L., 2017, "Chemical pathways and kinetic rates of the $N(^4S) + N_2 \rightarrow N_3$ solid phase reaction: could the N_3 radical be a temperature sensor of nitrogen ices in dense molecular clouds?", *MNRAS*, 467, 2150
- Milligan D. E., Jacox M. E., 1969, "Matrix-isolation study of the infrared and ultraviolet spectra of the free radical HCO. The hydrocarbon flame bands", *J. Chem. Phys.*, 51, 277
- Modica P., Meinert C., de Marcellus P., Nahon L., Meierhenrich U. J., Le Sergeant d'Hendecourt L., 2014, "Enantiomeric excesses induced in amino acids by ultraviolet circularly polarized light irradiation of extraterrestrial ice analogs: A possible source of asymmetry for prebiotic chemistry" *ApJ*, 787, 79
- Nelander B., 1980, "Infrared spectrum of formaldehyde in solid nitrogen. I. Monomer absorption", *J. Chem. Phys.*, 73, 1026
- Noble J. A., Theule P., Mispelaer F., Duvernay F., Danger G., Congiu E., Dulieu F., Chiavassa T., 2012, "The desorption of H_2CO from interstellar ice analogues", *A&A*, 543, A5
- Nuevo M., Auger G., Blanot D, Le Sergeant d'Hendecourt L., 2008, "A detailed study of the amino acids produced from the vacuum UV irradiation of interstellar ice analogs", *Orig. Life Evol. Biosph.*, 38, 37
- Oba Y., Takano Y., Naraoka H., Watanabe N., Kouchi A., 2019, "Nucleobase synthesis in interstellar ices", *Nat. Commun.*, 10, 4413
- Öberg K., 2016, "Photochemistry and astrochemistry: photochemical pathways to interstellar complex organic molecules", *Chem. Rev.*, 116, 9631
- Palumbo M. E., Castorina A. C., Strazzulla G., 1999, "Ion irradiation effects on frozen methanol (CH_3OH)", *A&A*, 342, 551
- Pendleton Y. J., Sandford S. A., Allamandola L. J., Tielens A. G. G. M., Sellgren K., 1994, "Near-Infrared absorption spectroscopy of interstellar hydrocarbon grains", *ApJ*, 437, 683
- Pendleton Y. J., 1997, "Detection of organic matter in interstellar grains", *Orig. Life Evol. Biosph.*, 27, 53

Pirim C., Krim L., 2014, "Hydrogenation of CO on interstellar dust: what is the role of water molecules?", *RSC Adv*, 4, 15419

Requena-Torres M. A., Martín-Pintado J., Martín S., Morris M.R., 2008, "The galactic center: the largest oxygen-bearing organic molecule repository", *ApJ*, 672, 352.

Rivilla V. M., Beltrán M. T., Vasyunin A., Caselli P., Viti S., Fontani F., Cesaroni R., 2019, "First ALMA map of HCO, an important precursor of complex organic molecules, towards IRAS 16293-2422", *MNRAS*, 483, 806

Sandford S.A., Nuevo M., Bera P. P., Lee T. J., 2020, "Prebiotic astrochemistry and the formation of molecules of astrobiological interest in interstellar clouds and protostellar disks", *Chem. Rev.*, 120, 4616

Schneider W.G., Bernstein H.J., 1956, "Molecular association and infra-red spectrum of solid formaldehyde and acetaldehyde", *Trans. Faraday Soc.*, 13

Schröder D., Heinemann C., Schwarz H., Harvey J. N., Dua S., Blanksby S. J., Bowie J. H., 1998, "Ethylenedione: an intrinsically short-lived molecule", *Chem. Eur. J.*, 4, 2550

Sewiło M., Charnley S. B., Schilke P., Taquet V., Oliveira J. M., Shimonishi T., Wirström E., Indebetouw R., Ward J., van Loon J. T., Wiseman J., Zahorecz S., Onishi T., Kawamura A., Chen C.-H. R. Fukui Y., Golshan R. H., 2018, "Complex organic molecules in star-forming regions of the Magellanic Clouds", *ACS Earth Space Chem.*, 3, 2088

Siebenmorgen R., Voshchinnikov N. V., Bagnulo S., 2014, "Dust in the diffuse interstellar medium: Extinction, emission, linear and circular polarization", *A&A*, 561, A82

Skancke P. N., Saebø S., 1975, "A molecular orbital study of the cis-trans energy difference in glyoxal", *J. Mol. Struct.*, 28, 279

Snyder L. E., Hollis J. M., Ulich B. L., 1976, "Radio detection of the interstellar formyl radical", *ApJ*, 208, L91

Srama R., Stephan T., Grün E., Pailer N., Kearsley A., Graps A., Laufer R., Ehrenfreund P., Altobelli N., Altwegg K., Auer S., Baggaley J., Burchel M. J., Carpenter J., Colangeli L., Esposito F., Green S. F., Henkel H., Horanyi M., Jäckel A., Kempf S., McBride N., Moragas-Klostermeyer G., Krüger H., Palumbo P., Srowig A., Trieloff M., Tsou P., Sternovsky Z., Zeile O., Röser H.-P., 2009, "Sample return of interstellar matter (SARIM)", *Exp. Astron.* 23, 303

Stull D. R., 1947, "Vapor pressure of pure substances. Organic and inorganic compounds", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 517

Swings P., Rosenfeld L., 1937, "Considerations regarding interstellar molecules", *ApJ*, 86, 483

- Talbi D., Chandler G. S., 2000, "Extensive ab initio study of the C₂O₂, C₂S₂, and C₂OS systems: stabilities and singlet-triplet energy gaps", *J. Phys. Chem. A*, 104, 5872
- Taquet V., López-Sepulcre A., Ceccarelli C., Neri R., Kahane C., Charnley S. B., "Constraining the abundances of complex organics in the inner regions of solar-type protostars" 2015, *A&A*, 804, 81
- Tielens A. G. G. M., Allamandola L. J., 1987, "Composition, structure, and chemistry of interstellar dust", *Astrophys. Space Sci. Lib.*, 134, 397
- Tielens A. G. G. M., 2008, "Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules", *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 46, 289
- Thiel V., Belloche A., Menten K. M., Garrod R. T., Müller H. S. P., 2017, "Complex organic molecules in diffuse clouds along the line of sight to Sagittarius B2", *A&A*, 605, L6
- Volkamer R., Spietz P., Burrows J., Platt U., 2005, "High-resolution absorption cross-section of glyoxal in the UV-vis and IR spectral ranges", *J. Photochem. Photobiol. A*, 172, 35
- Wang Y., Arif A. M., Gladysz J. A., 1994, "Anhydrous Monomeric Glyoxal: Pyrolytic Generation and Stabilization by the Chiral Rhenium Fragment [(eta⁵-C₅H₅)Re(NO)(PPh₃)]⁺", *Organometallics*, 13, 2164
- Watanabe N., Kouchi A., 2002, "Efficient formation of formaldehyde and methanol by the addition of hydrogen atoms to CO in H₂O-CO ice at 10 K", *ApJ*, 571, L173
- Wilhoit R. C., Shiao D., 1964, "Thermochemistry of biologically organic compounds", *J. Chem. Eng. Data*, 9, 595
- Wood P. M., Slater B., Raza Z., Viti S., Brown W. A., Burke D. J., 2013, "Glycolaldehyde formation via the dimerization of the formyl radical", *ApJ*, 777, 90
- Yang J., Epstein S., 1983, "Interstellar organic matter in meteorites", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 2199
- Zaverkin V., Lamberts T., Markmeyer M. N., Kästner J., 2018, "Tunneling dominates the reactions of hydrogen atoms in unsaturated alcohol and aldehydes in the dense medium", *A&A*, 617, A25

CHAPITRE 4

Réactivité du glycolaldéhyde dans le
milieu interstellaire : entre
hydrogénation et photochimie

Sommaire

1. Contexte astronomique	159
2. Préparation des analogues de glaces de glycolaldéhyde.....	163
2.1. Conditions de formation des glaces de glycolaldéhyde	163
2.2. Caractérisation IR de la glace de glycolaldéhyde pur	163
2.3. Hydrogénation et photolyse du glycolaldéhyde	165
3. Hydrogénation du glycolaldéhyde en phase solide.....	166
3.1. Hydrogénation de glaces de glycolaldéhyde à 10 K	166
3.2. Hydrogénation du glycolaldéhyde en matrice de néon à 3 K	170
3.3. Évolution thermique du glycolaldéhyde hydrogéné entre 10 et 300 K	175
3.4. Voies de formation de l'éthylène glycol à 10 K.....	180
4. Photolyse du glycolaldéhyde en phase solide.....	183
4.1. Photolyse d'analogues de glaces de glycolaldéhyde	183
4.2. Photolyse du glycolaldéhyde isolé en matrice de néon à 10 K.....	186
4.3. Chemins réactionnels de la photolyse du glycolaldéhyde.....	190
5. Conclusion astronomique.....	193
Références bibliographiques	197

1. Contexte astronomique

Le glycolaldéhyde (CHOCH_2OH), considéré comme le plus simple des sucres et détecté dans le milieu interstellaire est connu pour être un précurseur de molécules prébiotiques. Le glycolaldéhyde a été détecté pour la première fois près du centre galactique Sagittarius B2(N) (Hollis et al. 2000). Depuis cette détection, de nombreuses observations du glycolaldéhyde ont été faites près du centre galactique (Hollis et al. 2001 ; Hollis et al. 2004 ; Halfen et al. 2006 ; Requena-Torres et al. 2008). Le glycolaldéhyde a également été détecté en dehors du centre galactique, autour du nuage moléculaire chaud G31.41+0.31 (Beltrán et al. 2009), dans le cœur protostellaire binaire de type solaire IRAS 16 293-2422 (Jørgensen et al. 2012), la proto-étoile de masse intermédiaire NGC 7129 FIRS 2 (Fuente et al. 2014) et NGC 1333 IRAS2A, une proto-étoile de type solaire (Coutens et al. 2015 ; Taquet et al. 2015). Le glycolaldéhyde a été observé sur les comètes telles que Hale-Bopp (Crovisier et al. 2004), Lovejoy (Biver et al. 2015) et Churyumov-Gerasimenko (Goesmann et al. 2015).

En parallèle de sa détection dans le milieu interstellaire, plusieurs groupes ont étudié la formation et l'évolution du glycolaldéhyde dans le milieu interstellaire. Le glycolaldéhyde serait formé sur la Terre primitive par la réaction de formose (Butlerow 1861 ; Breslow 1959) et en particulier par l'oligomérisation de H_2CO (Réaction 4.1).



La réaction de formose s'inscrit dans un contexte de chimie prébiotique. En effet, des molécules organiques prébiotiques telles que le glycéraldéhyde, sucre composé de trois carbones et le ribose, sucre entrant dans la composition des acides nucléiques peuvent être formés par la réaction de formose. Cependant l'oligomérisation de H_2CO se produit en milieu aqueux et nécessite la présence d'un catalyseur basique (Butlerow 1861). Ainsi cette réaction de formation n'est pas prise en compte pour la formation du glycolaldéhyde car elle ne peut se produire dans le milieu interstellaire.

D'autres groupes ont alors étudié la formation du glycolaldéhyde en reproduisant en laboratoire des mélanges d'analogues de glaces et en les soumettant aux conditions extrêmes du milieu interstellaire. Les analyses de ces résultats montrent que le glycolaldéhyde est principalement formé par la recombinaison radicalaire entre HCO et CH_2OH (Réaction 4.2).



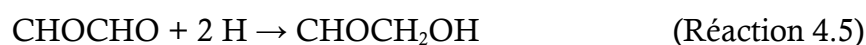
Les radicaux HCO et CH₂OH peuvent être formés par l’irradiation des glaces composées de formaldéhyde ([Gerakines et al. 1996](#) ; [Butscher et al. 2015](#) ; [Butscher et al. 2017](#)) et de méthanol ([Bennett et Kaiser 2007](#) ; [Boamah et al. 2014](#) ; [Boyer et al. 2016](#)). L’irradiation des glaces interstellaires composées d’autres molécules que H₂CO et CH₃OH permet également de former les radicaux HCO et CH₂OH ainsi que le glycolaldéhyde.

En effet, l’irradiation de glaces de CH₄/H₂O à 3 K conduit à la formation et à la détection des radicaux HCO et CH₂OH ([Krim et Jonusas 2019](#)). Le chauffage de ces glaces entre 10 et 100 K mène à la formation de nombreuses molécules organiques complexes telles que le méthanol (CH₃OH), l’acétaldéhyde (CH₃CHO), l’acétone (CH₃COCH₃), le méthoxyméthanol (CH₃OCH₂OH), l’éthanol (CH₃CH₂OH), le propanol (CH₃CH₂CH₂OH), et le glycolaldéhyde (CHOCH₂OH).

Les radicaux HCO et CH₂OH peuvent également être formés par hydrogénation. L’étude de l’hydrogénation successive de CO permet de mettre en évidence la formation de ces radicaux (Réactions 4.3 et 4.4) ainsi que leur recombinaison menant à la formation du glycolaldéhyde ([Fedoseev et al. 2015](#)).

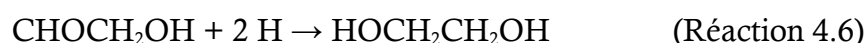


Outre la recombinaison radicalaire, une autre voie de formation du glycolaldéhyde a été proposée. Les modèles astrophysiques ([Wood et al. 2013](#); [Fedoseev et al. 2015](#)) suggèrent que l’hydrogénation du glyoxal mène à la formation du glycolaldéhyde (Réaction 4.5).



Dans le chapitre précédent, la réaction d’hydrogénation du glyoxal a été étudiée dans les conditions du milieu interstellaire. Il a été montré que l’hydrogénation du glyoxal ne conduisait pas à la formation du glycolaldéhyde mais plutôt à la production de petites molécules telles que CO et H₂CO.

Ce même modèle astrophysique propose l’hydrogénation successive du glyoxal. Le glycolaldéhyde formé est hydrogéné pour former l’éthylène glycol (Réaction 4.6).



De manière similaire au glycolaldéhyde, l'éthylène glycol a été détecté pour la première fois près de Sagittarius B2(N) (Hollis et al. 2002). Ce diol a également été observé dans le cœur protostellaire binaire de type solaire IRAS 16 293-2422 (Jørgensen et al. 2012), la proto-étoile de type solaire NGC 1333 IRAS2A (Maury et al. 2014), la proto-étoile de masse intermédiaire NGC 7129 FIRS 2 (Fuente et al. 2014) et dans la région IRC2 dans la nébuleuse de Kleinmann-Low plus connue sous le nom de Orion KL (Brouillet et al. 2015). L'éthylène glycol a été détecté sur les comètes telles que Hale-Bopp (Crovisier et al. 2004), Lemmon, Lovejoy (Biver et al. 2014) et Churyumov-Gerasimenko (Le Roy et al. 2015).

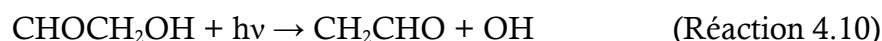
Mise à part l'hydrogénation proposée par le modèle astrophysique, le glycolaldéhyde peut subir les autres réactions extrêmes du milieu interstellaire et réagir pour former d'autres molécules organiques. Des études en laboratoire ont alors été réalisées afin de mimer ces réactions et d'analyser la destruction du glycolaldéhyde dans les conditions extrêmes du milieu interstellaire.

L'exposition du glycolaldéhyde à des protons simulant le rayonnement cosmique conduit à la formation de petites molécules telles que CO, CO₂, CH₄, HCO, H₂CO et des molécules organiques complexes telles que CH₃OH et HOCH₂CH₂OH (Hudson et al. 2005). L'analyse de la bande C=O semble indiquer la possible formation du glyoxal durant l'irradiation par protons. Ainsi l'exposition du glycolaldéhyde à des particules de haute énergie mène à la formation de petites molécules qui réagissent par la suite durant le chauffage pour former des molécules organiques complexes. En effet, la présence de CH₃OH et HOCH₂CH₂OH indique que leurs précurseurs, les radicaux CH₂OH sont formés bien qu'ils ne soient pas observés expérimentalement. Cette étude met alors en avant une autre voie de formation de l'éthylène glycol : la recombinaison entre les radicaux CH₂OH (Réaction 4.7).



Les radicaux CH₂OH peuvent également être formés lors de l'irradiation UV du glycolaldéhyde. Plusieurs groupes ont proposé des voies de dissociation du glycolaldéhyde (Bacher et al. 2001 ; Zhu et Zhu 2010 ; Chin et al 2014) L'irradiation du glycolaldéhyde peut induire la rupture de la liaison C-C qui va soit libérer les radicaux HCO et CH₂OH (Réaction 4.8) soit les espèces stables CO et CH₃OH (Réaction 4.9). Les radicaux CH₂CHO et OH peuvent également être produits lors de l'irradiation (Réaction 4.10). L'irradiation du glycolaldéhyde peut enfin conduire à la rupture des liaisons C-H ou O-H et ainsi induire la libération d'un radical organique et d'un atome d'hydrogène.

Ces espèces sont produites par rupture de la liaison C-H de l'aldéhyde (Réaction 4.11), la liaison O-H de la fonction alcool (Réaction 4.12) et la liaison C-H du groupement alkyle (Réaction 4.13).



Les études en phase gaz montrent que les chemins réactionnels représentés par les réactions 4.10, 4.12 et 4.13 sont minoritaires ([Zhu et Zhu 2010](#)). Les calculs des rapports de branchement montrent que la réaction 4.8 est majoritaire et compte pour 65 à 80 % tandis que les réactions 4.9 et 4.11 correspondent à 20 % et 15% respectivement ([Bacher et al. 2001](#)).

Ce chapitre a pour objectif l'étude de la réactivité du glycolaldéhyde dans les conditions du milieu interstellaire. Il s'articule en deux parties ayant des objectifs scientifiques différents.

La première partie est consacrée à la réaction d'hydrogénation du glycolaldéhyde dans les conditions du milieu interstellaire. Comme pour l'étude de l'hydrogénation du glyoxal présentée dans le chapitre précédent, cette partie a pour objectif de confirmer ou d'infirmer le modèle astrophysique prédisant la formation de molécules organiques complexes dans le milieu interstellaire. L'hydrogénation du glycolaldéhyde est réalisée afin d'analyser la production d'éthylène glycol et d'autres molécules organiques issues de la réaction $\text{CHOCH}_2\text{OH} + \text{H}$.

La deuxième partie de ce chapitre est consacré à l'irradiation UV du glycolaldéhyde dans les conditions du milieu interstellaire. Elle pour objectif d'analyser la production de radicaux et leurs recombinaisons permettant de former des molécules organiques complexes. Cette étude a également pour objectif de comparer les deux voies de formation de l'éthylène glycol (Réactions 4.6 et 4.7) proposées par les modèles et les études expérimentales simulant les réactions du milieu interstellaire.

2. Préparation des analogues de glaces de glycolaldéhyde

2.1. Conditions de formation des glaces de glycolaldéhyde

Le glycolaldéhyde utilisé pour les expériences d'hydrogénation et de photolyse est fourni sous forme de dimère. La pression de vapeur du glycolaldéhyde est de 4 mbar à température standard et pression atmosphérique (Petitjean et al. 2010). Ainsi, afin d'injecter le glycolaldéhyde dans la rampe un chauffage est alors réalisé. La bouteille contenant le glycolaldéhyde, la rampe et l'injecteur sont chauffés à 70 °C pendant 5 min afin d'une part d'avoir une quantité suffisante dans la rampe pour l'injection sur le miroir et d'autre part pour pouvoir le vaporiser sous forme de monomère dans la rampe et sur le miroir. Une fois une pression suffisante atteinte dans la rampe, le glycolaldéhyde est injecté pendant 2 min sur le miroir à une pression de 6×10^{-6} mbar correspondant à un flux de 2 $\mu\text{mol/min}$.

2.2. Caractérisation IR du glycolaldéhyde pur

Avant toute expérience de réactivité chimique, le spectre IR du glycolaldéhyde est d'abord analysé afin de déterminer les structures et les positions de ses principale bandes d'absorption et de les différencier des bandes d'absorption des produits. La figure 4.1 présente le spectre IR du glycolaldéhyde pur et le tableau 4.1 montre les attributions de ses principales bandes d'absorption.

Le glycolaldéhyde contenant 8 atomes, 18 modes fondamentaux de vibration sont attendus. Dans le spectre référence, 13 de ces 18 modes sont identifiés. Les bandes à 195, 274 et 341 cm^{-1} correspondant respectivement à la torsion C-C, à la vibration de déformation C-C-O et à la torsion O-H et ne sont pas observées car le spectre est enregistré entre 500 et 4000 cm^{-1} (Bleda et al. 2013). Les bandes à 1410 et 2880 cm^{-1} correspondant respectivement à la vibration de déformation O-C-H et à la vibration d'élongation CH_2 symétrique ne sont pas observées car elles sont plus faibles et sont occultées par les autres modes de vibration (Bleda et al. 2013).

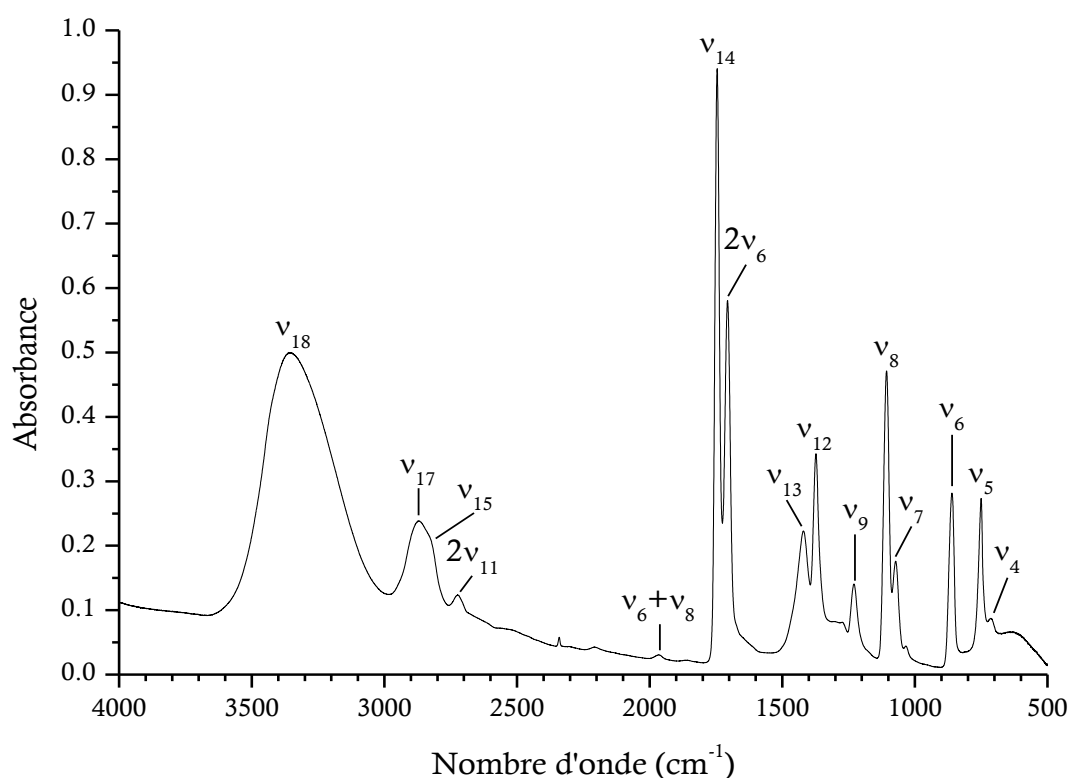


Figure 4.1 : Spectre IR d'une glace de glycolaldéhyde pur.

La bande la plus intense du glycolaldéhyde correspond à l'élongation de la liaison C=O à 1745 cm^{-1} . Le glycolaldéhyde est également caractérisé par une large bande à 3354 cm^{-1} correspondant à l'élongation O-H, une bande à 1373 cm^{-1} correspondant à la déformation C-H et la bande à 1107 cm^{-1} correspondant à l'élongation C-O.

Ainsi l'analyse du spectre du glycolaldéhyde pur montre que ses larges bandes pourraient occulter les signaux des produits en particulier dans les régions des vibrations d'élongation C-O, C=O et O-H.

Tableau 4.1 : Attribution des principales bandes d'absorption IR du glycolaldéhyde (^aBleda et al. 2013 ; ^bCarbonniere et Pouchan 2012 ; ^cHudson et al. 2005).

Mode ^a	Mode de vibration ^{a,b}	Expérience	Référence ^c
ν_{18}	Elongation O-H	3354	3338
ν_{17}	Elongation CH ₂ -as	2871	2867
ν_{15}	Elongation C-H	2821	-
ν_{14}	Elongation C=O	1745	1747
ν_{13}	Cisaillement CH ₂	1420	1421
ν_{12}	Déformation C-H	1373	1372
ν_{10}	Agitation CH ₂	1273	-
ν_9	Torsion CH ₂	1230	1231
ν_8	Elongation C-O	1107	1107
ν_7	Bascule CH ₂	1073	1073
ν_6	Elongation C-C	860	861
ν_5	Déformation O=C-C	751	752
ν_4	Bascule CH ₂	714	-
$2\nu_{11}$	Harmonique	2723	2720
$2\nu_8$	Harmonique	2208	-
$\nu_6 + \nu_8$	Combinaison	1966	-
$\nu_5 + \nu_8$	Combinaison	1861	-
$2\nu_6$	Harmonique	1706	1706
$\nu_2 + \nu_5$	Combinaison	1033	-

2.3. Hydrogénation et photolyse du glycolaldéhyde

L'étude de la réactivité du glycolaldéhyde dans les conditions du milieu interstellaire s'effectue à travers deux expériences : l'hydrogénation et la photolyse.

Pour effectuer l'hydrogénation, le glycolaldéhyde est d'abord injecté sur le miroir pendant 2 min à un flux de 2 $\mu\text{mol/min}$. Une fois formée, la glace de glycolaldéhyde est bombardée pendant 45 min par l'hydrogène à un flux de 1×10^{17} atomes $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Pour l'expérience en matrice de néon le mélange GA/Ne (1/1000) est co-injecté avec H/H₂ pendant 10 min.

De manière similaire à l'hydrogénation, la photolyse est réalisée après la formation de la glace de glycolaldéhyde. Le glycolaldéhyde est injecté sur le miroir pendant 5 min à un flux de 1 $\mu\text{mol/min}$.

Dans le cas des expériences d'isolation en matrice de néon, le mélange glycolaldéhyde/néon est injecté sur le miroir pendant 30 min. Les glaces et les matrices de glycolaldéhyde formées sont irradiées pendant 30 min.

3. Hydrogénation du glycolaldéhyde en phase solide

3.1. Hydrogénation d'une glace de glycolaldéhyde à 10 K

La réaction d'hydrogénation du glycolaldéhyde est réalisée afin de confirmer ou d'infirmer le modèle astrophysique prédisant la formation de l'éthylène glycol. La figure 4.2 présente les spectres du glycolaldéhyde avant et après hydrogénation à 10 K. Un spectre référence correspondant à une glace d'éthylène glycol formée à 10 K est également présenté dans la figure 4.2 (c).

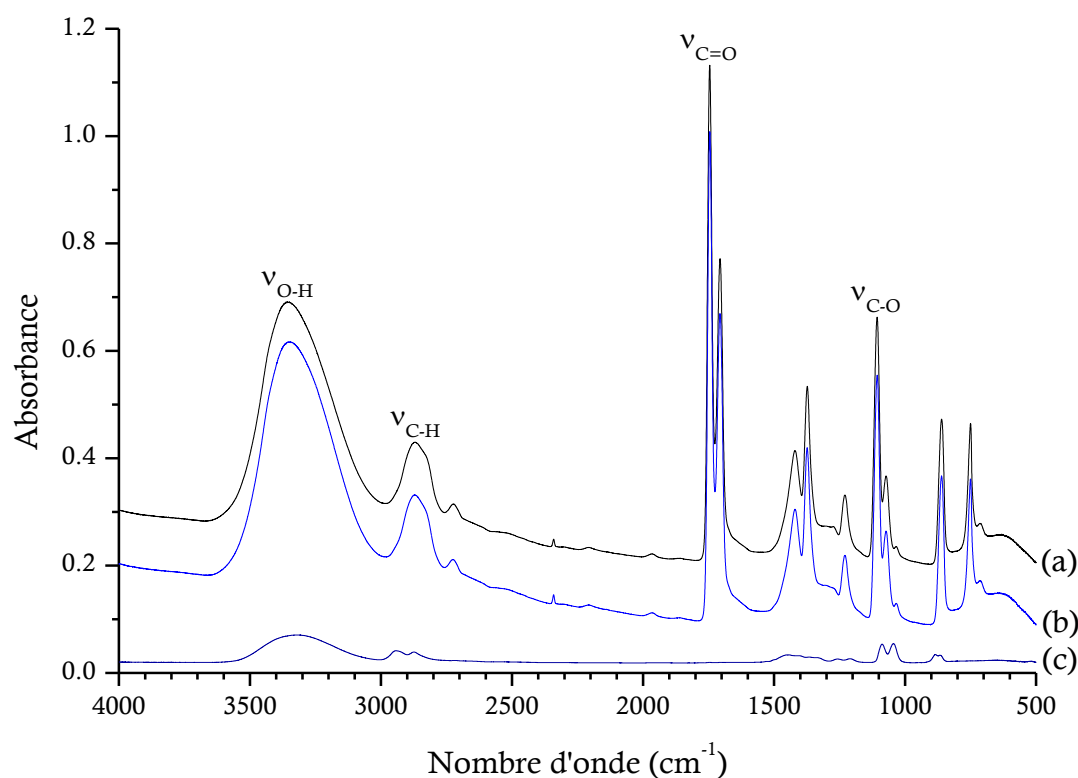


Figure 4.2 : Spectres IR de l'hydrogénation du glycolaldéhyde (a) avant hydrogénation et (b) après hydrogénation à 10 K pendant 45 min comparé au (c) spectre IR référence de l'éthylène glycol pur.

L'analyse de la figure 4.2 montre que les spectres avant et après hydrogénation sont similaires. Cependant, un zoom permet de voir un faible pic à 2140 cm^{-1} caractéristique de la présence de CO (Ewing et Pimentel 1961; Sandford et al. 1988). Le CO présent sous forme de trace indique que l'hydrogénation du glycolaldéhyde n'est pas analogue à l'hydrogénation du glyoxal. En effet, dans le chapitre précédent, il a été montré une compétition entre l'addition et l'abstraction d'hydrogène conduisant à la fragmentation du glyoxal en CO et H_2CO (Réaction 4.14).



De manière analogue, une compétition entre addition et abstraction d'hydrogène sur le glycolaldéhyde conduirait à la formation de CO et CH_3OH (Réaction 4.15).



Cependant la très faible quantité de CO formé indique que la fragmentation du glycolaldéhyde liée à la compétition entre addition et abstraction d'hydrogène est très minoritaire.

L'analyse de ces spectres ne permet cependant pas de conclure sur l'absence de fragmentation ainsi que la non formation de molécules organiques. En effet les larges bandes du glycolaldéhyde peuvent occulter les produits. Toutefois, dans la région d'absorption des liaisons C-O entre 950 et 1200 cm^{-1} , une augmentation des signaux est observée dans le spectre du glycolaldéhyde hydrogéné. Les spectres du glycolaldéhyde avant et après hydrogénation sont alors comparés au spectre de référence de l'éthylène glycol dans la figure 4.3.

L'analyse de la superposition des spectres présentés dans la figure 4.3 montre que l'intensité des bandes à 860 , 1033 , 1073 et 1107 cm^{-1} augmente dans le spectre du glycolaldéhyde hydrogéné tandis que les bandes à 1230 , 1373 et 1420 cm^{-1} restent constantes ou diminuent. La comparaison avec le spectre de l'éthylène glycol indique que les positions des bandes augmentant en intensité sont en accord avec les positions des bandes les plus intenses de l'éthylène glycol à 865 , 884 , 1044 et 1088 cm^{-1} (Buckley et Giguère 1967 ; Hudson et al. 2005). Cependant l'augmentation de l'intensité des signaux dans les zones d'absorption de l'éthylène glycol ne permet pas d'être certain de sa formation lors de l'hydrogénation du glycolaldéhyde à 10 K .

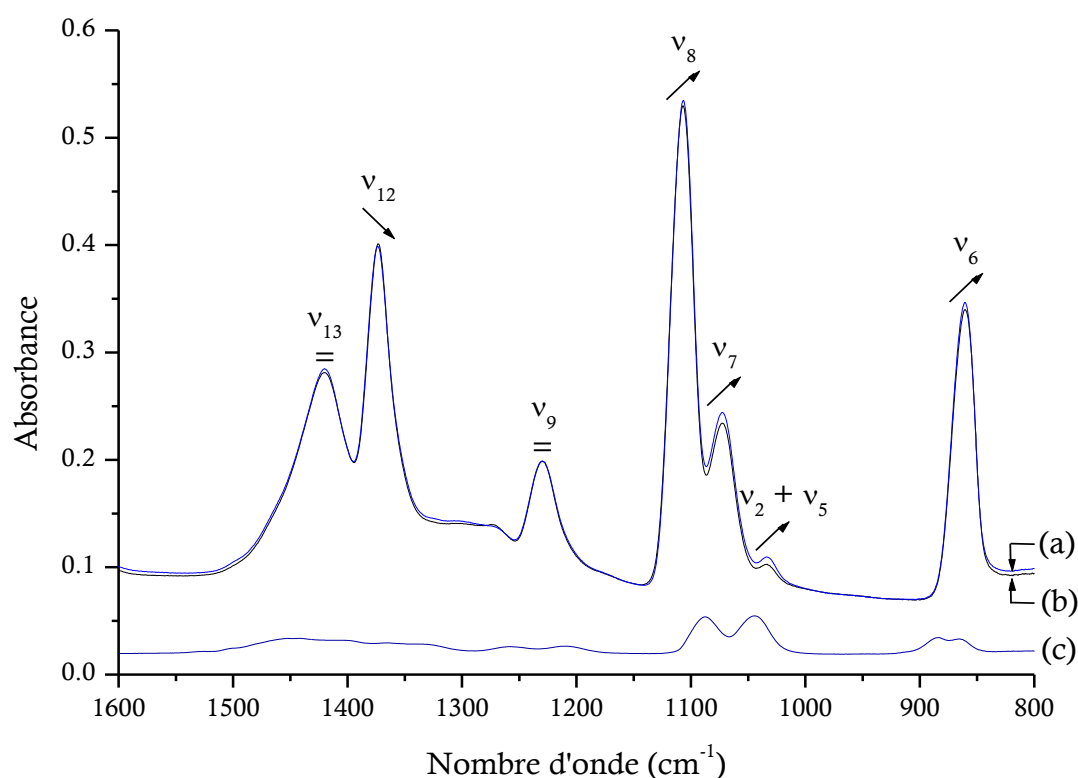


Figure 4.3 : Spectres IR de l'hydrogénation du glycolaldéhyde (a) avant hydrogénation et (b) après hydrogénation à 10 K pendant 45 min comparé au (c) spectre IR référence de l'éthylène glycol pur dans la région 1600-800 cm^{-1} . Les flèches et le signe égal indiquent la variation de l'intensité du signal après hydrogénation pour chacune des bandes.

Le spectre différence est alors calculé afin d'analyser les pics des produits de réaction formés lors de l'hydrogénation du glycolaldéhyde. Le spectre différence est comparé dans la figure 4.4 au spectre de l'éthylène glycol afin de mettre en évidence sa formation ou non formation lors de l'hydrogénation du glycolaldéhyde. L'intensité du spectre référence est divisé par 20 afin d'avoir des signaux comparables au spectre différence.

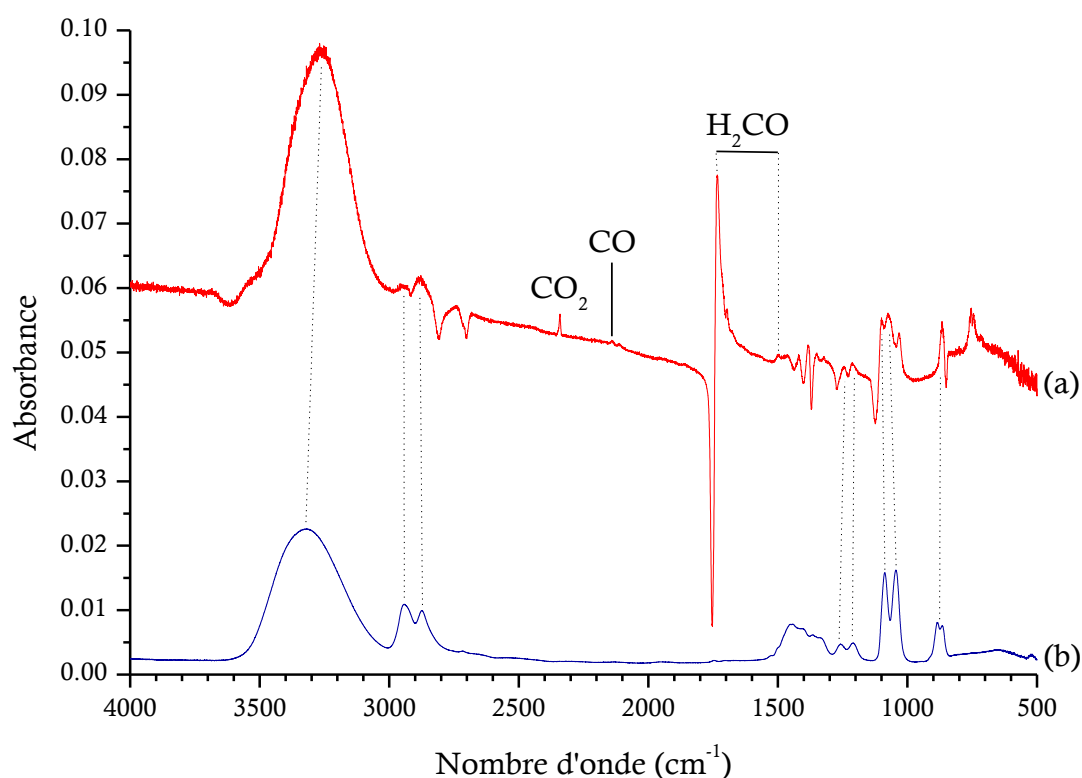


Figure 4.4 : Comparaison entre (a) le spectre différence après-avant hydrogénation et (b) le spectre IR de l'éthylène glycol pur.

L'analyse du spectre référence présenté dans la figure 4.4 (b) montre que les principales bandes de l'éthylène glycol correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-O, C-H et O-H (Sawodny et al. 1967 ; Hudson et al. 2005) sont situées à 1048, 1090, 2940 et 3305 cm^{-1} . Ces positions caractéristiques de l'éthylène glycol sont en accord avec les signaux détectés dans le spectre différence après-avant hydrogénation présenté dans la figure 4.4 (a).

Cependant, la formation de l'éthylène glycol reste limitée car le bombardement par hydrogène atomique ne se fait que sur les premières couches de la glace de glycolaldéhyde ce qui limite l'efficacité de la réaction $\text{CHOCH}_2\text{OH} + \text{H}$.

De manière analogue au glyoxal, une expérience de co-injection pourrait alors être réalisée afin de former plus de produit. En effet, la co-injection permettrait d'avoir de l'éthylène glycol dans toutes les couches de la glace, rendant ses signaux IR plus intenses et sa caractérisation plus solide. Cependant, il a été vu précédemment que les larges bandes du glycolaldéhyde pouvaient recouvrir les bandes de l'éthylène glycol en glace. Ainsi afin de limiter ce phénomène la co-injection est réalisée en matrice de néon.

3.2. Hydrogénation du glycolaldéhyde en matrice de néon à 3 K

La figure 4.5 présente le spectre de la co-injection du glycolaldéhyde avec H/H₂. Un spectre référence correspondant au dépôt du glycolaldéhyde en matrice de néon est réalisé afin de permettre de différencier les nouveaux signaux qui apparaissent après hydrogénation. Un spectre d'éthylène glycol isolé en matrice de néon est également présenté car c'est la molécule supposée être formée après hydrogénation du glycolaldéhyde.

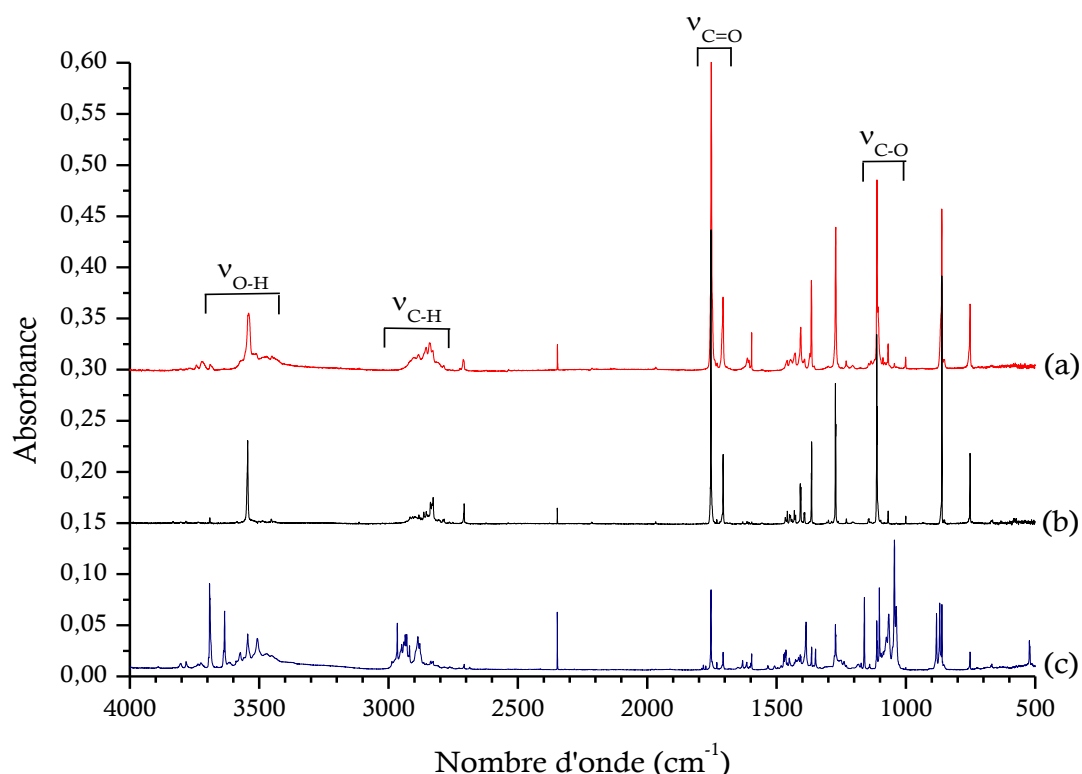


Figure 4.5 : Spectre IR de (a) la co-injection du glycolaldéhyde avec H/H₂ à 3 K comparé au spectre du (b) glycolaldéhyde isolé en matrice de néon à 3K et au spectre de (c) l'éthylène glycol isolé en matrice de néon.

L'analyse de la figure 4.5 montre que les signaux du glycolaldéhyde et de l'éthylène glycol sont nombreux et qu'ils sont situés dans les mêmes régions d'absorption ce qui rend difficile la détection de ce dernier.

Ainsi, afin d'analyser plus précisément la présence ou non de l'éthylène glycol, un zoom de la figure 4.5, présenté dans la figure 4.6, est réalisé entre 950 et 1150 cm⁻¹ dans la région où les signaux de l'éthylène glycol sont les plus intenses et caractéristiques.

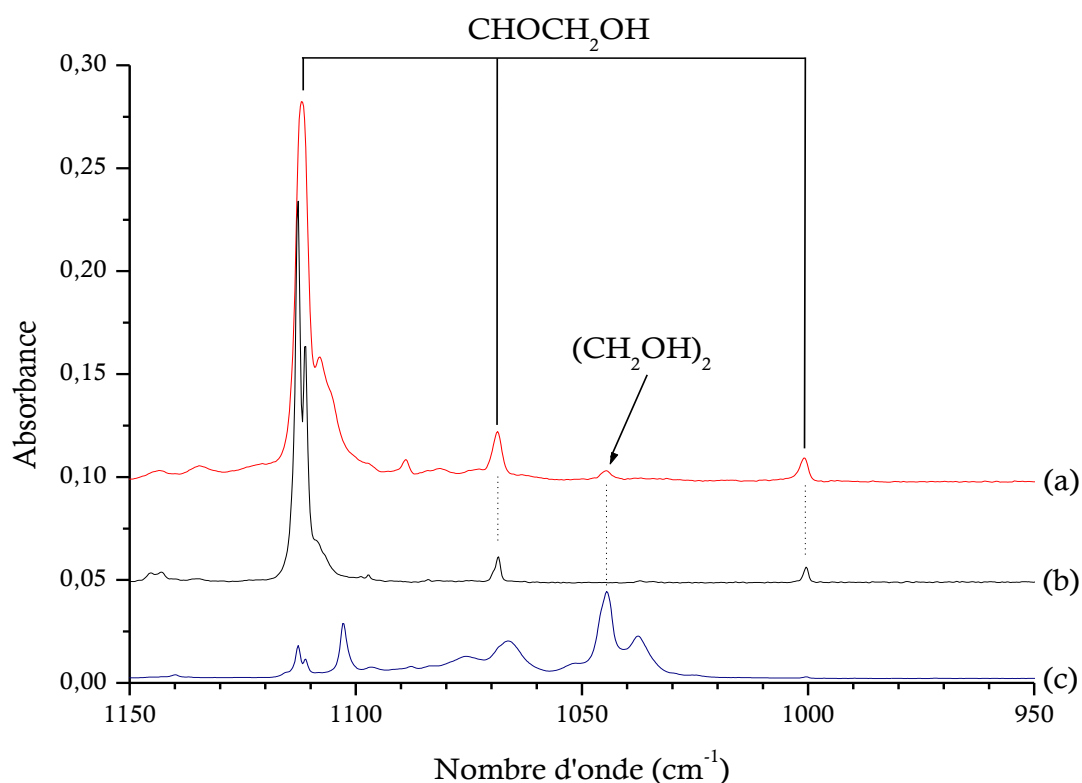


Figure 4.6 : Spectre IR dans la région 1150-950 cm^{-1} de (a) la co-injection du glycolaldéhyde avec H/H_2 isolée en matrice de néon à 3 K comparé au spectre du (b) glycolaldéhyde isolé en matrice de néon à 3K et au spectre de (c) l'éthylène glycol isolé en matrice de néon.

L'analyse de la figure 4.6 permet l'identification d'un signal à 1045 cm^{-1} . Ce signal est en accord avec la position de la bande la plus intense de l'éthylène glycol à 1045 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la fonction C-O observée dans le spectre de référence. Cependant, l'intensité de cette bande est très faible et les autres bandes caractéristiques de l'éthylène glycol à 1038, 1066 et 1103 cm^{-1} ne sont pas observées.

Il est alors probable que l'interaction entre l'hydrogène et le glycolaldéhyde conduisant à la formation de l'éthylène glycol soit peu favorisée en matrice ces espèces sont piégées dans la matrice de néon. Ainsi afin de favoriser ces interactions, le mélange glycolaldéhyde/Ne co-injecté avec H/H_2 est chauffé. La figure 4.7 présente le chauffage à 4 et 4,5 K de la co-injection du glycolaldéhyde avec H/H_2 isolée en matrice de néon.

Lors du chauffage à 4 K, une augmentation de l'intensité des signaux à 1001 et 1069 cm^{-1} attribués au glycolaldéhyde est observée. Cette augmentation est accentuée lors du chauffage à 4,5 K.

Une cinétique est alors réalisée pendant 60 min à 4,5 K afin de voir si l'intensité de ces signaux continue à augmenter avec le temps. Les spectres (d) et (e) présentés dans la figure 4.7 correspondent à la cinétique du glycolaldéhyde avec H/H₂ isolé en matrice de néon pendant 30 min et 60 min respectivement.

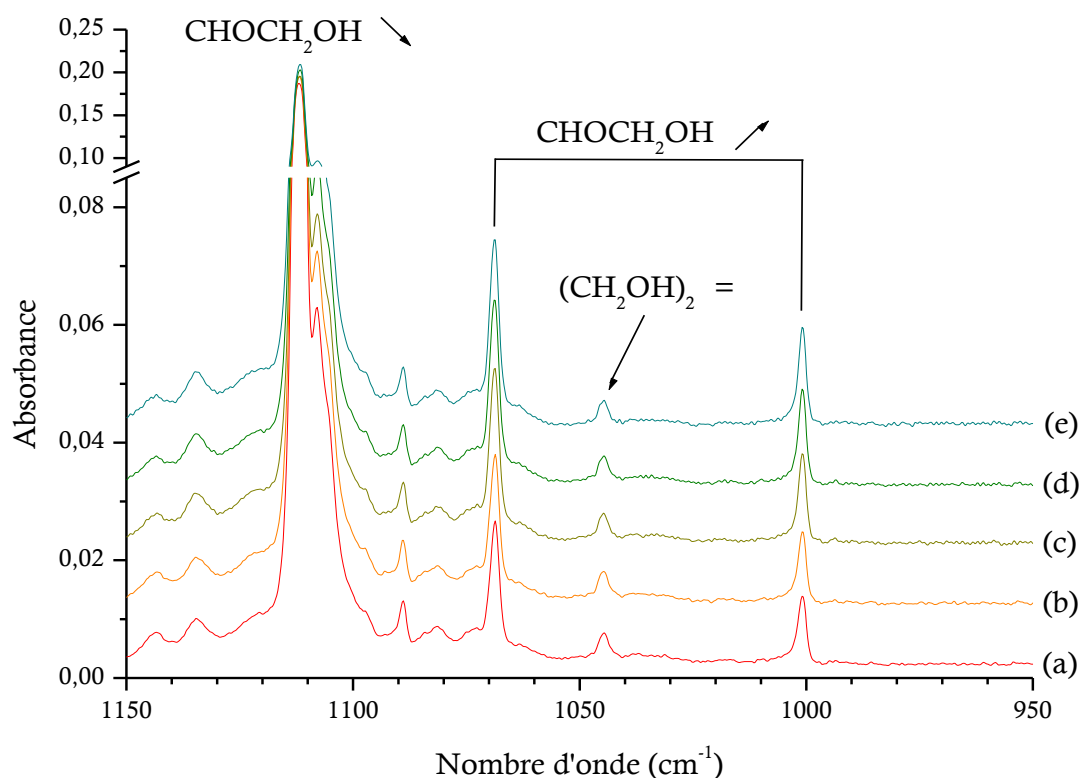


Figure 4.7 : Spectres IR dans la région 1150-950 cm⁻¹ de (a) la co-injection du glycolaldéhyde avec H/H₂ isolé en matrice de néon réalisée à 3 K puis chauffée à (b) 4 K et (c) 4,5 K. Une cinétique est réalisée à 4,5 K pendant (d) 30 min et (e) 60 min.

L'analyse de ces spectres montre que, à 4,5 K, l'intensité des signaux à 1001 et 1069 cm⁻¹ continue à augmenter. Ces observations montrent ainsi que cette augmentation n'est pas uniquement liée à l'augmentation de température mais elle est également dépendante du temps. Il est également à noter que, durant le chauffage et la cinétique à 4,5 K, l'augmentation de l'intensité de ces signaux est accompagnée par la diminution de l'intensité des signaux à 1108 et 1112 cm⁻¹, également attribués au glycolaldéhyde.

De plus, durant le chauffage et la cinétique, l'intensité du signal attribué à l'éthylène glycol reste constante. Le mélange glycolaldéhyde/Ne co-injecté avec H/H₂ est alors chauffé jusqu'à désorption de la matrice à 15 K et présenté dans la figure 4.8. Le signal de l'éthylène glycol ne varie pas jusqu'à 6,5 K mais commence à diminuer à partir de 8,5 K.

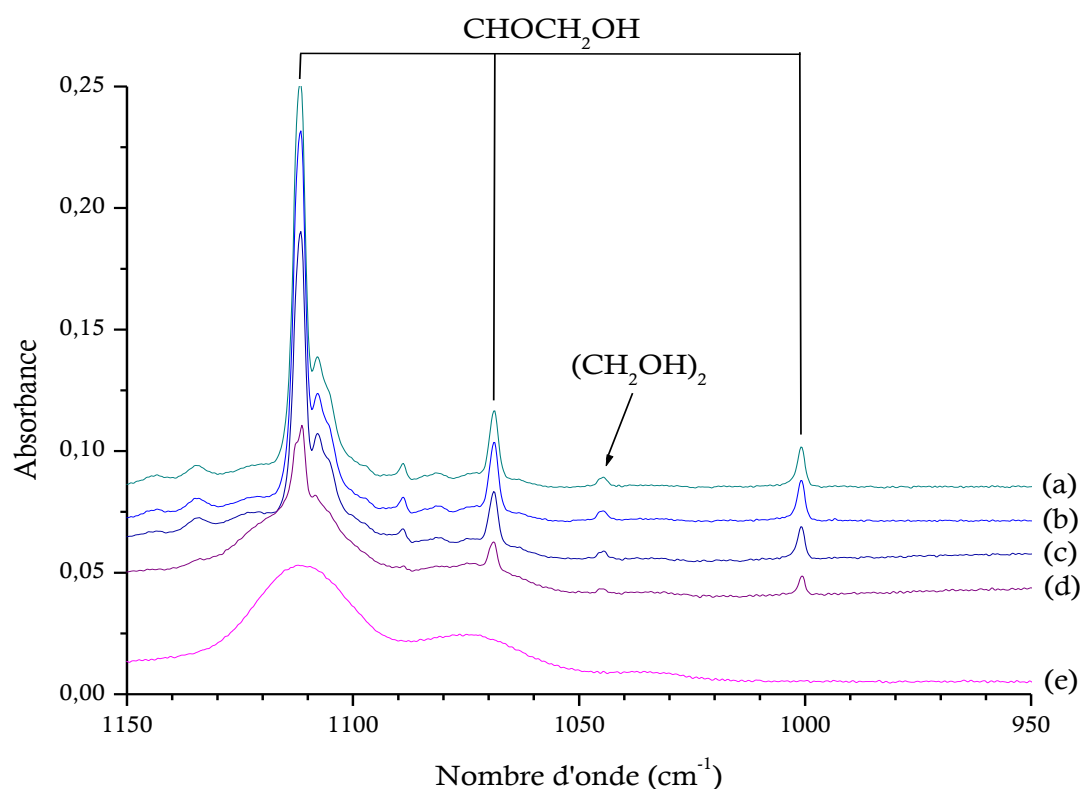


Figure 4.8 : Spectres IR dans la région 1150-950 cm^{-1} de la co-injection du glycolaldéhyde avec H/H_2 isolée en matrice de néon réalisée à 3 K et chauffée à (a) 4,5 K pendant 60 min puis chauffée à (b) 6,5 K, (c) 8,5 K, (d) 10,5 K et (e) 15 K.

L'intensité des signaux à 1001 et 1069 cm^{-1} augmente jusqu'à 6,5 K tandis que l'intensité des signaux à 1108 et 1112 cm^{-1} diminue, montrant alors une conversion entre plusieurs formes de glycolaldéhyde présentées dans la figure 4.9 (Chin et al. 2014).

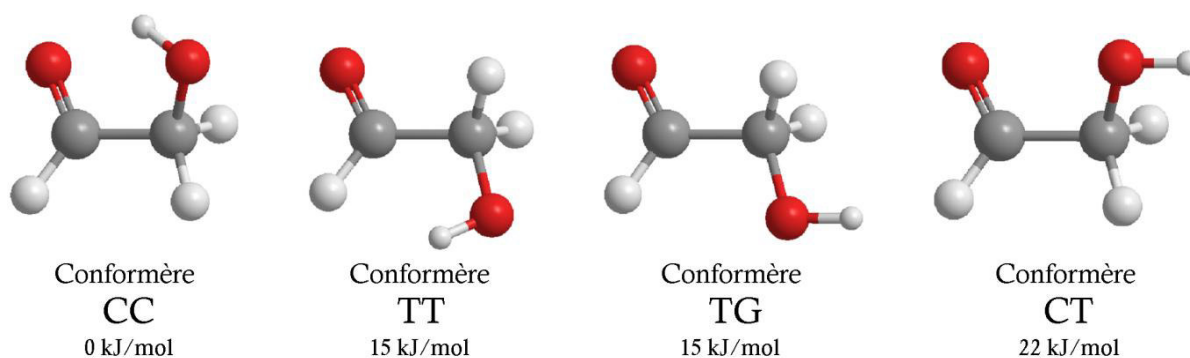


Figure 4.9 : Représentation schématique des 4 conformères du glycolaldéhyde et leur énergie relative : CC, TT, TG et CT (adaptée de Chin et al. 2014).

Le glycolaldéhyde existe sous la forme de 4 conformères : CC (Cis-Cis), TT (Trans-Trans), TG (Trans-Gauche) et CT (Cis-Trans). Le conformère le plus stable est le conformère CC qui présente une liaison hydrogène intramoléculaire. La conversion entre le conformère CC et les autres conformères du glycolaldéhyde nécessite de l'énergie, de l'ordre de 15 à 22 kJ/mol.

Dans le cas de l'expérience de l'hydrogénation du glycolaldéhyde, l'intensité des signaux à 1108 et 1112 cm^{-1} correspondant au conformère CC diminue tandis que l'intensité des signaux à 1001 et 1069 cm^{-1} correspondant au conformère TT augmente : il y a donc une conversion entre les conformères CC et TT du glycolaldéhyde de (Chin et al. 2014). Deux hypothèses sont proposées pour expliquer cette conversion. L'énergie permettant cette conversion est induite par l'hydrogénation ou par la source IR du spectromètre. Ainsi ces bandes sont analysées dans la figure 4.10 par l'éloignement puis l'exposition à la source IR du spectromètre d'un mélange GA/Ne déposé à 3 K et chauffé à 4,5 K.

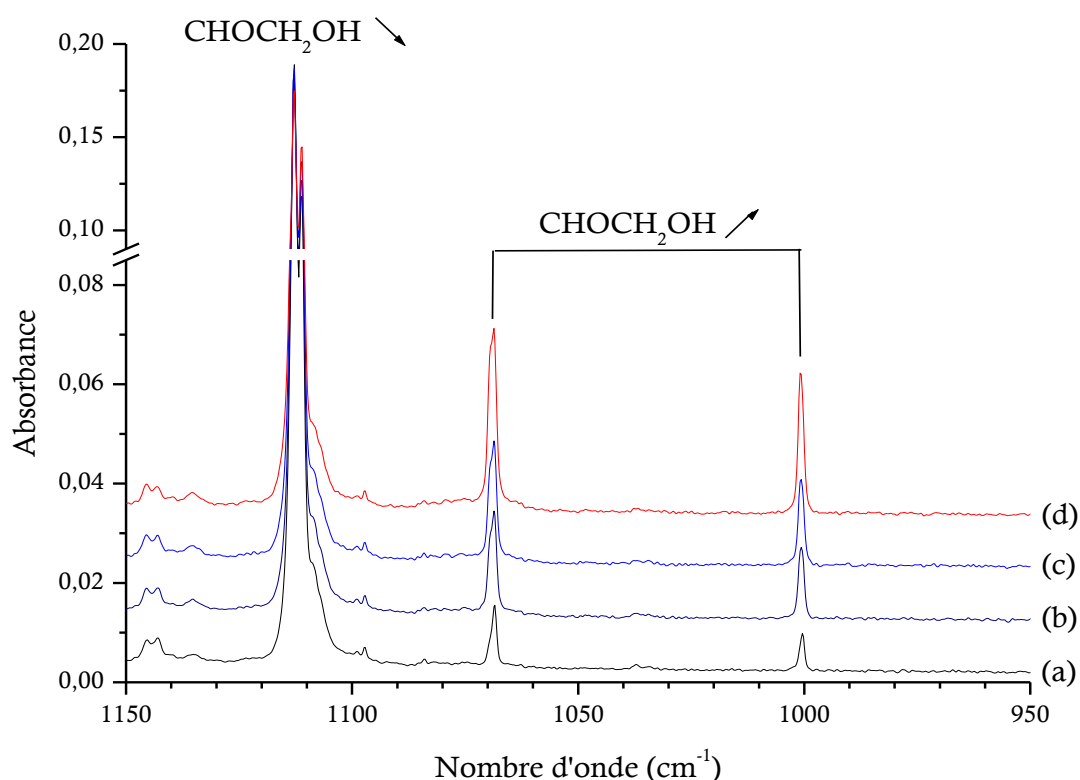


Figure 4.10 : Spectres IR dans la région 1150-950 cm^{-1} du (a) glycolaldéhyde isolé en matrice de néon à 3 K puis chauffé à (b) 4,5 K. Le spectre (c) correspond au mélange GA/Ne éloigné de la source IR du spectromètre pendant 30 min à 4,5 K tandis que le spectre (d) correspond au mélange GA/Ne exposé à la source IR du spectromètre pendant 30 min à 4,5 K.

La figure 4.10 montre que l'intensité des signaux à 1001 et 1069 cm^{-1} augmente beaucoup uniquement lorsque le mélange est exposé en face de la source IR du spectromètre. Cela met alors en évidence que c'est la source IR du spectromètre qui permet la conversion entre les conformères CC et TT du glycolaldéhyde.

3.3. Évolution thermique du glycolaldéhyde hydrogéné entre 10 et 300 K

Les expériences en glace et en matrice montrent que les larges bandes du spectre du glycolaldéhyde ainsi que la faible quantité de produits formés après hydrogénation peuvent rendre l'analyse difficile et mettent alors en évidence les limites de l'analyse IR. Ainsi, les produits formés lors de la co-injection de CHOCH_2OH avec H/H_2 vont plutôt être analysés et caractérisés en phase gaz lors du chauffage du glycolaldéhyde hydrogéné. La méthode de suivi de la désorption en fonction de la température par spectrométrie de masse est utilisée afin de caractériser les produits de réaction formés en phase solide et évaporés en phase gaz à des températures spécifiques. Les spectres de masse du réactif, le glycolaldéhyde et du potentiel produit l'hydrogénation, l'éthylène glycol sont d'abord mesurés puis enregistrés afin d'identifier et de sélectionner les fragments de masse les plus caractéristiques de ces molécules organiques. Les fragments de masse caractéristiques du glycolaldéhyde et de l'éthylène glycol sont suivis afin d'étudier les désorptions des glaces de glycolaldéhyde hydrogénés.

Le tableau 4.2 liste la distribution des fragments caractéristiques de CHOCH_2OH et de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. La figure 4.11 présente les spectres de masse entre $m/z = 5$ et $m/z = 65$ du glycolaldéhyde et de l'éthylène glycol, normalisés à la masse la plus intense $m/z = 31$.

Tableau 4.2 : Fragmentations caractéristiques du glycolaldéhyde et de l'éthylène glycol.

Masse	Glycolaldéhyde	Éthylène glycol
$m/z = 29$	40	16
$m/z = 30$	5	3
$m/z = 31$	100	100
$m/z = 32$	62	11
$m/z = 33$	2	40
$m/z = 60$	6	0
$m/z = 62$	0	4

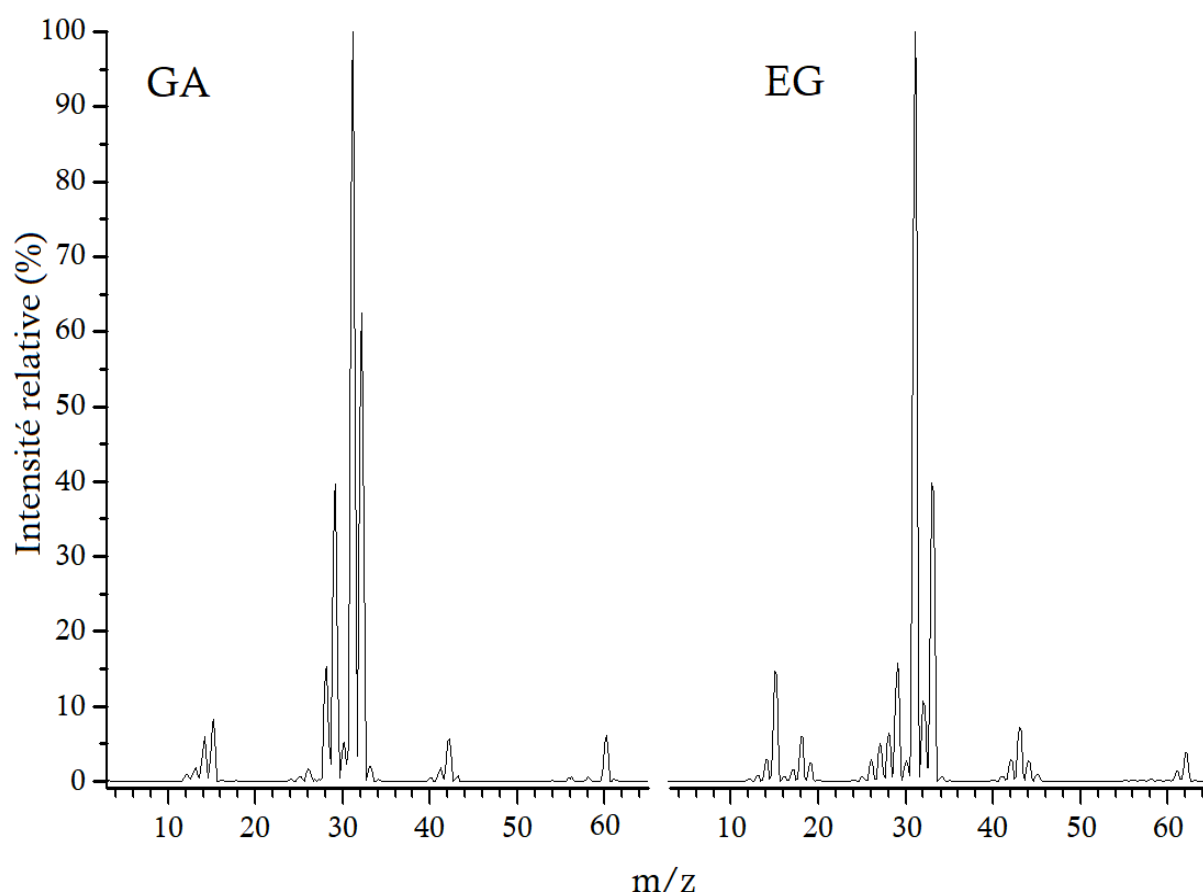


Figure 4.11 : Spectres de masse entre $m/z = 5$ et $m/z = 65$ du glycolaldéhyde (GA à gauche) et de l'éthylène glycol (EG à droite).

Le fragment le plus caractéristique du glycolaldéhyde et de l'éthylène glycol est le fragment à $m/z = 31$ correspondant à CH_2OH^+ . Afin de différencier le glycolaldéhyde de l'éthylène glycol lors du suivi de masse, des fragments caractéristiques de ces molécules sont identifiés. Les fragments les plus caractéristiques du glycolaldéhyde et de l'éthylène glycol sont leurs ions parents $\text{CHOCH}_2\text{OH}^+$ et $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^+$ de masse $m/z = 60$ et $m/z = 62$ respectivement. Cependant, l'ion parent de l'éthylène glycol est peu intense et peut ne pas être détecté s'il est formé en faible quantité après hydrogénation. Le fragment de masse $m/z = 33$ est choisi pour la détection de l'éthylène glycol lors de la désorption des glaces de glycolaldéhyde hydrogéné. En effet, dans le cas de l'éthylène glycol, ce fragment de masse a une intensité relative de 40 % par rapport à la masse $m/z = 31$ tandis que pour le glycolaldéhyde l'intensité relative de $m/z = 33$ n'est que de 2 %. La désorption du glycolaldéhyde affectera donc peu l'intensité du fragment $m/z = 33$, ce qui en fait un bon candidat pour la détection de l'éthylène glycol lors du suivi de masse du glycolaldéhyde hydrogéné.

Ainsi, afin d'identifier la formation de l'éthylène glycol comme produit de la réaction $\text{CHOCH}_2\text{OH} + \text{H}$, les désorptions des glaces de glycolaldéhyde, d'éthylène glycol et de glycolaldéhyde hydrogéné ont été caractérisées par le suivi des masses $m/z = 33$, $m/z = 60$ et $m/z = 62$. La glace de glycolaldéhyde hydrogéné a été chauffée progressivement entre 10 et 300 K à raison de 2 K/min.

La figure 4.12 présente le suivi des désorptions des glaces de glycolaldéhyde, d'éthylène glycol et de glycolaldéhyde hydrogéné entre 100 et 250 K, gamme de température couvrant les températures de désorption de nombreuses molécules organiques dont le glycolaldéhyde, le réactif de départ et l'éthylène glycol, le produit supposé être formé lors de l'hydrogénation.

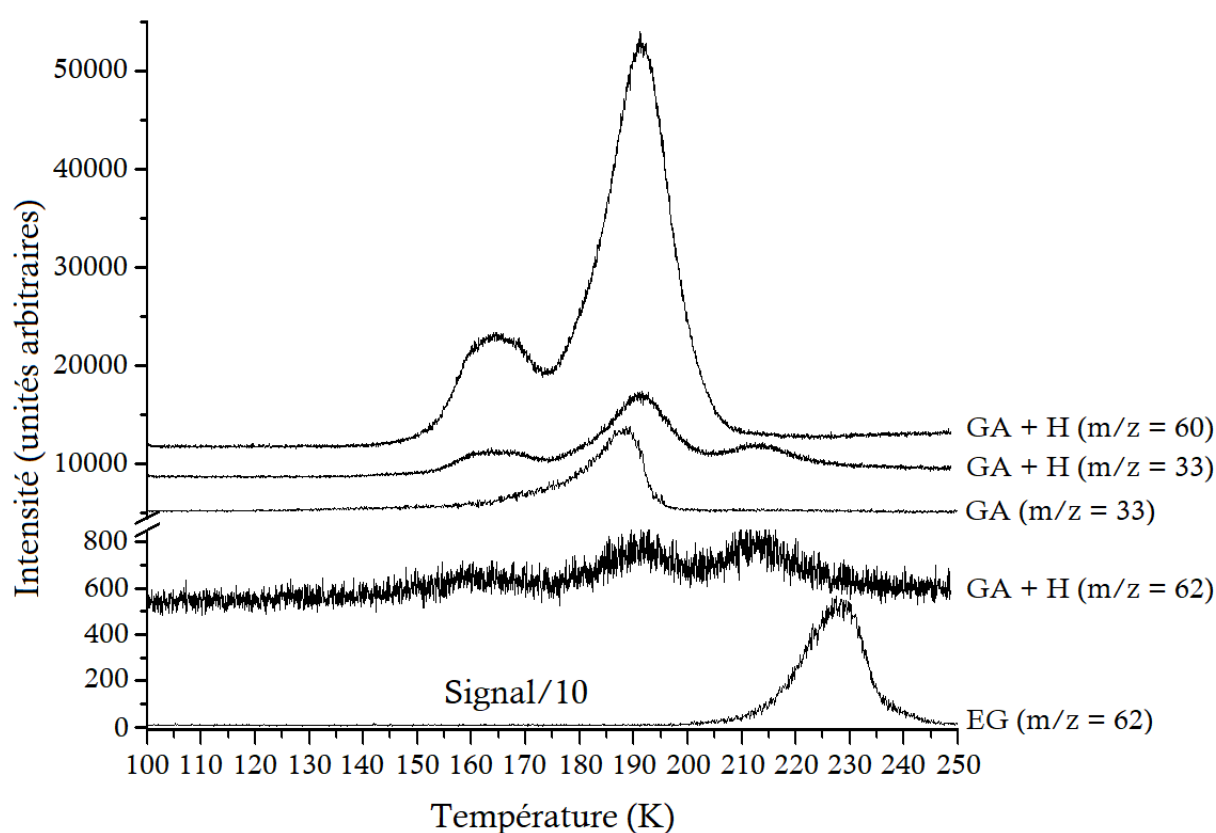


Figure 4.12 : Suivi par spectrométrie de masse des désorptions du glycolaldéhyde pur et de l'éthylène glycol pur comparés à la désorption du glycolaldéhyde hydrogéné. Le signal à $m/z = 62$ correspondant à l'éthylène glycol a été divisé par 10 afin de pouvoir être comparé avec le signal correspondant à la désorption du glycolaldéhyde hydrogéné.

Le suivi de masse du glycolaldéhyde pur réalisé par le suivi de la masse $m/z = 33$ montre que la désorption de CHOCH_2OH commence à 150 K, atteint un maximum à 189 K et se termine à 205 K. Le suivi de masse de l'éthylène glycol pur réalisé par le suivi de la masse $m/z = 62$ montre que la désorption de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ commence à 205 K, atteint un maximum à 229 K et finit à 245 K. Ces résultats sont cohérents avec les températures de désorption du glycolaldéhyde et de l'éthylène glycol de respectivement 195 K et 230 K mesurées dans une précédente étude (Hudson et al. 2005). Le suivi de masse du glycolaldéhyde hydrogéné représenté par le suivi des masses $m/z = 33$, $m/z = 60$ ainsi que $m/z = 62$, entre 100 et 250 K montre trois signaux de désorption entre 150 et 175 K, entre 175 et 200 K et entre 200 et 230 K. Ces trois signaux présentent un maximum de désorption de respectivement 166 K, 192 K et 214 K.

La comparaison des signaux détectés lors du suivi de masse du glycolaldéhyde hydrogéné avec les signaux de désorption du glycolaldéhyde représenté par la masse $m/z = 33$ et l'éthylène glycol représenté par la masse $m/z = 62$ montre que l'éthylène glycol peut être formé par la réaction $\text{CHOCH}_2\text{OH} + 2\text{H}$. L'analyse des masses $m/z = 60$ et $m/z = 62$ permet d'attribuer au glycolaldéhyde les signaux observés à 166 K et 192 K tandis que le signal 214 K est attribué à l'éthylène glycol. On observe cependant un décalage des maximum de désorption de +3 K par rapport au signal référence du glycolaldéhyde de masse $m/z = 33$ et de -15 K par rapport au signal de référence de l'éthylène glycol de masse $m/z = 62$. Le décalage des températures de désorption est probablement causé par la composition de la glace de glycolaldéhyde hydrogéné. Il est à noter que la température de désorption des molécules est fortement dépendante de l'épaisseur de la glace mais également de l'environnement où ces molécules sont piégées. En effet, après hydrogénation, la glace contient majoritairement du glycolaldéhyde ainsi qu'une faible quantité d'éthylène glycol et des traces de CO et CO_2 . Durant le chauffage de la glace hydrogénée, le glycolaldéhyde peut être retenu par l'éthylène glycol. Cependant la faible quantité d'éthylène glycol formé ne permet d'augmenter la température de désorption que de 3 K. De plus, la détection d'un signal de désorption à 192 K de la masse $m/z = 62$ montre qu'une partie de l'éthylène glycol est emportée par la désorption du glycolaldéhyde.

Le signal de masse $m/z = 62$ indique que l'éthylène glycol formé désorbe à une température de 214 K soit 15 K avant la référence mettant alors en évidence l'effet de l'épaisseur sur la température de désorption des glaces. En effet, le suivi de la désorption de l'éthylène glycol de référence contenait environ 20 fois plus de produit que le signal de l'éthylène glycol détecté dans le suivi du glycolaldéhyde hydrogéné. L'intensité du signal à $m/z = 62$ est alors de 210 dans le suivi du glycolaldéhyde hydrogéné tandis qu'il est de 4100 dans le suivi de l'éthylène glycol pur.

Comme mentionné précédemment le suivi des masses $m/z = 33$, $m/z = 60$ et $m/z = 62$ montre que la désorption du glycolaldéhyde s'effectue en deux étapes à 166 et 192 K tandis que la désorption de l'éthylène glycol se fait en trois étapes à 166, 192 et 214 K. L'analyse des spectres IR de la glace de glycolaldéhyde hydrogéné montre que, à partir de 165 K, le glycolaldéhyde entre en transition entre la phase amorphe et la phase cristalline. Lors de cette transition de phase représentant la réorganisation dans l'espace des molécules, une partie du glycolaldéhyde désorbe, expliquant ainsi le pic observé entre 150 et 175 K. Bien que moins marquée, cette désorption liée au changement de phase est également observée lors du suivi de la désorption du glycolaldéhyde pur, avec la présence d'un épaulement à 168 K. Cet épaulement devient plus marqué durant la désorption du glycolaldéhyde hydrogéné. Cela est probablement lié au fait que le glycolaldéhyde hydrogéné contient également d'autres molécules telles que CO, CO₂ et HOCH₂CH₂OH. Lors du changement de transition de phase les molécules de CO et CO₂ vont désorber et emporter une partie du glycolaldéhyde.

De manière similaire la faible bande à 160 K pour la masse $m/z = 62$ indique que la désorption de CO et CO₂ lié à la cristallisation du glycolaldéhyde mène également à la désorption d'une partie de l'éthylène glycol.

La désorption de l'éthylène glycol est également observée lors de la désorption du glycolaldéhyde. Ainsi, à des températures supérieures à 200 K, le glycolaldéhyde a totalement désorbé et seul l'éthylène glycol est présent dans les glaces. En effet, aucun signal à $m/z = 60$ présent uniquement dans le spectre de masse du glycolaldéhyde n'est observé au-delà de 200 K dans le suivi de la désorption du glycolaldéhyde hydrogéné ce qui montre que ces signaux sont liés à la désorption de l'éthylène glycol.

Il est également à noter que contrairement au chauffage du glyoxal, le chauffage du glycolaldéhyde n'induit pas la formation d'un résidu organique solide à 300 K. Ainsi, l'hydrogénation du glycolaldéhyde n'est pas précurseur de résidu organique mais reste cependant précurseur d'une molécule organique complexe : l'éthylène glycol.

3.4. Voies de formation de l'éthylène glycol à 10 K

L'analyse couplée des spectres IR et du suivi des désorptions de produits par spectrométrie de masse a permis l'étude de la réaction $\text{CHOCH}_2\text{OH} + \text{H}$ en phase solide dans les conditions du milieu interstellaire. Contrairement à l'hydrogénation du glyoxal étudié dans le précédent chapitre et menant à la formation de petites molécules telles que CO et H_2CO , l'hydrogénation du glycolaldéhyde mène à la formation de molécules organiques complexes telles que l'éthylène glycol. De plus, peu de petites molécules ont été observées montrant alors que la fragmentation est une voie minoritaire de l'hydrogénation du glycolaldéhyde. Cette étude répond alors au questionnement concernant le lien entre le glycolaldéhyde et l'éthylène glycol par réaction d'hydrogénation proposé dans les modèles astrophysiques. Cette réaction d'hydrogénation a également été étudiée de manière théorique par des calculs d'énergie d'activation et de vitesse de réaction sur les sites d'attaque de l'hydrogène atomique (Álvarez-Barcia et al. 2018). La figure 4.13 présente les différentes voies d'hydrogénation du glycolaldéhyde proposées dans cette étude théorique.

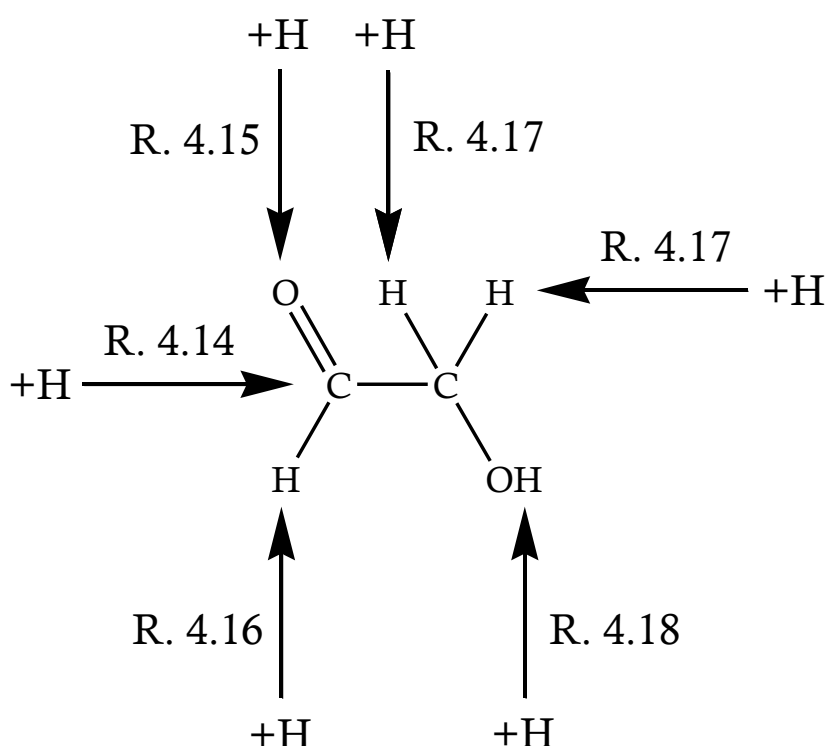
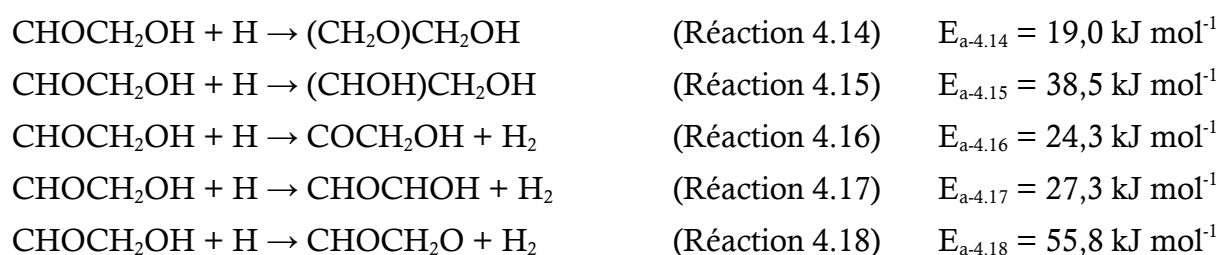


Figure 4.13 : Représentation schématique des voies d'hydrogénation du glycolaldéhyde.

L'interaction entre le glycolaldéhyde et l'hydrogène atomique peut se produire de cinq manières différentes.



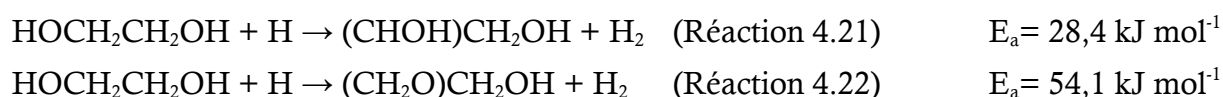
Les réactions 4.14 et 4.15 correspondent à l'addition de l'hydrogène atomique sur respectivement le carbone et l'oxygène du groupement CHO du glycolaldéhyde. Cette addition d'hydrogène mène à la formation des radicaux $(\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$ et $(\text{CHOH})\text{CH}_2\text{OH}$ qui, en excès d'hydrogène, peuvent être hydrogénés pour former l'éthylène glycol (Réactions 4.19 et 4.20).



Cependant les énergies d'activation calculées de 19,0 et 38,5 kJ mol^{-1} pour les réactions 4.14 et 4.15 respectivement montrent que l'addition de l'hydrogène va se faire préférentiellement sur le carbone du glycolaldéhyde.

Les réactions 4.16, 4.17 et 4.18 correspondent à l'abstraction d'hydrogène sur respectivement les groupements CHO, CH_2 et OH du glycolaldéhyde. En excès d'hydrogène, les radicaux $(\text{CO})\text{CH}_2\text{OH}$, CHOCHOH et CHOCH_2O formés vont réagir pour reformer le glycolaldéhyde. Cependant les énergies d'activation de 24,3 kJ mol^{-1} pour la réaction 4.16, 27,3 kJ mol^{-1} pour la réaction 4.17 et 55,8 kJ mol^{-1} pour la réaction 4.18 sont trop élevées pour pouvoir être en compétition avec la réaction d'addition d'hydrogène. Par conséquent, parmi les cinq voies d'hydrogénation du glycolaldéhyde proposées, seule l'addition d'hydrogène sur le carbone du groupement CHO est favorable. Cette voie mène à la formation de l'éthylène glycol.

En excès d'hydrogène, l'éthylène glycol pourrait réagir avec l'hydrogène atomique comme illustré dans la figure 4.14. Deux voies d'hydrogénation de l'éthylène glycol formé sont proposées.



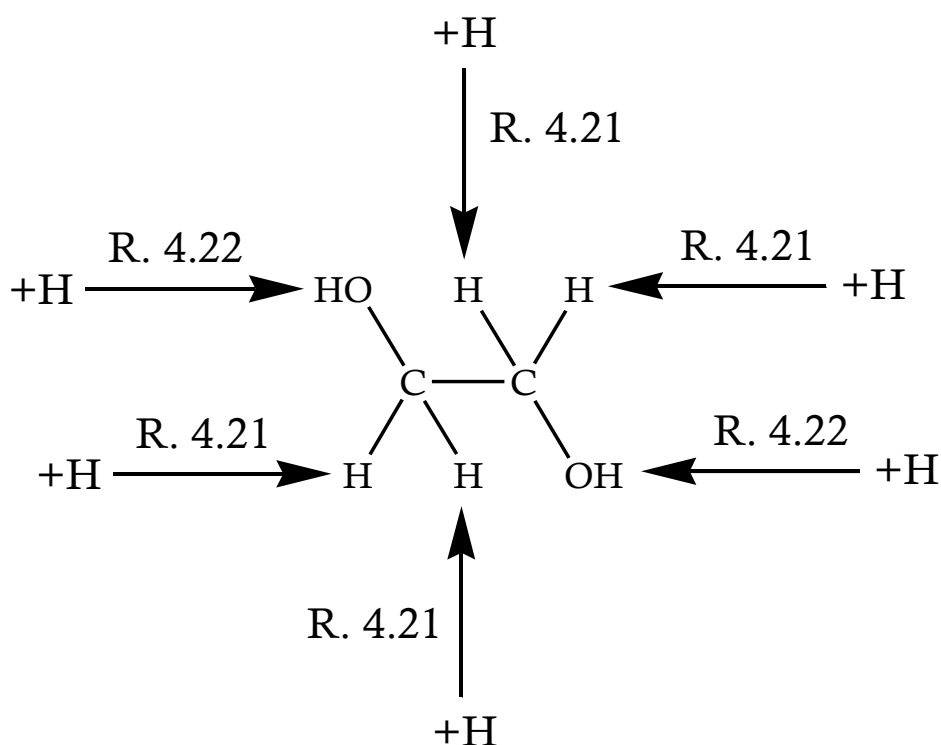


Figure 4.14 : Représentation schématique des voies d'hydrogénation de l'éthylène glycol.

L'éthylène glycol étant une molécule ne présentant pas d'insaturations, seules des abstractions d'hydrogène sont prédites. L'abstraction d'hydrogène peut se produire sur l'un des groupements CH_2 (Réaction 4.21) ou sur l'un des groupements OH (Réaction 4.22) de l'éthylène glycol. Les radicaux HOCH_2CHOH et $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ réagissent avec l'hydrogène atomique pour reformer l'éthylène glycol. Cependant les énergies d'activation de $28,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour la réaction 4.21 et $54,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour la réaction 4.22 sont trop élevées pour permettre l'hydrogénation de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Ainsi l'éthylène glycol formé n'interagit pas avec les atomes d'hydrogène durant l'hydrogénation du glycolaldéhyde.

Ainsi les résultats montrent que l'éthylène glycol peut être formé par hydrogénation du glycolaldéhyde. Cependant, d'autres voies de formation de l'éthylène glycol ont été étudiées dans les conditions du milieu interstellaire, en particulier la recombinaison radicalaire entre les radicaux CH_2OH . Il a été montré dans de précédentes études ([Bacher et al. 2001](#) ; [Zhu et Zhu 2010](#) ; [Chin et al 2014](#)) que le radical CH_2OH , précurseur de l'éthylène glycol peut être formé à partir de la photolyse du glycolaldéhyde.

Ainsi, l'expérience de photolyse du glycolaldéhyde est réalisée afin de montrer que le glycolaldéhyde est doublement précurseur de d'éthylène glycol, à la fois par hydrogénation et par photolyse.

4. Photolyse du glycolaldéhyde en phase solide

4.1. Photolyse d'analogues de glaces de glycolaldéhyde à 10 K

La figure 4.15 présente les spectres IR du glycolaldéhyde avant et après photolyse. Afin de caractériser au mieux les produits, le spectre avant-après photolyse est calculé.

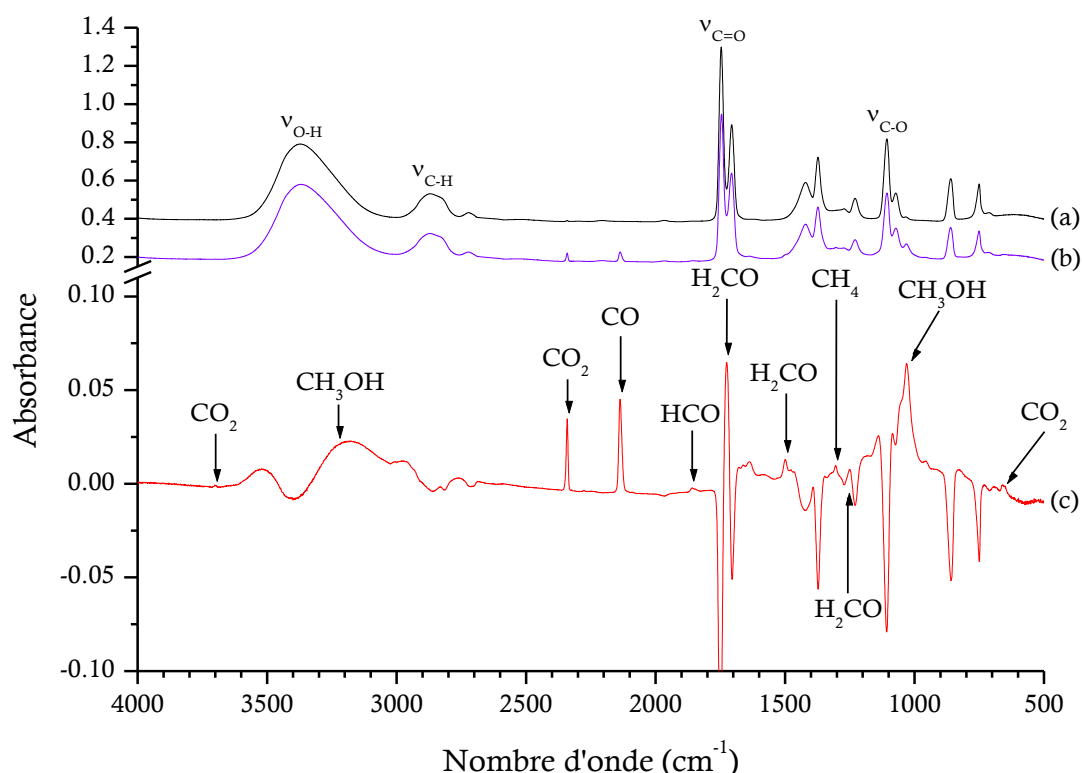


Figure 4.15 : Spectres IR d'une glace de glycolaldéhyde (a) avant irradiation VUV et (b) après irradiation VUV pendant 30 min comparés au (c) spectre différence après-avant irradiation VUV.

La figure 4.15 montre que l'irradiation du glycolaldéhyde mène à la formation de CO détecté à 2137 cm⁻¹ (Ewing & Pimentel 1961; Sandford et al. 1988) et CO₂ détecté à 655 et 2341 cm⁻¹ (Sandford & Allamandola 1990 ; Isokoski et al. 2013). Des molécules organiques sont également observées telles que HCO à 1859 cm⁻¹ (Milligan et Jacox 1964 ; Ryazantsev et al. 2017), CH₄ à 1305 cm⁻¹ (Chapados & Cabana 1972 ; Gálvez et al. 2009), H₂CO à 1251, 1499 et 1726 cm⁻¹ (Schneider et Bernstein 1956 ; Pirim et Krim 2014) et CH₃OH à 1031 et 3270 cm⁻¹ (Falk and Whalley 1961 ; Palumbo et al. 1999).

Outre le méthanol d'autres signaux sont observés dans la région C-O entre 1000 et 1100 cm^{-1} . La présence des pics à 1084 et 1052 cm^{-1} pourrait indiquer la formation de l'éthylène glycol (Buckley et Giguère 1967 ; Hudson et al. 2005). Toutefois, le pic à 1084 cm^{-1} peut également correspondre au radical HCO (Milligan et Jacox 1964 ; Ryazantsev et al. 2017). Cependant l'analyse de la bande la plus intense de HCO à 1859 cm^{-1} , indique que ce radical est formé en petite quantité et que ses bandes plus faibles le caractérisant ne sont pas détectées. En effet, HCO présente une autre bande caractéristique à 2480 cm^{-1} non observée dans le spectre différence après-avant irradiation du glycolaldéhyde. Cette bande présentant une intensité relative proche de la bande à 1084 cm^{-1} , il est alors probable que cette dernière ne soit pas détectable et ainsi pas liée à HCO. Le signal à 1084 cm^{-1} est ainsi uniquement attribué à l'éthylène glycol. Cependant, l'observation du spectre différence montre que le pic à 1052 cm^{-1} également attribué à l'éthylène glycol est plus intense que dans le spectre de référence de l'éthylène glycol. Cette différence d'intensité relative peut être liée à la présence d'autres molécules dans la glace. En effet le méthanol peut en glace former des complexes avec d'autres molécules telles que CO qui peuvent absorber dans cette région.

Afin d'identifier les complexes pouvant être formés, les colonnes de densité des principaux produits sont calculées à partir de l'intégration des bandes et des coefficients d'absorption associés. Les colonnes de densité des produits formés après photolyse du glycolaldéhyde à 10 K sont présentées dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Colonne de densité des produits formés après photolyse du glycolaldéhyde à 10 K pendant 30 min (^aBouilloud et al. 2015).

Molécule	CO	CO ₂	CH ₄	HCO	H ₂ CO	CH ₃ OH
Bande d'intégration (cm^{-1})	2137	2341	1305	1859	1499	1031
Borne d'intégration (cm^{-1})	2158-2116	2356-2331	1315-1295	1879-1828	1520-1486	1100-960
Intégration	0,694	0,318	0,041	0,048	0,107	1,952
A (cm molec.^{-1}) ^a	$1,1 \times 10^{-17}$	$7,6 \times 10^{-17}$	$8,0 \times 10^{-18}$	$1,5 \times 10^{-17}$	$5,1 \times 10^{-18}$	$1,1 \times 10^{-17}$
N (molec. cm^{-2})	$7,1 \times 10^{16}$	$4,8 \times 10^{15}$	$5,8 \times 10^{15}$	$3,6 \times 10^{15}$	$2,4 \times 10^{16}$	$2,1 \times 10^{17}$

Le calcul des colonnes de densité montre que le méthanol est le produit majoritaire de l'irradiation du glycolaldéhyde. La colonne de densité de CO de $7,2 \times 10^{16}$ molec. cm^{-2} montre que CO est le deuxième produit le plus abondant après irradiation. Les colonnes de densité ont été normalisées à la colonne de densité du produit le plus abondamment formé, le méthanol. La colonne de densité relative de CO est de 57,1 %. Les colonnes de densité relatives de CO₂, CH₄ et HCO et H₂CO sont respectivement de 3,9 %, 4,7 %, 3,0 % et 19.3 %.

L'addition des colonnes de densité des produits montre que la production totale est de $2,3 \times 10^{17}$ molec. cm^{-2} . Il convient alors de comparer cette formation de produits aux colonnes de densité du glycolaldéhyde.

Les colonnes de densité du glycolaldéhyde sont calculées à partir de la bande à 860 cm^{-1} , bande intense et non impactée par les signaux des produits issus de la photolyse.

Le coefficient d'absorption associé à la bande à 860 cm^{-1} et utilisé pour le calcul des colonnes de densité du glycolaldéhyde est $A_{860} = 3,4 \times 10^{-18} \text{ cm molec.}^{-1}$ (Hudson et al. 2005). Les colonnes de densité du glycolaldéhyde sont de $1,7 \times 10^{18}$ molec. cm^{-2} avant irradiation et $1,2 \times 10^{18}$ molec. cm^{-2} après irradiation VUV. Ainsi $5,0 \times 10^{17}$ molec. cm^{-2} sont consommés durant la photolyse, soit 29,4 % du glycolaldéhyde de départ.

Toutes les molécules identifiées comme produits contiennent un carbone tandis que le glycolaldéhyde, le réactif en contient deux. La photolyse d'une molécule de glycolaldéhyde va alors mener à la formation de deux produits. Ainsi, 5×10^{17} molec. cm^{-2} de glycolaldéhyde sont consommés pour former $1,0 \times 10^{18}$ molec. cm^{-2} de produits carbonés. Les calculs de colonnes de densité montrent alors que 23,0 % du glycolaldéhyde consommé durant la photolyse sont transformés en CO, CO₂, CH₄, HCO, H₂CO et CH₃OH. Cependant il est possible que ce pourcentage soit sous estimé car il est probable qu'une partie de CO, HCO ou CH₄ formé désorbe lors de la photolyse.

Outre la désorption des produits de réaction du glycolaldéhyde, les 77,0 % de réactifs non transformés en produits carbonés précédents peuvent correspondre à des produits non identifiés dans les glaces tels que des complexes ou des radicaux. En effet, des épaulements sont observés dans la région C-O entre 950 et 1100 cm^{-1} et peuvent correspondre à des molécules organiques complexes ou à des complexes avec le méthanol. Le calcul des colonnes de densité a montré que les complexes plus favorables pouvant être formés sont CH₃OH:CO et CH₃OH:H₂CO. Le complexe CH₃OH:CO a précédemment été étudié et absorbe dans la région de CO à 2152 cm^{-1} (Xia et McKellar 2001). Cependant ce pic n'est pas visible car il peut être occulté par la large bande de CO située entre 2110 et 2158 cm^{-1} .

Ainsi, dans les expériences de photolyse en glace, en plus de CO et CO₂, de nombreuses molécules organiques telles que HCO, H₂CO et CH₂OH sont formées. La photolyse du méthanol mène également à la formation de molécules organiques présentées dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Positions spectrales des produits détectés à 10 K après la photolyse du glycolaldéhyde (^aHudson et Moore 2000 ; ^bMaity et al. 2007; ^cIsokoski et al. 2013).

Position spectrale (cm ⁻¹)		Produits de photolyse
Expérience	Littérature ^{a,b,c}	
655	657	CO ₂
1031	1032	CH ₃ OH
1052	1046	HOCH ₂ CH ₂ OH
1084	1087	HOCH ₂ CH ₂ OH
1251	1256	H ₂ CO
1305	1301	CH ₄
1499	1500	H ₂ CO
1726	1716	H ₂ CO
1859	1860	HCO
2137	2134	CO
2341	2341	CO ₂
3270	3272	CH ₃ OH

Afin de mieux caractériser les photoproduits, une expérience de photolyse isolée en matrice de néon est réalisée. Cette expérience va d'une part permettre d'isoler les produits de réaction très réactifs et d'autres part d'identifier des produits qui seraient occultés par les bandes du glycolaldéhyde.

4.2. Photolyse du glycolaldéhyde isolé en matrice de néon à 3 K

La figure 4.16 présente le spectre du glycolaldéhyde dilué dans le néon avant et après photolyse.

L'analyse des spectres présentés dans la figure 4.16 permet d'identifier qu'une grande partie du glycolaldéhyde est consommé durant la photolyse. Les mesures d'intégrales effectuées sur plusieurs bandes du glycolaldéhyde avant et après photolyse montrent qu'environ 97 % du glycolaldéhyde sont consommés durant la photolyse.

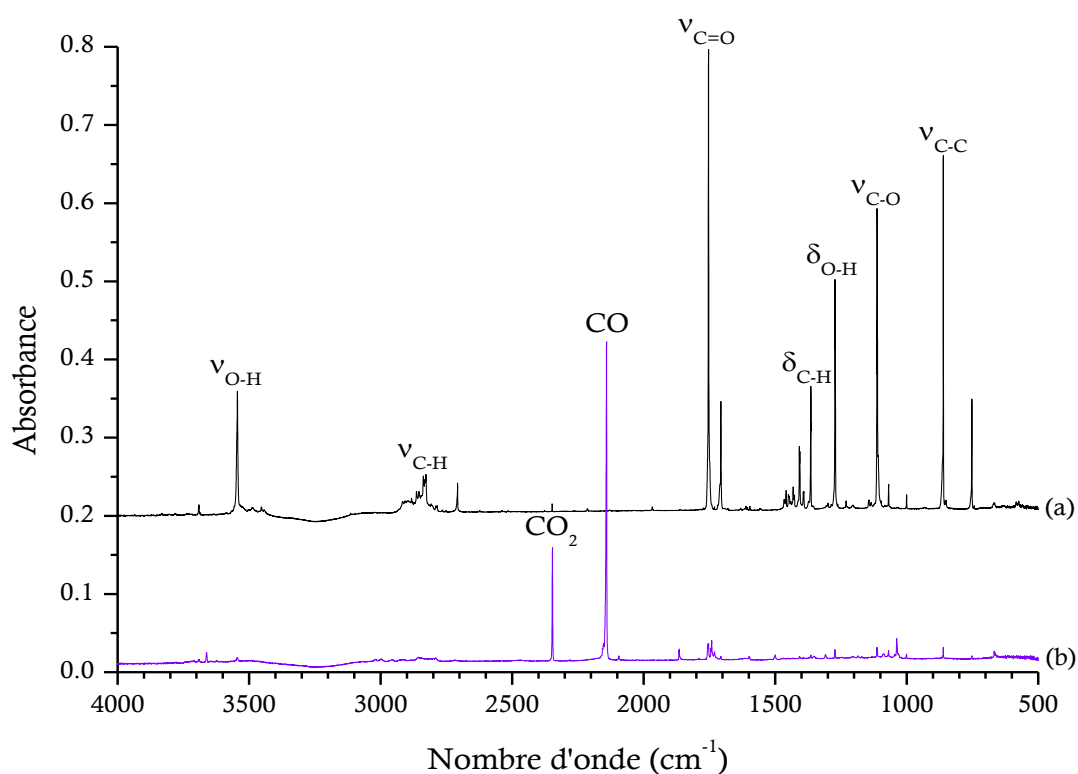


Figure 4.16 : Spectres IR du glycolaldéhyde isolé en matrice de néon à 3 K (a) avant irradiation VUV et (b) après irradiation VUV pendant 30 min.

La présence des pics intenses à 2141 et 2346 cm^{-1} montre que, respectivement CO et CO_2 sont les produits majoritaires de la photolyse. Les autres produits de réaction sont formés en plus faible quantité par rapport à CO et CO_2 et sont alors difficilement discernables dans la figure 4.16 (b). Ainsi, afin d'identifier les produits formés en plus faible quantité le spectre différence après-avant irradiation est calculé et présenté dans la figure 4.17.

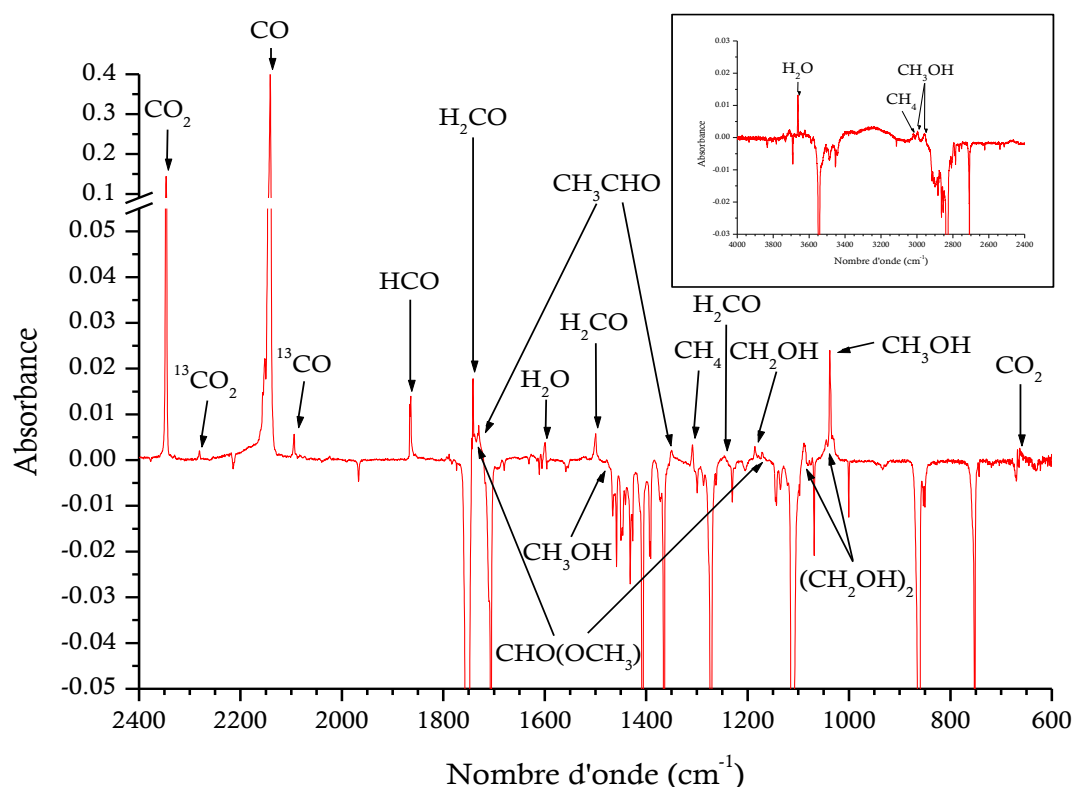


Figure 4.17 : Spectre différence après-avant irradiation VUV du glycolaldéhyde à 3 K.

L'analyse du spectre différence permet d'identifier le pic à 654 cm^{-1} pouvant être attribué à CO_2 . De plus, les faibles pics à 2094 et 2281 cm^{-1} indiquent respectivement la présence des isotopes ^{13}CO et $^{13}\text{CO}_2$ (Vetter et al. 2000). La molécule organique la plus abondante des glaces, le méthanol, est également détectée en matrice à 1031 cm^{-1} . La matrice permet d'identifier d'autres bandes correspondant au méthanol à 1476 , 2958 et 2997 cm^{-1} (Luna et al. 2018). Elle permet de également de détecter de manière plus complète H_2CO avec la présence de ses pics caractéristiques à 1246 , 1500 et 1742 cm^{-1} (Harvey et Ogilvie 1962). Le méthane est détecté dans la matrice à 1308 et 3019 cm^{-1} (Govender et Ford 2000) tandis que HCO est détecté à 1865 cm^{-1} (Milligan et Jacox 1964). Le radical CH_2OH est également identifié à 1185 cm^{-1} (Milligan et Jacox 1973).

Les molécules organiques complexes sont plus facilement discernables dans les expériences en matrice. L'éthylène glycol, détecté en glace est également identifié en matrice avec la présence de ses bandes caractéristiques les plus intenses à 1045 et 1088 cm^{-1} . Dans le cas de la matrice, la bande à 1045 cm^{-1} ne peut être confondue avec la bande C-O du complexe qui absorbe à 1038 cm^{-1} (Chin et al. 2014).

D'autres molécules organiques sont également identifiées avec les bandes caractéristiques à 1346 et 1730 cm^{-1} pour CH_3CHO (Hudson et Ferrante 2020) et 1171 et 1733 cm^{-1} pour $\text{CHO}(\text{OCH}_3)$ (Modica et Palumbo 2010). Ainsi la matrice permet d'identifier un grand nombre de produits de photolyse. Le tableau 4.5 résume ces produits de photolyse détectés après irradiation du glycolaldéhyde en matrice de néon à 3 K.

Tableau 4.5 : Positions spectrales des produits détectés à 3 K après la photolyse du glycolaldéhyde/Ne (^aGerakines et al. 1996, ^bButscher et al. 2017, ^cHudson et Ferrante 2020, ^dTerwisscha van Scheltinga et al. 2021, ^eSpectre de méthanol à 10 K).

Position spectrale (cm^{-1})		Produits de photolyse
Expérience	Littérature ^{a,b,c,d}	
654	660	CO_2
1038	1031 ^e	CH_3OH
1045	1046	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
1088	1087	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
1171	1161	$\text{CHO}(\text{OCH}_3)$
1185	1183	CH_2OH
1246	1245	H_2CO
1308	1304	CH_4
1350	1346	CH_3CHO
1476	1474 ^e	CH_3OH
1500	1499	H_2CO
1600	1600	H_2O
1730	1721	CH_3CHO
1738	1733	$\text{CHO}(\text{OCH}_3)$
1742	1742	H_2CO
1865	1864	HCO
2094	2093	^{13}CO
2141	2143	CO
2281	2281	$^{13}\text{CO}_2$
2346	2347	CO_2
2471	2482	HCO
2958	2954 ^e	CH_3OH
2997	2995 ^e	CH_3OH
3019	3011	CH_4

4.3. Chemins réactionnels de la photolyse du glycolaldéhyde

L'irradiation d'une glace de glycolaldéhyde conduit à la formation de radicaux tels que HCO et de petites molécules telles que CH₄, CO, CO₂ et H₂CO. Des molécules organiques complexes telles que CH₃OH et HOCH₂CH₂OH sont également observées. L'irradiation du glycolaldéhyde en matrice a également permis de détecter les mêmes molécules qu'en glace avec en plus H₂O ainsi que d'autres molécules organiques telles que le radical CH₂OH, CH₃CHO et CHO(OCH₃).

Le méthanol formé est un produit primaire, directement issu de la photolyse du glycolaldéhyde (Réaction 4.9).



La photolyse du glycolaldéhyde peut également conduire à la formation des radicaux CH₂OH et HCO (Réaction 4.8). Le radical CH₂OH identifié en matrice peut également être formé comme produit secondaire de la photolyse du glycolaldéhyde. En effet une des voies de photolyse du glycolaldéhyde (Bacher et al. 2001 ; Zhu et Zhu 2010) propose la rupture de liaison C-H menant à la formation du radical COCH₂OH et d'un hydrogène atomique (Réaction 4.11). Cependant COCH₂OH n'étant pas détecté, l'hypothèse proposée est qu'il est photolysé pour former CO et CH₂OH (Réaction 4.23).



Le radical CH₂OH peut également être formé (Réaction 4.24) par la photolyse du méthanol (Wen et al. 1994 ; Laas et al. 2010).



La photolyse du méthanol peut également mener à la formation de H₂CO (Réaction 4.25). Le formaldéhyde peut aussi être formé par l'irradiation de CH₂OH (Réaction 4.26).



Une autre molécule, le radical HCO, est détectée dans les glaces et en matrice. Ce radical peut être formé par la photolyse du glycolaldéhyde (Réaction 4.8) et également par photolyse (Réaction 4.27) du formaldéhyde ([Butscher et al. 2016](#)).



Le monoxyde de carbone est également détecté après photolyse du glycolaldéhyde. Dans nos conditions expérimentales de nombreuses voies de formation de CO peuvent être envisagées. Il peut être formé comme produit primaire de la photolyse du méthanol (Réaction 4.9). Il peut également être formé de manière secondaire par photolyse de COCH₂OH, radical issu de la photolyse du glycolaldéhyde (Réaction 4.23).



Les études expérimentales de photolyse sur des analogues de glaces interstellaires ([Gerakines et al. 1996](#) ; [Butscher et al. 2016](#)) montrent que CO peut être formé par irradiation de H₂CO (Réaction 4.28) et HCO (Réaction 4.29).



Dans les glaces interstellaires, CO peut être oxydé en CO₂ (Réaction 4.30) par réaction avec OH ([Garrod et Pauly 2011](#)).



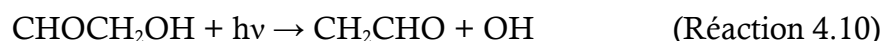
Le radical OH peut également réagir avec l'hydrogène libéré pendant l'irradiation du glycolaldéhyde et ses produits de photolyse pour former H₂O (Réaction 4.31).



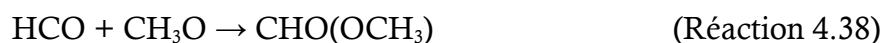
Le radical OH peut être formé par l'irradiation du méthanol (Réaction 4.32). La rupture de la liaison C-O du méthanol par photolyse permet également de former le radical CH₃, qui, hydrogéné se transforme en CH₄ (Réaction 4.33), produit détecté après photolyse du glycolaldéhyde en glace et en matrice. Cependant, CH₃ présentant une bande caractéristique à 613 cm⁻¹ (Milligan et Jacox 1967) n'est pas détecté après photolyse du glycolaldéhyde. Le méthane peut aussi être formé directement par l'irradiation du méthanol (Réaction 4.34).



Outre la formation de méthanol, de nombreuses molécules organiques sont détectées après photolyse du glycolaldéhyde. L'acétaldéhyde peut être formé en deux étapes. La photolyse du glycolaldéhyde peut mener à la formation de CH₂CHO et OH (Réaction 4.10). Le radical CH₂CHO peut réagir avec l'hydrogène atomique pour former CH₃CHO (Réaction 4.35). L'acétaldéhyde peut également être formé par recombinaison radicalaire entre CH₃ et HCO (Réaction 4.36)



Le formiate de méthyle est également formé en deux étapes. L'irradiation du méthanol peut mener à la formation du radical OCH₃ (Réaction 4.37) qui par recombinaison radicalaire avec HCO (Réaction 4.38) forme CHO(OCH₃).



L'éthylène glycol est formé par recombinaison radicalaire entre les radicaux CH₂OH (Réaction 4.7) formés lors de l'irradiation du glycolaldéhyde et ses produits de photolyse.



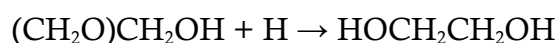
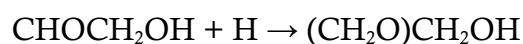
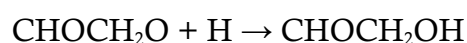
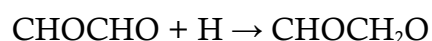
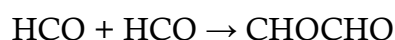
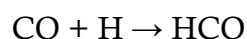
5. Conclusion astronomique

Dans ce chapitre, la réactivité du glycolaldéhyde dans les conditions du milieu interstellaire a été étudiée par spectroscopie IR et spectrométrie de masse par la simulation de deux réactions : l'hydrogénation et la photolyse.

L'hydrogénation du glycolaldéhyde a été réalisée afin de valider ou d'infirmer le modèle astrophysique prédisant la formation de l'éthylène glycol par la réaction $\text{CHOCH}_2\text{OH} + \text{H}$. Afin de mettre en lumière la formation de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ par la réaction $\text{CHOCH}_2\text{OH} + \text{H}$ en phase solide, le spectre différence après-avant hydrogénation du glycolaldéhyde est comparé au spectre de l'éthylène glycol en phase solide à 10 K. Cette comparaison permet de voir la consommation du glycolaldéhyde et la formation de l'éthylène glycol par la détection de ses bandes IR caractéristiques correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-O, C-H et O-H. De plus, le suivi par spectrométrie de masse des fragments caractéristiques libérés lors du chauffage confirme la formation de l'éthylène glycol durant l'hydrogénation, du glycolaldéhyde. Les résultats sont ainsi en accord avec le modèle astrophysique suggérant le glycolaldéhyde comme précurseur de l'éthylène glycol dans les régions où prédominent les réactions d'hydrogénation. Les résultats présentés montrent que l'éthylène glycol peut être également être formé par la photolyse du glycolaldéhyde. Deux mécanismes de formation de l'éthylène glycol sont proposés dans le milieu interstellaire.

Le mécanisme réactionnel 1 correspond à la voie de formation de l'éthylène glycol par hydrogénation. Il commence par l'hydrogénation de CO menant à la formation de HCO. Les radicaux HCO vont se dimériser pour former le glyoxal. Les modèles astrophysiques supposent qu'une fois formé, le glyoxal est hydrogéné pour former le radical CHOCH_2O qui réagit avec un hydrogène atomique pour former le glycolaldéhyde. De manière similaire au glyoxal, le glycolaldéhyde est hydrogéné pour former le radical $(\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$ qui est successivement hydrogéné pour former l'éthylène glycol.

Mécanisme 1

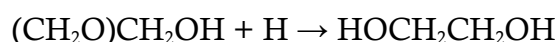
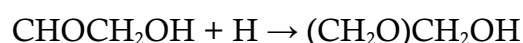
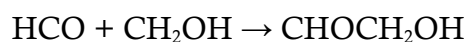
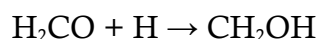
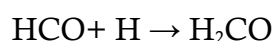
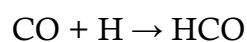


Cependant les études menées sur des analogues de glaces interstellaires montrent que certaines réactions ne se produisent pas dans le milieu interstellaire. Concernant le mécanisme 1, il a été montré dans le précédent chapitre que l'hydrogénation du glyoxal ne mène pas à la formation du glyoxal mais plutôt à sa fragmentation en CO et H₂CO. Dans ce contexte de recherche de lien entre glyoxal et glycolaldéhyde des expériences en phase solide ont été réalisées afin d'étudier la formation et la réactivité de HCO produit par photolyse VUV de H₂CO (Butscher et al. 2017). Après photolyse du formaldéhyde, le radical HCO est formé de manière efficace. Lors du chauffage entre 50 et 70 K, il réagit avec les autres fragments de photolyse du formaldéhyde pour principalement former du glycolaldéhyde et le glyoxal n'est pas détecté. Tandis que les réactions induites thermiquement mènent à la formation du glycolaldéhyde et de l'éthylène glycol, la dimérisation de HCO conduit à la formation de CO et H₂CO plutôt que le glyoxal. Cependant le mécanisme 1 propose la formation du glyoxal pour former le glycolaldéhyde.

Ainsi, bien que la réaction d'hydrogénation du glycolaldéhyde menant à la formation de l'éthylène glycol puisse se produire dans les analogues de glaces soumis aux conditions extrêmes du milieu interstellaire, la réaction de dimérisation de HCO formant le glyoxal et l'hydrogénation du glyoxal formant le glycolaldéhyde ne sont pas observées dans les analogues de glaces interstellaires.

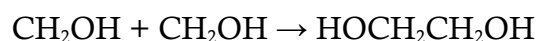
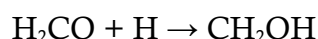
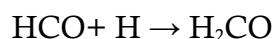
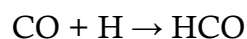
Ainsi, à partir de ces résultats, il convient de corriger le mécanisme 1. Il commence par l'hydrogénation successive de CO menant à la formation de HCO, H₂CO et CH₂OH. Les radicaux HCO et CH₂OH vont se recombiner pour former le glycolaldéhyde. Le glycolaldéhyde est hydrogéné pour former le radical (CH₂O)CH₂OH qui réagit avec l'hydrogène atomique pour former l'éthylène glycol.

Mécanisme 1 corrigé

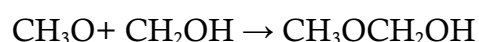


Le mécanisme réactionnel 2 correspond à la voie de formation de l'éthylène glycol par recombinaison radicalaire. De manière analogue au premier chemin réactionnel, CO est successivement hydrogéné pour former HCO, H₂CO et CH₂OH. Cependant plutôt que de réagir avec HCO, le radical CH₂OH se dimérise pour former l'éthylène glycol.

Mécanisme 2



L'hydrogénation du formaldéhyde peut également mener à la formation du radical CH₃O en plus de CH₂OH ([Charnley et Rodgers 2005](#)). Le radical CH₂OH est plus stable d'environ 40 kJ/mol que son isomère le radical CH₃O ([Nguyen et al. 2019](#)). Cependant, le radical CH₃O a été détecté dans le milieu interstellaire ([Cernicharo et al. 2012](#)) tandis que le CH₂OH n'a pas encore été détecté malgré la récente mesure de son spectre millimétrique ([Bermudez et al. 2017](#)). Sa non détection peut être expliquée par sa forte réactivité, et en particulier son hydrogénation menant à la formation du méthanol, sa réaction avec HCO formant le glycolaldéhyde et sa dimérisation formant l'éthylène glycol. Plus récemment le méthoxyméthanol dont le spectre millimétrique a dernièrement été enregistré ([Motiyenko et al. 2018](#)) a été détecté dans le milieu interstellaire ([McGuire et al. 2017](#)). Cette molécule formée par la recombinaison entre CH₃O et CH₂OH peut également expliquer la réactivité et la non détection de CH₂OH.



Par conséquent, dans le milieu interstellaire l'éthylène glycol peut être formé par hydrogénation ou par recombinaison radicalaire. Ainsi les réactions d'hydrogénation vont tendre à augmenter la quantité d'éthylène glycol et à diminuer la quantité de glycolaldéhyde. Ces résultats sont en accord avec les observations astronomiques.

En effet dans les régions où le glycolaldéhyde et l'éthylène glycol sont détectés de manière simultanée telles que le centre galactique Sgr B2 (Hollis et al. 2000; Hollis et al. 2002), et la protoétoile NGC 1333 IRAS2A (Maury et al. 2014; Coutens et al. 2015), les rapports d'abondance de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}/\text{CHOCH}_2\text{OH}$ sont compris entre 1 et 15 (Rivilla et al. 2017). Ce rapport varie entre 3 et 6 en phase gaz dans les proto-étoiles NGC 1333 IRAS2A et IRAS 16293-2422 (Jørgensen et al. 2012). L'observation des rapports d'abondance montre que dans la plupart des régions du milieu interstellaire l'éthylène glycol est plus abondant que le glycolaldéhyde. Ainsi, la présence du glycolaldéhyde et de l'éthylène glycol dans les mêmes environnements dominés par les réactions d'hydrogénation pouvant former l'éthylène glycol et les réactions de photolyse menant à la formation de radicaux qui se recombinent pour former l'éthylène glycol montre qu'il existe un lien chimique entre ces molécules.

Bien que l'hydrogénation du glycolaldéhyde conduise quasi uniquement à la formation de l'éthylène glycol, sa photolyse mène à la formation de nombreuses molécules organiques. En plus de l'éthylène glycol, la photolyse du glycolaldéhyde mène à la formation de l'acétaldéhyde et du formiate de méthyle. L'étude de la réactivité du glycolaldéhyde montre qu'il constitue ainsi une molécule centrale pour la formation de molécules organiques complexes. En dehors du méthane, toutes les molécules formées contiennent de l'oxygène et sont à des degrés d'oxydation différents. En effet en dehors de CO et CO₂, des alcools, des aldéhydes et des esters sont formés après la photolyse du glycolaldéhyde. Il serait alors intéressant de voir comment ces molécules organiques complexes réagissent dans des environnements différents et en particulier en présence d'oxygène pouvant augmenter leur degré d'oxydation. Ainsi l'oxydation de molécules organiques complexes dans les conditions du milieu interstellaire a été choisie comme sujet d'étude et sera l'objet du chapitre 5.

Références bibliographiques

- Álvarez-Barcia S., Russ P., Kästner J., Lamberts T., 2018, "Hydrogen transfer reactions of interstellar complex organic molecules", MNRAS, 479, 2007
- Bacher C., Tyndall G. S., Orlando J. J., 2001, "The atmospheric chemistry of glycolaldehyde", J. Atmos. Chem., 39, 171
- Beltrán M. T., Codella C., Viti S., Neri R., Cesaroni R., "First detection of glycolaldehyde outside the galactic center", 2009, ApJ, 690, L93
- Bennett C. J., Kaiser R. I., 2007, "On the formation of glycolaldehyde (HCOCH_2OH) and methyl formate (HCOOCH_3) in interstellar ice analogs", ApJ, 661, 899
- Bermudez C., Bailleux S., Cernicharo J., 2017, "Laboratory detection of the rotational-tunnelling spectrum of the hydroxymethyl radical, CH_2OH ", A&A 598, A9
- Biver N., Bockelée-Morvan D., Debout V., Crovisier J., Boissier J., Lis D. C., Dello Russo N., Moreno R., Colom P., Paubert G., Vervack R., Weaver H. A., 2014, "Complex organic molecules in comets C/2012 F6 (Lemmon) and C/2013 R1 (Lovejoy): detection of ethylene glycol and formamide", A&A, 566, L5
- Biver N., Bockelée-Morvan D., Moreno R., Crovisier J., Colom P., Lis D. C., Sandqvist A., Boissier J., Despois D., Milam S. N., 2015, "Ethyl alcohol and sugar in the comet C/2014 Q2 (Lovejoy)", Sci. Adv., 1, no. 9, id.1500863
- Bleda E. A., Yavuz I., Altun Z., Trindle C., 2013, "Computational Thermochemistry of Glycolaldehyde", Int. J. Quantum Chem., 113, 1147
- Boamah M. D., Sullivan K. K., Shulenberger K. E., Soe C. M., Jacob L. M., Yhee F. C., Atkinson K. E., Boyer M. C., Haines D. R., Arumainayagam C. R., 2014, "Low-energy electron-induced chemistry of condensed methanol: implications for the interstellar synthesis of prebiotic molecules", Faraday Discuss., 168, 249
- Bouilloud M., Fray N., Bénilan Y., Cottin H., Gazeau M.-C., Jolly A., 2015, "Bibliographic review and new measurements of the infrared band strengths of pure molecules at 25 K: H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , NH_3 , CH_3OH , HCOOH and H_2CO ", MNRAS, 451, 2145
- Boyer M. C., Rivas N., Tran A. A., Verish C. A., Arumainayagam C. R., 2016, "The role of low-energy (≤ 20 eV) electrons in astrochemistry", Surface Science, 652, 26
- Breslow R., 1959, "On the mechanism of the formose reaction", Tetrahedron Lett., 21, 22
- Brouillet N., Despois D., Lu X.-H., Baudry A., Cernicharo J., Bockelée-Morvan D., Crovisier J., Biver N., 2015, "Antifreeze in the hot core of Orion, first detection of ethylene glycol in Orion-KL", A&A, 576, A129
- Buckley P., Giguère P. A., "Infrared studies on rotational isomerism. I. Ethylene glycol" 1967, Can. J. Chem., 45, 397

Buckley P., Giguère P. A., 1967, "Infrared studies of rotational isomerism. I. Ethylene glycol", *Can. J. Chem.*, 45, 397

Butscher T., Duvernay F., Theule P., Danger G., Carissan Y., Hagebaum-Reignier D., Chiavassa, T., 2015, "Formation mechanism of glycolaldehyde and ethylene glycol in astrophysical ices from HCO[•] and [•]CH₂OH recombination: an experimental study", *MNRAS*, 453, 158

Butscher T., Duvernay F., Danger G., Chiavassa T., 2016, "Radical-induced chemistry from VUV photolysis of interstellar ice analogues containing formaldehyde", *A&A*, 593, A60

Butscher T., Duvernay F., Rimola A., Segado-Centellas M., Chiavassa T., 2017, "Radical recombination in interstellar ices, a not so simple mechanism", *PCCP*, 19, 2857

Butlerow A., 1861, "Bildung einer zuckerartigen Substanz durch Synthese", *Justus Liebigs Ann. Chem.* 120, 295-298

Carbonniere P., Pouchan C., 2012, "Modelization of vibrational spectra beyond the harmonic approximation from an iterative variation-perturbation scheme: the four conformers of the glycolaldehyde", *Theor. Chem Acc.*, 131, 1183

Cernicharo J., Marcelino N., Roueff E., Gerin M., Jiménez-Escobar A., Muñoz-Caro G. M., 2012, "Discovery of the methoxy radical, CH₃O, toward B1: dust grain and gas-phase chemistry in cold dark clouds", *ApJL*, 759, L43

Chapados C., Cabana A., 1972, "Infrared spectra and structures of solid CH₄ and CD₄ in phases I and II", *Can. J. Chem.*, 50, 3521

Charnley S., Rodgers S., 2005, "Pathways to Molecular Complexity", *Proceedings of the International Astronomical Union*, 231, 237

Chin W., Chevalier M., Thon R., Pollet R., Ceponkus J., Crépin C., 2014, "Photochemistry of glycolaldehyde in cryogenic matrices", *J. Chem. Phys.*, 140, 224319

Coutens A., Persson M. V., Jørgensen J. K., Wampfler S. F., Lykke J. M., "Detection of glycolaldehyde toward the solar-type protostar NGC 1333 IRAS2A", 2015, *A&A*, 576, A5

Crovisier J., Bockelée-Morvan D., Colm P., Biver N., Despois, Lis D. C., 2004, "Ethylene glycol in comet C/1999 O1 (Hale-Bopp)", *A&A*, 418, L35

Ewing G. E., Pimentel G. C., 1961, "Infrared spectrum of solid carbon monoxide", *J. Chem. Phys.*, 35, 925

Fedoseev G., Cuppen H. M., Ioppolo S., Lamberts T., Linnartz H., 2015, "Experimental evidence for glycolaldehyde and ethylene glycol formation by surface hydrogenation of CO molecules under dense molecular cloud conditions", *MNRAS*, 448, 1288

Fuente A., Cernicharo J., Caselli P., McCoey C., Johnstone D., Fich M., van Kempen T., Palau A., Yıldız U. A., Tercero B., López A., 2014, "The hot core towards the intermediate-mass protostar NGC 7129 FIRS 2", *A&A*, 568, A65

Gálvez Ó., Maté B., Herrero V. J., Escribano R., 2009, "Spectroscopic effects in H₂O/CH₄ ices", *ApJ*, 703, 2101

Garrod R. T., Pauly T., 2011, "On the formation of CO₂ and other interstellar ices", *ApJ*, 735, 15

Gerakines P. A., Schutte W. A., Ehrenfreund P., 1996, "Ultraviolet processing of interstellar ice analogs", *A&A*, 312, 289

Goesmann F., Rosenbauer H., Bredehöft J. H., Cabane M., Ehrenfreund P., Gautier T., Giri C., Krüger H., Le Roy L., MacDermott A. J., McKenna-Lawlor S., Meierhenrich U. J., Muñoz Caro G. M., Raulin F., Roll R., Steele A., Steininger H., Sternberg R., Szopa C., Thiemann W., and Ulamec S., 2015, "Organic compound on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry", *Science*, 349, aab0689

Govender M. G., Ford T. A., 2000, "The infrared spectrum of matrix-isolated methane-rotation or dimerization?", *J. Mol. Struct.*, 550, 445

Falk M., Whalley E., 1961, "Infrared spectra of methanol and deuterated methanols in gas, liquid and solid phases", *J. Chem. Phys.*, 34, 1554

Halfen D. T., Apponi A. J., Woolf N., Polt R., Ziurys L. M., 2006, "A systematic study of glycolaldehyde in Sagittarius B2(N) at 2 and 3 mm: criteria for detecting large interstellar molecules", *ApJ*, 639, 237

Harvey K. B., Ogilvie J. F., 1962, "Infrared absorption of formaldehyde at low temperature - Evidence for multiple trapping sites in an argon matrix", *Can. J. Chem.*, 40, 85

Hollis J. M., Lovas F. J., Jewell P. R., 2000, "Interstellar glycolaldehyde: the first sugar" *ApJ*, 540, L107

Hollis J. M., Vogel S. N., Snyder L. E., Jewell P. R., Lovas F. J., 2001, "The spatial scale of glycolaldehyde in the galactic center", *ApJL*, 554, L81

Hollis J. M., Lovas F. J., Jewell P. R., Coudert L. H., 2002, "Interstellar antifreeze: ethylene glycol", *ApJL*, 571, L59

Hollis J. M., Jewell P. R., Lovas F. J., Remijan A., 2004, "Green bank telescope observations of interstellar glycolaldehyde: low-temperature sugar" *ApJL*, 613, L45

Hudson R. L., Moore M. H., Cook A. M., 2005, "IR characterization and radiation chemistry of glycolaldehyde and ethylene glycol ices", *Adv. Space Res.*, 36, 184

Hudson R. L., Ferrante R. F., 2020, "Quantifying acetaldehyde in astronomical ices and laboratory analogues: IR spectra, intensities, ^{13}C shifts, and radiation chemistry", *MNRAS*, 492, 283

Isokoski K., Poteet C. A., Linnartz H., 2013, "Highly resolved infrared spectra of pure CO_2 ice (15–75 K)", *A&A*, 555, A85

Jørgensen J. K., Favre C., Bisschop S. E., Bourke T. L., Schmalzl M., van Dishoeck E. F., 2012, "Detection of the simplest sugar, glycolaldehyde, in a solar-type protostar with ALMA", *ApJL*, 757, L4

Krim L., Jonusas M., 2019, "VUV Photolysis of $\text{CH}_4\text{--H}_2\text{O}$ mixture in methane-rich ices: Formation of large complex organic molecules in astronomical environments", *Low Temp. Phys.*, 45, 710

Le Roy L., Altwegg K., Balsiger H., Berthelier J.-J., Bieler A., Briois C., Calmonte U., Combi M. R., De Keyser J., Dhooghe F., Fiethe B., Fuselier S. A., Gasc S., Gombosi T. I., Hässig, Jäckel A., Rubin M., Tzou C.-Y., 2015, "Inventory of the volatiles on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from Rosetta/ROSINA", *A&A*, 583, A1

Laas J. C., Widicus Weaver S. L., Garrod R. T., Herbst E., 2010, "Methanol photodissociation and its effect on complex chemistry in the interstellar medium", *NASA Laboratory Astrophysics Workshop*, Edited by David R. Schultz., p.C43

Luna R., Molpeceres G., Ortigoso J., Satorre M. A., Domingo M., Maté B., 2018, "Densities, infrared band strengths, and optical constants of solid methanol", *A&A*, 617, A116

Maity S., Kaiser R. I., Jones B. M., "Formation of complex organic molecules in methanol and methanol-carbon monoxide ices exposed to ionizing radiation - a combined FTIR and reflectron time-of-flight mass spectrometry study 2015, *PCCP*, 17, 3081

Maury A. J., Belloche A., André P., Maret S., Gueth F., Codella C., Cabrit S., Testi L., Bontemps S., 2014, "First results from the CALYPSO IRAM-PdBI survey, II. Resolving the hot corino in the Class 0 protostar NGC 1333-IRAS2A", *A&A*, 563, L2

McGuire B. A., Shingledecker C. N., Willis E. R., Burkhardt A. M., El-Abd S., Motiyenko R. A., Brogan C. L., Hunter T. R., Margulès L., Guillemin J.-C., Garrod R. T., Herbst E., Remijan A. J., 2017, *ApJ Lett*, 581, L46

Milligan D. E., Jacox M. E., 1964, "Infrared spectrum of HCO ", *J. Chem. Phys.*, 41, 3032

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 N_2 matrices. The infrared spectrum of the free radical CH_3 ", *J. Chem. Phys.*, 47, 5146

- Milligan D. E., Jacox M. E., 1973, "Matrix isolation study of the vacuum-ultraviolet photolysis of methanol: The infrared spectrum of the CH₂OH free radical", *J. Mol. Spectrosc.*, 47, 148
- Modica P., Palumbo M. E., 2010, "Formation of methyl formate after cosmic ion irradiation of icy grain mantles", *A&A*, 519, A22
- Motiyenko R. A., Margulès L., Despois D., Guillemin J.-C., "Laboratory spectroscopy of methoxymethanol in the millimeter-wave range", 2018, *PCCP*, 20, 5509
- Nguyen T. L., Ruscic B., Stanton J. F. 2019, "A master equation simulation for the $\cdot\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$ reaction" *J. Chem. Phys.*, 150, 084105
- Palumbo M. E., Castorina A. C., Strazzulla G., 1999, "Ion irradiation study effects on frozen methanol", *A&A*, 342, 551
- Petitjean M., Reyès-Pérez E., Pérez D., Mirabel P., Le Calvé S., 2010, "Vapor Pressure Measurements of Hydroxyacetaldehyde and Hydroxyacetone in the Temperature Range (273 to 356) K", *J. Chem. Eng. Data*, 55, 252
- Pirim C., Krim L., 2014, "Hydrogenation of CO on interstellar dust: what is the role of water molecules?", *RSC Adv.*, 4, 15419
- Requena-Torres M. A., Martín-Pintado J., Martín S., Morris M.R., 2008, "The galactic center: the largest oxygen-bearing organic molecule repository", *ApJ*, 672, 352
- Rivilla V. M., Beltrán M. T., Cesaroni R., Fontani F., Codella C., Zhang Q., 2017, "Formation of ethylene glycol and other complex organic molecules in star-forming regions", *A&A*, 598, A59
- Ryazantsev S. V., Tyurin D. A., Feldman V. I., 2017, "Experimental determination of the absolute infrared absorption intensities of formyl radical HCO", *Spectrochimica Acta A*, 187, 39
- Sandford, S. A., Allamandola, L. J. Tielens A. G. G. M., Valero G. J., 1988, "Laboratory studies of the infrared spectral properties of CO in astrophysical ices", *ApJ*, 329, 498
- Sandford, S. A., Allamandola, L. J., 1990, "The physical and infrared spectral properties of CO₂ in astrophysical ice analogs", *ApJ*, 355, 357
- Sawodny W., Niedenzu K., Dawson J. W., 1967, "The vibrational spectrum of ethylene glycol", *Spectrochimica Acta A*, 23, 799
- Schneider, W. G., H. J. Bernstein., 1956, "Molecular association and infrared spectrum of solid formaldehyde and acetaldehyde", *Trans. Faraday Soc.* 52, 13
- Simons M. A. J., Lamberts T., Cuppen H. M., 2020, "Formation of COMs through CO hydrogenation on interstellar grains", *A&A*, 634, A52

Taquet V., López-Sepulcre A., Ceccarelli C., Neri R., Kahane C., Charnley S. B., "Constraining the abundances of complex organics in the inner regions of solar-type protostars" 2015, A&A, 804, 81

Terwisscha van Scheltinga J., Marcandalli G., McClure M. K., Hogerheijde M. R., Linnartz H., 2021, "Infrared spectra of complex organic molecules in astronomically relevant ice matrices. III. Methyl formate and its tentative solid-state detection", A&A, 651, A95

Vetter M., Jordan M., Brodyanski A. P., Jodl H. J., 2000, "IR-active matrix-isolated molecules (CO and CO₂) to Probe Host Crystal (N₂) quality", J. Phys. Chem. A, 104, 3698

Wen Y., Segall J., Dulligan M., Wittig C., 1994, "Photodissociation of methanol at 193.3 nm: Translational energy release spectra", J. Chem. Phys., 101, 5665

Wood P. M., Slater B., Raza Z., Viti S., Brown W. A., Burke D. J., 2013, "Glycolaldehyde formation via the dimerization of the formyl radical", ApJ, 777, 90

Xia C., McKellar A. R. W., 2001, "Infrared spectrum of the CH₃OH - CO complex in the C-O stretching region", Can. J. Phys., 79, 461

Zhu C., Zhu L., 2010, "Photolysis of glycolaldehyde in the 280-340 nm region", J. Phys. Chem., 114, 8384

CHAPITRE 5

Irradiation d'analogues de glaces
interstellaires composées de
 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$: vers la formation de
molécules organiques complexes
oxydées

Sommaire

1. Contexte astronomique	205
2. Analogues de glaces interstellaires et photolyse	213
2.1. Conditions de préparation des glaces de méthanol avec et sans oxygène	213
2.2. Présentation des expériences de photolyse	214
3. Photolyse du méthanol pur	215
3.1. Caractérisation IR du méthanol pur	215
3.2. Photolyse du méthanol pur à 10 K	217
3.3. Photolyse du méthanol en matrice de néon à 3 K	220
3.4. Chauffage d'une glace de méthanol irradiée entre 10 et 100 K	222
4. Irradiation du méthanol en présence d'oxygène moléculaire	224
4.1. Irradiation d'une glace de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 1/5$	225
4.2. Irradiation du méthanol en matrice d'oxygène moléculaire	229
4.3. Influence de la concentration d'oxygène dans l'irradiation du méthanol	233
4.4. Influence de l'oxygène sur les produits d'irradiation du méthanol pur	236
5. Mécanismes réactionnels de l'irradiation du méthanol pur et en présence de O_2	242
5.1. Mécanismes réactionnels de l'irradiation du méthanol pur	243
5.2. Mécanismes réactionnels de l'irradiation du méthanol en présence de O_2	246
6. Conclusion astronomique	250
Références bibliographiques	254

I. Contexte astronomique

Dans les chapitres précédents, les recherches se sont focalisées sur la formation de molécules organiques complexes d'abord par hydrogénation puis par photolyse. Bien que l'hydrogénation du glyoxal conduise à la formation de petites molécules telles que CO et H_2CO , l'hydrogénation du glycolaldéhyde conduit à la formation de molécules organiques complexes telles que l'éthylène glycol. La photolyse du glycolaldéhyde étudiée dans le chapitre précédent a permis de mettre en évidence la formation de molécules complexes telles que l'acétaldéhyde. Afin d'induire la formation d'autres molécules organiques complexes dans les conditions du milieu interstellaire, la photolyse de glaces binaires contenant une molécule organique est alors réalisée. Dans ce contexte de formation de molécules organiques complexes, le méthanol (CH_3OH) produit d'hydrogénation du glyoxal et de la photolyse du glycolaldéhyde été choisi comme molécule organique.

Le méthanol, le plus simple des alcools est une molécule centrale dans la chimie du milieu interstellaire qui a été observée dans de nombreuses régions de l'Univers. Le méthanol a été détecté pour la première fois dans le milieu interstellaire en 1970, autour du centre galactique en direction de Sgr A et Sgr B2 (Ball et al. 1970). Il a depuis été détecté dans de nombreuses régions du milieu interstellaire telles que les nuages moléculaires denses et froids (Friberg et al. 1988 ; Chiar et al. 1996 ; Takakuwa et al. 2000), les nuages moléculaires translucides (Turner 1998), les régions de photodissociation (Guzmán et al. 2013), les proto-étoiles (Allamandola et al. 1992 ; Skinner et al. 1992 ; Dartois et al. 1999), les proto-étoiles de type solaire (Parise et al. 2002 ; Taquet et al. 2015), les jeunes objets stellaires (Wiström et al. 2011 ; Öberg et al. 2014) et plus récemment dans le disque protoplanétaire TW Hya (Walsh et al. 2016). Cette molécule a aussi été détectée dans les petits corps d'intérêt astronomique telles que les comètes (Bockelée-Morvan et al. 1994 ; Eberhardt et al. 1994 ; Ikeda et al. 2002 ; Biver et al. 2019) et les météorites (Jungclauss et al. 1976).

Le méthanol est une des molécules les plus abondantes du milieu interstellaire. Son abondance en phase gaz varie de 10^{-10} à 10^{-6} par rapport à H_2 , la molécule la plus abondante de l'Univers (Kalenskii et Sobolev 1994 ; Boogert et al. 2015). Cette variation est dépendante de la région dans laquelle le méthanol est observé.

L'abondance du méthanol est de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-9} dans les nuages moléculaires denses et froids (Herbst 1991 ; Agúndez et Wakelam 2013), de 10^{-9} dans les nuages moléculaires diffus (Liszt et al. 2008), de 10^{-8} dans les régions de formation d'étoiles massives (Kalenskii et Sobolev 1994) et de 10^{-7} à 10^{-6} dans les nuages moléculaires chauds (Rodgers et Charnley 2001 ; Mills et al. 2018). Les observations montrent que le méthanol est moins abondant dans les régions froides et denses du milieu interstellaire. Ces mesures peuvent être expliquées par le fait que, dans ces régions, le méthanol est condensé et est plutôt abondant sous forme solide dans les glaces interstellaires. Des mesures d'abondance du méthanol en phase solide ont alors été réalisées dans divers objets du milieu interstellaire (Boogert et al. 2015). Les abondances ont été calculées par rapport à H_2O , deuxième molécule la plus abondante dans le milieu interstellaire.

L'abondance du méthanol par rapport à H_2O est de l'ordre de 5% avec une gamme variant de 1 à 31% dans les jeunes objets stellaires et de 3% avec une gamme variant de 1 à 31% dans les comètes. Ainsi, les mesures d'abondances montrent que le méthanol est une des molécules les plus abondantes des glaces interstellaires.

Afin d'expliquer les abondances du méthanol dans les diverses régions du milieu interstellaire, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été réalisées sur les mécanismes de formation et de destruction de cette molécule dans les conditions extrêmes du milieu interstellaire. Les modèles astrophysiques (Tielens et Hagen 1982 ; Charnley et Rodgers 2005) et les études expérimentales (Watanabe et Kouchi 2002 ; Hidaka et al. 2004 ; Fuchs et al. 2009) démontrent que, dans le milieu interstellaire, le méthanol est formé en phase solide par hydrogénation successive de CO à basse température, à 10 K. L'addition d'hydrogène sur CO mène à la formation de HCO (Réaction 5.1), radical hydrogéné en H_2CO (Réaction 5.2).



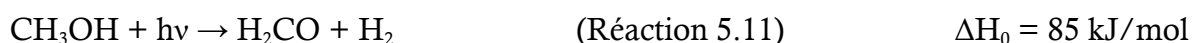
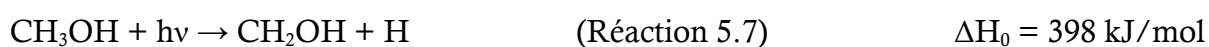
Dans les régions riches en hydrogène, le formaldéhyde est hydrogéné en CH_2OH (Réaction 5.3) ou OCH_3 (Réaction 5.4).



Ces radicaux sont hydrogénés pour former le méthanol (Réaction 5.5 et 5.6).



Bien que la formation du méthanol soit une source de radicaux, sa photo destruction est aussi une source de radicaux qui, par recombinaison vont donner des molécules organiques complexes. Des études théoriques proposent cinq voies de photodissociation du méthanol dans les conditions du milieu interstellaire ([Wen et al. 1994](#) ; [Laas et al. 2010](#)).

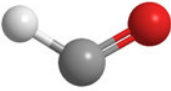
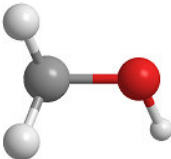
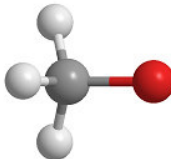
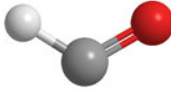
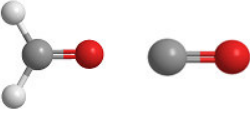
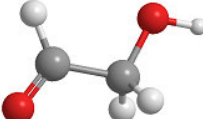
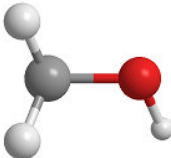
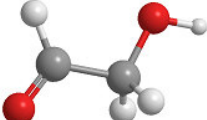
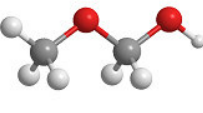
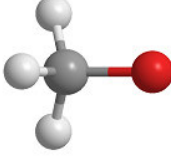
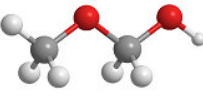
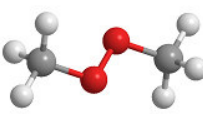


L'irradiation UV du méthanol peut libérer un atome d'hydrogène par la rupture des liaisons C-H et O-H. Ces ruptures de liaisons vont conduire à la formation des radicaux CH_2OH (Réaction 5.7) et OCH_3 (Réaction 5.8).

La photodissociation peut conduire à la rupture de la liaison C-O du méthanol menant ainsi à la formation des radicaux CH_3 et OH (Réaction 5.9). L'irradiation du méthanol peut également mener à la production de H_2CO avec la formation de deux atomes d'hydrogène (Réaction 5.10) ou H_2 (Réaction 5.11). Le calcul des enthalpies de réaction des voies de dissociation du méthanol en phase gaz indique que la formation de H_2CO est le chemin réactionnel majoritaire tandis que la formation de radicaux par rupture des liaisons C-O et O-H sont des chemins réactionnels minoritaires ([Wen et al. 1994](#)).

Des expériences en phase solide montrent que l'irradiation UV de glaces de méthanol conduit à la formation de radicaux tels que HCO et CH_2OH et d'espèces stables telles que CH_4 , CO , CO_2 , H_2CO , et $\text{CHO}(\text{OCH}_3)$ ([Gerakines et al. 1996](#)). L'irradiation par électrons de glace de méthanol mène à la formation de radicaux tels que HCO et CH_2OH et d'espèces stables telles que CH_4 , CO , CO_2 , H_2CO , et $\text{CHO}(\text{OCH}_3)$, CHOCH_2OH et $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ([Bennett et al. 2007](#)). Bien que le radical CH_3O ne soit pas détecté, la formation de CH_3OCHO peut indiquer sa formation. Ainsi, les radicaux HCO , CH_2OH et CH_3O peuvent être formés lors de l'irradiation de glaces de méthanol. Le tableau 5.1 présente les recombinaisons radicalaires possibles entre ces trois radicaux.

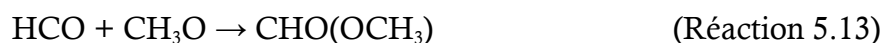
Tableau 5.1 : Recombinaisons radicalaires attendues à partir des radicaux formés lors de l'irradiation UV d'analogues de glaces interstellaires composées de méthanol (adapté de Bennett et al. 2007).

Radical 1 \ Radical 2	 HCO	 CH₂OH	 CH₃O
 HCO	 H₂CO + CO	 CHOCH₂OH	 CHO(OCH₃)
 CH₂OH	 CHOCH₂OH	 HOCH₂CH₂OH	 CH₃OCH₂OH
 CH₃O	 CHO(OCH₃)	 CH₃OCH₂OH	 CH₃OOCH₃

Excepté la recombinaison entre les radicaux HCO qui mène à la formation de petites molécules telles que CO et H₂CO (Réaction 5.12), les recombinaisons radicalaires proposées mènent à la formation de molécules organiques complexes contenant 8 à 10 atomes.



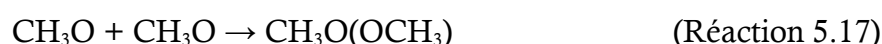
Le radical HCO produit lors de l'irradiation du méthanol peut également réagir avec CH₃O pour former le formiate de méthyle (Réaction 5.13) et le radical CH₂OH pour former le glycolaldéhyde (Réaction 5.14).



L'éthylène glycol est formé par la dimérisation des radicaux CH_2OH (Réaction 5.15).



D'autres molécules organiques complexes pourraient être formées à partir des radicaux CH_2OH et CH_3O . La recombinaison entre ces deux radicaux conduit à la formation de méthoxyméthanol (Réaction 5.16). La dimérisation de CH_3O mène à la formation de diméthyle peroxyde (Réaction 5.17).



Cependant, le méthoxyméthanol et le diméthyle peroxyde n'ont pas été détectés lors de l'irradiation du méthanol. En effet l'étude de l'irradiation du méthanol montre que le mécanisme de formation du radical CH_3O est minoritaire et qu'il réagit plutôt avec HCO ([Gerakines et al. 2015](#)). Bien que le méthoxyméthanol et le diméthyle peroxyde ne soient pas détectés dans ces conditions expérimentales, l'irradiation du méthanol conduit à la formation de nombreuses molécules organiques complexes formées par des recombinaisons radicalaires.

Il serait alors intéressant d'identifier comment ces recombinaisons radicalaires sont perturbées ou modifiées en présence d'autres molécules. Ce chapitre a pour objet d'étude l'oxydation de la matière organique, et plus particulièrement l'oxydation du méthanol dans les conditions du milieu interstellaire. L'oxydant utilisé est l'oxygène moléculaire O_2 . Bien que la détection de O_2 soit le sujet de nombreux débats, son rôle dans la chimie interstellaire pourrait être bien plus complexe et important que ce qui est prédit. En effet, l'oxygène étant le troisième élément le plus abondant de l'Univers après l'hydrogène et l'hélium, l'oxygène moléculaire O_2 pourrait être considéré comme l'une des molécules les plus abondantes de l'univers après H_2 , OH et H_2O ([Meyer et al. 1998](#)).

Cependant l'abondance de O_2 d'environ 5×10^{-8} par rapport à H_2 mesuré en phase gaz dans le milieu interstellaire ([Larsson et al. 2007](#)) est de l'ordre de trois ordres de grandeur plus faible par rapport à l'abondance de O_2 de 7×10^{-5} calculé en phase gaz par les modèles astrophysiques ([Woodall et al. 2007](#)).

Cette différence pourrait être causée par les nombreux phénomènes se produisant dans le milieu interstellaire tel que la diffusion turbulente qui va modifier les concentrations (Xi et al. 1995). La condensation de l'oxygène sur la surface des grains de poussière interstellaire réduisant la concentration et la chimie en phase gaz pour former O_2 (Whittet 2010 ; Jones et Israd 2019) et la photochimie détruisant l'oxygène moléculaire formé notamment en bordures des nuages moléculaires (Hollenbach et al. 2009) peuvent également expliquer la faible abondance de O_2 en phase gaz dans le milieu interstellaire. Du fait de sa faible abondance, O_2 n'a été détecté que dans peu d'objets du milieu interstellaire. Détecté pour la première fois dans le nuage moléculaire Ophiuchi A (Larsson et al. 2007 ; Liseau et al. 2012), l'oxygène moléculaire en phase gaz n'a depuis été identifié qu'en direction de Orion (Goldsmith et al. 2011). Depuis ces détections, O_2 a été recherché sans succès autour de proto-étoiles (Yildiz et al. 2013), près du centre galactique (Sandqvist et al. 2015) et dans des nuages moléculaires denses et froids (Wiström et al. 2016).

En phase solide, l'oxygène moléculaire a été détecté dans les différents corps glacés du Système solaire tel que la comète Churyumov-Gerasimenko comme illustré dans la figure 5.1 (Bieler et al. 2015). Sur cette comète, l'abondance de O_2 varie de 1 à 10 % par rapport à H_2O tandis que l'abondance du méthanol de l'ordre de 0.2 %.

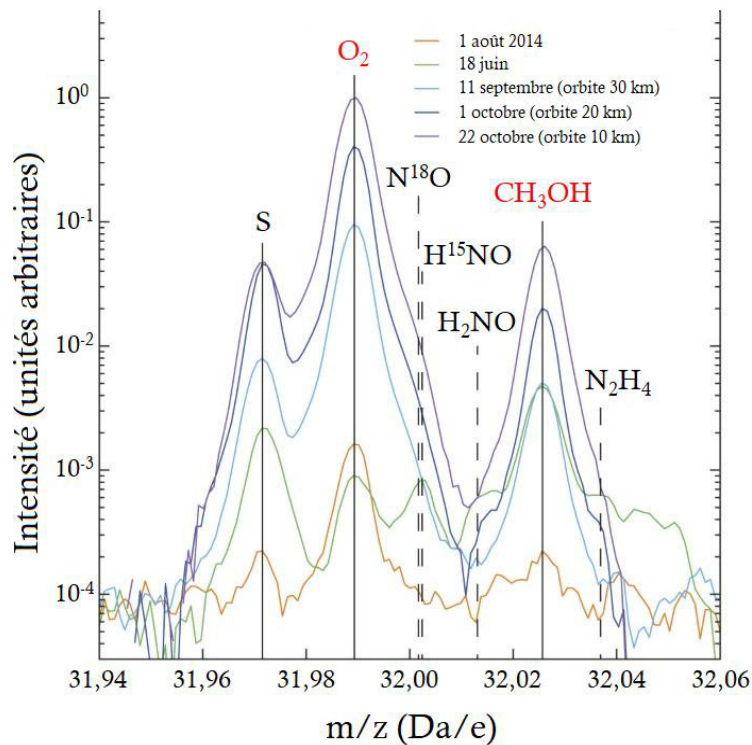
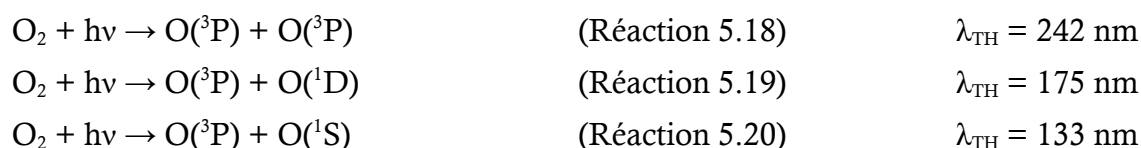
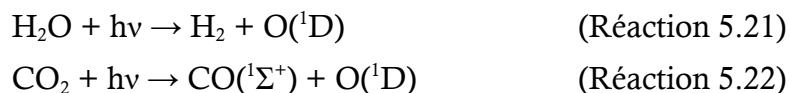


Figure 5.1 : Spectre de masse autour de $m/z = 32$ de la coma de 67P/Churyumov-Gerasimenko mesuré par ROSINA lors la mission Rosetta (Bieler et al. 2015).

D'après les observations et les calculs d'abondance, il serait alors probable que l'oxygène moléculaire soit présent en majorité sous forme solide. De plus, la présence de CH₃OH et O₂ dans les glaces interstellaires exposées aux rayonnements UV pose de nombreux questionnements sur les chemins réactionnels impliquant les produits de photolyse de CH₃OH et O₂. Comme pour le méthanol, la photodissociation de O₂ a été analysée par de nombreux groupes pour des études astronomiques mais également atmosphériques. La photolyse de O₂ conduit à la formation d'oxygène atomique dans les états ³P, ¹D et ¹S (Lo et al. 2018).



Bien que O₂ puisse être une source d'oxygène atomique, d'autres molécules présentes et plus abondantes dans les glaces interstellaires telles que H₂O (Stief et al. 1975; Harich et al. 2000) et CO₂ (Slanger & Black 1971 ; Zhu & Gordon 1990) peuvent être des sources d'oxygène atomique. L'irradiation UV de l'eau (Réaction 3.21) et du dioxyde de carbone (Réaction 5.22) mènent également à la formation de O (¹D).



Pour des longueurs d'onde entre 105 et 145 nm, seul 11% du H₂O dissocié mène à la production de O(¹D). Les 89 % restants sont photolysés pour former OH +H (Stief et al. 1975). A 157 nm, 6% du CO₂ dissocié mène à la formation de CO + O(¹D) tandis que les 94% restant mènent à la formation de CO + O(³P).

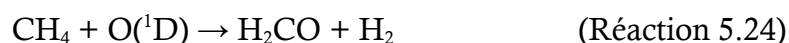
Les réactions entre O(³P), O(¹D) et O(¹S) avec des composés organiques pourraient conduire à la formation de nombreuses molécules organiques complexes. Dans ce contexte de formation de molécules organiques, de nombreux groupes ont étudié des réactions chimiques impliquant le méthanol et des molécules contenant de l'oxygène dans les conditions du milieu interstellaire. Les études montrent que l'irradiation de CH₃OH en présence de H₂O avec des ions ayant une énergie de 40 eV mène principalement à la formation de CO, CO₂ et H₂CO (Palumbo et al. 1999).

Dans une même perspective, l'irradiation UV du méthanol a été étudiée en présence de l'eau afin de voir son influence sur les produits de réaction (Krim et al. 2009). Il a été montré que les irradiations de CH_3OH et $\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$ mènent à la production des mêmes produits de photolyse tels que CO , CO_2 , CH_4 , HCO , H_2CO , CH_2OH et $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Cependant, en présence de H_2O , il se forme plus de CO , CO_2 et H_2CO . L'augmentation de ces produits résulte des réactions se produisant entre les produits de photolyse du méthanol et de l'eau. De manière similaire, l'irradiation par proton d'une glace de $\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$ conduit à la formation de CO , CO_2 , CH_4 , HCO , H_2CO et $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Hudson et Moore 2000).

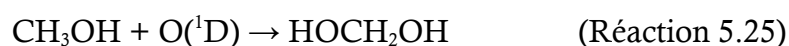
D'autres mélanges contenant du méthanol ont été étudiés dans les conditions du milieu interstellaire. L'irradiation de CH_3OH en présence de CO avec des électrons de 5 keV conduit à la formation de CO_2 , CH_4 , HCO , H_2CO , CH_2OH , CHOCH_2OH , $\text{CHO}(\text{OCH}_3)$ et $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Maity et al. 2014). Le suivi de masse par spectrométrie de masse (Maity et al. 2015) permet de confirmer les produits détectés en IR ainsi que de déterminer la formation d'autres produits organiques complexes non détectés en IR tels que H_2CCO (le cétène), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (l'éthanol), CH_3CHO (l'acétaldéhyde), CH_3OCH_3 (le diméthyle éther), CHOCHO (le glyoxal), CHOCH_2OH (le glycolaldéhyde), HOCHCHOH (l'éthène diol), $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}$ (le méthoxyméthanol) et $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$ (le glycérol). Les mélanges de glaces en présence de composés contenant de l'oxygène mènent ainsi à la formation de nombreuses molécules organiques complexes.

Dans ce chapitre, des mélanges contenant du méthanol et O_2 sont étudiés dans les conditions du milieu interstellaire en phase solide entre 10 et 100 K. En plus de caractériser les produits de photolyse formés lors de l'irradiation du méthanol en présence et en absence d'oxygène à 10 K, le chauffage des glaces irradiées entre 10 et 100 K est réalisé afin d'induire les recombinaisons radicalaires. L'objectif principal de ce chapitre consiste en l'étude du rôle de l'oxygène dans la photochimie du méthanol et la formation de molécules organiques complexes. Un autre objectif est l'étude de la réaction d'insertion de l'oxygène $\text{O}(^1\text{D})$ dans le méthanol faisant un parallèle avec l'étude de la réaction d'insertion de l'oxygène $\text{O}(^1\text{D})$ dans le méthane.

Dans une récente étude, la réaction d'insertion d'oxygène dans le méthanol a été réalisée expérimentalement dans les conditions du milieu interstellaire ([Bergner et al. 2017](#)). L'irradiation UV d'une glace de méthane en présence d'oxygène conduit à la formation du méthanol (Réaction 5.23) et du formaldéhyde (Réaction 5.24).



Les calculs des rapports de branchement montrent que, par la réaction d'insertion de l'oxygène dans le méthane, le méthanol est formé à 65% tandis que le formaldéhyde est formé à 35 %. De manière analogue, l'insertion de l'oxygène dans le méthanol (Réaction 5.25) mène à la formation du méthanediol (HOCH_2OH).



Ainsi, l'irradiation UV du méthanol en présence d'oxygène peut-elle conduire à la formation du méthanediol par insertion d'oxygène ou bien à la formation de molécules organiques complexes plus oxydées par recombinaison radicalaire dans les conditions du milieu interstellaire ? Les produits obtenus en présence d'oxygène sont-ils dépendants du rapport $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$? Afin de répondre à ces questionnements, des glaces de CH_3OH et $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ ont été irradiées et les produits de photolyse obtenus ont d'abord été caractérisés à 10 K puis leur évolution thermique entre 10 et 100 K a été suivie.

2. Analogues de glaces interstellaires et photolyse

2.1. Conditions de préparation des glaces de méthanol avec et sans oxygène

Le méthanol de haute pureté est utilisé pour les expériences de photolyse. La pression de vapeur saturante du méthanol est de 129 mbar à 20°C et à pression atmosphérique ([Singh 1968](#)). Ainsi, le refroidissement ou le chauffage de la bouteille n'est pas nécessaire pour l'injection du méthanol dans la rampe. Avant d'effectuer les dépôts, le méthanol est laissé dans la rampe entre 2 et 10 min afin qu'il s'adsorbe aux parois.

Une bouteille de O_2 de très haute pureté est utilisée pour l'injection d'oxygène dans la rampe. L'oxygène moléculaire est introduit dans la même rampe que le méthanol en quantité variable selon l'expérience. Le mélange CH_3OH/O_2 est injecté dans la chambre sur un miroir mobile maintenu à 10 K et 10^{-10} mbar.

2.2. Présentation des expériences de photolyse

Afin d'analyser le rôle de l'oxygène dans la photochimie du méthanol, cinq expériences sont réalisées : l'irradiation du méthanol pur utilisé comme référence et quatre expériences d'irradiation du CH_3OH/O_2 à différentes concentrations (1/5 ; 1/50 ; 1/80 ; 1/120) calculées à partir des bandes d'absorption du méthanol et de O_2 .

La glace de méthanol pur est réalisée en introduisant le méthanol et en le laissant adsorber pendant 5 min sur les parois. La rampe est par la suite pompée puis le méthanol est injecté sur le miroir à une pression de $5,5 \times 10^{-8}$ mbar pendant 1 min.

La glace de CH_3OH/O_2 de concentration 1/5 est formée en introduisant une pression de O_2 cinq fois supérieure à la pression du méthanol. Le mélange CH_3OH/O_2 est injecté sur le miroir à $1,8 \times 10^{-7}$ mbar pendant 5 min.

La concentration de O_2 est par la suite augmentée afin d'isoler le méthanol et la réaction $CH_3OH + O$ dans une matrice d'oxygène moléculaire. Trois expériences en matrice d'oxygène contenant différentes concentrations en méthanol ont été réalisées. Les matrices sont formées de la même manière que les glaces, en déposant la même quantité de méthanol et de O_2 dans la rampe. Afin d'obtenir différentes concentrations de CH_3OH/O_2 , le temps d'adsorption du méthanol dans la rampe est rallongé ou diminué. Ainsi, l'adsorption du méthanol sur la rampe se fait pendant 3 min, 5 min et 6 min pour les dépôts de concentration 1/50, 1/80 et 1/120 respectivement. Les différentes concentrations de CH_3OH/O_2 sont injectées à 1×10^{-6} mbar pendant 30 min.

Les dépôts de CH_3OH et CH_3OH/O_2 sont irradiés pendant 30 min. Les échantillons irradiés sont chauffés progressivement entre 10 et 100 K afin d'induire les mouvements et les recombinaisons entre les radicaux formés à basse température. Les spectres sont enregistrés par palier de 5 K afin de révéler les signatures des molécules organiques résultant des réactions entre CH_3OH , O_2 et leurs photoproduits à 10 K juste après irradiation. Alors que l'expérience d'irradiation du méthanol pur permet de caractériser la photochimie du méthanol pur, l'ajout de O_2 en augmentant le rapport CH_3OH/O_2 de 1/5 à 1/120 apporte des informations sur le comportement de CH_3OH après irradiation et chauffage dans un environnement riche en oxygène.

L'irradiation à 10 K suivie du chauffage progressif des analogues de glace interstellaire permettant les réactions entre radicaux permet de mimer les processus astrophysiques se produisant à la surface des grains de poussière qui sont la source de nombreuses molécules organiques complexes détectées en phase gaz par les observations astronomiques.

3. Photolyse du méthanol pur

3.1. Caractérisation IR du méthanol pur

Les principales bandes d'absorption du méthanol sont identifiées afin de les distinguer des produits formés lors de l'irradiation. La figure 5.2 présente le spectre IR d'une glace de méthanol déposé à 10 K. Le tableau 5.2 présente les positions des principales bandes d'absorption du méthanol.

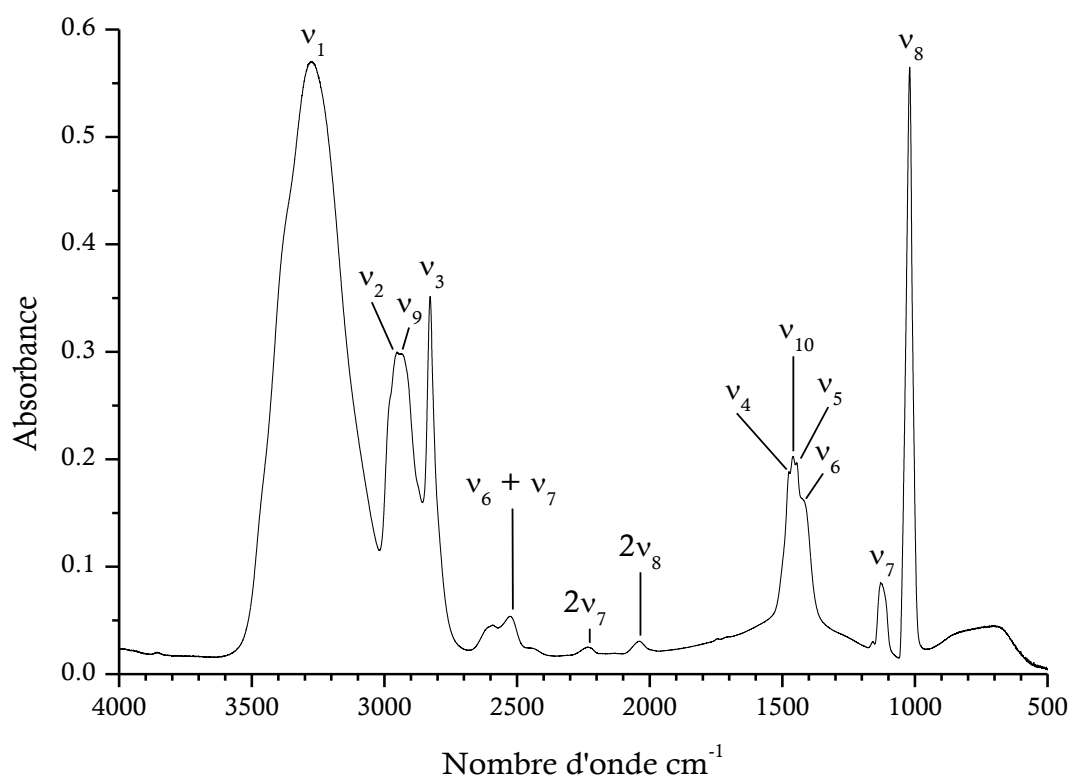


Figure 5.2 : Spectre IR d'une glace de méthanol pur à 10 K.

Le méthanol contenant 6 atomes, 12 modes fondamentaux de vibration sont attendus. Dans le spectre référence, 11 de ces 12 modes sont identifiés. La bande ν_{11} à 1047 cm^{-1} n'est pas observée. Le méthanol étant sous forme amorphe, la large bande ν_8 à 1021 cm^{-1} va occulter le mode fondamental ν_{11} à 1047 cm^{-1} .

Le méthanol est caractérisé par deux bandes majoritaires : la bande à 3276 cm^{-1} correspondant à l'élongation O-H et la bande à 1021 cm^{-1} correspondant à l'élongation C-O. Les bandes d'élongation C-H à 2983 , 2953 et 2828 cm^{-1} et les bandes de déformation CH_3 à 1460 , 1445 et 1420 cm^{-1} sont également intenses et caractéristiques du méthanol.

Tableau 5.2 : Identification des principaux modes de vibration IR d'une glace de méthanol pur (^aBennett et al. 2007).

Mode	Mode de vibration ^a	Expérience	Référence ^a
ν_1	Elongation O-H	3276	3274
ν_2	Elongation C-H	2983	2987
ν_9	Elongation C-H	2953	2961
ν_3	Elongation C-H	2828	2828
ν_4	Déformation CH_3	1475	1478
ν_{10}	Déformation CH_3	1460	1461
ν_5	Déformation CH_3	1445	1444
ν_6	Déformation O-H	1420	1428
ν_7	CH_3 rock	1160, 1124	1157, 1128
ν_8	Elongation C-O	1021	1031
ν_{12}	Torsion	826, 686	834, 713
$2\nu_{10}$	Harmonique	2921	2920
$2\nu_5$	Harmonique	2869	2864
$\nu_4 + \nu_7$	Combinaison	2599	2601
$\nu_4 + \nu_{11}$	Combinaison	2527	2527
$\nu_6 + \nu_8$	Combinaison	2438	2443
$2\nu_7$	Harmonique	2234	2237
$2\nu_8$	Harmonique	2040	2040

Le méthanol ne présentant pas de fonction C=O, aucune bande n'est observée autour de 1700 cm^{-1} . Ainsi les produits carbonylés tels que les aldéhydes, les cétones ou bien les acides carboxyliques absorbant dans cette région et pouvant être formés lors des expériences de photolyse pourraient alors être facilement identifiables.

Au contraire, les produits comportant des liaisons C-H et O-H seront plus difficilement détectables car ces régions sont occultées par les larges bandes du méthanol.

3.2. Photolyse du méthanol pur à 10 K

Le méthanol déposé a été irradié à 10 K afin de caractériser les produits de réaction formé en absence d'oxygène. Cette expérience référence va permettre par la suite de pouvoir déterminer le rôle spécifique de l'oxygène dans les processus thermiques et la photochimie du méthanol dans les conditions du milieu interstellaire.

La figure 5.3 présente les spectres IR de la glace de méthanol (a) avant et (b) après photolyse pendant 30 min à 10 K comparé au (c) spectre différence avant et après photolyse du méthanol. Le tableau 5.3 résume les attributions des différents produits formés lors de l'irradiation du méthanol à 10 K.

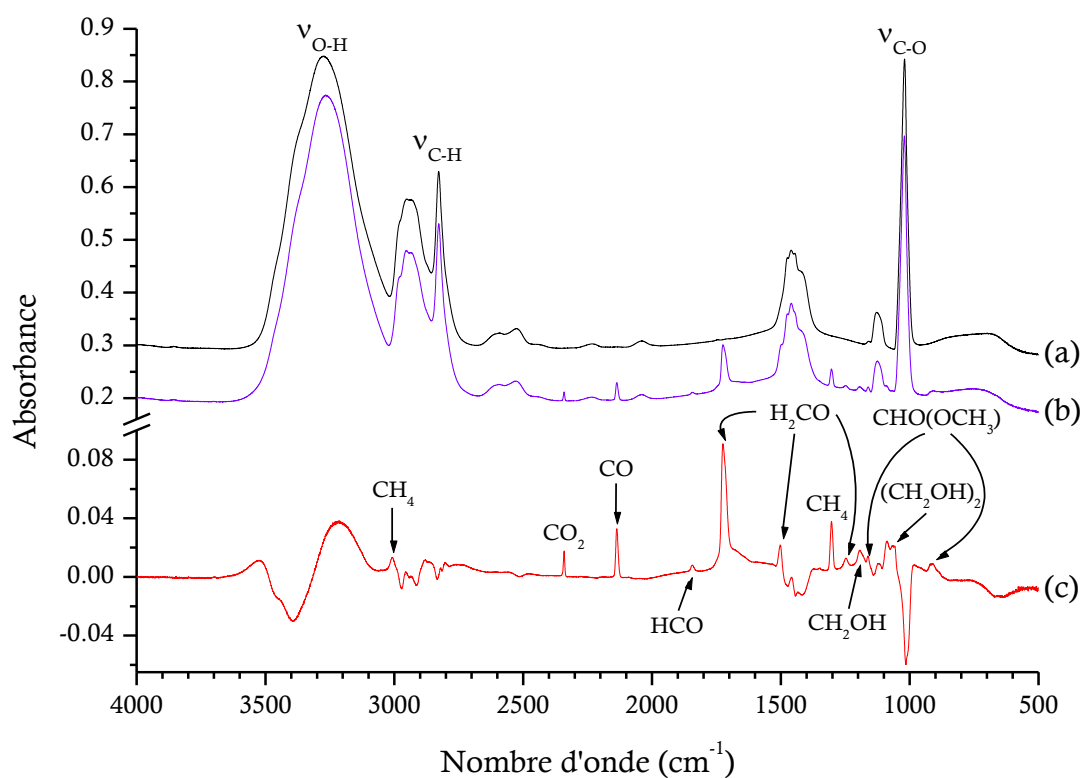


Figure 5.3 : Spectres IR du méthanol à 10 K (a) avant photolyse et (b) après photolyse pendant 30 min comparés au (c) spectre différence avant-après photolyse.

Tableau 5.3 : Positions spectrales des produits de réaction détectés à 10 K après la photolyse du méthanol (^aHudson et Moore 2000 ; ^bBennett et al. 2007 ; ^cGerakines et al. 1996). L'astérisque désigne la large bande C=O située entre 1690 et 1770 cm⁻¹. La bande est attribuée à H₂CO mais de nombreuses molécules organiques complexes telles que CHOCH₃, CHO(OCH₃) et CHOCH₂OH absorbent dans cette région et peuvent contribuer à l'intensité de cette bande.

Position spectrale (cm ⁻¹)		Produits de photolyse
Expérience	Littérature ^{a,b,c}	
862	861	HOCH ₂ CH ₂ OH
886	885	HOCH ₂ CH ₂ OH
908	914	CHO(OCH ₃)
1057	1046	HOCH ₂ CH ₂ OH
1088	1088	HOCH ₂ CH ₂ OH
1162	1159	CHO(OCH ₃)
1193	1197	CH ₂ OH
1248	1248	H ₂ CO
1304	1303	CH ₄
1502	1499	H ₂ CO
1724*	1726	H ₂ CO
1843	1843	HCO
2136	2135	CO
2341	2341	CO ₂
3008	3011	CH ₄

L'analyse du spectre 5.3 (b) montre que l'irradiation du méthanol conduit à la formation de nouveaux pics intenses à 2341, 2136, 1724 et 1304 cm⁻¹. Les deux signaux à 2136 et 2341 cm⁻¹ sont caractéristiques de la présence de CO (Edwing & Pimentel 1961; Sandford et al. 1988) et CO₂ (Sandford & Allamandola 1990 ; Isokoski et al. 2013). Le pic observé à 1304 cm⁻¹ est caractéristique de CH₄ (Chapados & Cabana 1972 ; Gálvez et al. 2009) tandis que le pic à 1724 cm⁻¹ peut indiquer la présence de H₂CO (Schneider et Bernstein 1956 ; Pirim et Krim 2014).

Les larges bandes du méthanol pourraient occulter les bandes d'autres produits formés lors de la photolyse en particulier dans les régions d'absorption de O-H, C-H et C-O. Le spectre différence alors présenté en figure 5.3 (c) permet d'identifier tous les produits formés.

L'analyse du spectre différence de l'irradiation du méthanol permet l'identification de deux radicaux. Le radical HCO est observé à 1843 cm^{-1} (Milligan et Jacox 1964 ; Ryazantsev et al. 2017) et le radical CH_2OH est détecté à 1193 cm^{-1} (Milligan et Jacox 1973 ; Jacox 1980).

L'irradiation du méthanol conduit également à la formation de molécules organiques complexes. Sont identifiés le formiate de méthyle $\text{CHO}(\text{OCH}_3)$ avec les bandes caractéristiques à 1162 et 908 cm^{-1} (Bennett et Kaiser 2007 ; Modica et Palumbo 2010) et l'éthylène glycol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ avec les bandes caractéristiques à 1088 et 1057 cm^{-1} et les faibles bandes à 886 et 862 cm^{-1} (Buckley et Giguère 1967 ; Hudson et al. 2005). Le spectre différence contient également de nouveaux pics permettant de confirmer les espèces identifiées dans le spectre 5.3 (b). En plus du pic à 1304 cm^{-1} , un autre pic identifié à 3008 cm^{-1} permet de confirmer la formation de CH_4 durant la photolyse (Chapados et Cabana 1972 ; Gálvez et al. 2009). La présence de formaldéhyde est confirmée par l'identification d'autres bandes caractéristiques à 1502 et 1248 cm^{-1} (Schneider et Bernstein 1956 ; Pirim et Krim 2014). Cependant le rapport d'intensité entre les différentes bandes du formaldéhyde n'est pas cohérent avec la référence. Les colonnes de densité N du formaldéhyde ont été calculées à partir des intégrations des bandes à 1724 cm^{-1} (N_{1724}), 1502 cm^{-1} (N_{1502}) et 1248 cm^{-1} (N_{1248}). Les calculs sont effectués en prenant en compte les coefficients d'extinction $A_{1724} = 1,6 \times 10^{17}\text{ cm molec}^{-1}$ ainsi que $A_{1502} = 5,1 \times 10^{18}\text{ cm molec}^{-1}$ et $A_{1248} = 1,5 \times 10^{18}\text{ cm molec}^{-1}$ (Bouilloud et al. 2015).

Les colonnes de densité du formaldéhyde sont de $N_{1248} = 7,1 \times 10^{16}\text{ molec cm}^{-2}$ pour la bande correspondant au mouvement de bascule de CH_2 , $N_{1502} = 7,3 \times 10^{16}\text{ molec cm}^{-2}$ pour la bande correspondant au cisaillement de CH_2 et $N_{1724} = 1,28 \times 10^{17}\text{ molec cm}^{-2}$ pour la bande correspondant à l'élongation $\text{C}=\text{O}$. Le rapport $N_{1248}/N_{1502} = 0,98$ montre que les bandes à 1248 et 1502 cm^{-1} ne correspondent qu'au formaldéhyde. Le rapport $N_{1724}/N_{1502} = 1,76$ montre que d'autres molécules contenant une fonction $\text{C}=\text{O}$ sont formées durant la photolyse. En plus du formaldéhyde, le formiate de méthyle précédemment identifié comme produit de photolyse possède une bande d'absorption $\text{C}=\text{O}$ à 1718 cm^{-1} (Bennett et Kaiser 2007) pouvant contribuer à l'intensité de la bande d'absorption $\text{C}=\text{O}$. L'analyse du spectre après photolyse montre que la large bande $\text{C}=\text{O}$ centrée à 1724 cm^{-1} s'étend de 1690 à 1770 cm^{-1} . Par conséquent, il est alors probable qu'il y ait la formation d'autres molécules organiques complexes absorbant dans cette région telles que CH_3COCH_3 à 1711 cm^{-1} (Hudson et al. 2018), CH_3CHO à 1727 cm^{-1} (Kaiser et al. 2014) et CHOCH_2OH à 1747 cm^{-1} (Hudson et al. 2005).

Afin d'isoler et d'identifier tout les produits de photolyse du méthanol en particulier ceux absorbant dans la région $\text{C}=\text{O}$, l'expérience d'irradiation est réalisée en matrice de néon.

3.3. Photolyse du méthanol isolé en matrice de néon à 3 K.

L'expérience en matrice de néon permet d'isoler le méthanol et les produits de sa photolyse et ainsi de séparer et d'identifier les signaux IR des produits, en particulier dans la région C=O entre 1650 et 1800 cm^{-1} et la région C-O entre 950 et 1250 cm^{-1} . La figure 5.4 présente les spectres IR du méthanol (a) avant irradiation et (b) après irradiation pendant 30 min à 8 K.

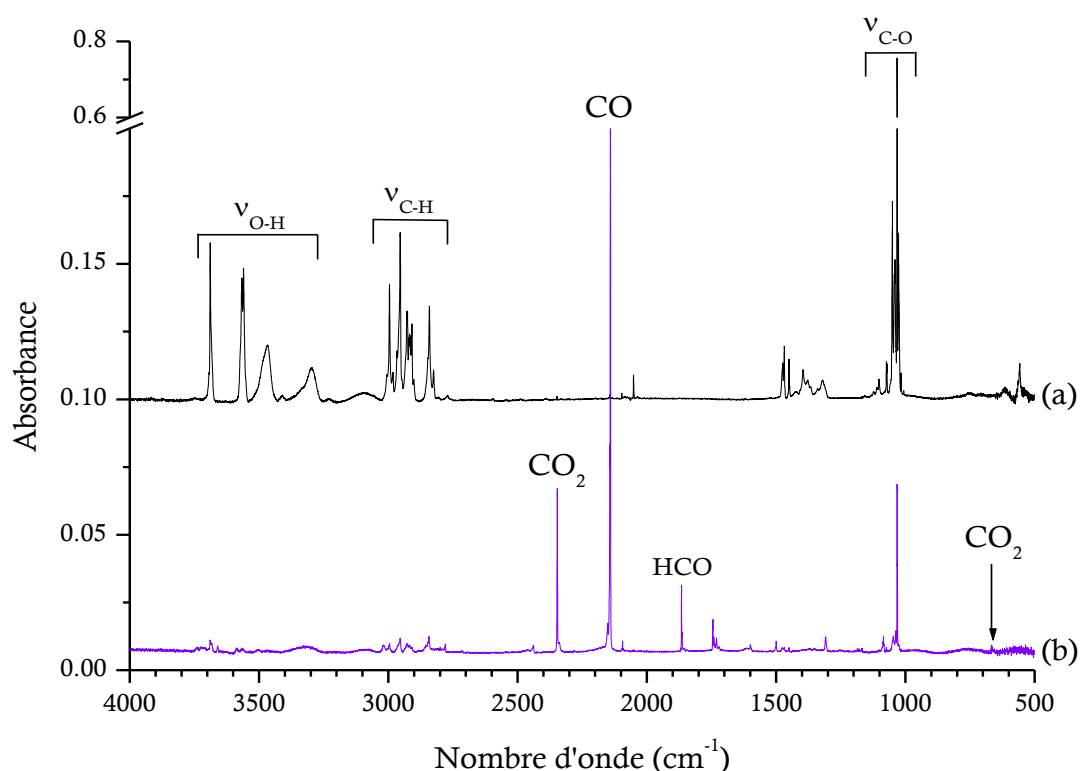


Figure 5.4 : Spectres IR du méthanol isolé en matrice de néon à 3 K (a) avant photolyse et (b) après photolyse pendant 30 min à 3 K.

La comparaison des deux spectres de la figure 5.4 montre qu'une grande partie du méthanol est consommé durant la photolyse du méthanol en matrice. Les bandes correspondant aux modes de vibration O-H et C-H disparaissent après photolyse. Seul le mode de vibration C-O reste visible après photolyse. Le calcul des colonnes de densité de CH_3OH à partir de cette bande avant et après irradiation UV montre que 88 % du méthanol sont consommés durant la photolyse pour former des produits.

L'analyse du spectre 5.4 (b) confirme que l'irradiation du méthanol conduit à la formation de CO_2 identifié à 2346 et 665 cm^{-1} (Schrivier et al. 2000), de CO identifié à 2141 cm^{-1} (Leroi et al. 1964) et de HCO observé à 1866 cm^{-1} (Milligan et Jacox 1964). Afin de détecter les produits formés en plus faible quantité, le spectre différence avant-après photolyse est calculé et présenté dans la figure 5.5.

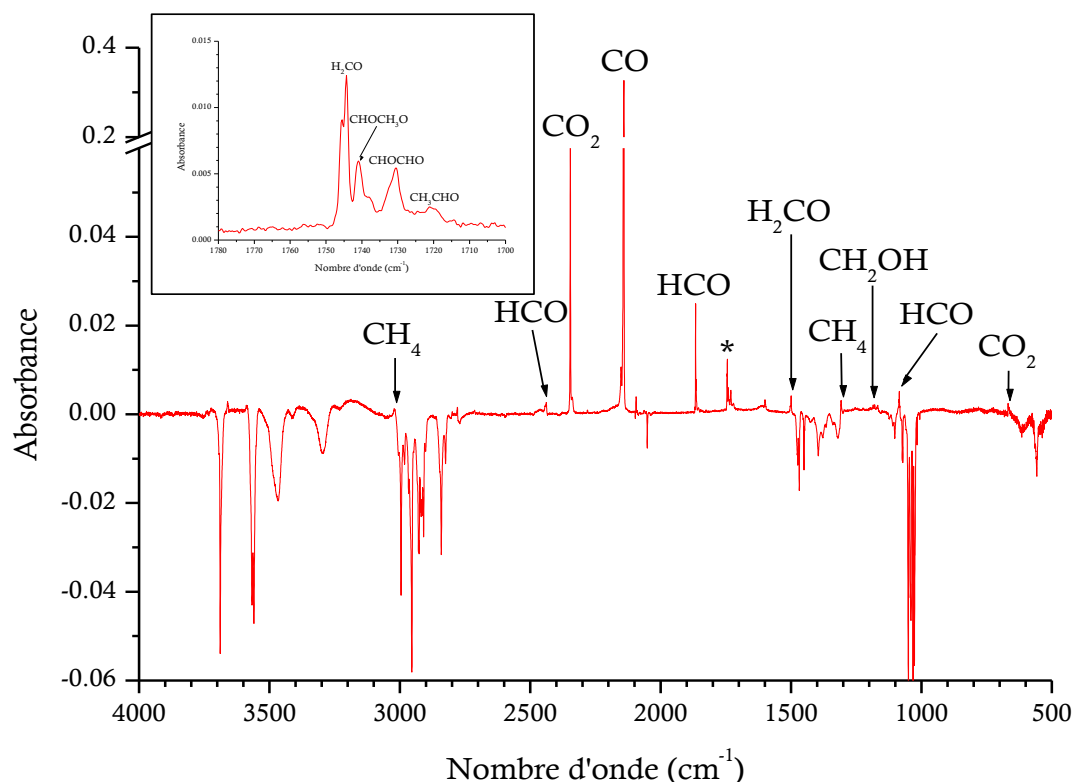


Figure 5.5 : Spectre IR différence avant-après photolyse du méthanol en matrice de néon. L'astérisque désigne la région C=O zoomée entre 1700 et 1780 cm^{-1} en haut à gauche de la figure.

L'analyse de la figure 5.5 met en évidence la formation des radicaux formés lors de l'irradiation du méthanol. La présence du radical HCO est confirmée par la détection des bandes à 1085 et 2441 cm^{-1} (Pettersson et al. 1999). Le radical CH_2OH est détecté à 1186 cm^{-1} .

De manière analogue à l'irradiation du méthanol en glace, l'irradiation du méthanol en matrice de néon mène à la formation du méthane détecté à 1308 et 3020 cm^{-1} (Govender et Ford 2000) et du formaldéhyde détecté à 1501 cm^{-1} (Khoshkhoo et Nixon 1973). Comme précisé précédemment, la matrice de néon permet d'isoler les signatures spectrales des produits d'irradiation, en particulier dans la région d'absorption de C=O.

Cette expérience en matrice permet également de confirmer les observations en glace qui montraient par calcul des surfaces intégrées que la bande C=O était liée à l'absorption de plusieurs espèces. Outre la bande à 1744 cm^{-1} liée à l'absorption du formaldéhyde (Khoshkhoo et Nixon 1973), d'autres bandes à 1720 , 1731 et 1741 cm^{-1} sont détectées dans la région C=O. Le pic à 1741 cm^{-1} est attribué au formiate de méthyle, produit également détecté dans l'expérience en glace. Une autre bande de $\text{CHO}(\text{OCH}_3)$ est détectée dans la région C-O à 1167 cm^{-1} (Blom et Günthar 1981). De plus, les pics à 1720 et 1731 cm^{-1} sont attribués respectivement à l'acétaldéhyde (Terwisscha van Scheltinga 2018) et au glyoxal (van Ijzendoorn 1986). Cependant, l'absence d'autres bandes caractéristiques ne permet pas d'identifier avec certitude ces deux molécules organiques. L'expérience en matrice permet ainsi d'identifier et de confirmer la présence de la plupart des produits formés en glace ainsi que de déterminer de potentiels composés contenant une fonction C=O, produits pendant l'irradiation du méthanol. Cependant, la matrice figeant les produits primaires issu de la photolyse, la proportion de molécules organiques formées par des réactions secondaires telles que les recombinaisons radicalaires est plus faible qu'en glace. Cette observation est confirmée par la non détection de l'éthylène glycol et par l'abondance du radical HCO dans les expériences en matrice. En effet, les radicaux HCO et CH_2OH étant piégés dans la matrice, leur réactivité est limitée. Le chauffage est alors réalisé afin d'induire la mobilité des radicaux HCO et CH_2OH et d'analyser l'évolution des produits formés lors de la photolyse du méthanol pur. L'évolution thermique entre 10 et 100 K des produits d'irradiation du méthanol est caractérisée en glace plutôt qu'en matrice. En effet, la désorption de la matrice de néon entre 10 et 15 K va emporter une partie des produits d'irradiation, rendant la caractérisation plus complexe.

3.4. Chauffage d'une glace de méthanol irradiée entre 10 et 100 K

La formation et la détection de molécules organiques complexes telles que le formiate de méthyle et l'éthylène glycol est liée à la recombinaison entre les radicaux HCO, CH_2OH et OCH_3 . La recombinaison radicalaire étant favorisée par le chauffage, la glace de méthanol irradiée a été chauffée de 10 à 100 K afin d'analyser la production de molécules organiques complexes. Les spectres IR sont enregistrés par palier de température de 5 K jusqu'à 100 K afin d'analyser l'augmentation ou la diminution des signaux IR des radicaux et des produits stables formés durant la photolyse.

La figure 5.6 présente les spectres IR du chauffage de la glace de méthanol irradiée à 4 températures sélectionnées : 20, 40, 70 et 100 K. Afin de suivre les recombinaisons radicalaires, en particulier celles entre HCO et CH₂OH identifiés dans les spectres IR après photolyse, les spectres IR du glycolaldéhyde et de l'éthylène glycol ont été enregistrés à 10 K.

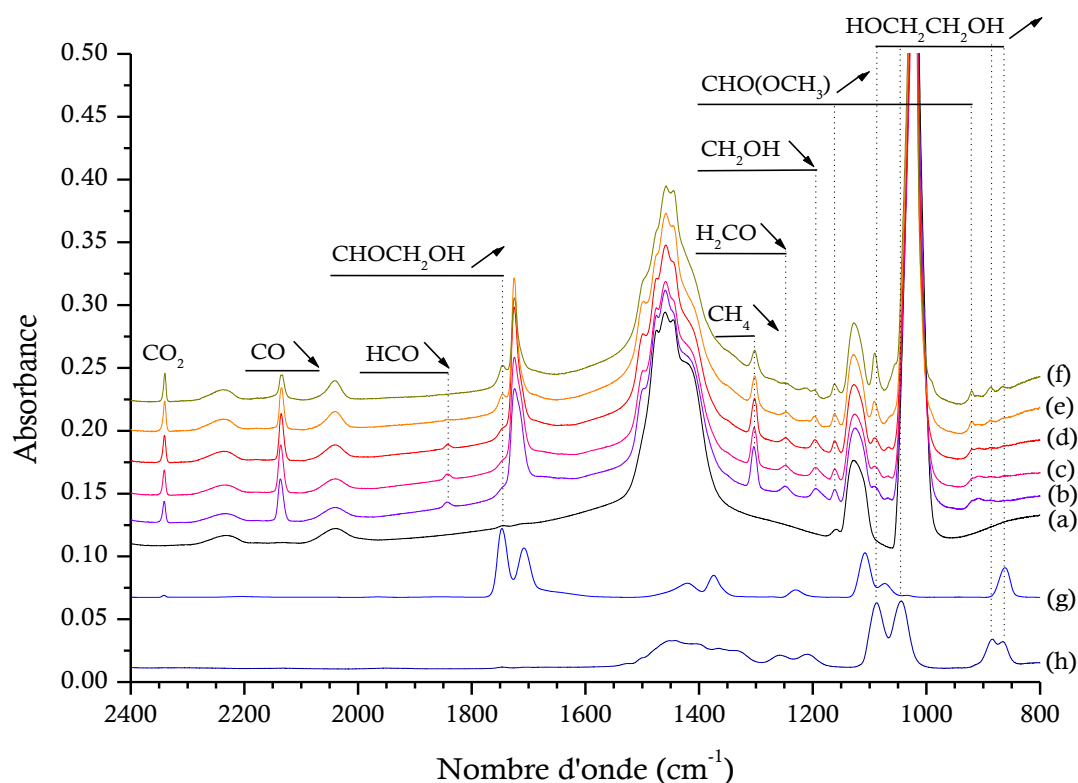


Figure 5.6 : Spectres IR du méthanol (a) avant irradiation et (b) après irradiation. Le méthanol irradié est chauffé à (c) 20 K, (d) 40 K, (e) 70 K et (f) 100 K. Les spectres IR du (g) glycolaldéhyde et de (h) l'éthylène glycol utilisés comme référence ont été enregistrés à 10 K. Les flèches vers le haut indiquent une augmentation d'intensité du produit tandis que les flèches vers le bas indiquent une diminution d'intensité du produit.

Les bandes principales des spectres du glycolaldéhyde et de l'éthylène glycol correspondent aux bandes retrouvées dans les spectres du méthanol irradiés. Bien que l'identification du glycolaldéhyde n'était pas certaine à 10 K, le chauffage du méthanol irradié permet de mettre en évidence sa formation.

Durant le chauffage du méthanol irradié entre 10 et 20 K, les signaux IR des produits restent constants. Ainsi une température plus élevée est nécessaire afin d'induire la mobilité des radicaux formés lors de la photolyse. La diminution des signaux IR des radicaux HCO et CH₂OH commencent à 30 K. Le radical HCO disparaît à 80 K tandis que le radical CH₂OH disparaît à 100 K. En parallèle de la diminution de la quantité des radicaux, l'augmentation de la quantité des molécules organiques complexes telles que CHOCH₂OH, CHO(OCH₃) et HOCH₂CH₂OH est observée à partir de 30 K. Le maximum d'augmentation est atteint à 100 K pour CHOCH₂OH, à 105 K pour CHO(OCH₃) et à 110 K pour HOCH₂CH₂OH.

Le chauffage permet également d'observer la désorption des petites molécules formées lors de la photolyse du méthanol. La désorption de H₂CO commence à 70 K et disparaît totalement à 110 K. Cette observation est cohérente avec la désorption du formaldéhyde observé à 100 K dans des études expérimentales de photolyse dans les conditions du milieu interstellaire (Butscher et al. 2016 ; Féraud et al. 2019). Les signaux IR de CH₄ et CO diminuent à partir de 40 K mais restent présents à 100 K. Les températures de désorption de CO et CH₄ étant de 30 K (Smith et al. 2016) et 35 K respectivement (Acharyya et al. 2007), une partie de ces molécules est alors piégée dans la glace et désorbe en même temps que le méthanol.

L'irradiation du méthanol conduit ainsi à la formation des radicaux HCO et CH₂OH, des petites molécules telles que CH₄, CO et H₂CO et de molécules organiques complexes telles que CHO(OCH₃), HOCH₂CH₂OH. Sont également identifiés le glycolaldéhyde lors du chauffage du méthanol irradié et l'acétaldéhyde lors de l'irradiation du méthanol en matrice.

4. Irradiation du méthanol en présence d'oxygène moléculaire

L'irradiation du méthanol pur conduit ainsi à une grande variété de molécules. L'objectif est par la suite de se concentrer sur le rôle de O₂ afin de voir comment l'oxygène moléculaire et ses produits de photolyse vont interagir avec les radicaux formés lors de l'irradiation du méthanol et perturber voire modifier la formation de molécules organiques complexes. L'expérience de photolyse est réalisée à quatre concentrations différentes CH₃OH/O₂ = 1/5, 1/50, 1/80 et 1/120.

4.1. Irradiation d'une glace de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 1/5$

L'échantillon de concentration $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 1/5$ est d'abord formé en déposant la même quantité de méthanol que dans l'expérience référence sans oxygène. Cela va permettre une étude comparative de la photolyse et du chauffage du méthanol irradié en présence et absence d'oxygène. Avant de comparer les deux expériences, une analyse est d'abord effectuée sur les résultats de photolyse en présence d'oxygène afin d'identifier les produits formés. La figure 5.7 présente les spectres IR du méthanol en présence d'oxygène moléculaire avant et après irradiation UV. Le spectre différence est calculé afin d'identifier au mieux les produits de photolyse.

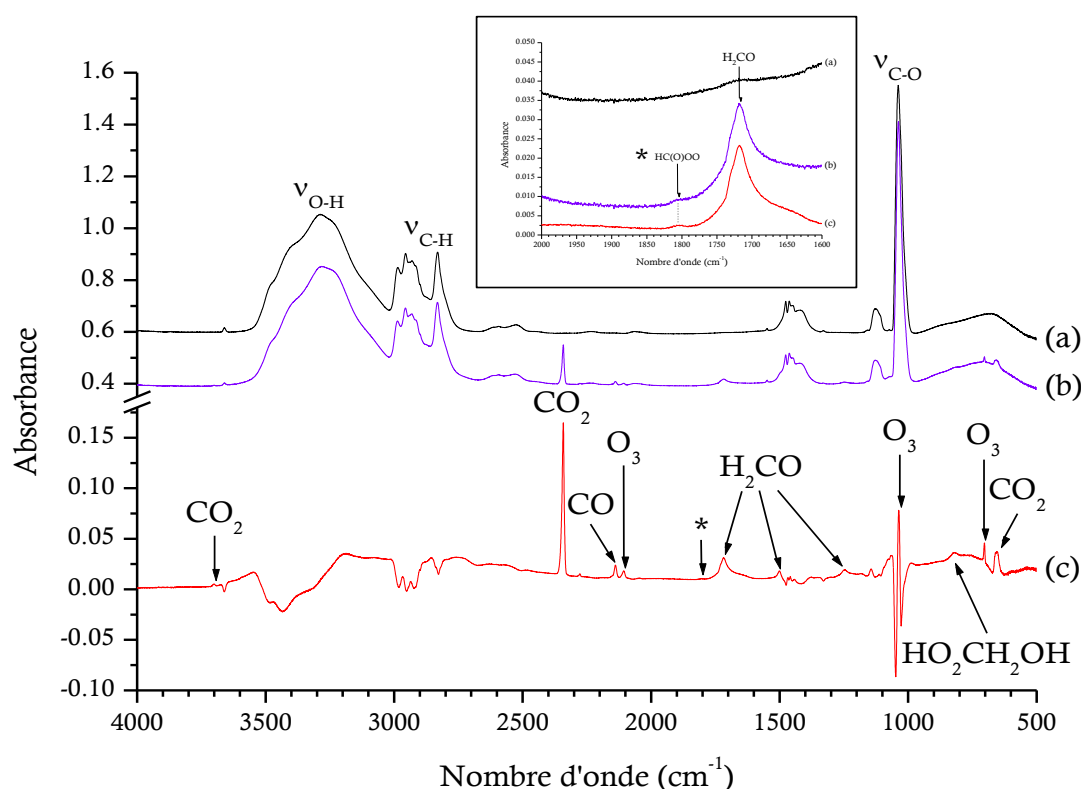


Figure 5.7 : Spectres IR du mélange méthanol- O_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 1/5$) à 10 K (a) avant photolyse et (b) après photolyse pendant 30 min comparés au (c) spectre différence avant-après photolyse. L'astérisque désigne le radical HC(O)OO^* mis en évidence dans le zoom entre 1600 et 2000 cm^{-1} .

L'analyse de la figure 5.7 montre que l'irradiation du méthanol en présence d'oxygène mène à la formation de CO, détecté à 2139 cm^{-1} ainsi que de CO_2 , détecté à 3702 , 2342 et 655 cm^{-1} . La présence de CO_2 est confirmée par l'observation de la bande correspondant à l'élongation C=O de l'isotope $^{13}\text{CO}_2$ à 2277 cm^{-1} (Isokoski et al. 2013). Les bandes d'absorption situées à 1718 , 1501 et 1248 cm^{-1} correspondent à H_2CO . On observe un décalage de ces bandes de 3 à 6 cm^{-1} lorsque l'oxygène est rajouté. Comme pour l'irradiation du méthanol pur, les rapports d'intensités des différentes bandes du formaldéhyde sont différents du spectre référence (Bouilloud et al. 2015).

Les colonnes de densité du formaldéhyde sont alors calculées pour les trois bandes détectées dans le spectre. Les colonnes de densité calculées sont de $N_{1248} = 5,78 \times 10^{16}\text{ molec cm}^{-2}$, $N_{1498} = 2,19 \times 10^{16}\text{ molec cm}^{-2}$ et $N_{1718} = 4,63 \times 10^{16}\text{ molec cm}^{-2}$. Le rapport $N_{1248}/N_{1498} = 2,64$ montre que d'autres molécules absorbent vers 1248 cm^{-1} . Le rapport $N_{1718}/N_{1498} = 2,11$ montre de manière similaire que d'autres molécules organiques contenant une fonction C=O sont formées lors de la photolyse du méthanol en présence d'oxygène. L'analyse montre que ces bandes sont plus larges que dans la référence. La bande à 1248 cm^{-1} s'étend de 1200 à 1290 cm^{-1} tandis que la bande à 1718 cm^{-1} s'étend de 1630 à 1780 cm^{-1} .

Outre CO, CO_2 et H_2CO , produits également observés lors de l'irradiation du méthanol pur, la présence d'oxygène conduit à la formation de nouvelles molécules. L'ozone, produit d'irradiation de l'oxygène moléculaire pur (Gerakines et al. 1996) est détecté à 2106 , 1036 et 703 cm^{-1} (McCaa et Shaw 1968 ; Krim et al. 2018). En plus de la formation d'ozone, la présence d'oxygène conduit à la non détection de HCO et CH_4 , produits majoritaire de l'irradiation du méthanol pur. Une autre faible bande observée à 1803 cm^{-1} est attribué à HC(O)OO , le radical formylperoxy observé lors de l'oxydation de HCO à des températures cryogéniques (Tso et al. 1982). Le signal à 821 cm^{-1} est attribué à $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OH}$, molécule pouvant être formée durant la photooxydation de H_2CO (Su et al. 1979).

Le tableau 5.4 résume les différents produits formés lors de l'irradiation du méthanol en présence d'oxygène moléculaire O_2 à 10 K

Tableau 5.4 : Positions spectrales des produits détectés à 10 K après la photolyse du méthanol/O₂ (^aSu et al. 1979 ; ^bTso et al. 1982 ; ^cGerakines et al. 1996 ; ^eKrim et al. 2018).

Position spectrale (cm ⁻¹)		Produits de photolyse
Expérience	Littérature ^{a,b,c,d}	
655	660	CO ₂
703	704	O ₃
821	820	HO ₂ CH ₂ OH
1036	1037	O ₃
1248	1248	H ₂ CO
1501	1499	H ₂ CO
1718	1726	H ₂ CO
1803	1790	HC(O)OO
2106	2109	O ₃
2136	2135	CO
2343	2341	CO ₂

La glace de CH₃OH/O₂ irradiée est chauffée jusqu'à 100 K afin d'induire les recombinaisons radicalaires, la formation de molécules organiques complexes et la désorption de O₂ et O₃ se produisant respectivement à 35 et 65 K (Krim et al. 2018). Cela va permettre de retrouver une glace de méthanol sans O₂ contenant les produits de photolyse obtenu lors de l'irradiation de la glace de CH₃OH/O₂ irradiée. La figure 5.8 présente les effets du chauffage du méthanol irradié en présence d'oxygène à 4 températures sélectionnées : 20, 40, 70 et 100 K.

Durant le chauffage entre 10 et 20 K, les signaux IR des principaux produits de photolyse CO, CO₂, H₂CO, O₃ et HC(O)OO restent constants. Comme pour le méthanol pur irradié, le chauffage à 20 K ne permet pas le mouvement des radicaux et la formation de molécules organiques. Le chauffage entre 40 et 70 K va permettre d'induire les mouvements de radicaux mais également de voir le comportement du mélange CH₃OH/O₂ irradié avant et après la désorption de l'oxygène. La désorption de l'oxygène modifie la structure du spectre du méthanol, en particulier la bande correspondant à l'élongation OH qui va changer en forme et en intensité.

De manière similaire, la bande C=O correspondant uniquement aux produits d'irradiation change en forme et en intensité. Le chauffage permet de mettre en évidence que trois pics distincts à 1692, 1713 et 1724 cm^{-1} composent cette bande située entre 1630 et 1780 cm^{-1} . La bande à 1724 cm^{-1} est attribuée au formaldéhyde. De manière similaire, les bandes à 1248 et 1501 cm^{-1} correspondant au formaldéhyde augmentent également en intensité lors du chauffage entre 10 et 100 K. Ainsi dans le cas de l'irradiation du mélange, la plupart des produits contenant une liaison C=O sont formés pendant le chauffage en particulier au dessus de 40 K.

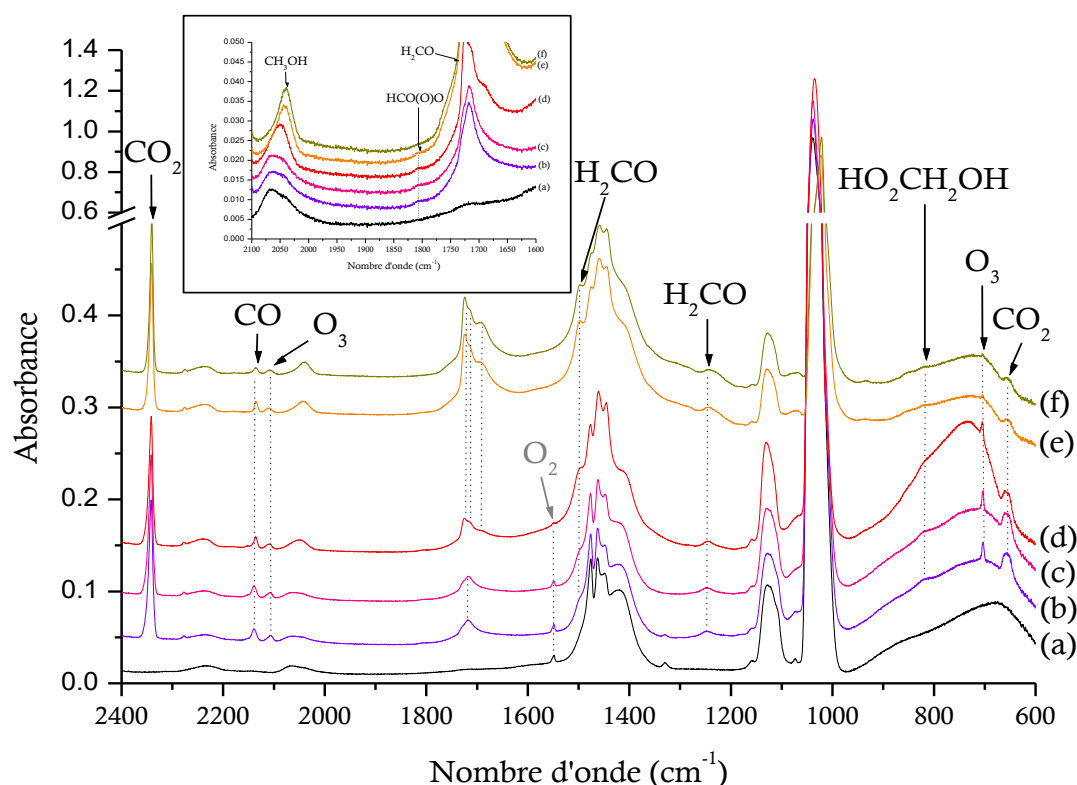


Figure 5.8 : Spectres IR du mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 1/5$) à 10 K (a) avant irradiation et (b) après irradiation. Le mélange méthanol- O_2 irradié est chauffé à (c) 20 K, (d) 40 K, (e) 70 K et (f) 100 K. Un zoom présente les spectres entre 1600 et 2100 cm^{-1} afin d'analyser le comportement du radical $\text{HCO}(\text{O})\text{O}$ durant le chauffage.

Entre 40 et 70 K, une diminution des bandes de l'ozone à 2106 et 703 cm^{-1} est observée mettant en évidence sa désorption. La désorption de l'ozone induit également des changements dans les spectres IR. La bande correspondant à la vibration de l'élongation C-O diminue en intensité et va se décaler en passant d'un maximum de 1035 cm^{-1} à 40 K à 1022 cm^{-1} à 70 K.

Bien que les signaux correspondant aux molécules contenant une fonction C=O augmentent avec le chauffage, d'autres signaux diminuent avec le chauffage. En effet le signal de CO diminue lors du chauffage et en particulier entre 70 et 100 K lors de la désorption de l'ozone. Il est cependant présent dans la glace à 100 K, bien au dessus de sa température de désorption de 30 K. Cette observation met en évidence qu'à 100 K, CO est piégé dans la glace de méthanol.

De même, la bande correspondant à $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OH}$ diminue lors du chauffage et en particulier entre 40 et 70 K. La diminution du signal peut indiquer sa désorption ou sa réactivité. Cette diminution de signal peut être corrélée à la modification de la structure et l'intensité de la bande C=O qui augmente entre 40 et 70 K. Ainsi, il est probable que $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OH}$ puisse être impliqué dans la formation de molécules organiques complexes lors de du chauffage de la glace de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ irradiée.

4.2. Irradiation du méthanol en matrice d'oxygène moléculaire

L'expérience d'irradiation du méthanol en présence d'oxygène a permis de mettre en évidence la formation deux molécules organiques : HC(O)OO et $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Afin d'identifier le rôle de l'oxygène sur la formation de ces nouveaux produits organiques, des expériences en glace contenant des concentrations plus élevées en O_2 sont réalisées. La figure 5.9 présente les spectres avant et après irradiation pour des glaces de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ à différentes concentrations : 1/50, 1/80 et 1/120. Ainsi, à de telles concentrations de O_2 par rapport à CH_3OH , on peut considérer que l'on n'est plus totalement dans une glace binaire. En effet, à partir d'une concentration de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ de 1/50, le méthanol n'est entouré et piégé uniquement que par des molécules de O_2 . On considère alors que ces trois mélanges correspondent au méthanol en matrice d'oxygène. L'analyse des spectres de la figure 5.9 montre que, selon la concentration en O_2 , il existe des différences au niveau de la structure, de la position et de l'intensité relative des bandes. En effet des décalages de position ainsi que des variations de l'intensité relative des bandes sont observées en particulier dans la région de l'élongation C-H entre 2800 et 3050 cm^{-1} ainsi que dans la région l'élongation O-H entre 3050 et 3700 cm^{-1} montrant alors des interactions entre CH_3OH et O_2 . Les modifications de structure et de positions des bandes principales du méthanol liées à l'augmentation de la concentration en O_2 sont causées d'une part par l'augmentation des interactions entre CH_3OH et O_2 . D'autre part, la haute concentration en O_2 va piéger le méthanol en matrice et va limiter les interactions $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{OH}$ pouvant être détectées dans les spectres en glace.

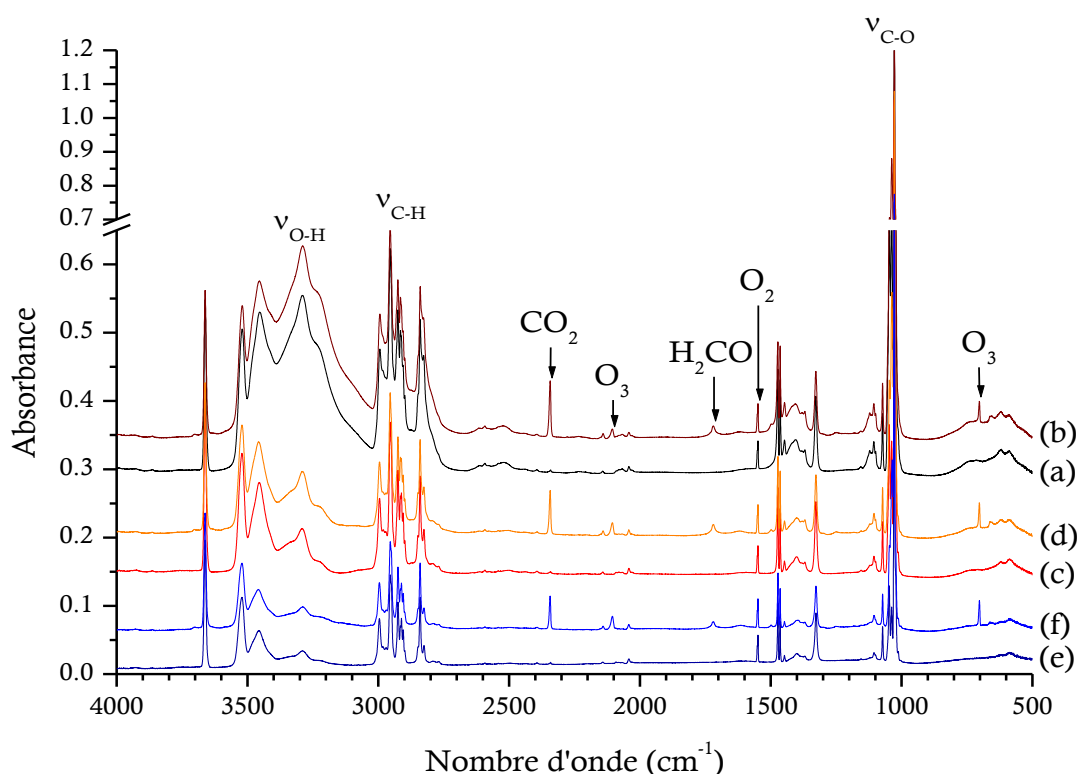


Figure 5.9 : Spectres IR à 10 K des glaces de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ à différentes concentrations avant irradiation (a) 1/50, (c) 1/80, (e) 1/120 et après irradiation (b) 1/50, (d) 1/80, (f) 1/120.

Bien que le méthanol soit piégé en matrice de O_2 , il est à noter que les produits formés après photolyse sont également piégés et stabilisés dans cette matrice. Ainsi les réactions chimiques contenant d'autres réactifs que l'oxygène atomique et l'oxygène moléculaire vont être limitées. L'analyse des spectres des glaces montre que l'irradiation de CH_3OH en matrice de O_2 mène principalement à la formation de CO_2 détecté à 2343 cm^{-1} et O_3 détecté à 703 et 2105 cm^{-1} .

De manière similaire aux expériences précédentes, les bandes du méthanol peuvent occulter d'autres bandes des produits de l'irradiation en particulier la bande de O_3 autour de 1030 cm^{-1} . Ainsi, afin d'identifier tous les produits, les spectres différence avant-après sont calculés. La figure 5.10 présente les spectres différence après-avant irradiation à 10 K pour les mélanges de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ de concentration 1/50, 1/80 et 1/120.

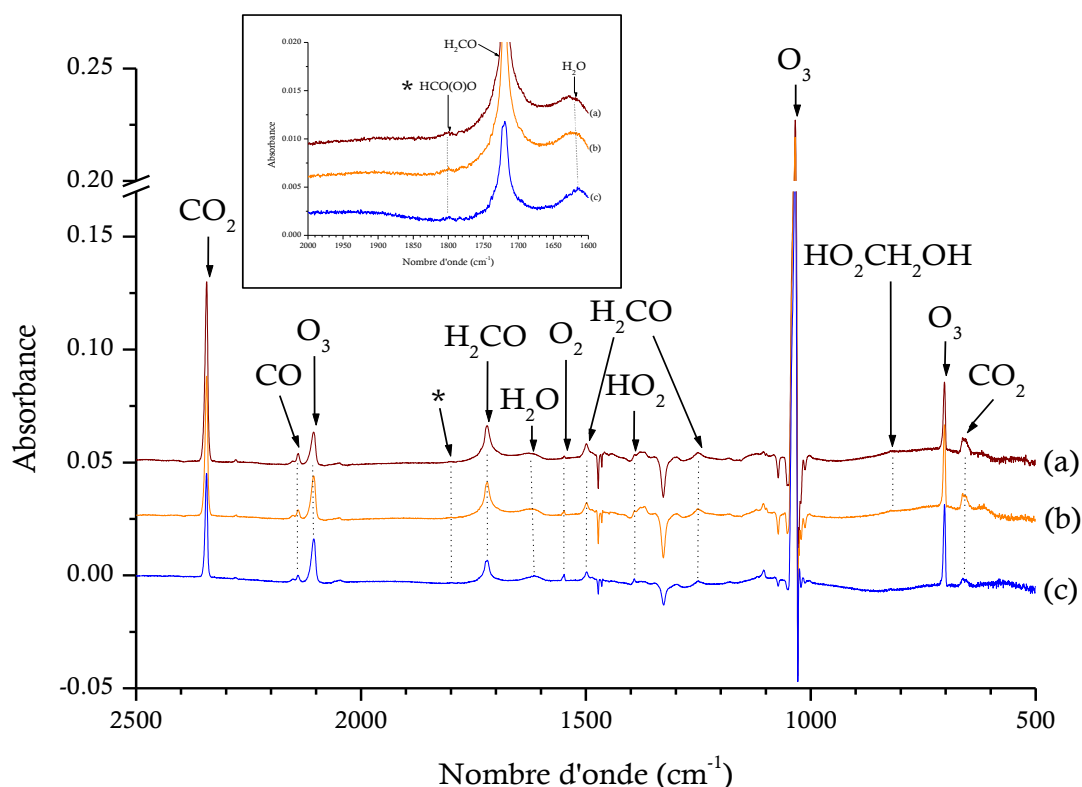


Figure 5.10 : Spectres IR différence avant-après irradiation pendant 30 min à 10 K des mélanges $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ à différentes concentrations : (a) 1/50, (b) 1/80, (c) 1/120. L'astérisque désigne le radical HC(O)OO mis en évidence dans le zoom entre 1600 et 2000 cm^{-1} .

Les spectres différence présentés dans la figure 5.10 permettent de confirmer l'identification de CO_2 à 2343 et 659 cm^{-1} et de O_3 à 2105, 1035 et 703 cm^{-1} . La détection des signaux à 1251, 1499 et 1720 cm^{-1} permet de confirmer la formation du formaldéhyde en phase solide dans les mélanges de méthanol en présence d'oxygène.

Le monoxyde de carbone CO est formé en petite quantité dans tous les mélanges $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$. Les rapports CO/CO_2 sont de 0,52 pour le mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 1/50$, 0,59 pour le mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 1/80$ et 0,72 pour le mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 1/120$. Ainsi il ne semble pas y avoir une augmentation significative de CO_2 par rapport à CO lorsque la concentration en O_2 est augmentée montrant ainsi que l'oxydation de CO en CO_2 atteint un état d'équilibre. Dans les mélanges de méthanol riche en oxygène, d'autres molécules sont détectées telles que H_2O à 1600 cm^{-1} (Ehrenfreund et al. 1996) et HO_2 à 1105 et 1392 cm^{-1} (Milligan et Jacox 1963 ; Cooper et al. 2006).

La bande à 821 cm^{-1} correspondant à $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OH}$ n'est détectée que dans les mélanges $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ de concentration 1/50 et 1/80.

De manière similaire aux expériences de photolyse du méthanol pur et de photolyse de glace de méthanol en présence d'oxygène, le chauffage à 90 K est réalisé afin d'induire le mouvement des radicaux et d'identifier la modification de structure de la bande C-O entre 1630 et 1800 cm^{-1} . Le chauffage à 90 K permet de désorber O_2 et O_3 pouvant occulter les produits d'intérêt en particulier dans la région de C-O pour O_3 . De plus, dans le cadre de l'irradiation du méthanol en matrice, le chauffage à 90 K permet la désorption de O_2 libérant les molécules réactives telles que HO_2 et $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OH}$. La figure 5.11 présente le chauffage à 90 K des glaces de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ de concentration 1/50, 1/80 et 1/120.

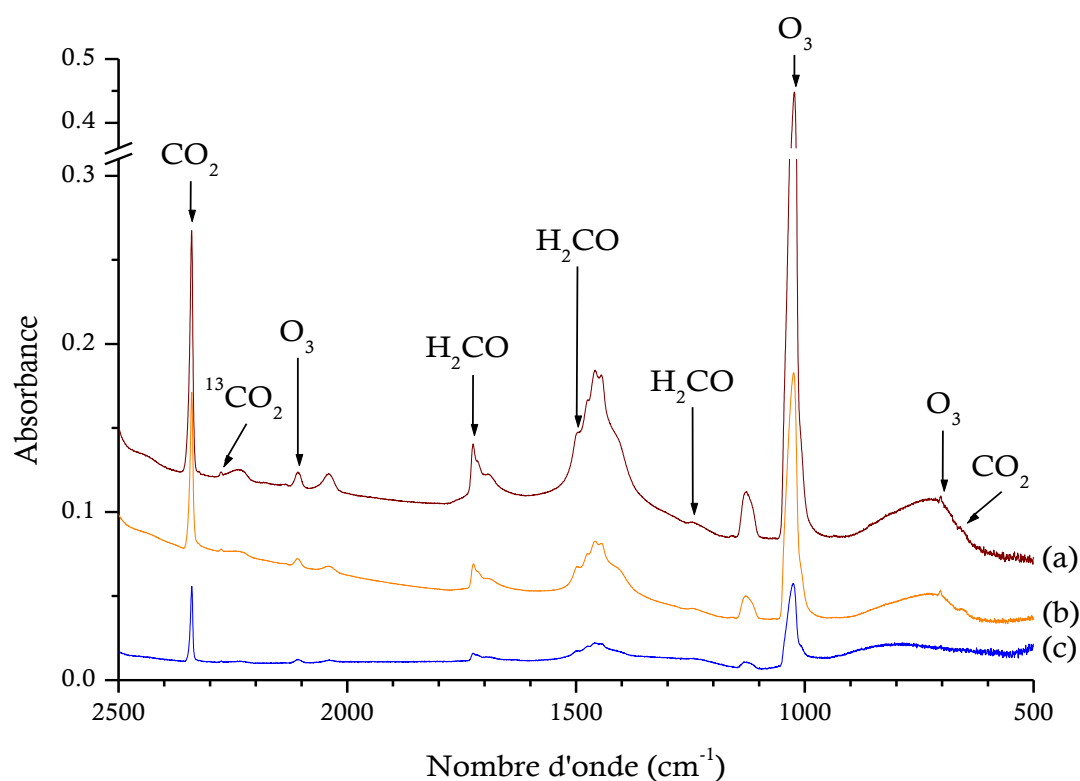


Figure 5.11 : Spectres IR des mélanges $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ irradiés à 10 K et chauffés à 90 K pour différentes concentrations : (a) 1/50, (b) 1/80, (c) 1/120.

La présence de la bande à 2108 cm^{-1} indique qu'une partie de l'ozone est piégée dans la glace de CH_3OH . Le chauffage permet d'identifier la modification de la bande C=O. Trois bandes à 1692 , 1713 et 1724 cm^{-1} apparaissent dans la région C=O.

Cependant ces trois bandes sont distinctes uniquement dans le chauffage des mélanges 1/50 et 1/80 irradiés. Dans le spectre à 90 K du mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ irradié de concentration 1/120, le signal à 1713 cm^{-1} n'est pas distinct du signal à 1724 cm^{-1} .

4.3. Influence de la concentration d'oxygène dans l'irradiation du méthanol

Ainsi les expériences en matrice d'oxygène mènent à la formation de molécules oxydées telles que HC(O)OO et $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Pour étudier l'influence de la concentration en oxygène dans la formation de molécules organiques oxydées, les spectres IR de la glace $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ de concentration 1/5 peuvent être comparés aux spectres des mélanges $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ en matrice de concentration 1/50, 1/80 et 1/120.

Ainsi, afin de pouvoir au mieux comparer le rôle de la concentration de O_2 , les spectres différence des mélanges $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ à différentes concentrations (1/5, 1/50, 1/80 et 1/120) sont comparés dans la figure 5.12.

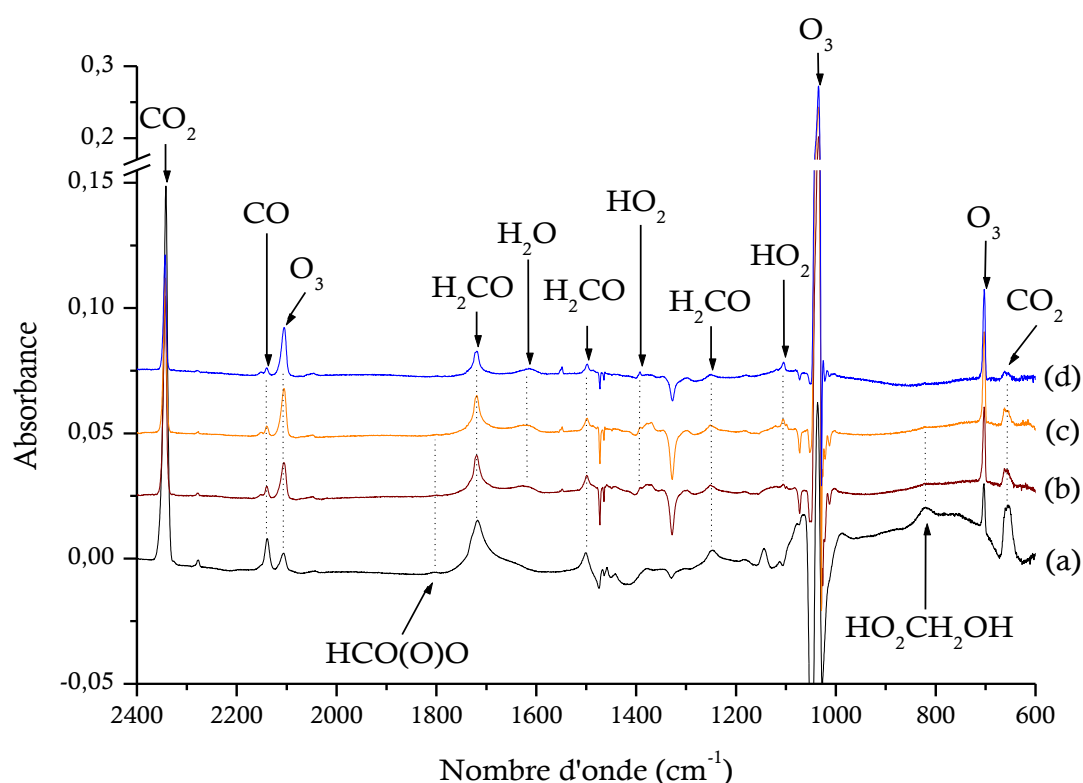


Figure 5.12 : Spectres IR différences avant-après de l'irradiation des glaces de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ à différentes concentrations : (a) 1/5, (b) 1/50, (c) 1/80, (d) 1/120.

L'analyse des spectres différence de la figure 5.12 montre que, qu'importe la concentration en O_2 , l'irradiation des glaces de CH_3OH/O_2 mène à la formation de O_3 , CO , CO_2 et H_2CO . Le rapport CO/CO_2 de 0,62 pour le mélange $CH_3OH/O_2 = 1/5$, de 0,52 pour le mélange $CH_3OH/O_2 = 1/50$, 0,59 pour le mélange $CH_3OH/O_2 = 1/80$ et 0,72 pour le mélange $CH_3OH/O_2 = 1/120$ montre que l'augmentation de concentration en O_2 n'a pas d'influence sur la réaction d'oxydation du CO en CO_2 .

Bien que O_3 et H_2CO soient détectés dans toutes les expériences d'irradiation de CH_3OH/O_2 , ces molécules ne sont pas formées en même quantité. En effet, l'augmentation de la concentration en O_2 induit une augmentation des signaux de l'ozone tandis que les signaux des molécules organiques comme H_2CO décroissent. Cette diminution est également observée pour les autres molécules organiques détectées telles que le HO_2CH_2OH et le radical $HC(O)OO$. Les signaux de HO_2CH_2OH et de $HC(O)OO$ diminuent fortement lorsque la concentration de CH_3OH/O_2 passe de 1/5 à 1/50 et ils deviennent quasiment indétectables dans le spectre différence du mélange CH_3OH/O_2 de concentration 1/120.

La molécule organique HO_2CH_2OH peut être corrélée à la formation des radicaux CH_2OH et HO_2 . Bien qu'aucun pic ne soit attribué à CH_2OH , le radical HO_2 a pu être détecté à 1392 cm^{-1} mais uniquement dans les mélanges CH_3OH/O_2 de concentration supérieure à 1/50. La détection de HO_2 peut être corrélée au fait que la production de CH_2OH , produit d'irradiation de CH_3OH , est limitée lorsque la concentration d' O_2 est élevée. Ainsi, pour des mélanges CH_3OH/O_2 de concentration supérieure à 1/50, le radical CH_2OH devient le réactif limitant pour la formation de HO_2CH_2OH , ce qui explique la détection de HO_2 . Ainsi, à l'inverse, la non détection de HO_2 dans la glace de CH_3OH/O_2 de concentration 1/5 montre que ce radical est le réactif limitant dans la formation de HO_2CH_2OH .

Afin de s'affranchir de l'effet de l'oxygène sur la structure du spectre, la comparaison des spectres est réalisée à 90 K après la désorption de O_2 . De plus, comme pour les expériences précédentes, le chauffage permet d'induire des recombinaisons radicalaires et caractériser l'évolution des produits formés à basse température ainsi que l'évolution de la bande $C=O$ entre 1630 et 1800 cm^{-1} . La figure 5.13 présente les spectres IR des mélanges CH_3OH/O_2 irradiés à 10 K et chauffés à 90 K à différentes concentrations.

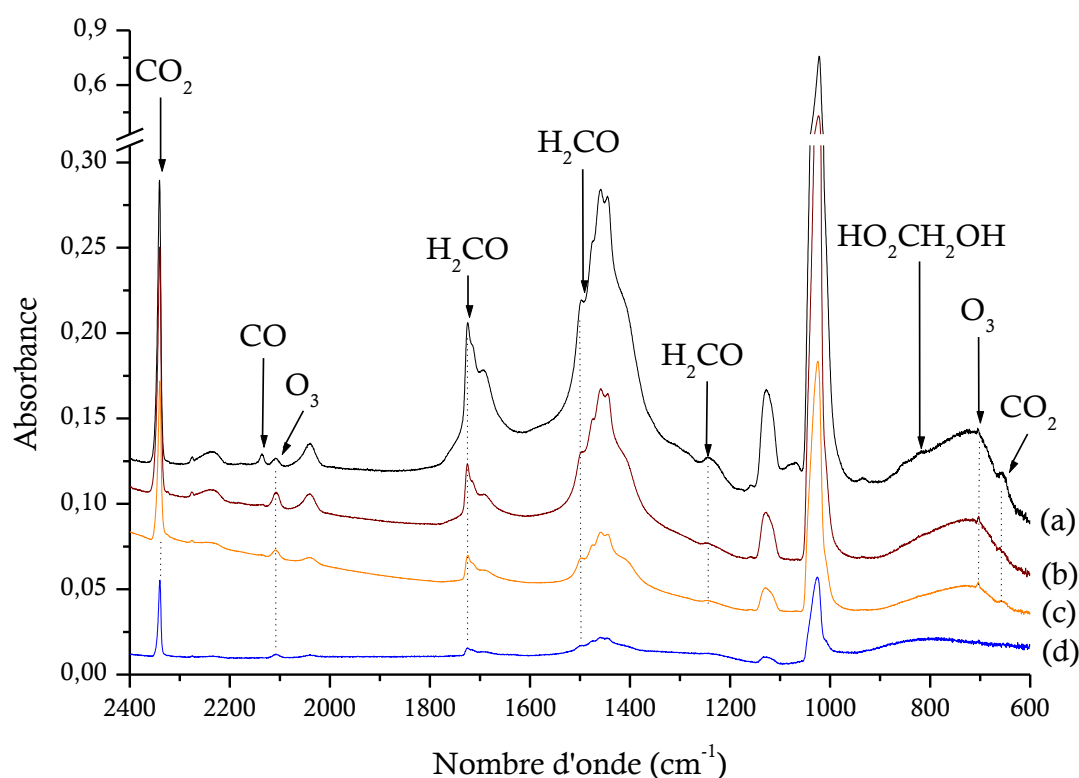


Figure 5.13 : Spectres IR des mélanges $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ irradiés à 10 K et chauffés à 90 K à différentes concentrations : (a) 1/5, (b) 1/50, (c) 1/80, (d) 1/120.

Le chauffage des quatre mélanges de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ à différentes concentrations mène à l'augmentation des signaux liés à H_2CO . De plus, il y a une augmentation de l'intensité de la bande $\text{C}=\text{O}$ entre 1630 et 1800 cm^{-1} . Elle change également de structure avec la présence de trois bandes à 1690, 1713 et 1725 cm^{-1} . Cependant, dans le mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ de concentration 1/120, la bande à 1713 cm^{-1} est peu distincte de la bande à 1724 cm^{-1} .

L'analyse de la figure 5.13 montre que $\text{HC}(\text{O})\text{OO}$ n'est plus présent dans les glaces de méthanol à 90 K. Dans le cas de $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OH}$, il est présent dans les glaces uniquement dans le mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ de concentration 1/5.

L'étude comparative entre irradiation du méthanol pur et irradiation du méthanol en présence d'oxygène est réalisée afin de voir son influence sur les fragments de photolyse du méthanol. La glace de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ de concentration 1/5 est choisie pour cette étude comparative car d'une part elle contient plus de produits et d'autre part la quantité de méthanol injectée est similaire à la quantité injectée pour l'irradiation du méthanol pur.

4.4. Influence de l'oxygène sur les produits d'irradiation du méthanol pur

La figure 5.14 présente le spectre différence du CH_3OH irradié comparé au spectre différence de la glace de CH_3OH irradiée de concentration 1/5.

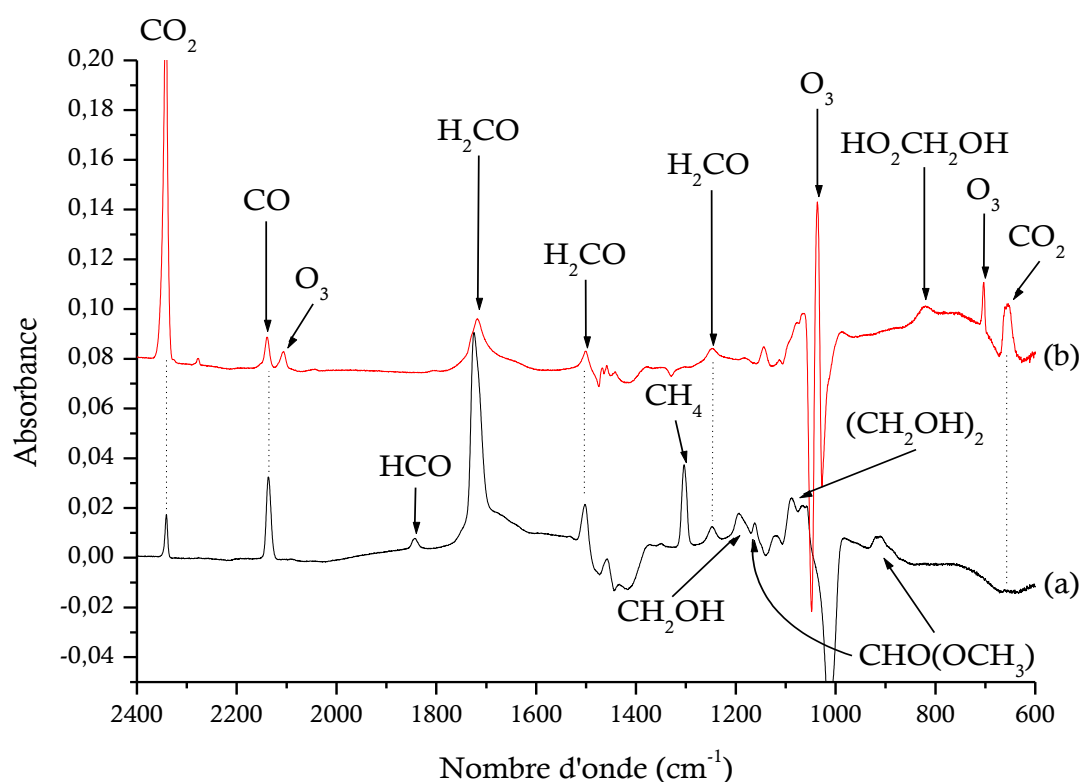


Figure 5.14 : Spectres IR de (a) l'irradiation du méthanol pur comparé à (b) l'irradiation du méthanol en présence d'oxygène ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 1/5$) à 10 K.

La comparaison entre les expériences d'irradiation du méthanol pur et du méthanol en présence d'oxygène doit prendre en compte que, à 10 K, tous les photoproduits de la photolyse des glaces de CH_3OH sont piégés dans une glace de méthanol tandis que ceux de la photolyse de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ sont piégés dans une glace de CH_3OH , O_2 et O_3 . Ainsi, à une température de 90 K, il serait plus convenable de lister et de comparer les produits de réaction piégés dans une glace de CH_3OH résultant de l'irradiation et du chauffage des glaces de CH_3OH et $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$.

L'analyse des spectres à 90 K montrait également une évolution de l'intensité et de la structure de la bande C=O entre 1630 et 1800 cm^{-1} . Ainsi, avant de comparer les spectres des glaces de CH_3OH et $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ irradiées à 10 K puis chauffées à 90 K, une étude est réalisée entre 10 K et 90 K afin de voir comment et à quelle température évolue la bande C=O. Cette évolution est caractérisée par la mesure d'absorbance à plusieurs températures entre 10 et 90 K.

La figure 5.15 présente l'évolution de la surface intégrée S de la bande d'absorption C=O durant le chauffage des glaces de CH_3OH et $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 1/5$) entre 10 et 90 K. Entre 20 et 40 K, la bande d'absorption C=O se décale de 1718 à 1725 cm^{-1} et augmente de 40 %

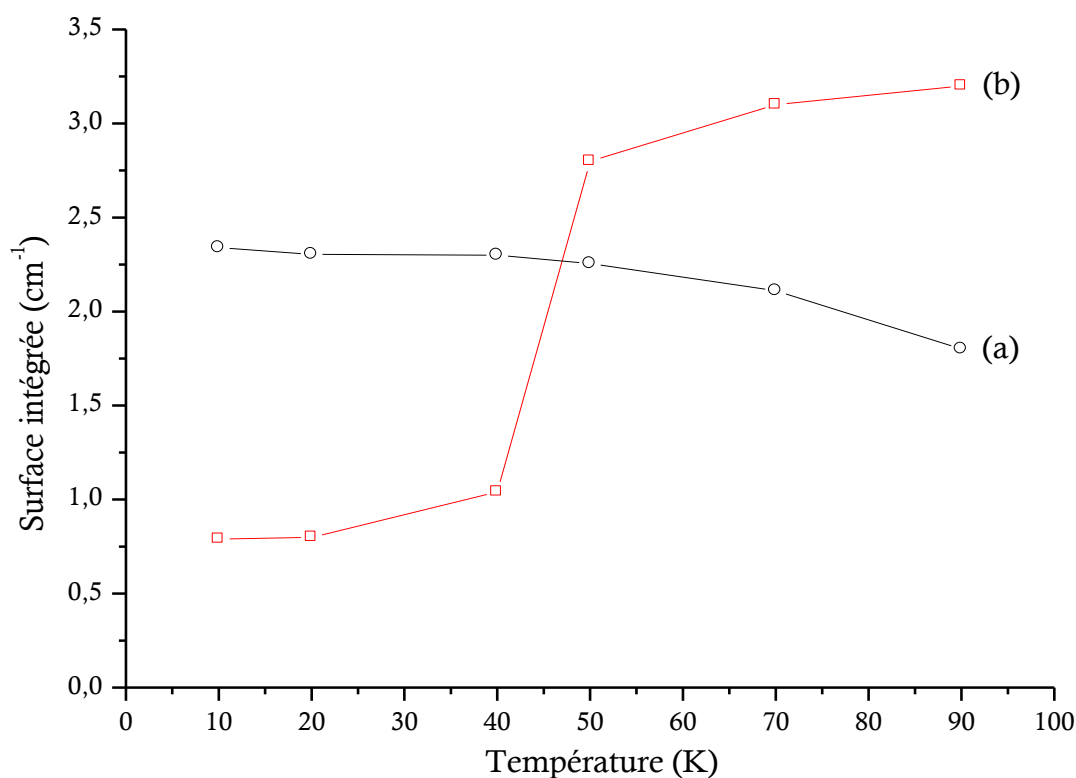


Figure 5.15 : Surfaces intégrées S (cm^{-1}) entre 1630 et 1800 cm^{-1} de la bande d'absorption $\nu_{\text{C=O}}$ durant le chauffage entre 10 et 90 K du (a) méthanol pur et du (b) mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 1/5$).

L'analyse de la figure 5.15 montre que le chauffage entre 10 et 30 K ne change pas la structure et l'intensité de la bande C=O des glaces CH_3OH et le $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$. Cependant, l'intensité de la bande C=O de la glace de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ augmente à partir d'un chauffage supérieur à 30 K.

En effet, l'augmentation de la température ainsi que la désorption de O_2 et O_3 mène à un changement important de la structure et de l'intensité de la bande $C=O$ située entre 1630 et 1800 cm^{-1} . Lors de l'augmentation de température entre 40 et 70 K, la surface intégrée de la bande d'absorption $C=O$ augmente de 300 % pour la glace de CH_3OH/O_2 . Par conséquent, pour l'irradiation du méthanol en présence d'oxygène, la plupart des espèces contenant un groupement $C=O$ sont formées à une température de 40 K. De plus, le chauffage de la glace entraîne la désorption des espèces les plus volatiles telles que O_2 et O_3 . Cette désorption permet ainsi la libération des photoproduits les plus réactifs piégés et stabilisés en matrice de O_2 ou O_3 .

L'absence de ces matrices d'une part à 40 K après désorption de O_2 et d'autre part à 70 K après désorption de O_3 permet de favoriser les interactions radical-radical et radical-molécule menant à la formation de nouveaux produits. L'augmentation de l'intensité de la bande $C=O$ n'est pas observée lors de l'irradiation de la glace de méthanol pur. En effet le chauffage entre 10 et 90 K de la glace de CH_3OH irradiée conduit à une modification de structure la bande ainsi qu'à sa diminution. L'analyse des surfaces intégrées entre 10 et 90 K montre ainsi que l'intensité la bande $C=O$ diminue de 20 % pour la glace de CH_3OH irradiée tandis qu'elle augmente de 400 % pour la glace de CH_3OH/O_2 .

Le chauffage induit ainsi une modification de l'intensité de la bande $C=O$. Cependant, le chauffage change également sa structure avec l'apparition de nouveaux pics. Ces nouveaux pics situés entre 1650 et 1800 cm^{-1} ont des positions différentes entre l'irradiation et le chauffage de CH_3OH et CH_3OH/O_2 . Ainsi, les spectres des glaces de CH_3OH et de CH_3OH/O_2 sont comparés à 90 K. La figure 5.16 présente les spectres de la glace de CH_3OH irradiée à 10 K et chauffée à 90 K et de la glace de CH_3OH/O_2 irradiée à 10 K et chauffée à 90 K. La comparaison de ces deux glaces met en lumière de nombreuses différences. En effet, il a précédemment été montré que pour l'irradiation du méthanol pur, les radicaux tels que HCO et CH_2OH réagissent lors du chauffage tandis que des photoproduits tels que $CHO(OCH_3)$, $CHOCH_2OH$ et $HOCH_2CH_2OH$ atteignent leur maximum de formation à 90 K. L'analyse des spectres (a) et (b) de la figure 5.16 montre que l'ajout de O_2 dans les glaces de méthanol modifie la production de molécules organiques complexes telles que $CHO(OCH_3)$, $CHOCH_2OH$ et $HOCH_2CH_2OH$. Ces molécules organiques complexes ne sont pas formées lors de l'irradiation à 10 K et le chauffage de glaces de CH_3OH/O_2 .

Seule une molécule organique, le formaldéhyde, est formée à la fois dans la glace de CH_3OH irradiée et dans la glace de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ irradiée. L'analyse des signaux IR caractéristiques à 1248 et 1501 et 1718 cm^{-1} montre que des quantités similaires de H_2CO sont formées durant la photolyse des glaces de CH_3OH et $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$. Cependant, l'élargissement des bandes observées à 1248 et 1718 cm^{-1} dans le spectre de la glace de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ irradiée montre que, en présence d'oxygène, de nouveaux produits sont formés. La formation de deux espèces est mise en évidence dans la figure 5.16 par la comparaison entre le spectre de la glace de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 1/5$) d'abord irradiée à 10 K puis chauffée à 90 K aux spectres de référence de glaces de glyoxal (CHOCHO) et d'acide formique (HCOOH).

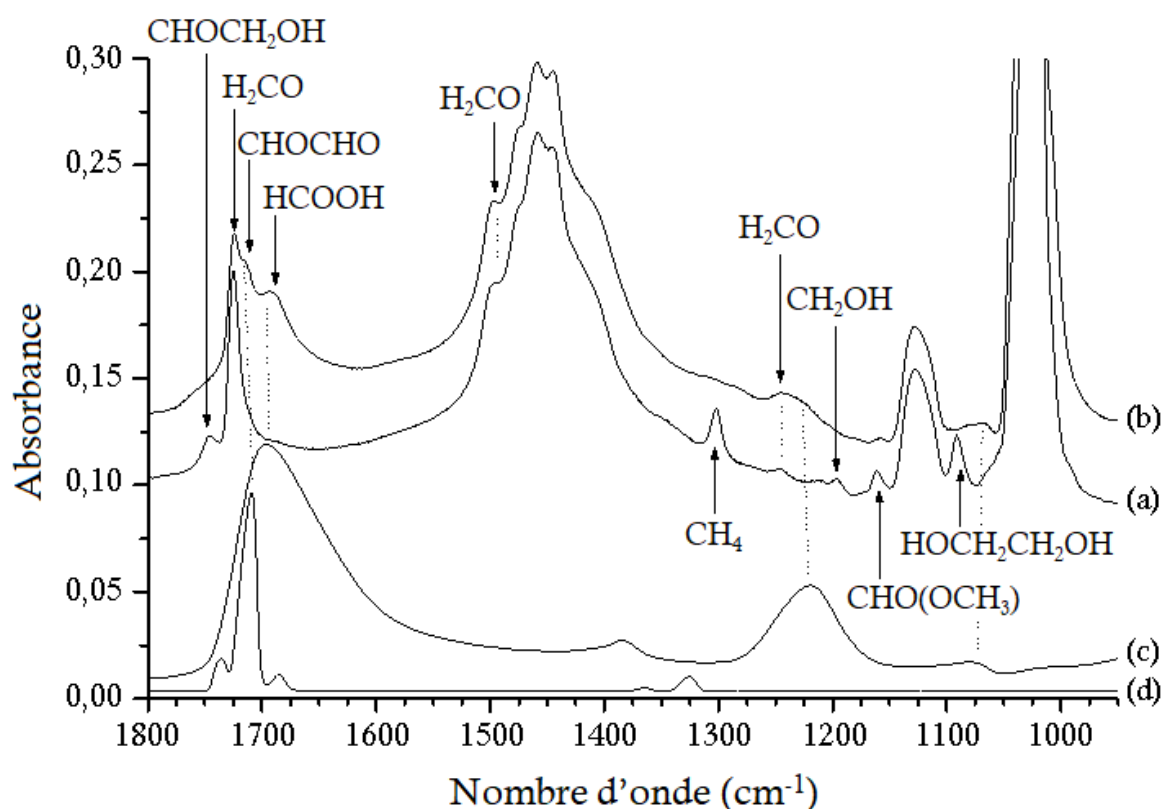


Figure 5.16 : Spectres IR (a) d'une glace de méthanol pur irradiée à 10 K et chauffée à 90 K et (b) d'une glace de méthanol en présence d'oxygène ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 1/5$) irradiée à 10 K et chauffée à 90 K comparés aux spectres IR (c) d'une glace de HCOOH (Hudson 2009) et (d) une glace de CHOCHO formée à 10 K.

Le spectre d'une glace de HCOOH mesuré par des chercheurs du laboratoire des glaces cosmiques de la NASA ([Hudson 2009](#)) est caractérisé par les bandes situées à 1077, 1225 et 1692 cm^{-1} . Ces positions spectrales sont en accord avec les signaux observés à 1078, 1224 et 1690 cm^{-1} durant le chauffage de la glace de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ irradiée. De manière similaire, le spectre d'une glace de glyoxal déposé à 10 K présente une bande majoritaire à 1709 cm^{-1} , en accord avec la bande à 1713 cm^{-1} observé lors de l'irradiation à 10 K et du chauffage de la glace de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$. Les décalages spectraux (de 1 à 4 cm^{-1}) des signaux observés dans la glace de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ par rapport aux spectres de référence sont causés par le fait que les spectres de HCOOH et CHOCHO sont respectivement enregistrés dans des glaces de HCOOH/ H_2O et CHOCHO tandis que dans nos conditions expérimentales les spectres des espèces sont enregistrés dans une glace de méthanol.

Comme présenté dans l'introduction, les objectifs de l'étude sont d'analyser le rôle de O_2 dans la photochimie du méthanol dans les conditions du milieu interstellaire ainsi que la réaction d'insertion de $\text{O}(^1\text{D})$ sur le méthanol en phase solide conduisant à la formation de méthanediol. Bien que le méthanediol n'ait pas été détecté dans le milieu interstellaire, des études expérimentales montrent qu'il pourrait être formé par l'irradiation à basse température et le chauffage de glaces binaires.

En effet des signaux IR compatibles avec la présence de méthanediol ont été détectés après irradiation et chauffage d'une glace de $\text{H}_2\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ ([Schriver et al. 1993](#)). La détection du méthanediol a également été réalisée à partir de l'irradiation d'un $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_3$ isolé en matrice d'argon ([Lugez et al. 1994](#)). Les signaux IR à 3639, 3564, 2978, 1426, 1359, 1328 et 547 cm^{-1} ainsi que le signal intense à 1056 cm^{-1} détectés après irradiation sont attribués à HOCH_2OH . Cette étude montre que l'irradiation de mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_3$ conduit à la formation du méthanediol.

Plus récemment, les paramètres spectroscopiques du méthanediol ont été étudiés par des calculs de chimie théorique ([Barrientos et al. 2014](#)). Dans le domaine de l'infrarouge moyen, les signaux les plus caractéristiques de HOCH_2OH sont situés à 1019 et 1048 cm^{-1} avec des intensités relatives de respectivement 40 % et 100 %. Les autres bandes IR calculées ont des intensités relatives inférieures à 25 %. Par conséquent, la formation du méthanediol dans les glaces de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ peut être confirmée par la détection de ces deux signaux les plus caractéristiques situés dans la région C-O autour de 1040 cm^{-1} . Les deux signaux caractéristiques du méthanediol pourraient être occultés par la large bande du méthanol ainsi que la large bande de l'ozone dans les glaces de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ irradiées. Le chauffage à 90 K est alors effectué sur les glaces irradiées afin d'induire la désorption de l'ozone.

L'analyse des spectres de la figure 5.16 montre que pour l'irradiation à 10 K et le chauffage à 90 K des glaces de CH_3OH et $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ aucun nouveau signal ne pouvant être attribué au méthanediol n'est détecté dans la région C-O. Il est probable que soit les bandes caractéristiques du méthanediol sont occultées par les bandes du méthanol, soit il n'est pas formé dans nos conditions expérimentales. Ainsi, la formation et la détection du méthanediol pourrait être favorisées par la diminution de la quantité de méthanol et l'augmentation de la quantité de O_2 . En effet, la diminution du méthane peut conduire à la diminution de l'intensité et de la largeur de la bande C-O rendant les signaux du méthanediol plus visibles dans cette région. De plus, l'augmentation de O_2 pourrait favoriser la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}(^1\text{D})$ menant à la formation du HOCH_2OH .

En effet, l'analyse des mélanges de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ irradiés à 10 K et chauffés à 90 K, présentée dans la figure 5.13 indique que la diminution de la quantité de CH_3OH et l'augmentation de la quantité d'oxygène induisent un changement de la bande C-O avec l'apparition de deux épaulements en particulier pour le mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ de concentration 1/80. Afin de voir si ces épaulements sont liés à l'influence de l'oxygène sur la bande C-O du méthanol ou alors à la formation de nouveaux produits d'irradiation, un spectre IR correspondant au chauffage à 90 K d'un mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ de concentration 1/80 non irradié est utilisé comme référence.

La figure 5.17 présente la glace de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ de concentration 1/80 irradiée à 10 K et chauffée à 90 K comparée à une glace référence de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ de concentration 1/80 formée à 10 K et chauffée à 90 K.

La comparaison avec la glace non irradiée montre que deux épaulements apparaissent à 1010 et 1038 cm^{-1} dans la glace de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ irradiée. Ainsi, à partir de l'observation de ces deux nouveaux signaux, deux bandes ayant des distributions de type Gaussienne séparées de 31 cm^{-1} et centrées à 1011 et 1038 cm^{-1} ont été simulées. L'intensité relative de ces deux bandes simulées de 50 % pour la bande à 1011 cm^{-1} et de 100 % pour la bande à 1038 cm^{-1} . Ces observations sont en accord avec les calculs de chimie théorique prédisant que les deux bandes principales du méthanediol à 1019 et 1048 cm^{-1} et d'intensité relatives 40 et 100 %. Ces deux signaux peuvent ainsi être assignés au méthanediol.

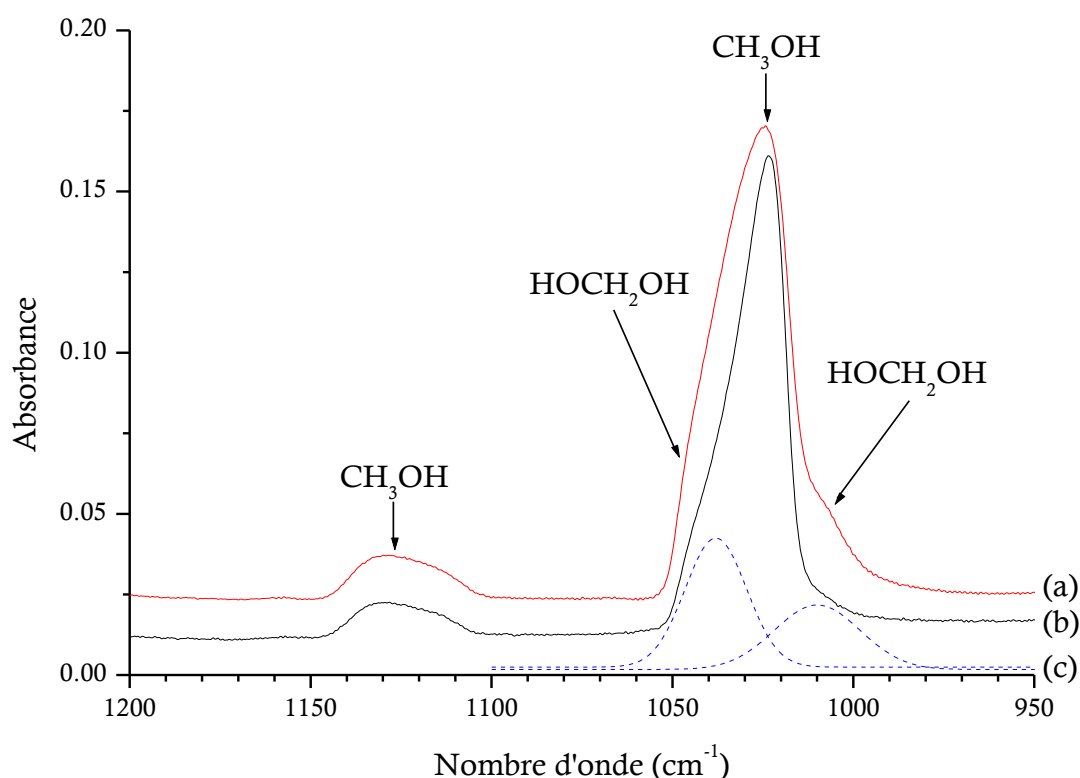


Figure 5.17 : Spectre IR (a) d'une glace de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 1/80$) irradiée à 10 K et chauffée à 90 K comparée au (b) spectre IR d'une glace de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 1/80$) formée à 10 K et chauffée à 90 K. Les épaulements observés sont comparés à (c) deux bandes de distribution Gaussienne centrées à 1011 et 1038 cm^{-1} caractéristiques des bandes majoritaires de HOCH_2OH .

5. Mécanismes réactionnels de l'irradiation du méthanol pur et en présence de O_2

L'irradiation du méthanol en présence et en absence de O_2 conduit ainsi à une chimie riche menant à la formation de nombreux produits. Avant d'étudier comment ces produits se forment dans les analogues de glaces, il convient, dans un premier lieu de les lister. Le tableau 5.5 résume les principaux produits formés après l'irradiation à 10 K ainsi que le chauffage à 90 K des glaces de CH_3OH et $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$.

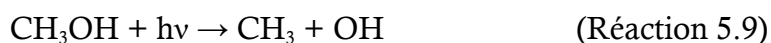
Tableau 5.5 : Principaux produits de l'irradiation de CH₃OH pur et en présence de O₂.

Irradiation de CH ₃ OH	Irradiation de CH ₃ OH/O ₂
CO	CO
CO ₂	CO ₂
H ₂ CO	H ₂ CO
CH ₄	-
HCO	-
CH ₂ OH	-
-	O ₃
-	HO ₂
-	H ₂ O
CHO(OCH ₃)	-
CHOCH ₂ OH	-
HOCH ₂ CH ₂ OH	-
-	HC(O)OO
-	HO ₂ CH ₂ OH
-	HCOOH
-	CHOCHO
-	HOCH ₂ OH

5.1. Mécanismes réactionnels de l'irradiation du méthanol pur

L'analyse de l'irradiation et le chauffage d'une glace du méthanol pur a été réalisée afin d'identifier les radicaux et les molécules organiques complexes formées. Cette expérience référence permet par la suite d'étudier l'influence de O₂ sur les produits d'irradiation. L'irradiation d'une glace de méthanol pur conduit à la formation de radicaux tels que HCO et CH₂OH et de petites molécules telles que CH₄, CO, CO₂ et H₂CO. Des molécules organiques complexes telles que CH₃CHO, CHO(OCH₃), CHOCH₂OH et HOCH₂CH₂OH sont également observées.

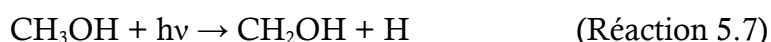
Le méthane est détecté après irradiation du méthanol. Cette molécule est un produit secondaire formé en deux étapes. L'irradiation du méthanol conduit à la production des radicaux CH₃ et OH par rupture de la liaison C-C (Réaction 5.9). Le radical CH₃ libéré est hydrogéné pour former CH₄ (Réaction 5.26).



Le radical CH_3 présente une bande d'absorption IR caractéristique à 613 cm^{-1} ([Milligan et Jacox 1967](#)). Cependant ce radical n'est pas détecté dans nos conditions expérimentales. Un autre chemin réactionnel proposant le méthane comme produit primaire de l'irradiation du méthanol (Réaction 5.27) peut aussi être envisagé ([Gerakines et al. 1996](#)).

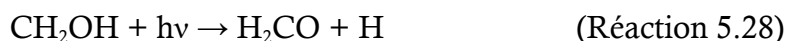
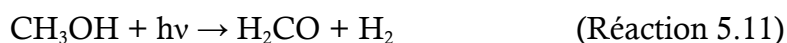


La photolyse du méthanol mène également à sa déshydrogénation par rupture des liaisons C-H et O-H et à la formation des radicaux CH_2OH (Réaction 5.7) et OCH_3 (Réaction 5.8).



Contrairement à CH_2OH , le radical OCH_3 n'a pas été détecté lors de l'irradiation du méthanol. Les hypothèses proposées sont que le radical OCH_3 est très réactif ou que la réaction 5.8 est un chemin réactionnel minoritaire de l'irradiation du méthanol ([Wen et al. 1994](#)).

Le formaldéhyde détecté peut être un produit primaire de la photolyse du méthanol (Réaction 5.11). Cette molécule est également formée lors de la photolyse des radicaux CH_2OH (Réaction 5.28) et CH_3O (Réaction 5.29).



La photolyse de H_2CO (Réaction 5.30) conduit à la formation de HCO ([Butscher et al. 2016](#)), radical observé dans les spectres après irradiation du méthanol.



Le radical HCO peut être photolysé pour produire CO (Réaction 5.31). Le monoxyde de carbone peut également être formé par la photolyse de H_2CO (Réaction 5.32).



Le CO_2 est également formé lors de la photolyse du méthanol. Des études expérimentales et théoriques ont permis de déterminer trois chemins réactionnels pour la formation du CO_2 dans le milieu interstellaire (Roser et al. 2001 ; Garrod et Pauly 2011). Le dioxyde de carbone peut être formé par l'oxydation de CO par l'oxygène atomique (Réaction 5.33) ou le radical OH (Réaction 5.34). L'oxygène atomique peut également réagir avec HCO pour former le dioxyde de carbone (Réaction 5.35). L'irradiation du méthanol étant réalisée en absence de O_2 , la formation d'oxygène atomique est très limitée. Ainsi la formation de CO_2 va préférentiellement se faire par la réaction impliquant OH, produit primaire de l'irradiation de CH_3OH .



Durant le chauffage du méthanol irradiée entre 10 et 100 K, la diminution puis la disparition des signaux IR des radicaux HCO et CH_2OH est observée. Le chauffage a ainsi permis de mettre en évidence la recombinaison radicalaire illustrée dans la table 5.1 et permettant de former des molécules organiques complexes (Bennett et al. 2007). Après photolyse et chauffage du méthanol pur, le formiate de méthyle, le glycolaldéhyde et l'éthylène glycol sont détectés. Le formiate de méthyle est formé par recombinaison entre HCO et CH_3O (Réaction 5.13). Le glycolaldéhyde est formé par la recombinaison entre HCO et CH_2OH (Réaction 5.14) tandis que l'éthylène glycol est formé par la recombinaison des radicaux CH_2OH (Réaction 5.15). Il a été montré dans le chapitre précédent que l'hydrogénation du glycolaldéhyde menait à la formation de l'éthylène glycol à 10 K. Il est alors probable qu'une partie de l'éthylène glycol formé à 10 K soit liée à la réaction entre le glycolaldéhyde et les hydrogènes atomiques formés lors de l'irradiation du méthanol et de ses produits de réaction (Réaction 5.36).



En contraste avec $\text{CHO}(\text{OCH}_3)$, CHOCH_2OH et $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ qui sont facilement formés par recombinaisons radicalaires durant le chauffage du méthanol, le glyoxal n'est pas détecté bien que HCO soit abondamment formé. Cela est en accord avec les précédentes études ([Butcher et al. 2017](#)) montrant que la dimérisation de HCO ne conduit pas à la formation de glyoxal mais à la formation de H_2CO et CO . Ce mécanisme réactionnel est alors proposé (Réaction 5.12) et peut expliquer l'abondance de H_2CO et CO dans les glaces de méthanol irradiées.



5.2. Irradiation du méthanol en présence de O_2

De manière similaire à l'irradiation du méthanol pur, l'irradiation du méthanol en présence de O_2 mène à la formation de nombreuses molécules. L'irradiation de glaces de méthanol en présence de O_2 conduit à la formation de radicaux tels que HO_2 et $\text{HC}(\text{O})\text{OO}$ et de petites molécules telles que O_3 , H_2O , CO , CO_2 , H_2CO et HCOOH . Des molécules organiques complexes telles que CHOCHO , $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OH}$ et HOCH_2OH sont également observées.

Une partie des molécules formées ne contient pas de carbone tel que l'ozone qui est abondamment formé. L'ozone est formé par la réaction entre l'oxygène moléculaire et l'oxygène atomique ([Krim et al. 2018](#)) formé lors de la photolyse (Réaction 5.37).



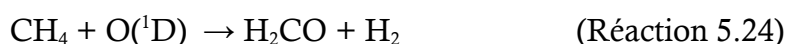
L'oxygène atomique peut également réagir avec l'hydrogène atomique libéré lors de la photolyse du méthanol pour former le radical OH (Réaction 5.38).



Le radical OH n'est pas détecté lors de l'irradiation du méthanol en présence d'oxygène. L'hypothèse proposée est que OH est très réactif et va réagir avec les nombreux radicaux formés lors de l'irradiation de CH_3OH et O_2 . L'analyse des spectres et des produits de réactions permet de proposer deux réactions majoritaires consommant OH . Le radical OH peut réagir avec l'hydrogène atomique pour former H_2O (Réaction 5.39) ou avec l'oxygène atomique pour former HO_2 (Réaction 5.40).



La comparaison des expériences d'irradiation en absence et en présence d'oxygène permet de mettre en évidence des différences sur la formation de molécules composées de carbone. Une des différences les plus remarquables est la non formation de méthane dans les expériences avec O_2 . L'absence de méthane peut être expliquée par sa réactivité avec l'oxygène atomique ([Bergner et al. 2017](#)). La réaction d'insertion de l'oxygène atomique sur le méthane peut conduire soit à la formation du méthanol, le réactif initial (Réaction 5.23), soit à la formation du formaldéhyde (Réaction 5.24).



L'irradiation du méthanol en présence d'oxygène conduit également à la formation de molécules plus oxydées. Comme pour l'irradiation du méthanol pur, CO et CO_2 sont formés en présence d'oxygène. Le dioxyde de carbone est formé en plus grande quantité dans les expériences d'irradiation en présence d'oxygène. Les oxydations de CO et HCO par l'oxygène atomique (Réaction 5.33 et 5.35) non observées dans les expériences d'irradiation du méthanol pur deviennent les chemins réactionnels majoritaires pour la formation de CO_2 lorsque O_2 est présent.

Le radical HCO n'est pas détecté dans les expériences d'irradiation du méthanol en présence d'oxygène. En plus de l'oxydation par l'oxygène atomique permettant de former CO_2 , HCO peut également réagir avec l'oxygène moléculaire ([Tso et al. 1982](#)). La réaction de HCO avec O_2 peut conduire à la formation de HC(O)OO , radical détecté à 1803 cm^{-1} (Réaction 5.41). La réaction entre HCO et O_2 conduit également à la formation de HO_2 et CO (Réaction 5.42).



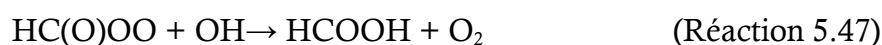
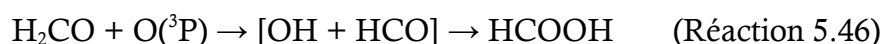
D'autres radicaux peuvent également réagir directement avec l'oxygène moléculaire. L'oxydation des radicaux CH_2OH (Réaction 5.43) et CH_3O (Réaction 5.44) mènent à la formation du radical HO_2 et de H_2CO .



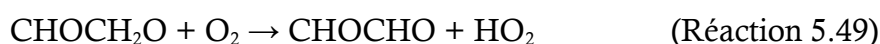
Des recombinaisons radicalaires peuvent aussi expliquer la non formation de CH_2OH . En plus de la réaction avec O_2 , CH_2OH peut également réagir avec HO_2 (Niki et al. 1980), radical formé à nombreuses reprises dans les précédents chemins réactionnels proposés (Réactions 5.40, 5.42, 5.43 et 5.44) et détecté dans les spectres du méthanol irradié les plus concentrés en O_2 . La recombinaison entre CH_2OH et HO_2 mène à la formation de $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Réaction 5.45), molécule également détectée après irradiation du méthanol en présence d'oxygène.



Le chauffage des glaces de méthanol irradiées en présence d'oxygène favorise la formation de HCOOH . Les radicaux HCO et OH ne sont pas détectés et sont très probablement oxydés par O_2 dès leur formation. Ainsi la réaction de recombinaison entre HCO et OH formés séparément n'est pas envisagée pour la formation de HCOOH . L'acide formique peut alors être formé en partant de la réaction entre le formaldéhyde et l'oxygène atomique. L'abstraction d'hydrogène par l'oxygène atomique va induire la production de HCO et OH (Réaction 5.46). L'effet de cage en phase solide conduit à la recombinaison entre ces radicaux pour former HCOOH (Minissale et al. 2015). L'acide formique peut également être formé par la réaction entre les radicaux HC(O)OO et OH (Réaction 5.47).

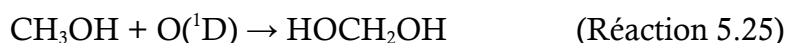


Le chauffage permet également de favoriser la formation de glyoxal. Contrairement à l'irradiation du méthanol pur, le glycolaldéhyde n'est pas détecté dans les expériences d'irradiation du méthanol en présence d'oxygène. La dimérisation de HCO ne conduisant pas à la formation du glyoxal de nouvelles voies de formation sont alors proposées. La présence de glyoxal et la non détection du glycolaldéhyde suggèrent que le glycolaldéhyde est oxydé (Butkovskaya et al. 2006). Le glycolaldéhyde peut réagir avec OH pour former le radical CHOCH_2O (Réaction 5.48). Ce radical est oxydé par O_2 pour former le glyoxal (Réaction 5.49).



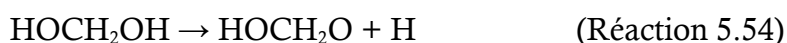
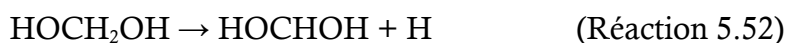
Ce mécanisme réactionnel proposé, suggère alors que le glyoxal n'est pas un précurseur du glycolaldéhyde mais un produit d'oxydation du glycolaldéhyde.

Un des objectifs de ce chapitre est l'étude de la formation du méthanediol par la réaction d'insertion d'oxygène dans le méthanol. Le méthanediol a été observé uniquement lors de l'irradiation du méthanol en présence d'oxygène à partir de 70 K, après la désorption de l'ozone. Deux chemins réactionnels sont proposés pour la formation de HOCH₂OH. Il peut être formé par la recombinaison entre les radicaux CH₂OH et OH (Réaction 5.50) ou par l'insertion d'oxygène dans le méthanol (Réaction 5.25). Cependant, en excès d'oxygène, la réaction 5.43 proposant l'oxydation du radical CH₂OH est privilégiée par rapport à la réaction 5.50. Ainsi la réaction entre le radical CH₂OH et OH sera minoritaire par rapport à la réaction entre CH₃OH, réactif de départ, et O(¹D), produit primaire de l'irradiation de O₂.



La réaction CH₃OH + O(¹D) a été étudiée de manière théorique à l'aide de calculs de chimie quantique (Böhm et al. 1995 ; Huang et al. 2012). Les calculs montrent que cette réaction est exothermique, de l'ordre de -634 kJ/mol comme illustré dans la figure 5.18.

L'énergie libérée lors de la réaction peut induire la décomposition de HOCH₂OH. Le méthanediol formé peut être décomposé selon quatre chemins réactionnels différents. Sa décomposition peut conduire à la formation de H₂CO et H₂O (Réaction 5.51), HOCHOH (Réaction 5.52), CH₂OH et OH (Réaction 5.53) et HOCH₂O (Réaction 5.54).



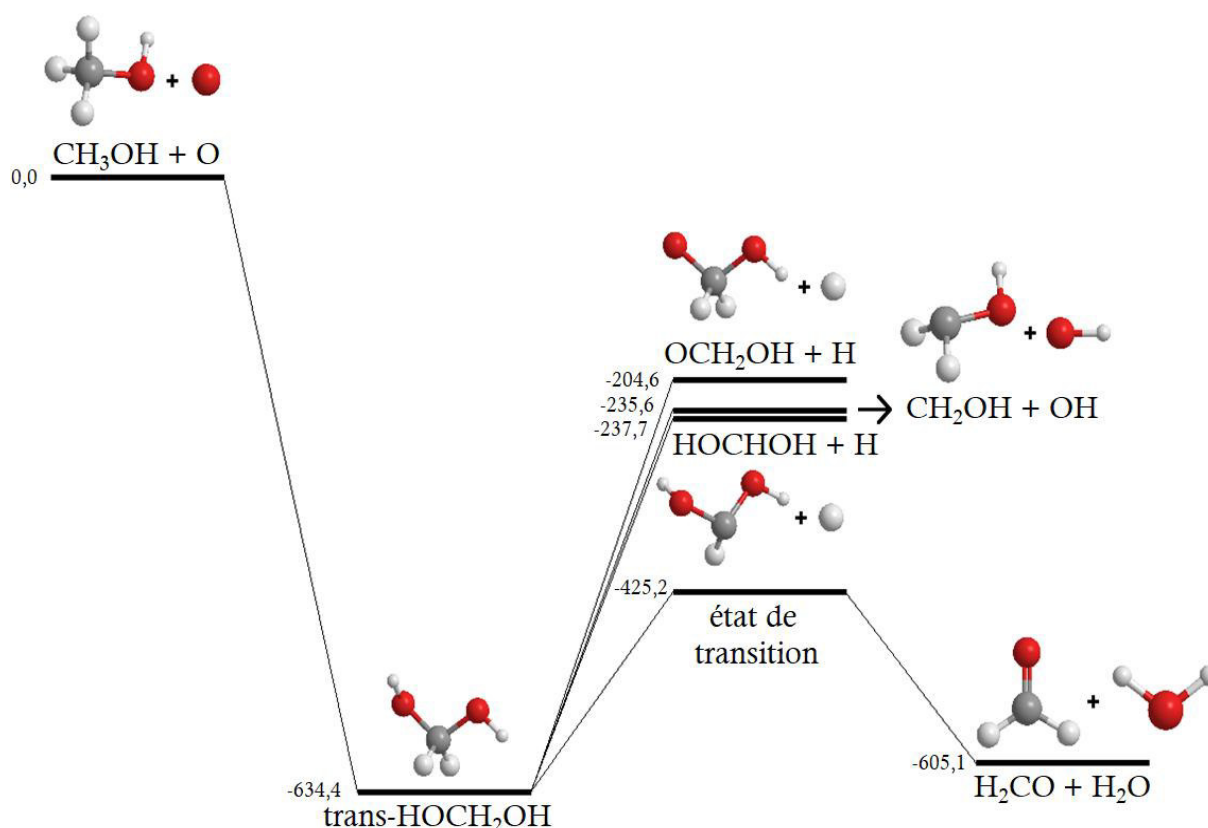


Figure 5.18 : Energies d'activation de la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}(^1\text{D})$ et de la décomposition du méthanediol HOCH_2OH (adapté de Böhm et al. 1995 ; Huang et al. 2012).

Bien que le méthanediol puisse se décomposer, il est tout de même détecté dans les expériences d'irradiation du méthanol en présence d'oxygène. Il est probable que le méthanediol formé soit stabilisé en glace, ce qui évite sa décomposition. Il est aussi possible que les produits de décomposition du méthanediol se recombinent pour le reformer. L'analyse des réactions de formation du méthanediol montre qu'il ne peut être formé qu'à basse température durant l'irradiation du mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$.

6. Conclusion astronomique

La photolyse de glaces de méthanol en présence et en absence de O_2 a été réalisée comme expérience référence dans les conditions du milieu interstellaire afin d'étudier le rôle de l'oxygène dans la production de molécules organiques complexes. Les glaces irradiées ont également été chauffées entre 10 et 90 K afin d'explorer les rôles d'une part de O_2 et d'autre part de O_3 dans la photochimie et le chauffage de CH_3OH .

The diagram illustrates the reaction network for the photochemical decomposition of methanol (CH_3OH). The process begins with the photolysis of CH_3OH (highlighted in a green box) initiated by light ($h\nu$). This leads to four primary pathways:

- Pathway 1:** $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{+h\nu, -\text{H}}$ CH_2OH (highlighted in a blue box). CH_2OH can further react with CH_2OH to form $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ (highlighted in a blue box).
- Pathway 2:** $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{+h\nu, -\text{H}_2}$ H_2CO (highlighted in a blue box). H_2CO can be photolyzed ($+h\nu, -\text{H}$) to HCO (highlighted in a blue box) or react with $h\nu$ and $-\text{H}$ to form OCH_3 (highlighted in a blue box).
- Pathway 3:** $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{+h\nu, -\text{H}}$ OCH_3 (highlighted in a blue box). OCH_3 can be photolyzed ($+h\nu, -\text{H}$) to H_2CO or react with $h\nu$ and $-\text{H}$ to form HCO .
- Pathway 4:** $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{+h\nu, -\text{OH}}$ CH_3 (highlighted in a blue box). CH_3 reacts with H to form CH_4 (highlighted in a blue box).

Further reactions from HCO and CO are shown:

- $\text{HCO} \xrightarrow{+\text{HCO}}$ CHOCH_2OH (highlighted in a blue box).
- $\text{HCO} \xrightarrow{+\text{HCO}}$ $\text{CHO}(\text{OCH}_3)$ (highlighted in a blue box).
- $\text{HCO} \xrightarrow{+\text{HCO}}$ CO (highlighted in a blue box).
- $\text{CO} \xrightarrow{+\text{OH}, -\text{H}}$ CO_2 (highlighted in a blue box).

L'ajout d'oxygène durant l'irradiation à 10 K et le chauffage de CH₃OH mène à la formation de O₃, H₂O et HO₂ ainsi que de molécules organiques telles que HCOOH, HC(O)OO, CHOCHO, HO₂CH₂OH et HOCH₂OH. Ainsi dans un environnement riche en O₂, des molécules telles que CH₃OH, CH₄, HCO et CHOCH₂OH sont respectivement oxydées en HOCH₂OH, CH₃OH, HC(O)OO et CHOCHO.

[illegible]

Cette étude met en évidence le rôle de O_2 sur la photochimie du méthanol dans les conditions du milieu interstellaire. Sachant que la détection IR de O_2 dans les nuages moléculaires denses n'est pas possible, sa présence à la surface des grains de poussière interstellaire pourrait alors être indirectement analysée. En effet, son interaction avec le méthanol, la molécule organique la plus abondante des glaces interstellaires, sous l'effet de rayonnements VUV conduit à la formation de nombreuses molécules oxydées particulières pouvant être alors considérées comme des marqueurs la présence de O_2 . Ainsi O_2 pourrait être indirectement détecté par l'observation de ces molécules oxydées. Parmi les molécules détectées dans les spectres d'irradiation du méthanol en présence d'oxygène, $HC(O)OO$ et $HOCH_2OH$ pourrait principalement être utilisés comme marqueur de O_2 dans le milieu interstellaire.

En effet HC(O)OO et HOCH_2OH sont formés directement par réaction entre les produits de photolyse du méthanol et l'oxygène tandis que $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OH}$, HCOOH et CHOCHO sont produits en plusieurs étapes par respectivement l'oxydation de CH_2OH , HCO et CHOCH_2OH .

Dans le milieu interstellaire, O_2 peut réagir avec un atome d'hydrogène pour former HO_2 . Ainsi le radical HO_2 pourrait être considéré comme un marqueur de la présence de O_2 . Cependant l'analyse des spectres montre que ce radical n'est pas stable avec le chauffage et que d'une part il est très réactif et d'autre part, il désorbe à basse température. De plus, d'autres réactions chimiques proposées précédemment permettent de le former. Ainsi le radical HO_2 peut indiquer la présence de O_2 dans le milieu interstellaire mais ne permet pas de le quantifier.

Afin de détecter la présence de O_2 dans le milieu interstellaire, le rapport CO/CO_2 pourrait également être utilisé. En effet le rapport CO/CO_2 est de 22,6 dans la glace de CH_3OH irradiée et de 0,7 dans les mélanges de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ irradiés. Cependant ce rapport ne varie pas significativement lorsque la concentration en O_2 est augmentée. Ainsi le rapport de CO/CO_2 peut être un marqueur de la présence d'oxygène mais ne peut pas renseigner sur son abondance dans le milieu interstellaire.

Outre leur rôle de marqueur de la présence d'oxygène dans le milieu interstellaire, les molécules organiques oxydées pourraient avoir un rôle dans la chimie prébiotique. En effet, des briques de la vie et leurs précurseurs pourraient être formées dans les conditions extrêmes du milieu interstellaire. L'étude se focalisant sur la photochimie du méthanol en présence de O_2 en phase solide, seuls trois éléments sont retrouvés dans les glaces : hydrogène, carbone et oxygène. Ainsi, des briques de la vie telle que des acides composant les acides aminés pourraient être formés durant l'irradiation de mélange de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$. En particulier, l'acide formique pourrait être un précurseur d'acides aminés et plus précisément de la glycine. En effet, les calculs théoriques ont été réalisés sur la réactivité en phase gaz et en phase solide de HCOOH et du radical COOH issu de la photolyse de HCOOH . Ces calculs montrent qu'en phase solide, les réactions $\text{HCOOH} + \text{NH}_2\text{CH}$, $\text{HCOOH} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{COOH} + \text{NH}_2\text{CH}_2$, sont favorables et mènent à la formation de $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, la glycine ([Pilling et al. 2011](#)).

Références bibliographiques

Acharyya K., Fuchs G. W., Fraser H. J., van Dishoeck E. F., Linnartz H., 2007, "Desorption of CO and O₂ interstellar ice analogs", *A&A*, 466, 1005

Agúndez M, Wakelam V, 2013, "Chemistry of dark clouds: databases, networks, and models", *Chem. Rev.*, 113, 8737

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

Ball J. A., Gottlieb C. A., Lilley A. E., Radford H. E., 1970, "Detection of methyl alcohol in Sagittarius", *ApJ*, 162, L203

Barrientos C., Redondo P., Martínez H., Largo A., 2014, "Computational prediction of the spectroscopic parameters of methanediol, an elusive molecule for interstellar detection", *ApJ*, 784, 132

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", *ApJ*, 660, 1588

Bennett C. J., Kaiser R. I., 2007, "On the formation of glycolaldehyde (HCOCH₂OH) and methyl formate (HCOOCH₃) in interstellar ice analogs", *ApJ*, 661, 899

Bergner J. B., Öberg K. I., Rajappan M., 2017, "Methanol formation via oxygen insertion chemistry in ices", *ApJ*, 845, 29

Bieler A., Altwegg K., Balsiger H., Bar-Nun A., Berthelier J.-J., Boshslers P., Briois C., Calmonte U., Combi M., De Keyser J., van Dishoeck E. F., Fiethe B., Fuselier S. A., Gasc S., Gombosi T. I., Hansen K. C., Hässig M., Jäckel A., Kopp E., Korth A., Le Roy L., Mall U., Maggilo R., Marty B., Mousis O., Owen T., Rème H., Rubin M., Sémon T., Tzou C.-Y., Waite J. H., Walsh C., Wurz P., 2015, "Abundant molecular oxygen in the coma of comet 67P/Churyumov–Gerasimenko", *Nature*, 526, 678

Biver N., Bockelée-Morvan D., Hofstadter M., Lellouch E., Choukroun M., Gulkis S., Crovisier J., Schloerb F. P., Rezac L., von Allmen P., Lee S., Leyrat C., Ip W. H., Hartogh P., Encrenaz P., Beaudin G., Miro Team, 2019, "Long-term monitoring of the outgassing and composition of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko with the Rosetta/MIRO instrument", *A&A*, 630, A19

Blom C. E., Güntard H. H., 1981, "Rotational isomerism in methyl formate and methyl acetate; a low-temperature matrix infrared study using thermal molecular beams", *Chem. Phys. Lett.*, 84, 267

Bockelée-Morvan D., Crovisier J., Colom P., Despois D., 1994, "The rotational lines of methanol in comets Austin 1990 V and Levy 1990 XX", *A&A*, 287, 647

- Böhm S., Antipova D., Kuthan J., 1995, "Methanediol decomposition mechanisms: a study considering various Ab Initio approaches", *Int. J. Quantum Chem.*, 58, 47
- Boogert A. C. A., Gerakines P. A., Whittet D. C. B., 2015, "Observations of the icy Universe", *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 53, 541
- Bouilloud M., Fray N., Bénilan Y., Cottin H., Gazeau M.-C., Jolly A., 2015, "Bibliographic review and new measurements of the infrared band strengths of pure molecules at 25 K: H₂O, CO₂, CO, CH₄, NH₃, CH₃OH, HCOOH and H₂CO", *MNRAS*, 451, 2145
- Buckley P., Giguère P. A., 1967, "Infrared studies of rotational isomerism. I. Ethylene glycol", *Can. J. Chem.*, 45, 397
- Butkovskaya N. I., Pouvesle N., Kukui A., Le Bras G., 2006, "Mechanism of the OH-initiated oxidation of glycolaldehyde over the temperature Range 233–296 K", *J. Phys. Chem. A*, 110, 13492
- Butscher T., Duvernay F., Danger G., Chiavassa T., 2016, "Radical-induced chemistry from VUV photolysis of interstellar ice analogues containing formaldehyde", *A&A*, 593, A60
- Butscher T., Duvernay F., Rimola A., Segado-Centellas M., Chiavassa T., 2017, "Radical recombination in interstellar ices, a not so simple mechanism", *PCCP*, 19, 2857
- Chapados C., Cabana A., 1972, "Infrared spectra and structures of solid CH₄ and CD₄ in phases I and II", *Can. J. Chem.*, 50, 3521
- Charnley S., Rodgers S., 2005, "Pathways to Molecular Complexity", *Proceedings of the International Astronomical Union*, 231, 237
- Chiar J. E., Adamson A. J., Whittet D. C. B., 1996, "Three micron hydrocarbon and methanol absorption in Taurus", *ApJ*, 472, 665
- Cooper P. D., Moore M. H., Hudson R. L., 2006, "Infrared detection of HO₂ and HO₃ radicals in water ice", *J. Phys. Chem A*, 110, 7985
- Dartois E., Schutte W. A., Geballe T. R., Demyk K., Ehrenfreund P., Le Sergeant d'Hendecourt L., 1999, "Methanol: the second most abundant ice species towards the high-mass protostars RAFGL7009S and W 33A", *A&A*, 342, L32
- Eberhardt P., Meier R., Krankowsky D., Hodges R. R., 1994, "Methanol and hydrogen sulfide in comet P/Halley", *A&A*, 288, 315
- Ehrenfreund P., Gerakines G. A., Schutte W. A., van Hemert M. C., van Dishoeck E. F., 1996, "Infrared properties of isolated water ice" *A&A*, 312, 263
- Ewing G. E., Pimentel G. C., 1961, "Infrared spectrum of solid carbon monoxide", *J. Chem. Phys.*, 35, 925

- Féraud G., Bertin M., Romanzin C., Dupuy R., LePetit F., Roueff E., Philippe L., Michaut X., Jeseck P., Fillion J.-H., 2019, "Vacuum ultraviolet photodesorption and photofragmentation of formaldehyde-containing ices", *ACS Earth Space Chem.*, 3, 1135
- Friberg P., Madden S. C., Hjalmarson Å., Irvine W. M., 1988, "Methanol in dark clouds", *A&A*, 195, 281
- Fuchs G. W., Cuppen H. M., Ioppolo S., Romanzin C., Bisshop S. E., Anderson S., Linnartz H., van Dishoeck E. F., 2009, "Hydrogenation reactions in interstellar CO ice analogues , a combined experimental/theoretical approach", *A&A*, 505, 629
- Gálvez Ó., Maté B., Herrero V. J., Escribano R., 2009, "Spectroscopic effects in H₂O/CH₄ ices", *ApJ*, 703, 2101
- Garrod R. T., Pauly T., 2011, "On the formation of CO₂ and other interstellar ices", *ApJ*, 735, 15
- Gerakines P. A., Schutte W. A., Ehrenfreund P., 1996, "Ultraviolet processing of interstellar ice analogs", *A&A.*, 312, 289
- Goldsmith P. F., Liseau R., Bell T. A., Black J. H., Chen J.-H., Hollenbach D., Kaufman M., Di Li, Lis D. C., Melnick G., Neufeld D., Pagani L., Snell R., Benz A. O., Bergin E., Bruderer S., Caselli P., Caux E., Encrenaz P., Falgarone E., Gerin M., Goicoechea J. R., Hjalmarson Å., Larsson B., Le Bourlot J., Le Petit F., De Luca M., Nagy Z., Roueff E. Sandqvist A., van der Tak F., van Dishoeck E. F., Vastel C., Viti S., Yıldız U. A., 2011, "Herschel measurements of molecular oxygen in Orion", *ApJ*, 737, 96
- Govender M. G., Ford T. A., 2000, "The infrared spectrum of matrix-isolated methane-rotation or dimerization?", *J. Mol. Struct.*, 550, 445
- Guzmán V. V., Goicoechea J. R., Pety J., Gratier P., Gerin M., Roueff E., Le Petit F., Le Bourlot J., Faures A., 2013, "The IRA M-30 m line survey of the Horsehead PDR. IV. Comparative chemistry of H₂CO and CH₃OH", *A&A*, 560, A73
- Harich S. A., Hwang D. W. H., Yang X., Lin J. J., 2000, "Photodissociation of H₂O at 121.6 nm: a state-to-state dynamical picture", *J. Chem. Phys.*, 113, 10073
- Herbst E., 1991, "Methanol in Space and in the Laboratory", *Atoms, ions and molecules: new results in spectral line astrophysics*, 16, 313
- Hidaka H., Watanabe N., Shiraki T, Nagaoka A., Kouchi A., 2004, "Conversion of H₂CO to CH₃OH by reactions of cold atomic hydrogen on ice surfaces below 20 K", *ApJ*, 614, 1124
- Hollenbach D., Kaufman M. J., Bergin E. A., Melnick G. J., 2009, "Water, O₂ and ice in molecular clouds", *ApJ*, 690, 1497
- Huang C.-K., Xu Z.-F., Nakajima M., Nguyen H. M. T., Lin M. C., Tsuchiya S., Lee Y.-P., 2012, "Dynamics of the reactions of O(¹D) with CD₃OH and CH₃OD studied with time-resolved Fourier-transform IR spectroscopy", *J. Chem. Phys.*, 137, 164307

- Hudson, R. L., Moore, M. H., 2000, "IR spectra of irradiated cometary ice analogues Containing Methanol: a new Assignment, a reassignment, and a non assignment", *Icarus*, 145, 661
- Hudson R. L., Moore M. H., Cook A. M., 2005, "IR characterization and radiation chemistry of glycolaldehyde and ethylene glycol ices", *Adv. Space Res.*, 36, 184
- Hudson R. L., 2009, <http://www-691.gsfc.nasa.gov/cosmic.ice.lab/interstellar.htm>.
- Hudson R. L., Gerakines P. A., Ferrante R. F., 2018, "IR spectra and properties of solid acetone, an interstellar and cometary molecule", *Spectrochem. Acta A*, 193, 33
- Ikedo M., Kawaguchi K., Takakuwa S., Sakamoto A., Sunada K., Fuse T., 2002, "Multi-transitional observations of methanol in Comet Hale-Bopp (1995 O1)", *A&A*, 390, 363
- Isokoski K., Poteet C. A., Linnartz H., 2013, "Highly resolved infrared spectra of pure CO₂ ice (15–75 K)", *A&A*, 555, A85
- Jacox M. E., 1981, "The reaction of excited argon atoms and of F atoms with methanol. Vibrational spectrum of CH₂OH isolated in solid argon", *Chem. Phys.*, 59, 213
- Jones A. P., Ysrad N., 2019, "The essential elements of dust evolution: a viable solution to the interstellar oxygen depletion problem?", *A&A*, 627, A38
- Jungclaus G. A., Yuen G. U., Moore C. B., Lawless J. G., 1976, "Evidence for the presence of low molecular weight alcohol and carbonyl compounds in the Murchison meteorite", *Meteoritics*, 11, 231
- Kaiser R. I., Maity 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", *PCCP*, 2014, 16, 3399
- Kalenskii S. V., Sobolev A. M. 1994, "The determination of methanol column density and abundance in molecular clouds from observations in the 1₀-0₀A⁺ line", *Astron. Lett.*, 20, 91
- Khoshkhoo H., Nixon E. R., 1973, "Infrared and Raman spectra of formaldehyde in argon and nitrogen matrices", *Spectrochem. Acta A*, 29, 603
- Krim L., Lasne J., Laffon C., Parent P., 2009, "Influence of water in the UV-induced chemistry of methanol in the solid phase", *J. Phys. Chem. A*, 113, 8979
- Krim L., Jonusas M., Lemaire J.-L., G. Vidali, 2018, "Formation of ozone by solid state reactions", *PCCP*, 20, 19750
- Laas J. C., Widicus Weaver S. L., Garrod R. T., Herbst E., 2010, "Methanol photodissociation and its effect on complex chemistry in the interstellar medium", *NASA Laboratory Astrophysics Workshop*, Edited by David R. Schultz., p.C43

Larsson B., Liseau R., Pagani L., Bergman P., Bernath P., Biver N., Black J. H., Booth R. S., Buat V., Crovisier J., Curry C. L., Dahlgren M., Encrena P. J., Falgarone E., Feldman P. A., Fich M., Florén H. G., Fredrixon M., Frisk U., Gahm G. F., Gerin M., Hagström M., Harju J., Hasegawa T., Hjalmarson Å., Johansson L. E. B., Justtanont K., Klotz A., Kyrölä E., Kwok S., Lecacheux A., Liljeström T., Llewellyn E. J., Lundin S., Mégie G., Mitchell G. F., Murtagh D., Nordh L. H., Nyman L.-Å., Olberg M., Olofsson A. O. H., Olofsson G., Olofsson H., Persson G., Plume R., Rickman H., Ristorcelli I., Rydbeck G., Sandqvist A., Schéele F. V., Serra G., Torchinsky S., Tothill N. F., Volk A., Wiklind T., Wilson C. D., Winnberg A., Witt G., 2007, "Molecular oxygen in the ρ Ophiuchi cloud", *A&A*, 466, 999

Leroi G. E., Ewing G. E., Pimentel G. C., 1964, "Infrared spectra of carbon monoxide in an argon matrix", *J. Chem. Phys.*, 40, 2298

Liseau R., Goldsmith P. F., Larsson B., Pagani L., Bergman P., Le Bourlot J., Bell T. A., Benz A. O., Bergin E. A., Bjerkeli P., Black J. H., Bruderer S., Caselli P., Caux E., Chen J.-H., De Luca M., Encrenaz P., Falgarone E., Gerin M., Goicoechea J. R., Hjalmarson Å., Hollenbach D. J., Justtanont K., Kaufman M. J., Le Petit F., Li D., Lis D. C., Melnick G. J., Nagy Z., Olofsson A. O. H., Olofsson G., Roueff E., Sandqvist A., Snell R. L., van der Tak F. F. S., van Dishoeck E. F., Vastel C., Viti S., Yıldız U. A., 2012, "Multi-line detection of O_2 toward ρ Ophiuchi cloud", *A&A*, 541, A73

Liszt H. S., Pety J., Lucas R., 2008, "Limits on chemical complexity in diffuse clouds: search for CH_3 and HC_3N absorption", *A&A*, 486, 493

Lo J.-I., Chou S.-L., Peng Y.-C., Lu H.-C., Ogilvie J. F., Cheng B.-M., 2018, "Thresholds of photolysis of O_2 and of formation of O_3 from O_2 dispersed in solid neon", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 13113

Lugez C., Schriver A., Levant R., Schriver-Mazzuoli L., 1994, "A matrix-isolation infrared spectroscopic study of the reactions of methane and methanol with ozone", *Chem. Phys.*, 181, 129

Maity S., Kaiser R. I., Jones B. M., 2014, "Infrared and reflectron time-of-flight mass spectroscopic study on the synthesis of glycolaldehyde in methanol (CH_3OH) and methanol-carbon monoxide (CH_3OH-CO) ices exposed to ionization radiation", *Faraday Discuss.*, 168, 485

Maity S., Kaiser R. I., Jones B. M., "Formation of complex organic molecules in methanol and methanol-carbon monoxide ices exposed to ionizing radiation - a combined FTIR and reflectron time-of-flight mass spectrometry study", 2015, *PCCP*, 17, 3081

McCaa D. J., Shaw J. H., 1968, "The infrared spectrum of ozone", *J. Mol. Spectrosc.*, 25, 374

Meyer D. M., Jura M., Cardelli J. A., 1998, "The definitive abundance of interstellar oxygen", *ApJ*, 493, 222

Milligan D. E., Jacox M. E., 1963, "Infrared spectroscopic evidence for the species HO_2 ", J. Chem. Phys., 38, 2627

Milligan D. E., Jacox M. E., 1964, "Infrared spectrum of HCO ", J. Chem. Phys., 41, 3032

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 N_2 matrices. The infrared spectrum of the free radical CH_3 ", J. Chem. Phys., 47, 5146

Milligan D. E., Jacox M. E., 1973, "Matrix isolation study of the vacuum-ultraviolet photolysis of methanol: The infrared spectrum of the CH_2OH free radical", J. Mol. Spectrosc., 47, 148

Mills E. A. C., Corby J., Clements A. R., Butterfield N., Jones P. A., Cunningham M. R., Ott J., 2018, "A centimeter-wave study of methanol and ammonia isotopologues in Sgr B2(N): physical and chemical differentiation between two hot cores", ApJ, 869, 121

Minissale M., Loison J.-C., Baouche S., Chaabouni H., Congiu E., Dulieu F., 2015, "Solid-state formation of CO_2 via the $\text{H}_2\text{CO} + \text{O}$ reaction", A&A, 577, A2

Modica P., Palumbo M. E., 2010, "Formation of methyl formate after cosmic ion irradiation of icy grain mantles", A&A, 519, A22

Niki H., Maker P.D., Savage C.M., Breitenbach L.P., 1980, "Further IR spectroscopic evidence for the formation of $\text{CH}_2(\text{OH})\text{OOH}$ in the gas-phase reaction of HO_2 with CH_2O ", Chem. Phys. Lett., 75, 533

Öberg K. I., Fayolle E. C., Reiter J. B., Cyganowski C., 2014, "Complex organic formation around massive young stellar objects", Faraday Discuss., 168, 81

Palumbo M. E., Castorina A. C., Strazzulla G., 1999, "Ion irradiation study effects on frozen methanol", A&A, 342, 551

Parise B., Ceccarelli C., Tielens A. G. G. M., Herbst E., Lefloch B., Caux E., Castets A., Mukhopadhyay, Pagani L., Loinard L., 2002, "Detection of doubly-deuterated methanol in the solar-type protostar IRAS 16293-2422", A&A, 393, L49

Pettersson M., Khriachtchev L., Jolkkonen S., Räsänen M., 1999, "Photochemistry of HNCO in solid Xe: channels of UV photolysis and creation of H_2NCO radicals", J. Chem. Phys. A, 103, 9154

Pilling S., Baptista L., Boechat-Roberty H. M., Andrade D. P. P., 2011, "Formation routes of interstellar glycine involving carboxylic acids: possible favoritism between gas and solid phase", Astrobiology, 11, 883

Pirim C., Krim L., 2014, "Hydrogenation of CO on interstellar dust: what is the role of water molecules?", RSC Adv., 4, 15419

Rodgers S. D., Charnley S. B., 2001, "Chemical differentiation in regions of massive stars formation", *ApJ*, 546, 324

Roser J. E., Vidalì G., Manicò G., Pirronello V., 2001, "Formation of carbon dioxide by surface reactions on ices in the interstellar medium", *ApJ*, 555, L61

Rubin M., Altwegg K., Balsiger H., Berthelier J.-J., Combi M. R., De Keyser J., Drozdovskaya M., Fiethe B., Fuselier S. A., Gasc S., Gombosi T. I., Hänni N., Hansen K. C., Mall U., Rème H., Schroeder I. R., Schuhmann M., Sémon T., Waite J. H., Wampfler S. F., Wurz P., 2019, "Elemental and molecular abundances in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko", *MNRAS*, 489, 594

Ryazantsev S. V., Tyurin D. A., Feldman V. I., 2017, "Experimental determination of the absolute infrared absorption intensities of formyl radical HCO", *Spectrochimica Acta A*, 187, 39

Sandford, S. A., Allamandola, L. J. Tielens A. G. G. M., Valero G. J., 1988, "Laboratory studies of the infrared spectral properties of CO in astrophysical ices", *ApJ*, 329, 498

Sandford, S. A., Allamandola, L. J., 1990, "The physical and infrared spectral properties of CO₂ in astrophysical ice analogs", *ApJ*, 355, 357

Sandqvist A., Larsson B., Hjalmarson Å., Encrenaz P., Gerin M., Goldsmith P. F., Lis D. C., Liseau R., Paganì L., Roueff E., and Viti S., "Herschel HIFI observations of the Sgr A +50 km s⁻¹ Cloud. Deep searches for O₂ in emission and foreground absorption", *A&A*, 584, A118

Schneider, W. G., H. J. Bernstein., 1956, "Molecular association and infrared spectrum of solid formaldehyde and acetaldehyde", *Trans. Faraday Soc.* 52, 13

Schocker A., Uetake M., Kanno N., Koshi M., Tonokura K. 2007, "Kinetics and rate constants of the reaction CH₂OH+O₂ → CH₂O+HO₂ in the temperature range of 236-600 K", *Phys. Chem. A*. 111, 6622

Schrivver A., Schriver-Mazzuolia L., Vigasin A. A., 2000, "Matrix isolation spectra of the carbon dioxide monomer and dimer revisited", *Vib. Spectrosc.*, 23, 83

Schutte W. A., Allamandola L. J., Sandford S. A., 1993, "An experimental study of the organic molecules produced in cometary and interstellar ice analogs by thermal Formaldehyde reactions", *Icarus*, 104, 118

Singh J., 1968, "Measurement of the vapor pressure of methanol-n-decanol and ethanol-n-decanol mixtures" *Can. J. Chem.*, 46, 1249

Skinner C. J., Tielens A. G. G. M., Barlow M. J., Justtanont K., 1992, "Methanol ice in the protostar GL 2136", *ApJ*, 399, L79

Slanger T. G., Black G., 1978, "CO₂ photolysis revisited", *J. Chem. Phys.*, 68, 1844
Smith, R. S. May, R. A. Kay B. D., 2016, "Desorption kinetics of Ar, Kr, Xe, N₂, O₂, CO, methane, ethane, and propane from graphene and amorphous solid water surfaces", *J. Phys. Chem. B* 120, 1979

Stief L. J., Payne W. A., Klemm R. B., 1975, "A flash photolysis-resonance fluorescence study of the formation of O(¹D) in the photolysis of water and the reaction of O(¹D) with H₂, Ar, and He", J. Chem. Phys. 62, 4000

Su F., Calvert J. G., Shaw J. H., 1979, "Spectroscopic and kinetic studies of a new metastable species in the photooxidation of gaseous formaldehyde", Chem. Phys. Lett., 65, 221

Takakuwa S., Mikami H., Saito M., Hirano N., 2000, "A comparison of the spatial distribution of H¹³CO⁺, CH₃OH, and C³⁴S emission and its implication in Heiles cloud 2", ApJ, 542, 367

Taquet V., López-Sepulcre A., Ceccarelli C., Neri R., Kahane C., Charnley S. B., 2015, "Constraining the abundances of complex organics in the inner regions of solar-type protostars", ApJ, 804, 81

Terwisscha van Scheltinga J., Ligterink N. F. W., Boogert A. C. A., van Dishoeck E. F., Linnartz H., "Infrared spectra of complex organic molecules in astronomically relevant ice matrices. I. Acetaldehyde, ethanol, and dimethyl ether", A&A, 611, A35

Tielens A.G. G. M., Hagen W., 1982, "Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles", A&A, 114, 245

Tso T.-L., Diem M., Lee E. K. C., 1982, "Oxidation of formyl radical in solid O₂ at 13 K: formation of formic acid and formylperoxyl radical, HC(O)OO", Chem. Phys. Lett., 91, 339

Turner B. E., 1998, "The physics and chemistry of small translucent molecular clouds. XI. Methanol", ApJ, 501, 731

van Ijzendoorn L. J., Allamandola L. J., Baas F., Körnig S., Greenberg J. M., 1986, "Laser induced fluorescence and phosphorescence of matrix isolated glyoxal : Evidence for exciplex formation in the $\tilde{A}^1A_u$ and $\tilde{a}^3A_u$ states", J. Chem. Phys., 85, 1812

Walsh C., Loomis R. A., Öberg K. I., Kama M., van't Hoff M. L. R., Millar T. J., Aikawa Y., Herbst E., Widicus Weaver S. L., Nomura H., 2016, "First detection of gas-phase methanol in a protoplanetary disk", ApJ Lett., 823, L10

Watanabe N., Kouchi A., 2002, "Efficient formation of formaldehyde and methanol by the addition of hydrogen atoms to CO in H₂O-CO ice at 10 K", ApJ, 571, L173

Whittet D. C. B., 2010, "Oxygen depletion in the interstellar medium: implications for grain models and the distribution of elemental oxygen", ApJ, 710, 1009

Wen Y., Segall J., Dulligan M., Wittig C., 1994, "Photodissociation of methanol at 193.3 nm: Translational energy release spectra", J. Chem. Phys., 101, 5665

Wirström E. S., Geppert W. D., Hjalmarson Å., Persson C. M., Black J. H., Bergman P., Millar T. J., Hamberg M., Vigren E., 2011, "Observational tests of interstellar methanol formation", A&A, 533, A24

Wirström E. S., Charnley S. B., Cordiner M. A., Ceccarelli C., 2016, "A search for O₂ in CO-depleted molecular cloud cores with Herschel", *ApJ*, 830, 102

Woodall J., Agúndez M., Markwick-Kemper A. J., Millar T. J., 2007, "The UMIST database for astrochemistry 2006", *A&A*, 466, 1197

Xie T., Allen M., Langer W. D., 1995, "Turbulent diffusion and its effects on the chemistry of molecular clouds", *ApJ*, 440, 674

Yıldız U. A., Acharyya K., Goldsmith P. F., van Dishoeck E. F., Melnick G., Snell R., Liseau R., Chen J.-H., Pagani L., Bergin E., Caselli P., Herbst E., Kristensen L. E., Visser R., Lis D. C., Gerin M., 2013, "Deep observation of O₂ toward low-mass protostar with Herschel HIFI", *A&A*, 558, A58

Zhu Y.-F., Gordon R. J., 1990, "The production of O(³P) in the 157 nm photodissociation of CO₂", *J. Chem. Phys.*, 92, 2897

Conclusion générale

Dans le contexte de la compréhension de l'origine ainsi que de l'évolution des molécules organiques dans le milieu interstellaire, la chimie des glaces interstellaires a été étudiée. Cette étude est réalisée avec le montage MASSIR au laboratoire MONARIS. Ce dispositif expérimental permet de reproduire les conditions du milieu interstellaire d'une part en termes de conditions physiques en atteignant une température de 3 K et une pression de 10^{-10} mbar et d'autre part en terme de réactivité chimique par la reproduction des rayonnements UV, du chauffage et des réactions de bombardement atomique.

Une partie des travaux de thèse a consisté à améliorer le montage MASSIR en redessinant le système de rampe et de pompage et en intégrant une lampe à décharge d'hélium permettant de reproduire un autre type de réactivité retrouvée dans le milieu interstellaire.

Concernant la chimie du milieu interstellaire, les recherches se sont concentrées sur la réduction de composés insaturés et la photochimie.

Dans la première partie de la thèse, la réduction de composés insaturés a été étudiée par le biais d'un modèle astrophysique. En effet ce modèle astrophysique proposait la réduction par hydrogénation du glyoxal (CHOCHO) en glycolaldéhyde (CHOCH_2OH). Il proposait également que le glycolaldéhyde formé était hydrogéné en éthylène glycol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

L'hydrogénation du glyoxal à 10 K a dans un premier temps été étudiée. Il a été identifié que l'hydrogénation du glyoxal ne menait pas à la formation du glycolaldéhyde mais plutôt à sa fragmentation en CO et H_2CO . De plus, les expériences en matrice de néon ont permis de mettre en évidence la formation d'intermédiaires de réaction tels que CO- H_2CO et C_2O_2 . L'identification de ces produits a permis de proposer trois chemins réactionnels conduisant à la fragmentation du glyoxal et la formation de CO et H_2CO . Le chauffage a par la suite été réalisé afin d'induire les réactions entre ces intermédiaires. Bien qu'aucun nouveau produit lié aux réactions entre les intermédiaires n'ait été détecté entre 10 et 150 K, le chauffage a permis de mettre évidence dès le début de la désorption du glyoxal à 160 K, la formation d'un nouveau produit d'hydrogénation. Ce produit a par la suite été attribué à un résidu organique car il reste présent en phase solide à 300 K.

Sa caractérisation à 300 K a permis de mettre en évidence que le résidu organique est composé d'un mélange de deux molécules, l'hydroxypyruvaldéhyde et le méthyle glyoxylate formés par la recombinaison entre CHOCO issu de l'abstraction d'un hydrogène du glyoxal et CH₂OH et CH₃O issu de l'hydrogénation de H₂CO. Ainsi le glyoxal ne s'hydrogène pas en glycolaldéhyde. Il est cependant à l'origine de petites molécules et d'un résidu organique.

La première partie du modèle astrophysique étant infirmée, la seconde partie du modèle astrophysique correspondant à l'hydrogénation du glycolaldéhyde en éthylène glycol a été étudié à 10 K. L'analyse des spectres IR à 10 K montre que la réaction d'hydrogénation du glycolaldéhyde mène à la formation de l'éthylène glycol. Sa formation est confirmée par la détection de ses signaux caractéristiques par spectrométrie de masse lors de la désorption du glycolaldéhyde hydrogéné. L'hydrogénation du glycolaldéhyde ne conduit quasiment qu'à la formation d'éthylène glycol. En effet, mis à part l'éthylène glycol, seul CO est détecté mais en état de trace montrant alors que les voies de fragmentation lors de l'hydrogénation du glycolaldéhyde sont minoritaires. L'étude montre que la seconde partie du modèle astrophysique peut se produire dans le milieu interstellaire.

La deuxième partie de la thèse s'est concentrée sur la formation de molécules organiques complexes par photolyse. Dans un premier temps, la photolyse du glycolaldéhyde a été réalisée afin de faire une étude comparative entre la formation d'éthylène glycol par hydrogénation et par photolyse. En effet, l'éthylène glycol a été détecté après photolyse en glace du glycolaldéhyde. Sa formation est confirmée par l'expérience d'hydrogénation du glycolaldéhyde isolé en matrice de néon. Ainsi, les expériences montrent que le glycolaldéhyde et l'éthylène glycol sont doublement liés chimiquement d'une part par hydrogénation et d'autre part par photolyse, confirmant alors les observations astronomiques qui détectent ces deux espèces dans les mêmes régions du milieu interstellaire. Dans de très nombreuses régions du milieu interstellaire, l'éthylène glycol est plus abondant que le glycolaldéhyde avec des rapports HOCH₂CH₂OH/CHOCH₂OH compris entre 1 et 15. Ces mesures d'abondance sont également en accord avec les expériences réalisées qui montrent que le glycolaldéhyde peut être converti en éthylène glycol par hydrogénation et photolyse VUV. Ainsi, le glycolaldéhyde est moins stable que l'éthylène glycol ce qui explique qu'il est moins abondant dans le milieu interstellaire.

Outre l'éthylène glycol, la photolyse du glycolaldéhyde mène à la formation de petites molécules telles que CO, CO₂ et CH₄. De plus des molécules organiques complexes contenant de nombreuses fonctions chimiques sont formées. En effet, des alcools tels que le méthanol, des aldéhydes tels que l'acétaldéhyde et des esters tels que le formiate de méthyle sont détectés après photolyse du glycolaldéhyde.

Mis à part le méthane, toutes les molécules formées contiennent de l'oxygène et sont à des degrés d'oxydation différents. Ainsi, une expérience en présence d'oxygène est envisagée afin de former des molécules organiques plus oxydées. Afin de réaliser cette expérience, le méthanol a été choisi comme molécule organique de départ car d'une part il constitue une des molécules les plus abondantes des glaces interstellaires et d'autre part la réaction d'insertion de l'oxygène atomique a en parallèle été étudiée.

Afin de faire une étude comparative et d'identifier le rôle de l'oxygène dans la formation de molécules organiques complexes, le méthanol a été irradié en présence et en absence de O₂. L'irradiation du méthanol pur mène à la formation de petites molécules inorganiques telles que CO, CO₂ et organiques telles que CH₄, HCO, H₂CO et CH₂OH. Le chauffage jusqu'à 90 K permet la formation de molécules organiques complexes telles que CHO(OCH₃), CHOCH₂OH et HOCH₂CH₂OH. L'irradiation du méthanol en présence de O₂ mène à la formation de O₃, H₂O et HO₂ ainsi que de molécules organiques telles que HCOOH, HC(O)OO, CHOCHO, HO₂CH₂OH et HOCH₂OH. Ainsi, CH₃OH, CH₄, HCO et CHOCH₂OH sont respectivement oxydées en HOCH₂OH, CH₃OH, HC(O)OO et CHOCHO en présence de O₂. De plus l'oxydation de HCO conduit également à la formation de HCOOH.

Ainsi, à partir de ces résultats, plusieurs perspectives peuvent être envisagées.

Concernant la partie traitant de la réduction de molécules organiques, des expériences d'hydrogénation réalisées avec du deutérium peuvent être envisagées. Cela va permettre de caractériser les additions et les abstractions d'hydrogène et ainsi de préciser les mécanismes d'hydrogénation du glyoxal et du glycolaldéhyde. Concernant le résidu organique formé lors de l'hydrogénation du glyoxal, une caractérisation par chromatographie en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse peut être envisagée.

Des expériences d'hydrogénation avec d'autres molécules détectées dans le milieu interstellaires telles que le cétène ou le cyclopropénol peuvent également être réalisées.

Concernant la partie photochimie, d'autres irradiations en présence de O₂ peuvent être envisagées avec des molécules organiques plus complexes telles que le glycolaldéhyde ou l'éthylène glycol.

La chimie des glaces interstellaires réalisée durant la thèse s'inscrit dans le domaine de la chimie prébiotique et la formation de « briques de la vie » ainsi que de leurs précurseurs. Dans les expériences étudiées durant la thèse, l'acide formique peut présenter un intérêt prébiotique car il peut être considéré comme un précurseur de la glycine, l'acide aminé le plus simple du vivant.

Concernant la chimie prébiotique de nombreuses avancées ont été réalisées ces dernières années avec la formation en laboratoire d'acides aminés précurseurs de protéines ou de bases nucléiques précurseurs d'ADN dans les conditions du milieu interstellaire. Bien que les acides aminés ou les bases nucléiques n'aient pas été détectés dans le milieu interstellaire la complexité des molécules observées dans le milieu interstellaire augmente : les nouvelles molécules détectées contiennent plus d'atomes et plus de groupements chimiques d'intérêt. Il est alors possible que dans les années qui suivent, de nouvelles molécules encore plus complexes soient détectées allant peut-être jusqu'aux « briques de la vie ». Il est également possible que ces molécules prébiotiques ne soient pas stables dans les conditions interstellaires et que leurs précurseurs soient alors détectés dans le futur. Ainsi, il est possible que dans les années qui suivent les personnes qui liront ce manuscrit pourront répondre à la question suivante :

La chimie du milieu interstellaire peut-elle contribuer à l'apparition du vivant ?

Annexes

Annexe A

Tableau des régions d'absorption dans le domaine IR

Absorption (cm ⁻¹)	Intensité	Mode	Fonction
4000-2500 cm ⁻¹			
3700-3584	moyenne	élongation O-H	alcool
3550-3200	forte	élongation O-H	alcool
3500	moyenne	élongation N-H	amine primaire
3400-3300	moyenne	élongation N-H	amine primaire aliphatique
3350-3310	moyenne	élongation N-H	amine secondaire
3300-2500	forte	élongation O-H	acide carboxylique
3200-2700	faible	élongation O-H	alcool
3000-2800	forte	élongation N-H	amine (sel)
3400-2500 cm ⁻¹			
3333-3267	forte	élongation C-H	alcyne
3100-3000	moyenne	élongation C-H	alcène
3000-2840	moyenne	élongation C-H	alcane
2830-2695	moyenne	élongation C-H	aldéhyde
2600-2550	faible	élongation S-H	thiol
2500-2000 cm ⁻¹			
2349	forte	élongation O=C=O	Dioxyde de carbone
2275-2250	forte	élongation N=C=O	Isocyanate
2260-2222	faible	élongation C≡N	nitrile
2260-2190	faible	élongation C≡C	alcyne
2175-2140	forte	élongation S-C≡N	thiocyanate
2160-2120	forte	élongation N=N=N	azoture
2150	-	élongation C=C=O	cétène
2145-2120	forte	élongation N=C=N	methanediimide
2140-2100	faible	élongation C≡C	alcyne
2140-1990	forte	élongation N=C=S	isothiocyanate
2000-1900	moyenne	élongation C=C=C	allène
2000	-	élongation C=C=N	cétènimide

Absorption (cm ⁻¹)	Intensité	Mode	Fonction
2000-1650 cm ⁻¹			
2000-1650	faible	déformation C-H	composé aromatique
1818	forte	élongation C=O	anhydride
1815-1785	forte	élongation C=O	halogénure d'acide
1800-1770	forte	élongation C=O	halogénure d'acide conjugué
1775	forte	élongation C=O	anhydride conjugué
1770	forte	élongation C=O	γ-lactone
1770-1780	forte	élongation C=O	vinyl/phényl ester
1760	forte	élongation C=O	acide carboxylique
1760-1730	forte	élongation C=O	β-lactame
1750-1700	forte	élongation C=O	γ-lactame
1750-1735	forte	élongation C=O	esters
1750-1735	forte	élongation C=O	δ-lactone
1745	forte	élongation C=O	cyclopentanone
1740-1720	forte	élongation C=O	aldéhyde
1730-1715	forte	élongation C=O	α,β-unsaturated ester
1725-1705	forte	élongation C=O	cétone aliphatique
1720-1706	forte	élongation C=O	acide carboxylique
1710-1680	forte	élongation C=O	acide conjugué
1710-1685	forte	élongation C=O	aldéhyde conjugué
1690	forte	élongation C=O	amide primaire
1690-1640	moyenne	élongation C=N	imine/oxime
1685-1666	forte	élongation C=O	cétone conjugué
1680	forte	élongation C=O	amide secondaire
1680	forte	élongation C=O	amide tertiaire
1650	forte	élongation C=O	δ-lactame
1680-1600 cm ⁻¹			
1678-1668	faible	élongation C=C	alcène disubstitué (trans)
1675-1665	faible	élongation C=C	alcène trisubstitué
1675-1665	faible	élongation C=C	alcène tétrasubstitué
1662-1626	moyenne	élongation C=C	alcène disubstitué (cis)
1658-1648	moyenne	élongation C=C	alcène (vinylidène)
1650-1600	moyenne	élongation C=C	alcène conjugué

Absorption (cm ⁻¹)	Intensité	Mode	Fonction
1650-1580	moyenne	déformation N-H	amine
1650-1566	moyenne	C=C élongation C=C	alcène cyclique
1648-1638	forte	élongation C=C	alcène monosubstitué
1620-1610	forte	élongation C=C	α,β- cétone insaturée
1550-1350 cm ⁻¹			
1550-1500	forte	élongation N-O	nitro
1465	moyenne	déformation C-H	alcane (méthylène)
1450	moyenne	déformation C-H	alcane (méthyl)
1390-1380	moyenne	déformation C-H	aldéhyde
1385-1380	moyenne	déformation C-H	alcane (diméthyl)
1450-1000 cm ⁻¹			
1440-1395	moyenne	déformation O-H	acide carboxylique
1420-1330	moyenne	déformation O-H	alcool
1415-1380	forte	élongation S=O	sulfate
1410-1380	forte	élongation S=O	chlorure de sulfuryle
1400-1000	forte	élongation C-F	fluoro
1390-1310	moyenne	déformation O-H	phénol
1372-1335	forte	élongation S=O	sulfonate
1370-1335	forte	élongation S=O	sulfamide
1350-1342	forte	élongation S=O	acide sulfonique anhydre
1350-1300	forte	élongation S=O	sulfone
1342-1266	forte	élongation C-N	amine aromatique
1310-1250	forte	élongation C-O	ester aromatique
1275-1200	forte	élongation C-O	alkyle aryle éther
1250-1020	moyenne	élongation C-N	amine
1225-1200	forte	élongation C-O	vinyl éther
1210-1163	forte	élongation C-O	ester
1205-1124	forte	élongation C-O	alcool tertiaire
1150-1085	forte	élongation C-O	éther aliphatique
1124-1087	forte	élongation C-O	alcool secondaire
1085-1050	forte	élongation C-O	alcool primaire
1070-1030	forte	élongation S=O	sulfoxyde
1050-1040	forte	élongation CO-O-CO	anhydride

Absorption (cm ⁻¹)	Intensité	Mode	Fonction
1000-500 cm ⁻¹			
995-985	forte	déformation C=C	alcène monosubstitué
980-960	forte	déformation C=C	alcène disubstitué (trans)
895-885	forte	déformation C=C	alcène (vinylidène)
850-550	forte	élongation C-Cl	fonction halogène
840-790	moyenne	déformation C=C	alcène trisubstitué
730-665	forte	déformation C=C	alcène disubstitué (cis)
690-515	forte	élongation C-Br	fonction halogène
600-500	forte	élongation C-I	fonction halogène
900-700 cm ⁻¹			
900-860	forte	déformation C-H	1,2,4-trisubstitué
900-860	forte	déformation C-H	1,3-disubstitué
830-790	forte	déformation C-H	1,4-disubstitué
800-760	forte	déformation C-H	1,2,3-trisubstitué
775-735	forte	déformation C-H	1,2-disubstitué
770-730	forte	déformation C-H	monosubstitué

Source : Sigma Aldrich (<https://www.sigmaaldrich.com/FR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>)

Annexe B

Tableau des coefficients d'extinction IR des molécules

Durant la thèse, la quantification des réactifs et des produits des expériences d'hydrogénation et de photolyse a pu être étudiée par le biais du calcul de la densité de colonne. Afin de pouvoir calculer les densités de colonne des réactifs et des produits formés, une formule (Équation 2.7, page 85) prenant en compte l'angle et le double trajet du faisceau incident dans la glace ainsi que l'intégration de la bande d'intérêt et son coefficient d'extinction A associé est utilisée. Cette annexe présente les coefficients d'extinction des bandes des différents réactifs utilisés et produits identifiés.

Tableau B.1 : Coefficient d'extinction du glyoxal (Volkamer et al. 2013)

Mode	Position (cm ⁻¹)	Température (K)	A (cm molec. ⁻¹)
combinaison	4584	296	$0,78 \times 10^{-18}$
combinaison	3461	296	$1,08 \times 10^{-18}$
élongation C-H	2847	296	$1,65 \times 10^{-17}$
élongation C=O	1740	296	$2,27 \times 10^{-17}$

Tableau B.2 : Coefficients d'extinction du glycolaldéhyde (Hudson et al. 2005)

Mode	Position (cm ⁻¹)	T (K)	A (cm molec. ⁻¹)
élongation O-H	3338	10	$0,19 \times 10^{-17}$
élongation CH ₂	2867	10	$2,80 \times 10^{-17}$
combinaison	2720	10	$0,20 \times 10^{-17}$
élongation C=O	1747	10	$2,60 \times 10^{-17}$
élongation C=O	1706	10	$2,00 \times 10^{-17}$
cisaillement CH ₂	1421	10	$1,10 \times 10^{-17}$
déformation C-H	1372	10	$7,70 \times 10^{-18}$
torsion CH ₂	1231	10	$1,80 \times 10^{-18}$
élongation C-O	1108	10	$8,10 \times 10^{-18}$
bascule CH ₂	1073	10	$2,20 \times 10^{-18}$
déformation O=C-C	861	10	$3,40 \times 10^{-18}$
bascule CH ₂	752	10	$0,20 \times 10^{-17}$

Tableau B.3 : Coefficients d'extinction du méthane (Bouilloud et al. 2015)

Mode	Position (cm ⁻¹)	T (K)	A (cm molec. ⁻¹)
combinaison	4529	25	$0,66 \times 10^{-19}$
combinaison	4301	25	$5,30 \times 10^{-19}$
combinaison	4202	25	$3,50 \times 10^{-19}$
déformation C-H	3010	25	$1,10 \times 10^{-17}$
combinaison	2816	25	$3,10 \times 10^{-19}$
élongation C-H	1302	25	$8,00 \times 10^{-18}$

Tableau B.4 : Coefficients d'extinction du monoxyde de carbone (Bouilloud et al. 2015)

Mode	Position (cm ⁻¹)	T (K)	A (cm molec. ⁻¹)
combinaison	4253	25	$0,10 \times 10^{-18}$
élongation C=O	2139	25	$1,12 \times 10^{-17}$
élongation ¹³ C=O	2092	25	$1,32 \times 10^{-17}$

Tableau B.5 : Coefficients d'extinction du dioxyde de carbone (Bouilloud et al. 2015)

Mode	Position (cm ⁻¹)	T (K)	A (cm molec. ⁻¹)
combinaison	3708	25	$1,80 \times 10^{-18}$
combinaison	3600	25	$0,55 \times 10^{-18}$
élongation O=C=O	2343	25	$7,60 \times 10^{-17}$
élongation O= ¹³ C=O	2283	25	$6,80 \times 10^{-17}$
déformation O=C=O	660	25	$1,20 \times 10^{-17}$

Tableau B.6 : Coefficient d'extinction du radical formyle (Bouilloud et al. 2015)

Mode	Position (cm ⁻¹)	T (K)	A (cm molec. ⁻¹)
élongation C=O	1859	10	$1,50 \times 10^{-17}$

Tableau B.7 : Coefficients d'extinction du formaldéhyde (Bouilloud et al. 2015)

Mode	Position (cm ⁻¹)	T (K)	A (cm molec. ⁻¹)
combinaison	2997	25	$3,20 \times 10^{-18}$
élongation a-CH ₂	2891	25	$4,70 \times 10^{-18}$
élongation s-CH ₂	2829	25	$1,30 \times 10^{-17}$
élongation C=O	1725	25	$1,60 \times 10^{-17}$
cisaillement CH ₂	1500	25	$5,10 \times 10^{-18}$
balance CH ₂	1247	25	$1,50 \times 10^{-18}$
balancement CH ₂	1177	25	$0,72 \times 10^{-18}$

Tableau B.8 : Coefficients d'extinction du méthanol (Le Sergeant d'Hendecourt et Allamandola 1986)

Mode	Position (cm ⁻¹)	T (K)	A (cm molec. ⁻¹)
élongation OH	3250	10	$1,10 \times 10^{-16}$
élongation C-H	2982	10	$2,10 \times 10^{-17}$
élongation C-H	2828	10	$7,60 \times 10^{-18}$
déformations O-H et CH ₃	1550-1300	10	$1,00 \times 10^{-17}$
balance CH ₃	1124	10	$1,30 \times 10^{-18}$
élongation C=O	1026	10	$1,80 \times 10^{-17}$
torsion	700	10	$1,60 \times 10^{-17}$

Références bibliographiques

Bouilloud M., Fray N., Bénilan Y., Cottin H., Gazeau M.-C., Jolly A., 2015, "Bibliographic review and new measurements of the infrared band strengths of pure molecules at 25 K: H₂O, CO₂, CO, CH₄, NH₃, CH₃OH, HCOOH and H₂CO", MNRAS, 451, 2145

Hudson R. L., Moore M. H., Cook A. M., 2005, "IR characterization and radiation chemistry of glycolaldehyde and ethylene glycol ices", Adv. Space Res., 36, 184

Le Sergeant d'Hendecourt L. B., Allamandola L. J., 1986, "Time dependant chemistry in dense molecular clouds. III. Infrared band cross sections of molecules in the solid state at 10 K ?" Astron. Astrophys. Suppl. Ser., 64, 453

Volkamer R., Spietz P., Burrows J., Platt U., 2005, "High-resolution absorption cross-section of glyoxal in the UV-vis and IR spectral ranges", J. Photochem. Photobiol. A, 172, 35

Annexe C

Spectres IR de produits formés dans les expériences

De nombreux nouveaux signaux sont observés dans les spectres IR après réactions d'hydrogénation et de photolyse. Ces signaux sont le plus souvent attribués à des produits à l'aide de tableaux trouvés dans la littérature. Ces nouveaux signaux peuvent également être analysés et identifiés à l'aide de spectres de produits réalisés en laboratoire dans des conditions similaires c'est à dire en phase solide à température cryogénique. Cette annexe présente les spectres IR des principaux produits formés. Ainsi, des spectres de CO, CO₂/CO, CH₄/CO et HOCH₂CH₂OH ont été enregistrés avec le montage MASSIR. Un spectre de formaldéhyde enregistré dans un autre laboratoire (Bouilloud et al. 2015) a également été utilisé afin de mettre en évidence l'apparition d'autres produits dans la région C=O entre 1650 et 1800 cm⁻¹.

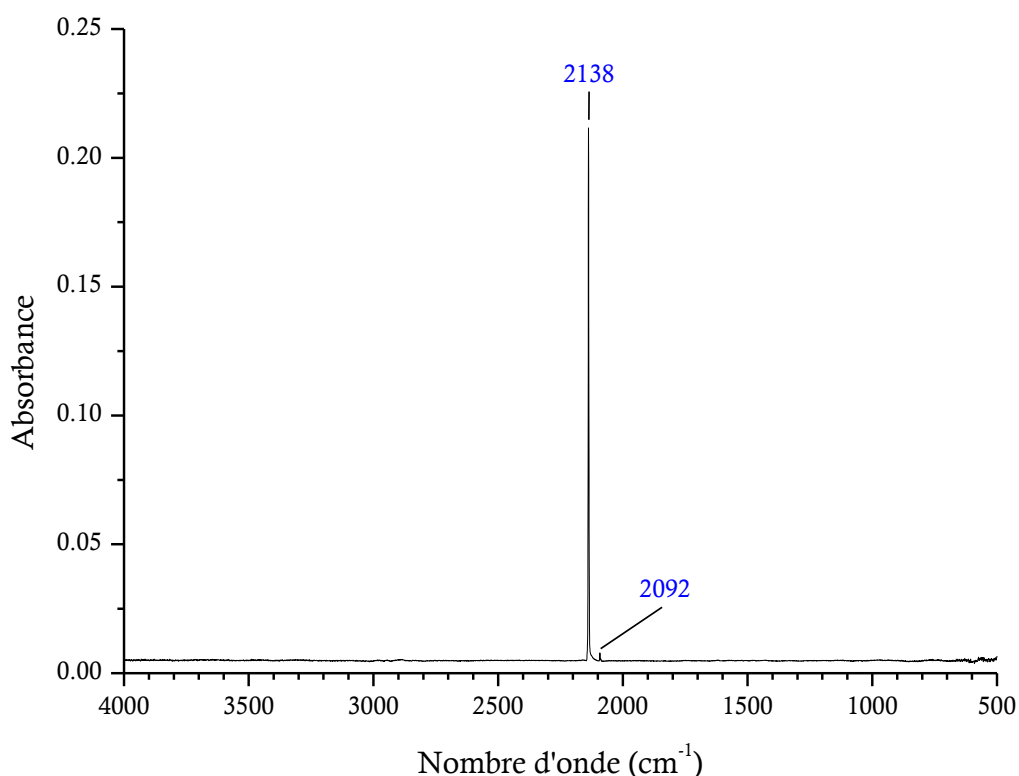


Figure C.1 : Spectre IR du mélange CO enregistré à 10 K. Les positions des bandes caractéristiques sont notées en bleu.

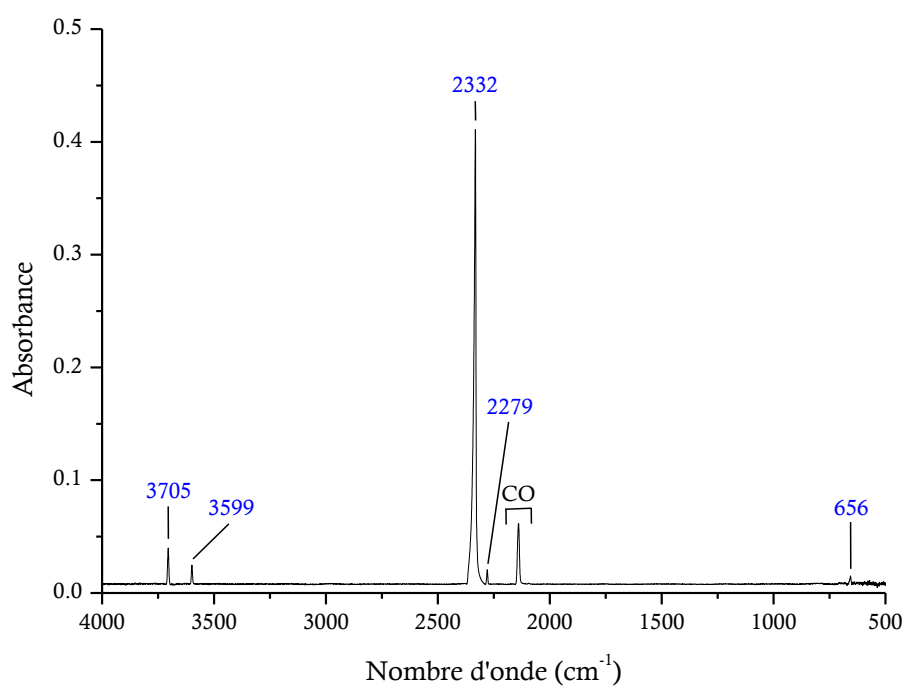


Figure C.2 : Spectre IR du mélange CO_2/CO enregistré à 10 K. Les positions des bandes caractéristiques de CO_2 sont notées en bleu.

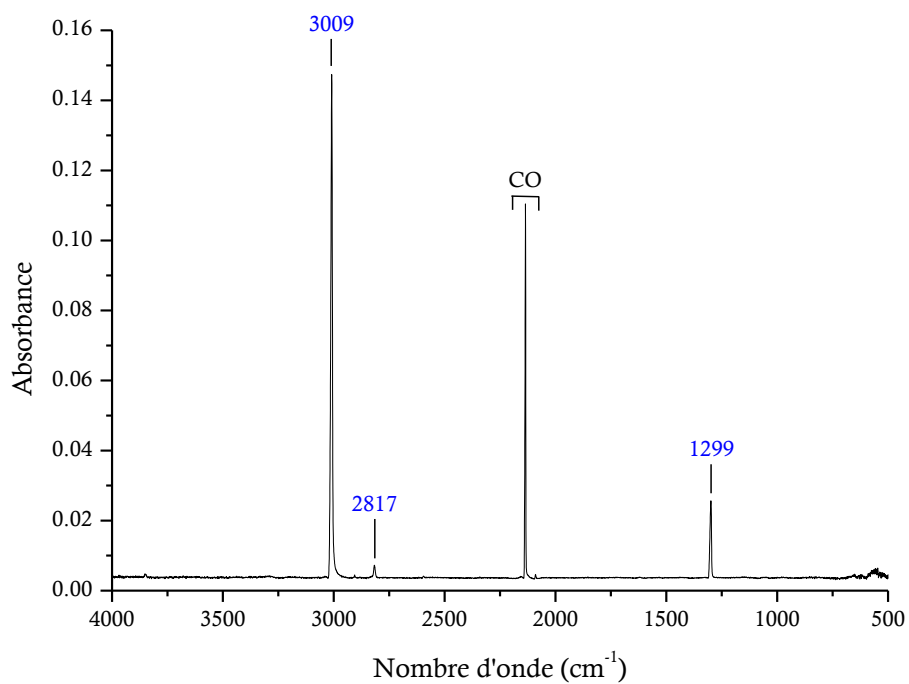


Figure C.3 : Spectre IR du mélange CH_4/CO enregistré à 10 K. Les positions des bandes caractéristiques de CH_4 sont notées en bleu.

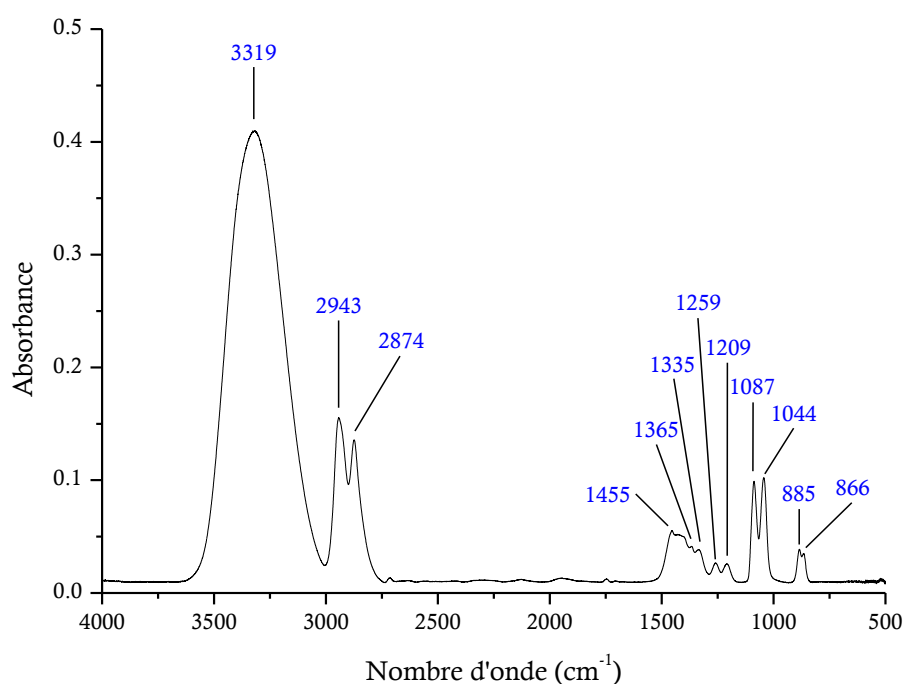


Figure C.4 : Spectre IR de l'éthylène glycol enregistré à 10 K. Les positions des bandes caractéristiques sont notées en bleu.

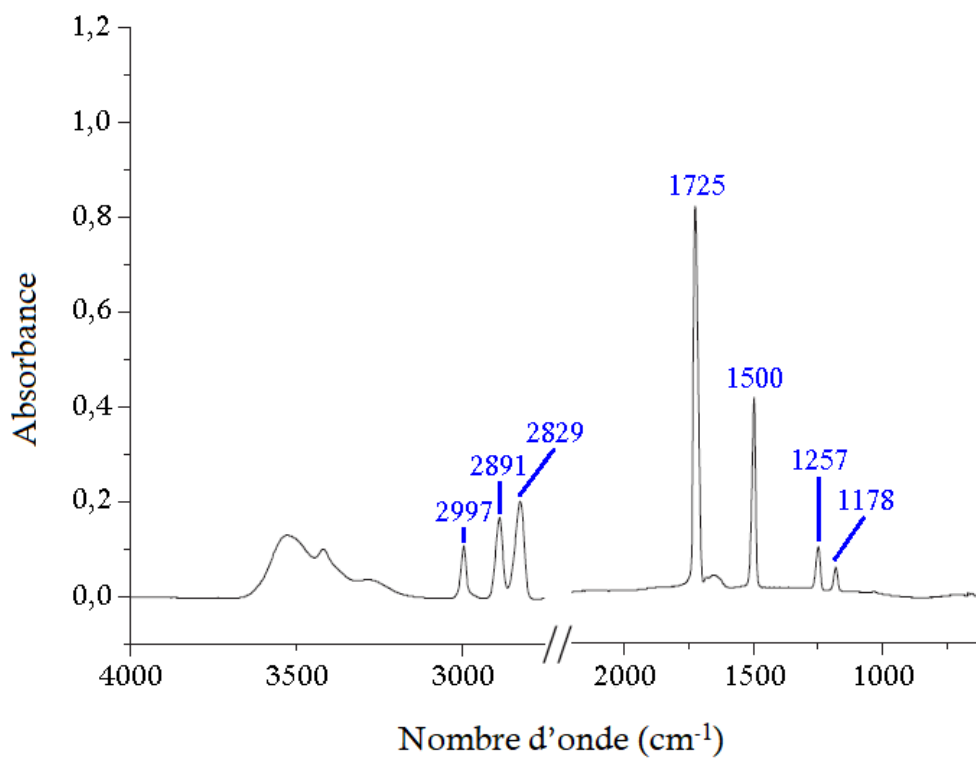


Figure C.5 : Spectre IR du formaldéhyde enregistré à 25 K (de Bouilloud et al. 2015). Les positions des bandes caractéristiques sont notées en bleu.

Annexe D

Liste de molécules citées dans les Chapitres 3, 4 et 5

Afin d'expliquer le contexte astronomique ainsi que les résultats de nos expériences, de nombreuses molécules sont citées le plus souvent sous la forme de formule. Cette annexe présente la liste des molécules citées pour faciliter la compréhension de la lecture des résultats correspondant aux chapitres 3, 4 et 5. Ainsi, le tableau suivant liste les molécules citées dans les chapitres 3, 4 et 5 selon leur formule, leur formule brute, leur nom et leur masse.

Formule	Formule brute	Nom	m/z
H ₂	H ₂	dihydrogène	2,02
CH	CH	méthylidyne	13,01
CH ₃	CH ₃	radical méthyle	15,02
CH ₄	CH ₄	méthane	16,03
OH	HO	radical hydroxyle	17,00
H ₂ O	H ₂ O	eau	18,01
CO	CO	monoxyde de carbone	27,99
HCO	CHO	radical formyle	29,00
NH ₂ CH	CH ₃ N	radical NH ₂ CH	29,03
H ₂ CO	CH ₂ O	formaldéhyde	30,01
NH ₂ CH ₂	CH ₄ N	éthénamine	30,03
HDCO	CHDO	formaldéhyde deutéré	31,02
CH ₂ OH	CH ₃ O	radical hydroxyméthyle	31,02
CH ₃ O	CH ₃ O	radical méthoxyle	31,02
O ₂	O ₂	dioxygène	31,99
D ₂ CO	CD ₂ O	formaldéhyde dideutééré	32,02
CH ₃ OH	CH ₄ O	méthanol	32,03
HO ₂	HO ₂	radical hydroperoxy	33,00
H ₂ CCO	C ₂ H ₂ O	cétène	42,01
CH ₂ CHO	C ₂ H ₃ O	radical vinyloxy	43,02
CO ₂	CO ₂	dioxyde de carbone	43,99

Formule	Formule brute	Nom	m/z
CH ₃ CHO	C ₂ H ₄ O	acétaldéhyde	44,03
COOH	CHO ₂	radical carboxyle	45,00
HCOOH	CH ₂ O ₂	acide formique	46,01
CH ₃ OCH ₃	C ₂ H ₆ O	diméthyle éther	46,04
CH ₃ CH ₂ OH	C ₂ H ₆ O	éthanol	46,04
HOCHOH	CH ₃ O ₂	radical HOCHOH	47,01
HOCH ₂ O	CH ₃ O ₂	radical HOCH ₂ O	47,01
NH ₂ CH ₂ OH	CH ₅ NO	aminométhanol	47,04
O ₃	O ₃	ozone	47,98
HOCH ₂ OH	CH ₄ O ₂	méthanediol	48,02
C ₂ O ₂	C ₂ O ₂	éthylène dione	55,99
CH ₂ CHCHO	C ₃ H ₄ O	propenal	56,03
CHOCO	C ₂ HO ₂	radical CHOCO	57,00
CHOCHO	C ₂ H ₂ O ₂	glyoxal	58,01
CO-H ₂ CO	C ₂ H ₂ O ₂	intermédiaire de réaction	58,01
CH ₃ COCH ₃	C ₃ H ₆ O	acétone	58,04
CH ₃ CH ₂ CHO	C ₃ H ₆ O	propanal	58,04
CHOCH ₂ O	C ₂ H ₃ O ₂	radical CHOCH ₂ O	59,01
CHO(CHOH)	C ₂ H ₃ O ₂	radical CHO(CHOH)	59,01
COCH ₂ OH	C ₂ H ₃ O ₂	radical COCH ₂ OH	59,01
CHOCH ₂ OH	C ₂ H ₄ O ₂	glycolaldéhyde	60,02
CH ₂ O. . .CH ₂ O	C ₂ H ₄ O ₂	intermédiaire de réaction	60,02
CH ₃ COOH	C ₂ H ₄ O ₂	acide acétique	60,02
CHO(OCH ₃)	C ₂ H ₄ O ₂	formiate de méthyle	60,02
HOCHCHOH	C ₂ H ₄ O ₂	éthène diol	60,02
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	C ₃ H ₈ O	propanol	60,06
HC(O)OO	CHO ₃	radical formylperoxy	60,99
(CHOH)CH ₂ OH	C ₂ H ₅ O ₂	radical (CHOH)CH ₂ OH	61,03
(CH ₂ O)CH ₂ OH	C ₂ H ₅ O ₂	radical (CH ₂ O)CH ₂ OH	61,03
HO ₂ CH ₂ OH	CH ₄ O ₃	*HMHP	64,02
CH ₃ O(OCH ₃)	C ₂ H ₆ O ₂	diméthyle peroxyde	62,04
HOCH ₂ CH ₂ OH	C ₂ H ₆ O ₂	éthylène glycol	62,04
CH ₃ OCH ₂ OH	C ₂ H ₆ O ₂	méthoxyméthanol	62,04

Formule	Formule brute	Nom	m/z
CHOCOOH	C ₂ H ₂ O ₃	acide glyoxylique	74,00
CH ₃ CH ₂ COOH	C ₃ H ₆ O ₂	acide propanoïque	74,04
NH ₂ CH ₂ COOH	C ₂ H ₅ NO ₂	glycine	75,03
HOCH ₂ COOH	C ₂ H ₄ O ₃	acide glycolique	76,02
CHOCOCH ₂ OH	C ₃ H ₄ O ₃	hydroxypyruvaldehyde	88,02
CHO(CO)OCH ₃	C ₃ H ₄ O ₃	methyle glyoxylate	88,02
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	C ₄ H ₈ O ₂	acide butanoïque	88,05
HOOC-COOH	C ₂ H ₂ O ₄	acide oxalique	90,00
CHO(CHOH)CH ₂ OH	C ₃ H ₆ O ₃	glycéraldéhyde	90,03
HO ₂ CCH ₂ OCH ₂ CO ₂ H	C ₄ H ₆ O ₅	acide diglycolique	134,02
P ₂ O ₅	P ₂ O ₅	pentoxyde de phosphore	141,92

*HMHP : Hydrométhyle hydroperoxyde

Résumé/Abstract

Résumé : Des molécules de plus en plus complexes sont détectées dans le milieu interstellaire ouvrant ainsi la voie à de nombreux questionnements concernant leurs origines ou leur réactivité. Ces multiples détections ont mené au développement d'un nouveau domaine d'étude : l'astrochimie. Dans ce contexte, les réactions de réduction et de photochimie du milieu interstellaire ont été reproduites en laboratoire à partir de molécules organiques composées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Dans une première partie, la vérification d'un modèle astrochimique proposant l'hydrogénation successive du glyoxal en glycolaldéhyde puis en éthylène glycol a été étudiée. Il a été montré d'une part que l'hydrogénation du glyoxal ne conduit pas à la formation de glycolaldéhyde, mais qu'il est précurseur des petites molécules abondantes dans le milieu interstellaire, CO et H₂CO, ainsi que d'un résidu organique solide à 300 K. D'autre part, les expériences ont démontré que l'hydrogénation du glycolaldéhyde conduit à la formation de l'éthylène glycol comme le prédisait le modèle astrophysique. Dans une seconde partie, des réactions de photochimie ont été réalisées afin de former des molécules organiques complexes. D'une part, la photochimie du glycolaldéhyde conduit à la formation d'acétaldéhyde et d'éthylène glycol. D'autre part, la photochimie du méthanol réalisée en présence de O₂ mène à la formation de molécules organiques oxydées comme l'acide formique, précurseur de la glycine, le plus simple des acides aminés s'inscrivant ainsi dans la chimie prébiotique à la recherche de briques de la vie.

Mots clés : Astrochimie, Milieu interstellaire, Glaces interstellaires, Molécules prébiotiques, Réactivité, Spectroscopie

Abstract : More and more complex molecules are detected in the interstellar medium, thus opening the way to many questions concerning their origins or their reactivity. These multiple detections led to the development of a new field of study: astrochemistry. In this context, the reduction and photochemical reactions of the interstellar medium have been reproduced in the laboratory from organic molecules composed of carbon, hydrogen and oxygen. In a first part, the verification of an astrochemical model proposing the successive hydrogenation of glyoxal into glycolaldehyde then hydrogenated into ethylene glycol was studied. It has been shown on the one hand that the hydrogenation of glyoxal does not lead to the formation of glycolaldehyde, but the glyoxal is a precursor of small abundant molecules in the interstellar medium, CO and H₂CO, and a precursor of an organic residue in solid state at 300 K. On the other hand, experiments have shown that the hydrogenation of glycolaldehyde leads to the formation of ethylene glycol as predicted by the astrophysical model. In a second part, photochemical reactions were carried out in order to form complex organic molecules. On the one hand, the photochemistry of glycolaldehyde leads to the formation of acetaldehyde and ethylene glycol. On the other hand, the photochemistry of methanol carried out in the presence of O₂ leads to the formation of oxidized organic molecules such as formic acid, a precursor of glycine, the simplest amino acid. Thus, these studies correspond to prebiotic chemistry by the research of life bricks.

Keywords : Astrochemistry, Interstellar medium, Interstellar ices, Prebiotic molecules, Reactivity, Spectroscopy