



Laboratoire d'Etudes du
Rayonnement et de la Matière en
Astrophysique et Atmosphères



Astrophysique de laboratoire appliquée à la désorption thermique et photo-induite de glaces moléculaires

Mathieu Bertin

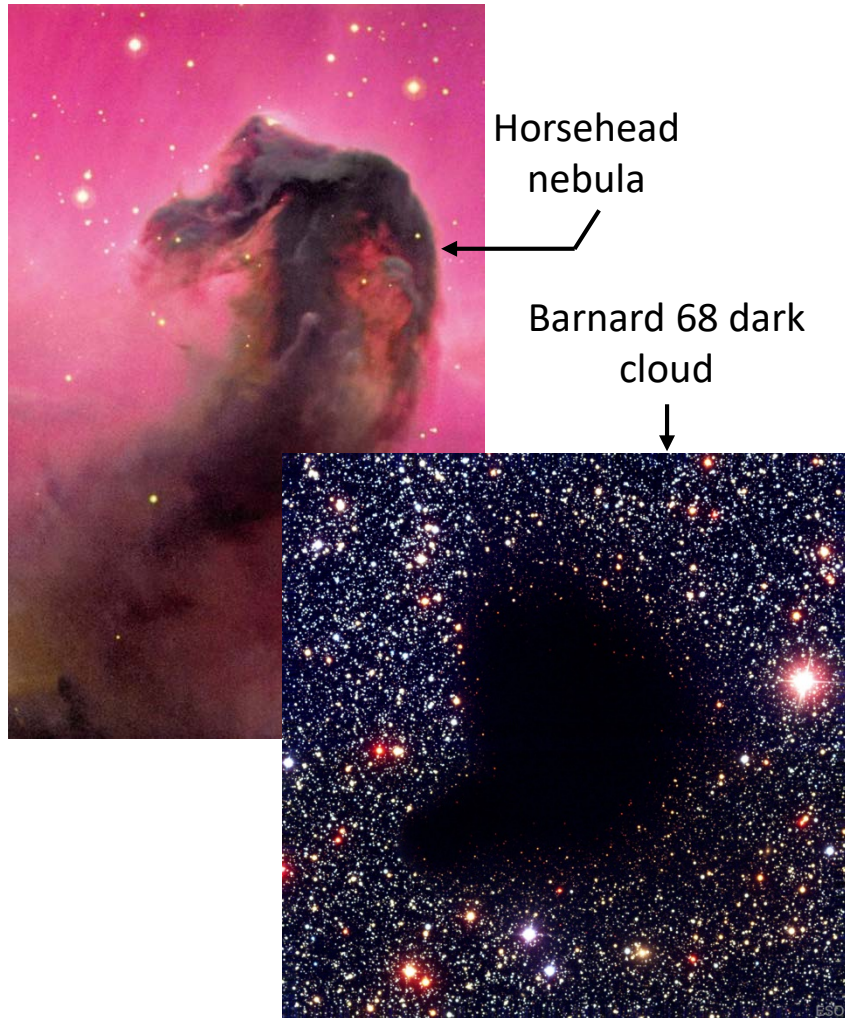
*R. Dupuy, G. Féraud, C. Romanzin, L. Philippe, T. Putaud, X.
Michaut, P. Jeseck, J.-H. Fillion*

*Les glaces astrophysiques: observations, modèles, expériences de laboratoires
03 octobre 2019*

Nuages moléculaires

Température 10 – 100 K

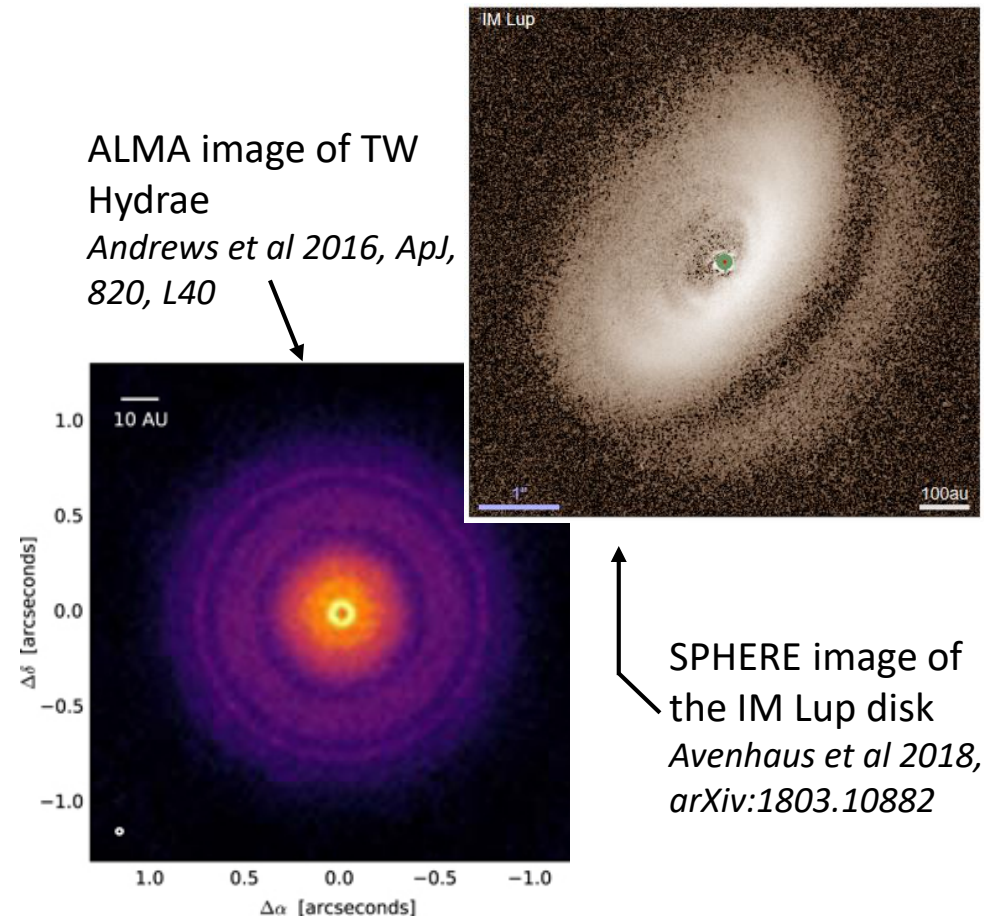
Densité $10^2 - 10^5 \text{ cm}^{-3}$



Disques protoplanétaires

Température 10 – 300 K

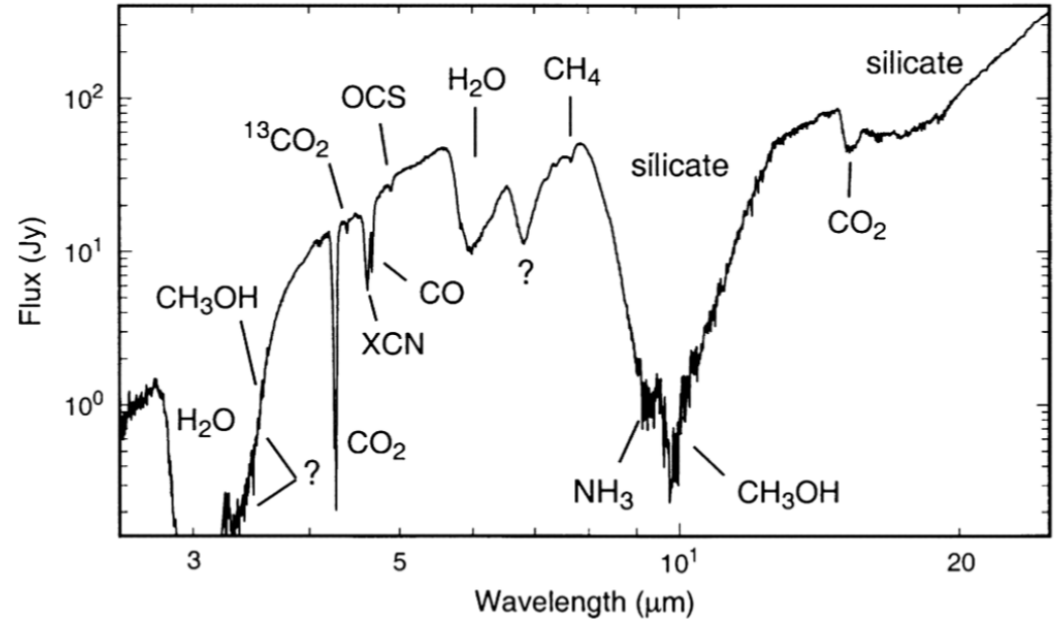
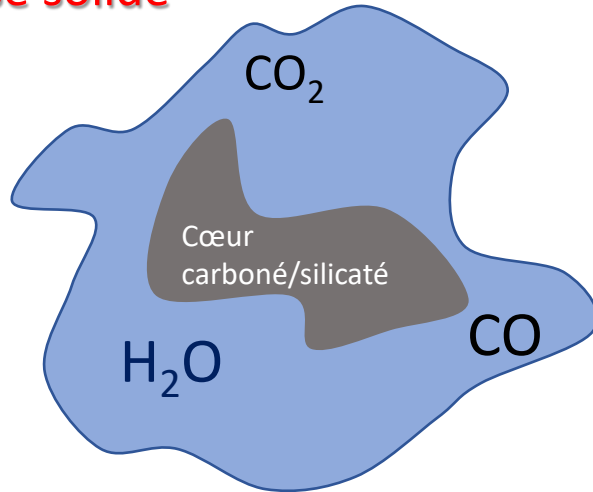
Densité $10^6 - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$



Motivations: molécules dans le Milieu Interstellaire froid

Dans les régions de basse températures ($\sim 10 - 100\text{K}$)

Phase solide



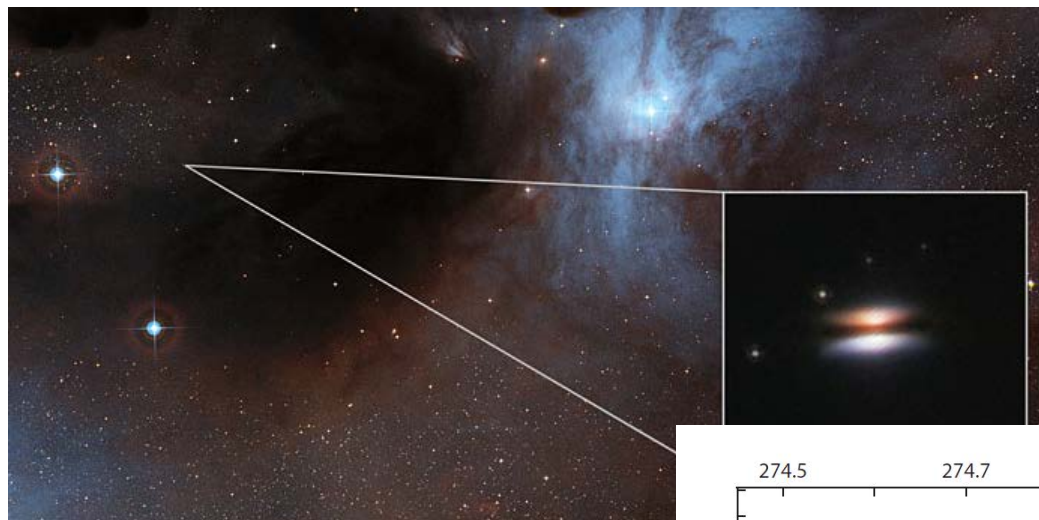
Gibb et al. ApJ 2000

Les espèces moléculaires se forment ou s'accrètent à la surface des grains

Principalement H_2O
 CO , CO_2 et méthanol



Les glaces sont le réservoir principal de matière moléculaire des milieux froids



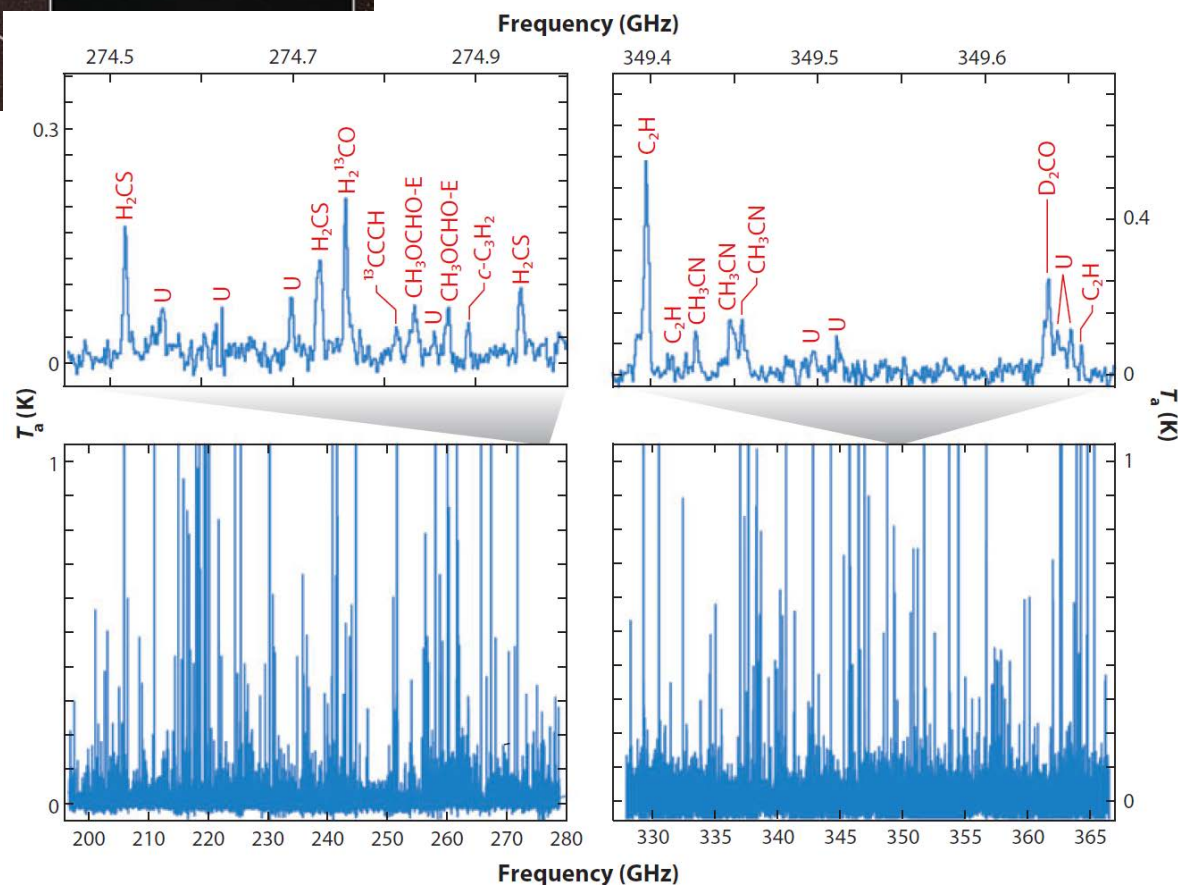
Région Rho Ophiuchus

Phase gazeuse

A proximité de sources thermiques
 - hot cores/corinos, PDRs... -

H₂O, CO₂, ... et beaucoup de molécules
 « complexes »: HCOOCH₃, CH₃CN, (CH₃)₂O...

Spectre Sub-mm vers la
 protoétoile binaire par l'IRAM
 30m (Caux et al 2005)
 Région Rho Ophiuchus





Phase gazeuse

A proximité de sources thermiques

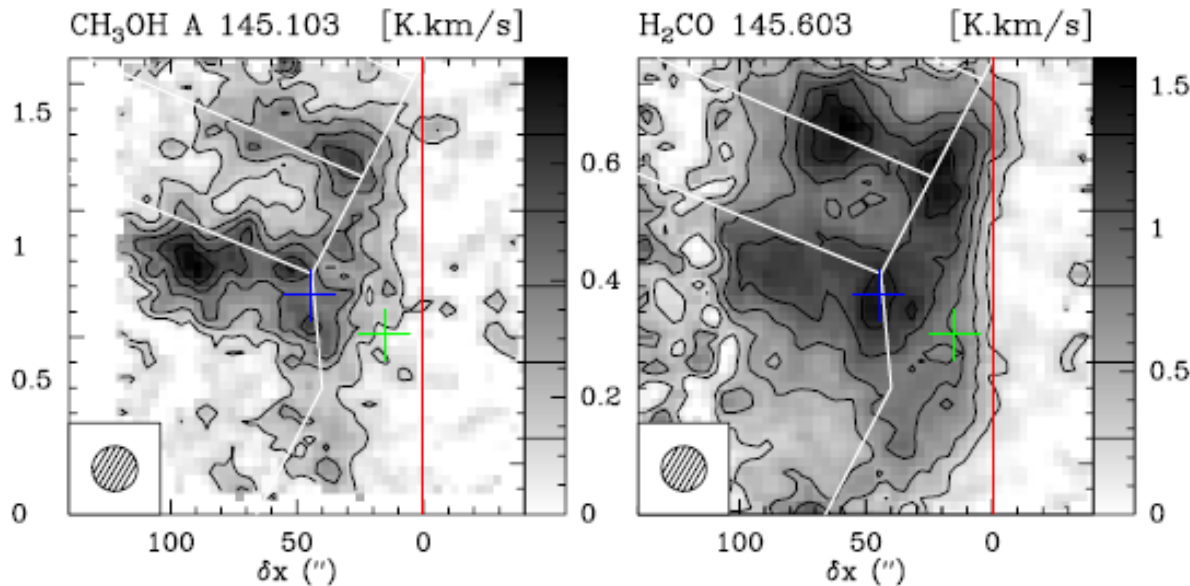
- hot cores/corinos, PDRs... -

H₂O, CO₂, ... et beaucoup de molécules
« complexes »: HCOOCH₃, CH₃CN, (CH₃)₂O...

Dans les régions froides (10 K)

- Disques protoplanétaires, low UV flux PDR,
cœurs denses -

Molécules simples (H₂O, CO...) et « complexes »
également détectées

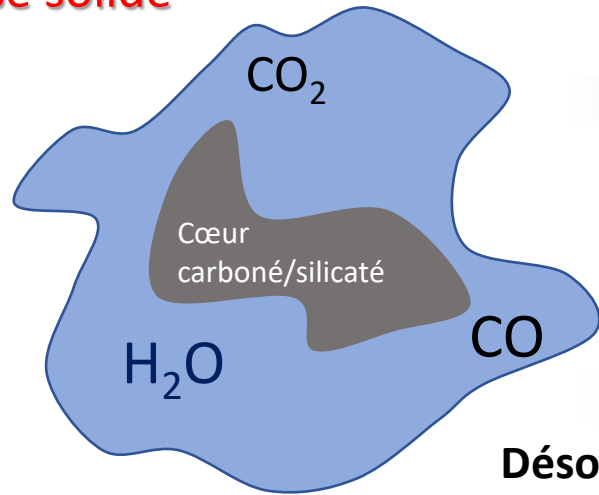


Willacy & Langer 2000
Guzman et al., 2011
Bacmann et al. 2012
Walsh et al. 2016
Vastel et al. 2014
Favre et al. 2018
...

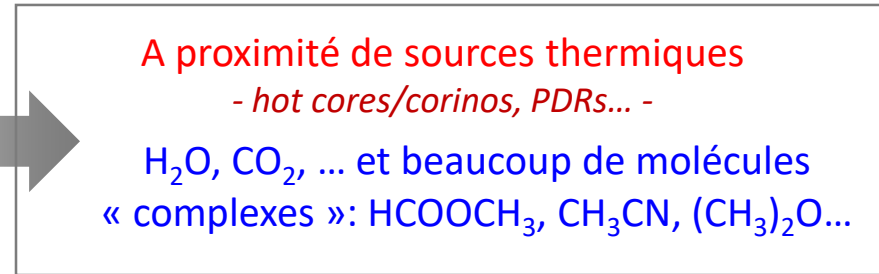
*H₂CO and CH₃OH observés dans la
nébuleuse de la tête de cheval*

Guzman et al. 2011, 2013

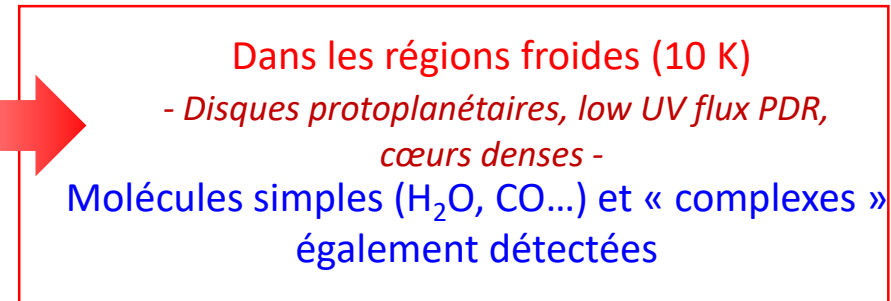
Phase solide



Désorption
thermique



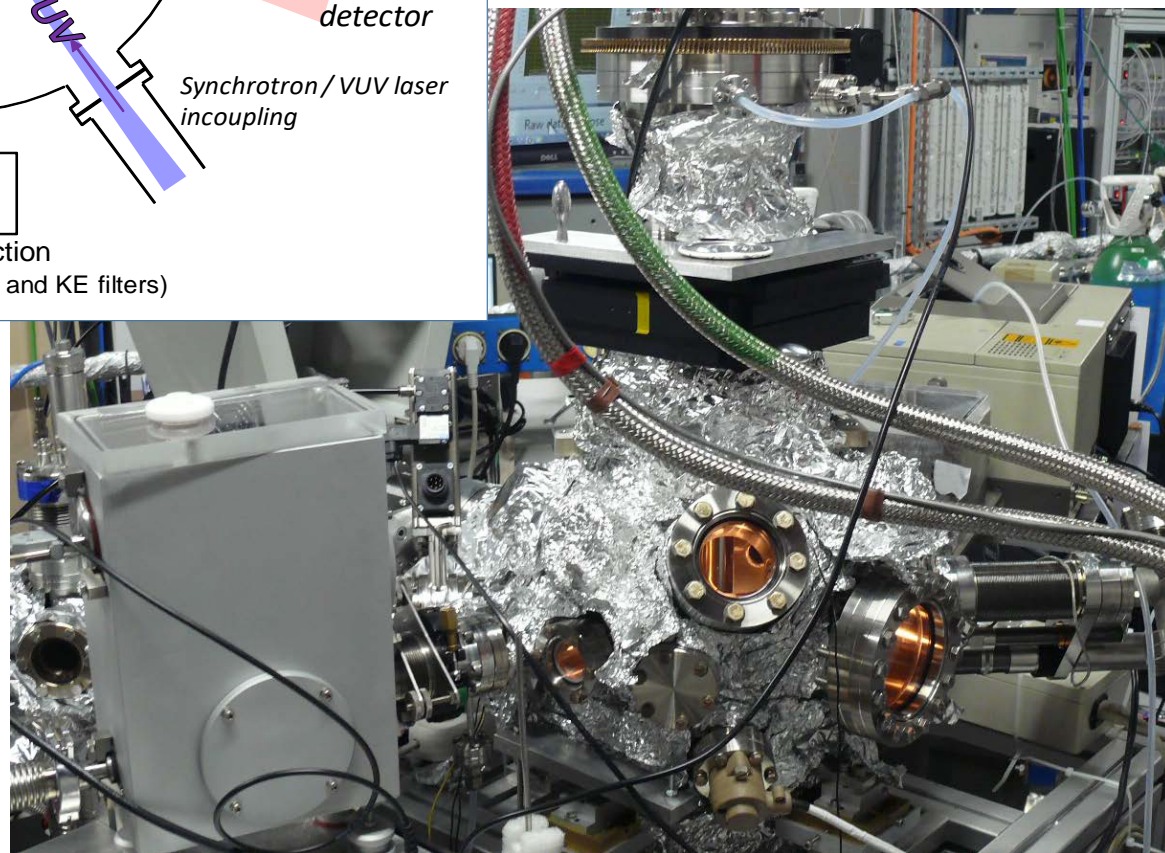
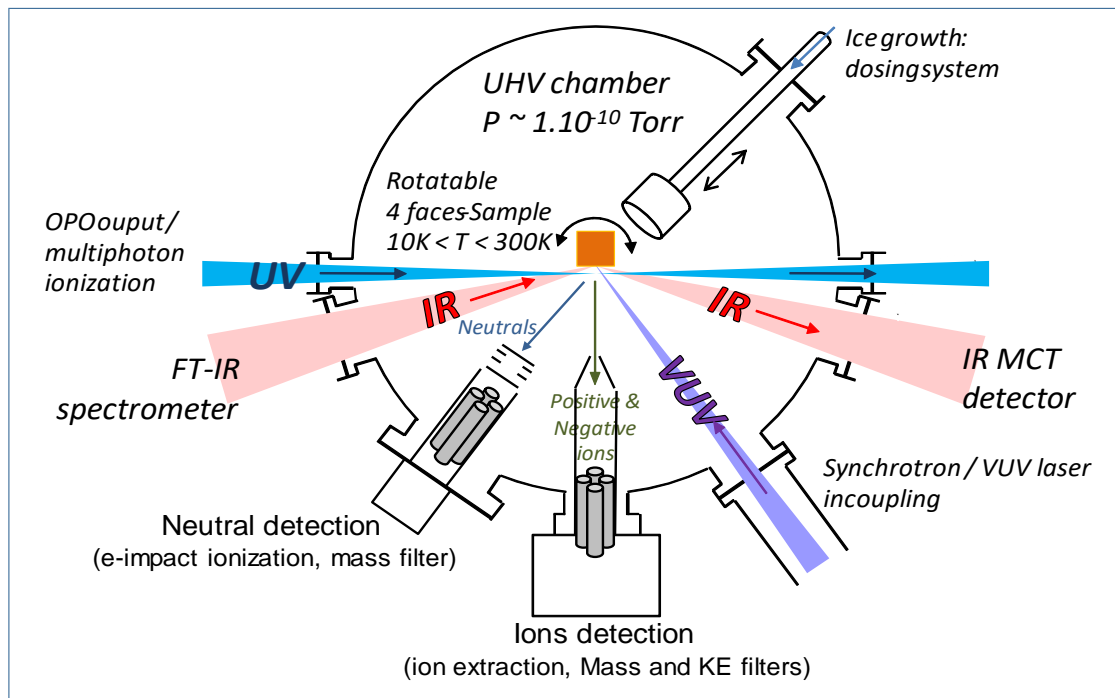
Désorption
non-thermique



- Rayons cosmiques
- Chimie exothermique
- Chocs
- ...
- Photodésorption UV et X

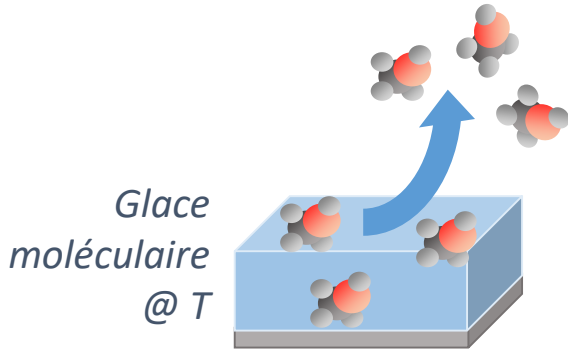
Contraindre la physico-chimie dans les milieux froids implique de **comprendre** et de **quantifier** précisément les processus d'échange entre le solide et le gaz

Motivations: Instrument SPICES



Désorption thermique : Quantifier la désorption thermique

• Comment quantifier la désorption thermique ?



Flux de désorption Φ

Equation de Polanyi-Wigner (Redhead, Vacuum 1962)

$$\Phi(T) = -\frac{d\theta}{dt} = \nu \theta^n e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

E_a : Energie de liaisons/énergie d'adsorption/désorption

n : Ordre cinétique de la désorption

ν : Facteur pré-exponentiel

Taux de couverture de molécules : $\theta(t)$
($\theta = 1$: 1 monocouche saturée)

Théorie de l'état de transition : $\nu_{TST} = \frac{kT}{h} \frac{q_{\#}}{q_{ads}}$

← Fonction de partition de la molécule dans le gaz

← Fonction de partition de la molécule adsorbée

Tielens & Allamandola 1987

Hasegawa & Herbst 1993

$$\nu = \sqrt{\frac{2\sigma E_a}{\pi^2 m}} \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Fonctionne bien pour les petites molécules
(CO, N₂...)

Müller et al. 2003, Tait et al. 2005

Les ν mesurés peuvent atteindre 10^{20} s^{-1} pour des molécules plus grandes (CH₃CH₂COOH...): besoin d'une meilleure caractérisation de ν pour les espèces organiques

Désorption thermique : Quantifier la désorption thermique

- **But: Accéder à des valeurs solides pour les paramètres de désorption thermique**

Mesures expérimentales: technique TPD dans l'instrument SPICES

Intercomparaisons



Calculs théoriques : DFT périodique



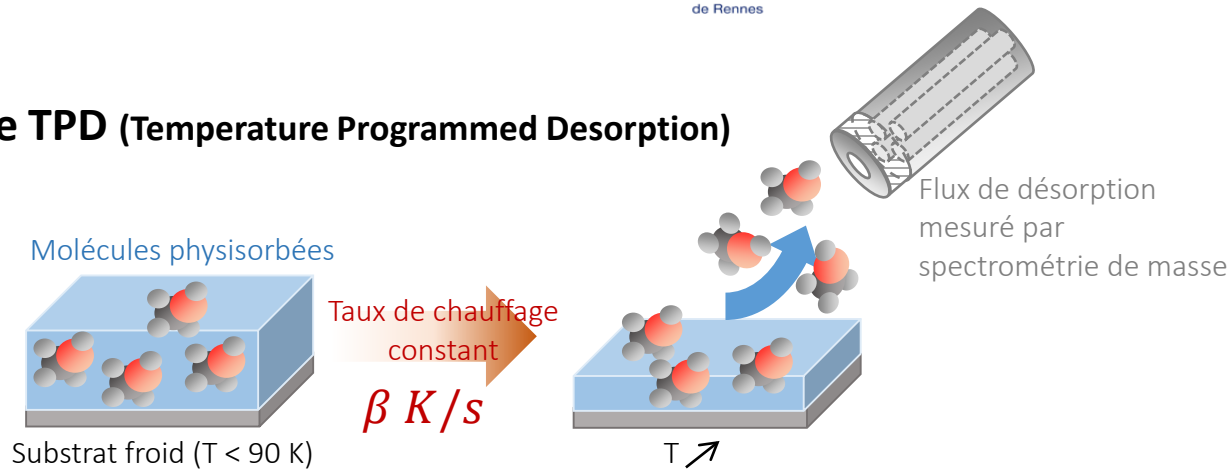
F. Pauzat, Y. Ellinger, A. Markovits



Synthèse des espèces organiques : J.-C. Guillemin



- **La méthode TPD (Temperature Programmed Desorption)**



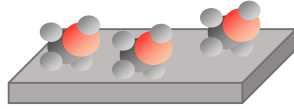
$$\text{Flux de désorption : } \Phi(T) = -\frac{d\theta}{dT} = \frac{1}{\beta} \nu \theta^n e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

Désorption thermique : Quantifier la désorption thermique

- **Systèmes : adsorption de molécules sur des substrats d'intérêt astrophysique**

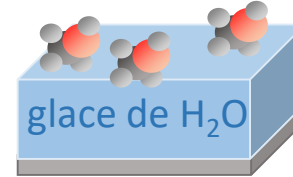
Surfaces carbonées : HOPG

Surfaces silicatées : Quartz



Substrat froid ($T < 90$ K)

Grains « nus »



Substrat froid ($T < 90$ K)

Manteau glacés

Taux de couverture des adsorbats : < 1 ML

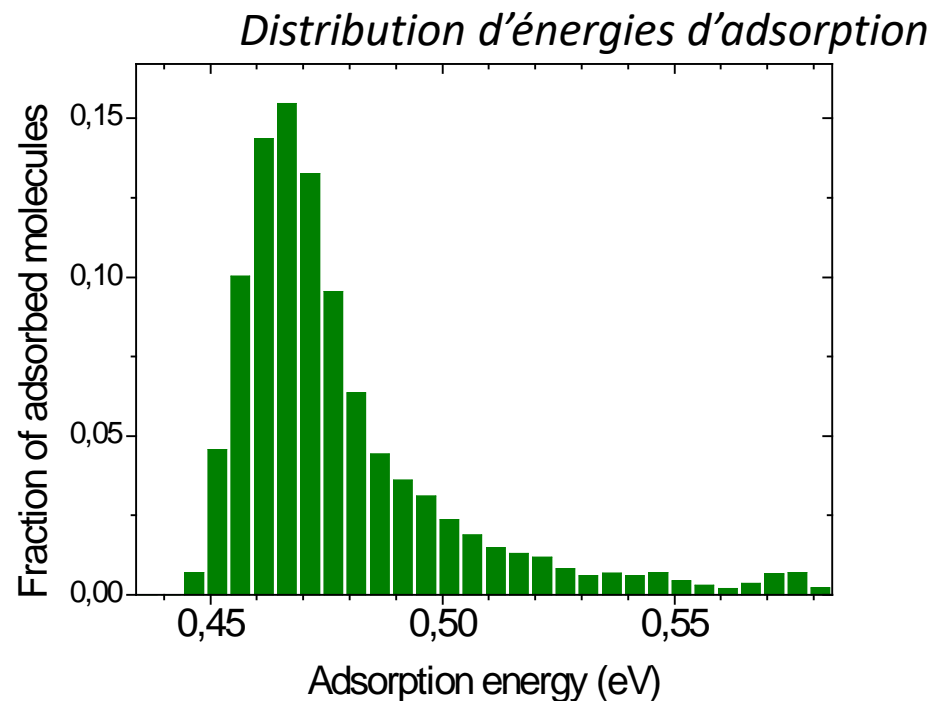
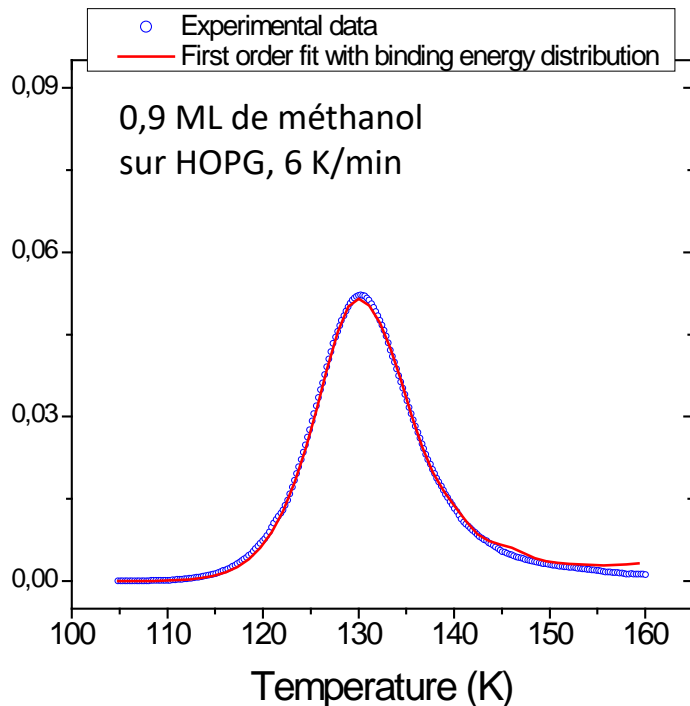
- **Le cas des couvertures faibles (< 1 ML): *Approximation au premier ordre***

$$\Phi(T) = \frac{1}{\beta} \nu \theta(T) e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

- **Limites de l'approximation au premier ordre: toutes les molécules ne sont pas équivalentes sur la surface**

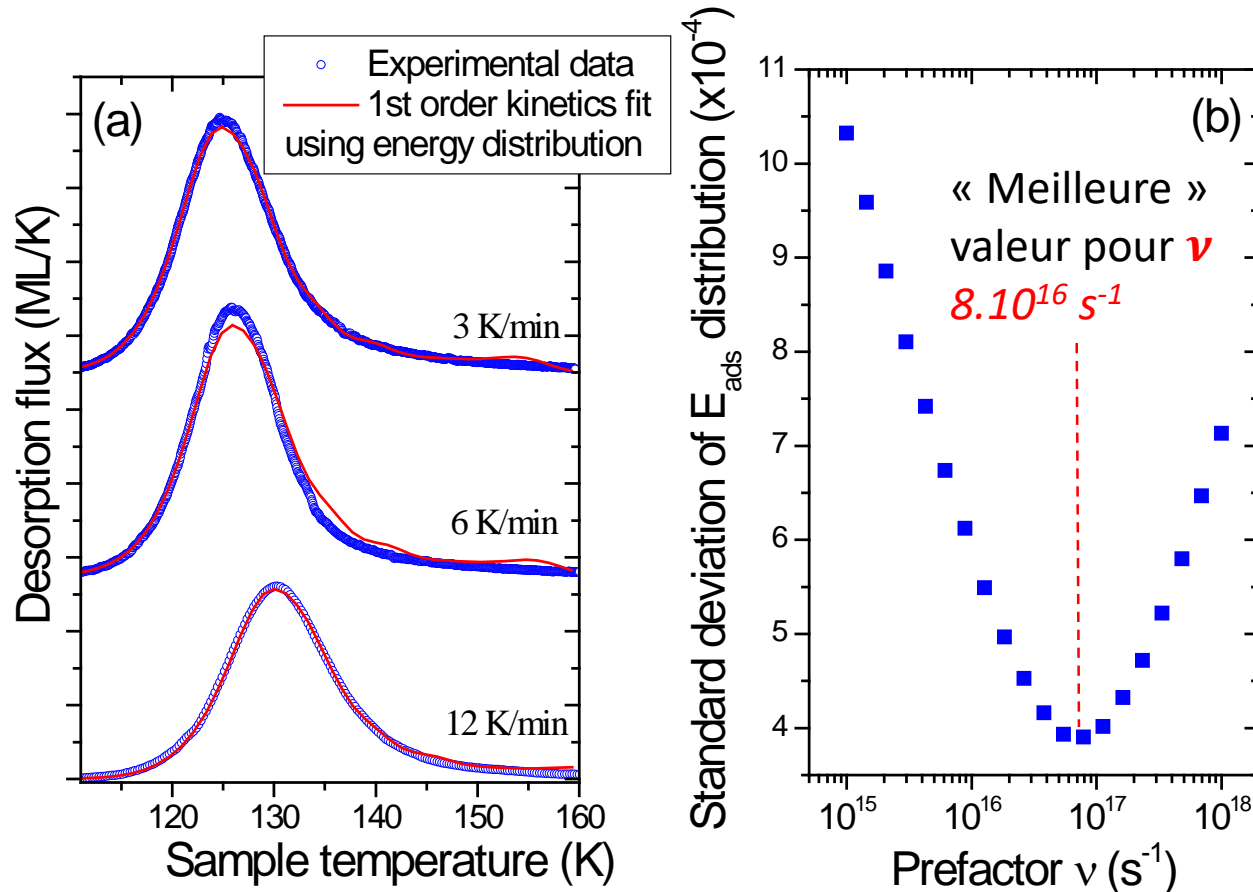
On peut traiter ce problème en considérant une collection de molécules présentant des énergies d'adsorption différentes

$$\Phi(T) = \frac{1}{\beta} \nu \theta(T) e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad \longrightarrow \quad \Phi(T) = \frac{1}{\beta} \nu \sum_i \theta_i(T) e^{-\frac{E_{ai}}{kT}}$$



L'énergie d'adsorption ne dépend pas a priori des conditions expérimentales

Le couple ν , E_a peut être déterminé à partir de plusieurs courbes TPD réalisées à des β différents



Désorption thermique: Systèmes étudiés jusqu'à présent...

Adsorbate	Substrate	Experimental data			Theoretical data
		ν	E_{ads}	δE_{ads}	E_{ads}
Ar ^(a,b)	Crystalline water	$3 \times 10^{10 \pm 0.5}$	75	10	66-119*
	Amorphous water	$3 \times 10^{10 \pm 0.5}$	85	20	–
Kr ^(a,b)	Crystalline water	$2 \times 10^{12 \pm 0.5}$	130	20	97-153*
	Amorphous water	$2 \times 10^{12 \pm 0.5}$	125	13	–
Xe ^(a,b)	Crystalline water	$8 \times 10^{12 \pm 0.5}$	175	16	101-187*
	Amorphous water	$8 \times 10^{12 \pm 0.5}$	175	16	–
CH ₃ OH ^(b,c)	Graphite	$8 \times 10^{16 \pm 0.5}$	470	40	–
	CH ₃ OH (multilayer)	5×10^{14}	420	–	–
CH ₃ CN ^(b,d,e)	Crystalline water	$10^{18 \pm 0.5}$	565*	50	558
	Amorphous water	$2 \times 10^{17 \pm 0.5}$	530*	30	–
	Graphite	$8 \times 10^{17 \pm 0.5}$	440	50	275-480‡
	Quartz	$10^{17 \pm 0.5}$	460	60	460
	CH ₃ CN (multilayer)	10^{13}	390	–	–
CH ₃ NC ^(b,d,e)	Crystalline water	$10^{18 \pm 0.5}$	540*	30	545
	Amorphous water	$5 \times 10^{16 \pm 0.5}$	490*	25	–
	Graphite	$2 \times 10^{16 \pm 0.5}$	430	50	255-440‡
	Quartz	$3 \times 10^{17 \pm 0.5}$	430	50	414
	CH ₃ NC (multilayer)	5×10^{12}	330	–	–
CH ₃ COOH ^(f,g)	Crystalline water	$10^{15 \dagger}$	> 500	–	702
	Amorphous water	$10^{15 \dagger}$	> 500	–	–
HCOOCH ₃ ^(f,g)	Crystalline water	$10^{15 \dagger}$	390	–	399
	Amorphous water	$10^{15 \dagger}$	380	–	–
HCCCHO ^(h)	Crystalline water	$2 \times 10^{19 \pm 0.5}$	495	–	–
	HCCCHO (multilayer)	6×10^{13}	370	–	–

Résultats des calculs de DFT périodique par Y. Ellinger, F. Pauzat & A. Markovitz

Photodésorption : Approche résolue en longueur d'onde des photons



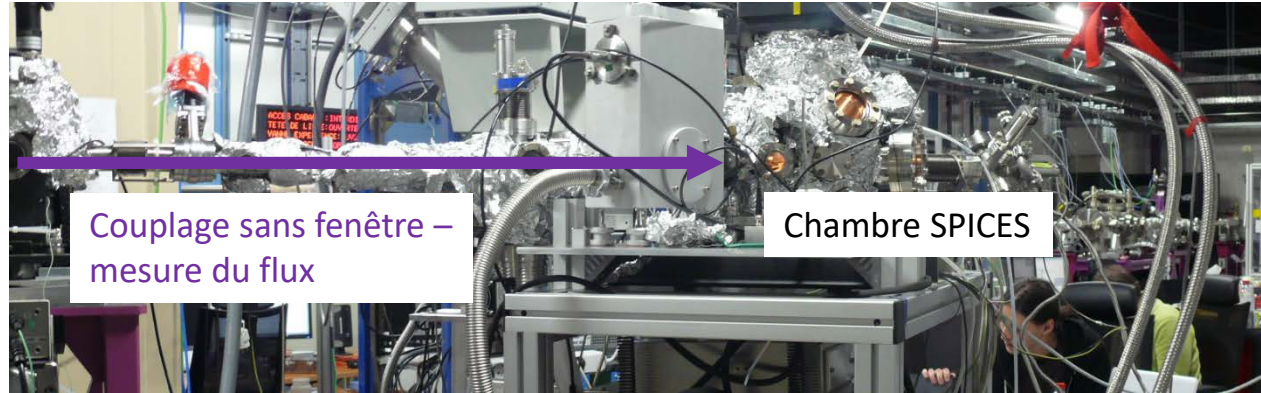
VUV photons (7 – 16 eV)

$\Delta E = 40 \text{ meV}$

$\Delta E = 1 \text{ eV}$

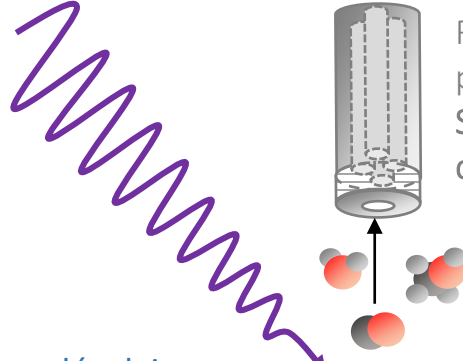
$10^{13} \text{ ph/s/cm}^2$

$10^{15} \text{ ph/s/cm}^2$



Couplage sans fenêtre –
mesure du flux

Chambre SPICES



Flux de désorption mesuré
par spectrométrie de masse
Signal de masse en fonction
de l'énergie du photon

Glace moléculaire
0.2 – 100 ML
Pure ou mixte

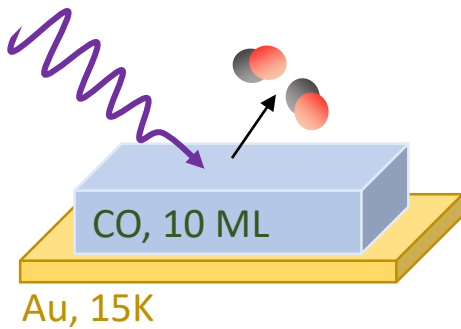
Substrat froid ($10 < T < 100 \text{ K}$)
HOPG, Quartz, Au...

*Rendements de photodésorption en
fonction de l'énergie des photons*

- Applicable à n'importe quel champ UV donné
- Apporte des informations sur les mécanismes moléculaires.

Photodésorption : Cas des glaces de molécules simples

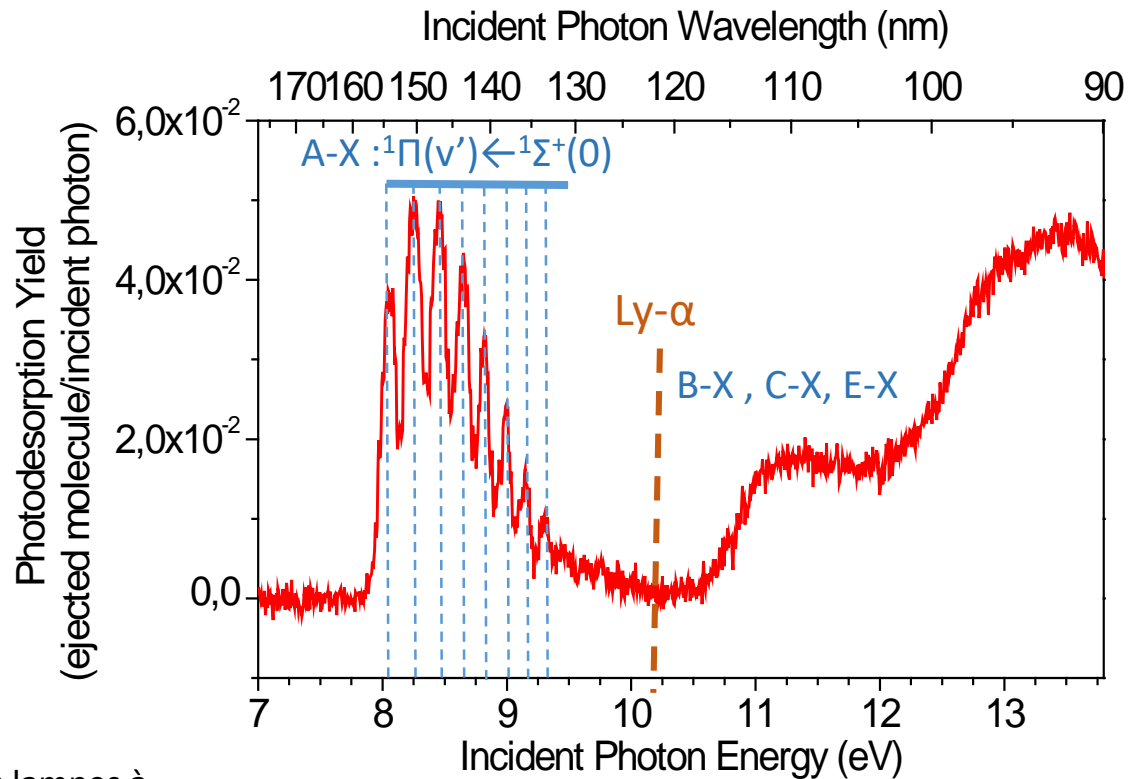
Fayolle et al. ApJ 2011, Bertin et al. PCCP 2012



- Désorption induite par transition électronique dans la glace DIET
Forte dépendance en énergie
Pas de rôle mesurable du substrat

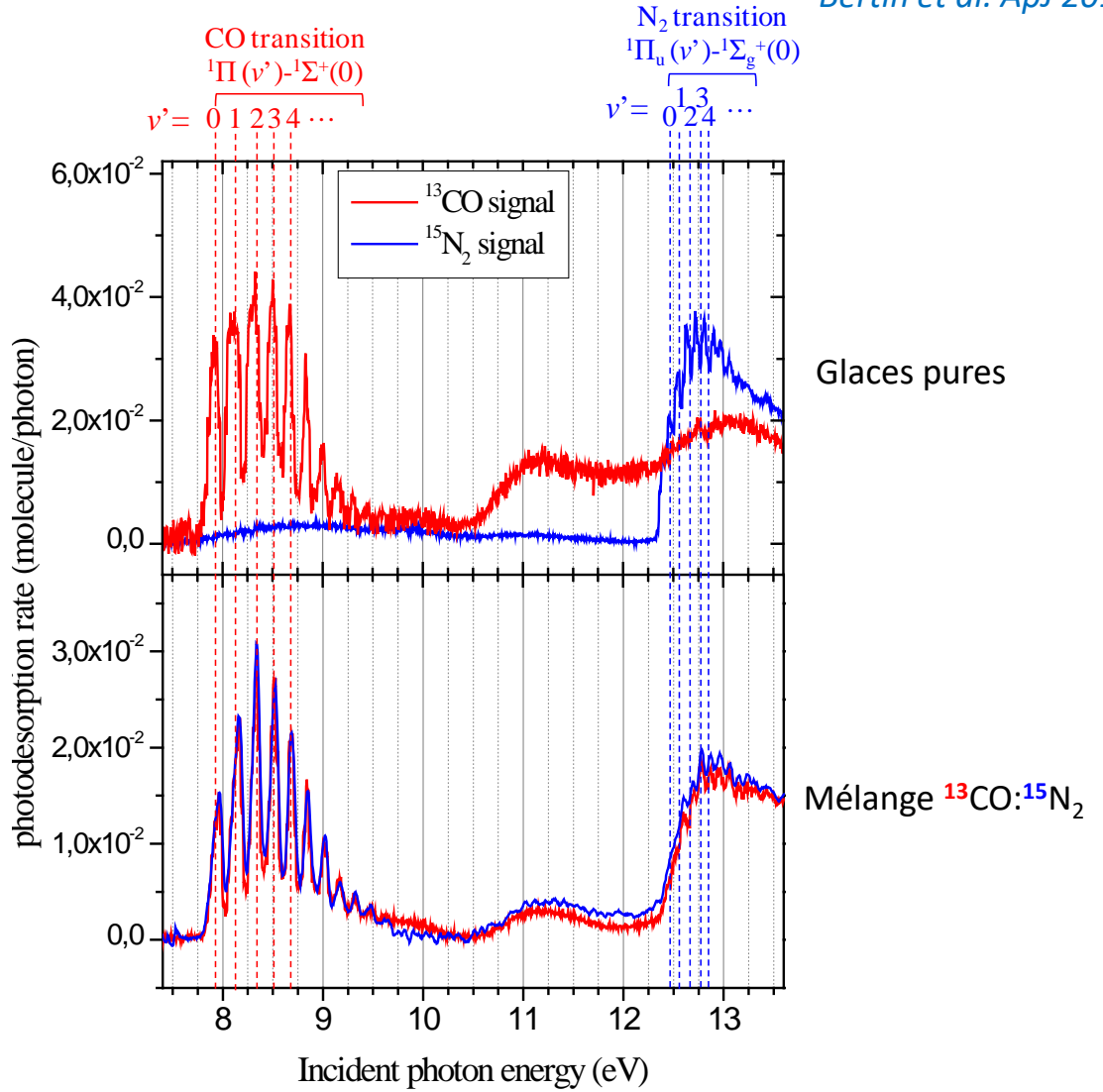
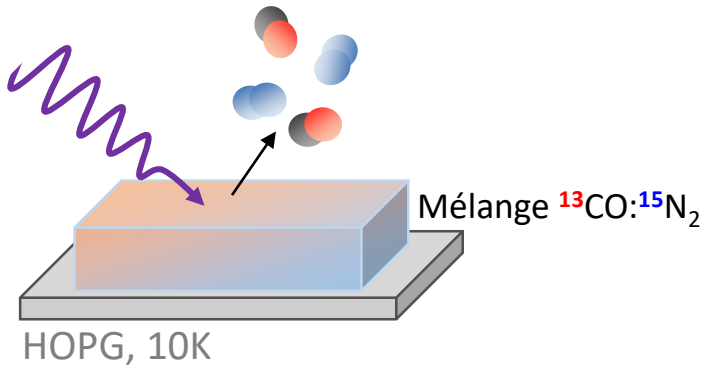
- Efficacité négligeable à la Ly- α

Rendements mesurés à l'aide des lampes à décharge étaient dus à d'autres composantes spectrales de la lampe



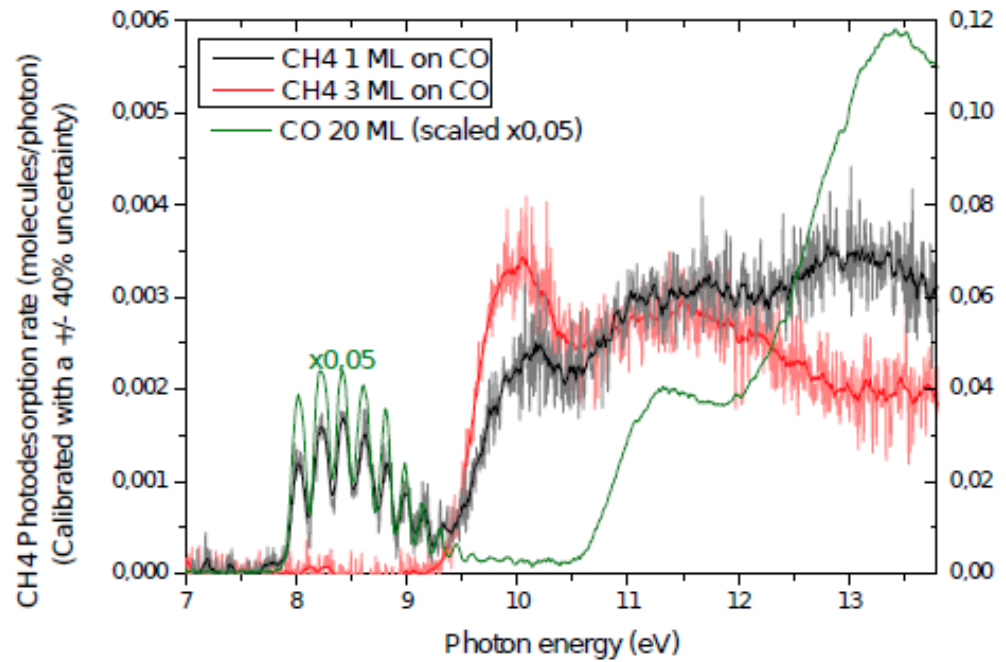
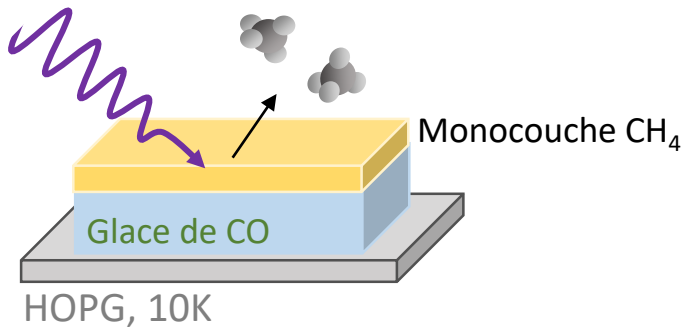
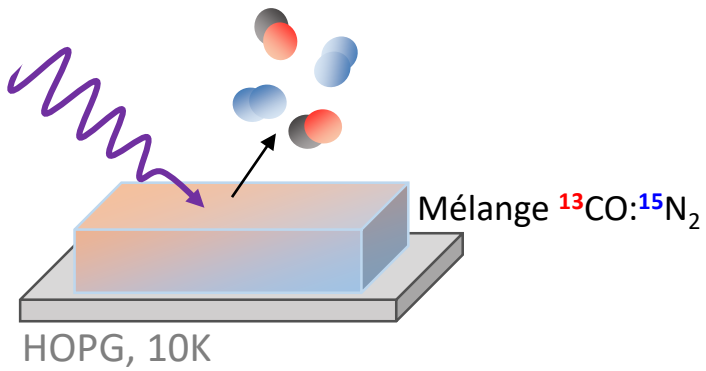
Photodésorption : Cas des glaces mixtes

Bertin et al. ApJ 2013



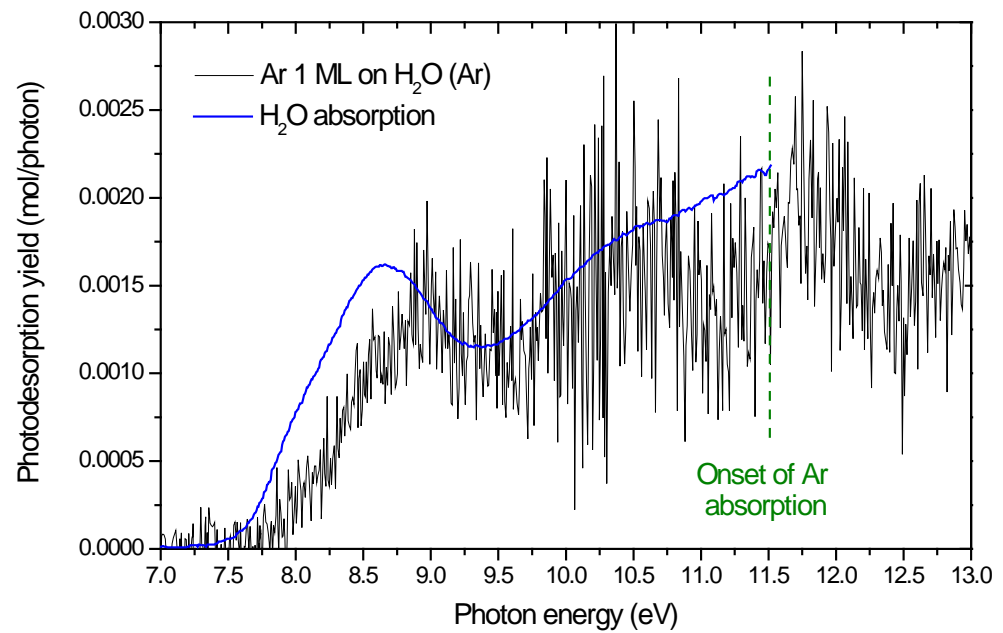
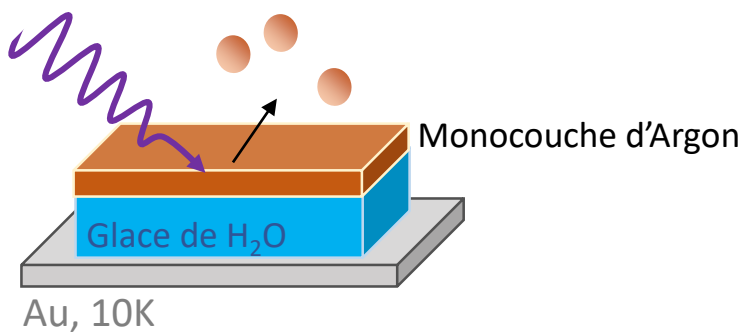
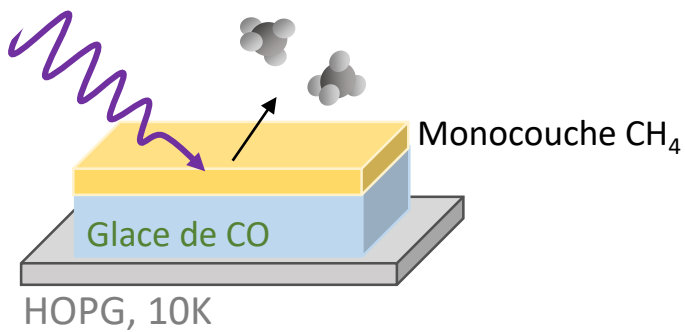
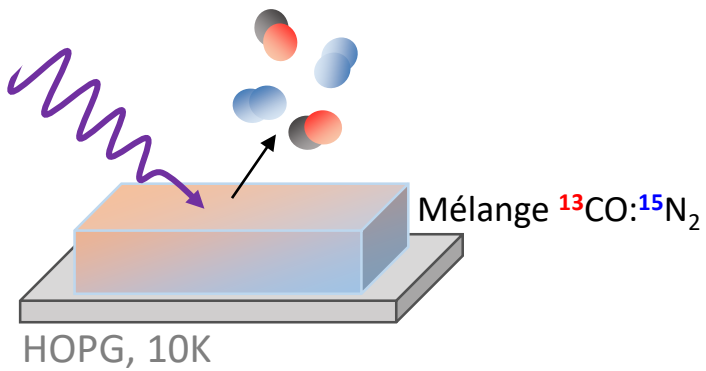
Photodésorption : Cas des glaces mixtes

Bertin et al. ApJ 2013
Dupuy et al. A&A 2017



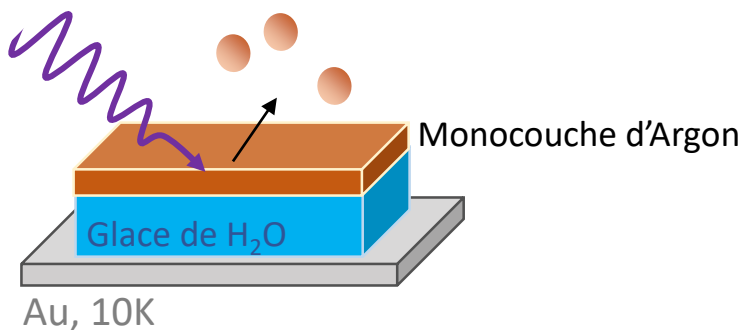
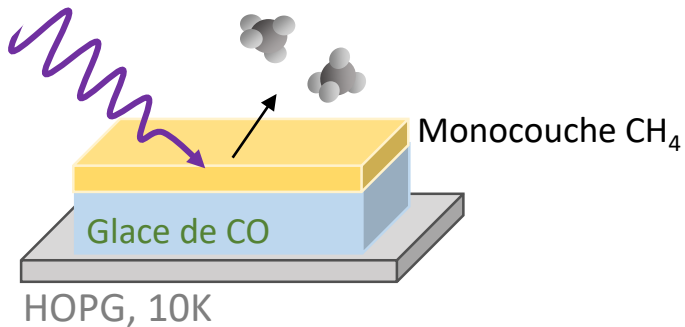
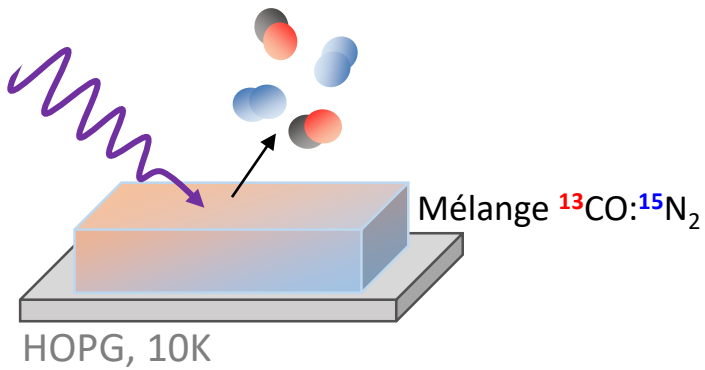
Photodésorption : Cas des glaces mixtes

Bertin et al. ApJ 2013
Dupuy et al. A&A 2017
Dupuy et al. In prep.



Photodésorption : Cas des glaces mixtes

Bertin et al. ApJ 2013
Dupuy et al. A&A 2017
Dupuy et al. In prep.



- Rendement de photodésorption dépend de la composition de la glace

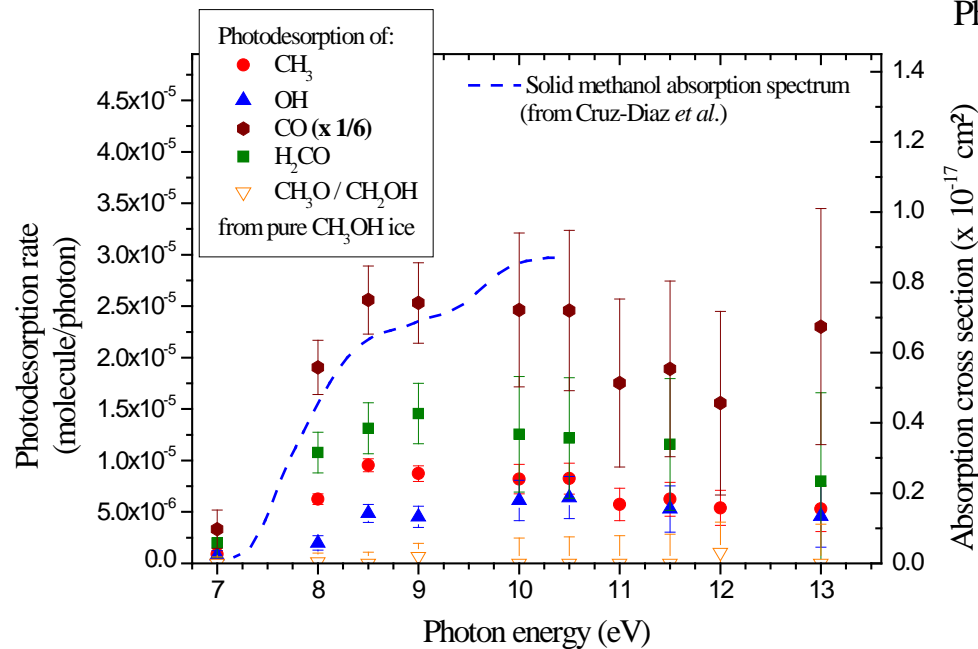
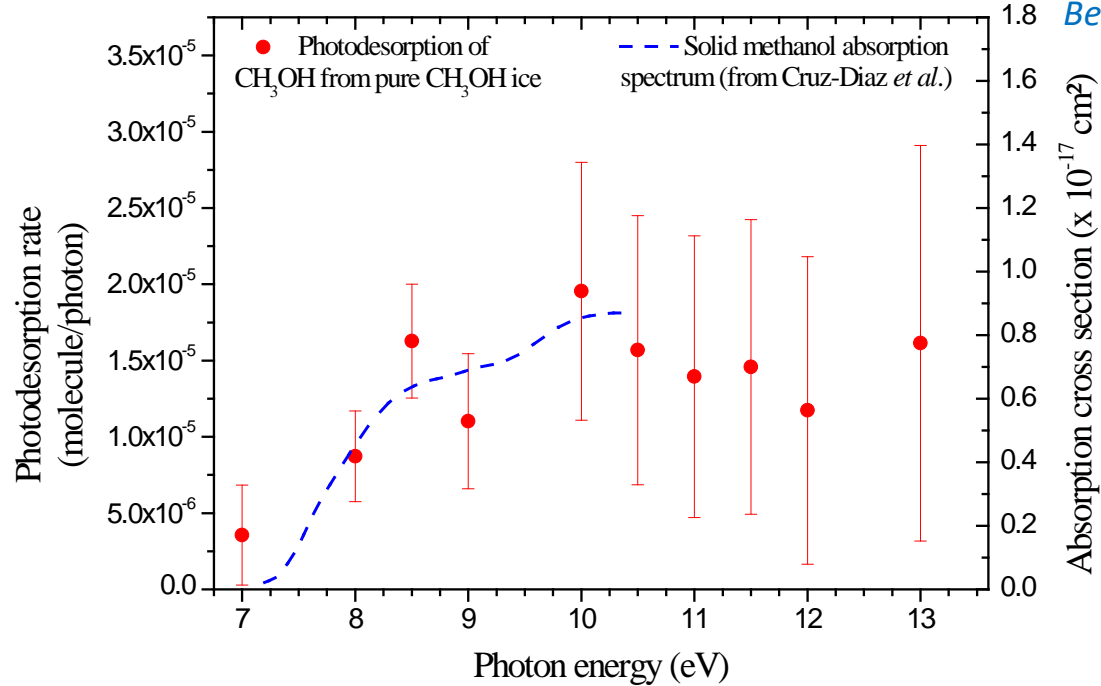
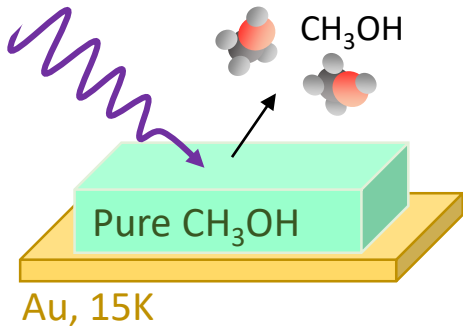
Rendements obtenus à partir des glaces pures ne sont probablement pas adaptés aux échanges gaz-grains dans les modèles astrochimiques

- **Processus induit par CO & H_2O semblent être un candidat prometteur pour promouvoir la désorption de co-adsorbats dans les glaces interstellaires**

Un voie possible à la photodésorption d'espèces organiques, supposées formées à partir de l'hydrogénation de CO dans les glaces ?

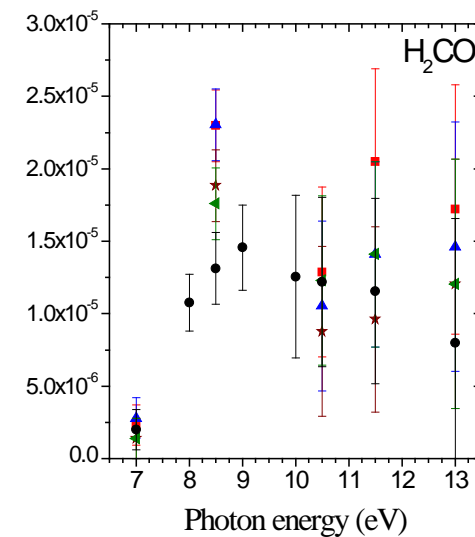
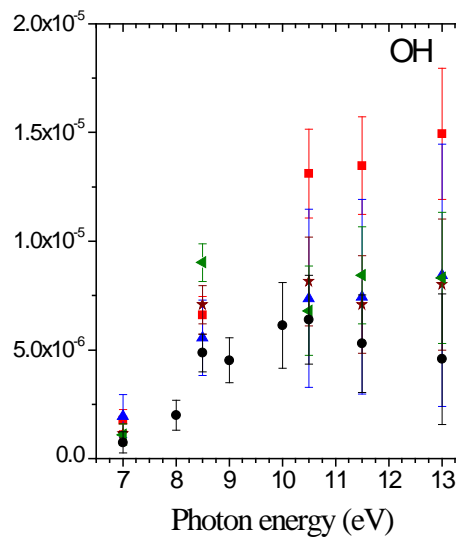
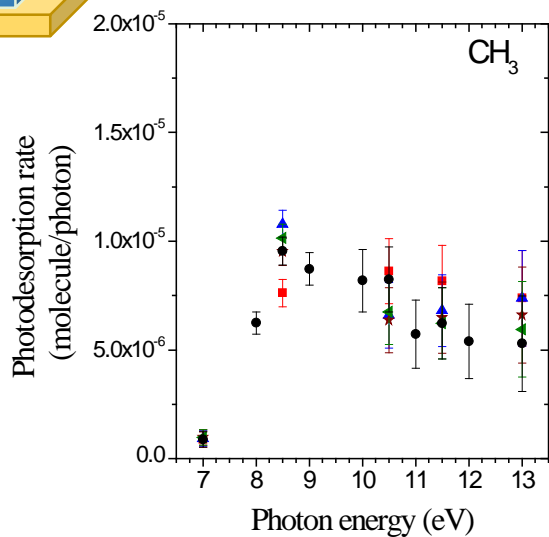
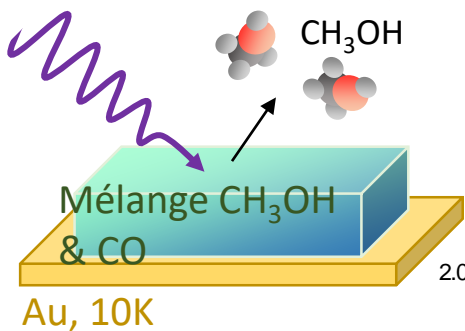
Photodésorption: le cas des molécules organiques

Bertin et al. ApJ 2016



- *Photodésorption de la molécule intacte n'est qu'une branche de la photodésorption totale*
- *Irradiation UV résulte en l'éjection dans la phase gaz d'une richesse de photofragments réactifs (radicaux)*

Désorption assistée par CO ?

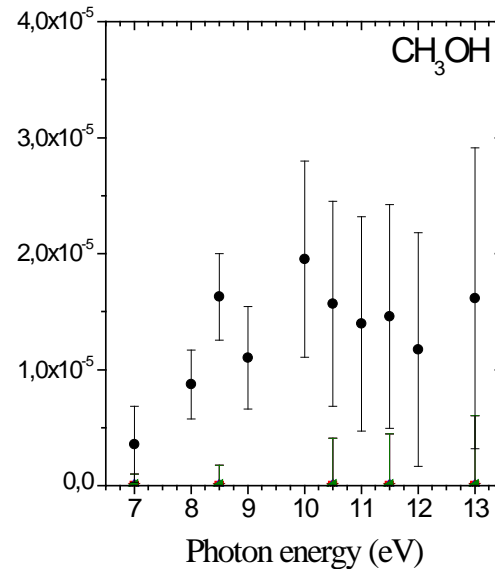
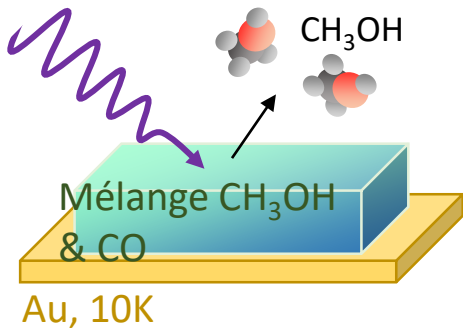


- *Pas d'effet clair de la matrice de CO : fragments direct de dissociation.*

Condensed CH₃OH / CO mixing ratio:

- 1/50
- ▲ 1/30
- ★ 1/10
- ◀ 1/4
- Pure CH₃OH

Désorption assistée par CO ?



Condensed CH₃OH / CO
mixing ratio:

- 1/50
- ▲ 1/30
- ★ 1/10
- ▼ 1/4
- Pure CH₃OH

- *Pas d'effet clair de la matrice de CO : fragments direct de dissociation.*
- *Dilution dans CO abaisse la photodésorption du méthanol intacte*
- *Désorption induite par CO n'est pas effective dans ce cas*

- Photodésorption UV dépend de l'énergie des photons et de la composition des glaces

Rendements obtenus à partir des glaces pures sont probablement pas adaptés à la modélisation de la photodésorption dans le MIS

- Dans le cas de mélanges simples, l'espèce majoritaire est susceptible de dominer le processus par phénomène de désorption indirecte

- La photodissociation joue un rôle prépondérant dans la photodésorption, en particulier dans le cas d'espèces organiques

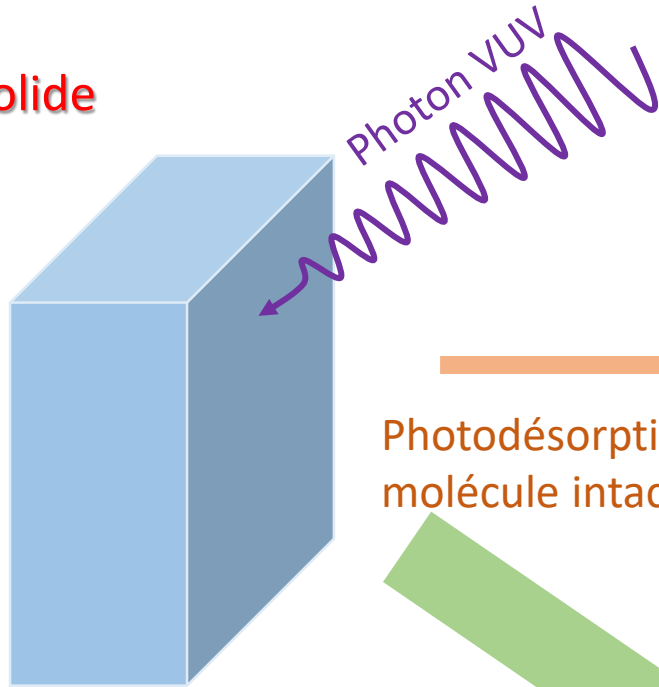
Efficacité des processus indirects **dépend du co-adsorbat**

Par exemple, la désorption assistée par CO est efficace dans le cas de mélanges formaldéhyde:CO (*Féraud A&A 2019*)

La génération et désorption de photofragments peut constituer une piste pour la reformation des organiques en phase gazeuse

Photodésorption: Conclusions sur la photodésorption UV

Phase solide



Phase gazeuse

Photodésorption de la
molécule intacte

Molécules organiques

Photodésorption de
fragments

OH, CH₃, H₃CO, HCO...



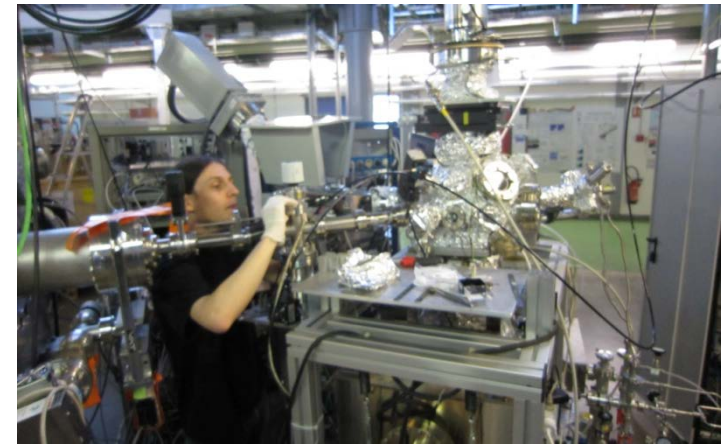
Chimie en phase
gazeuse activée
par les
photofragments

Photodésorption: Photodésorption dans le domaine des rayons X

Photodésorption dans les plus courtes longueurs d'onde :

Rayonnements présents e.g. dans les disques, et plus pénétrants que les UV

Rendements peu contraints expérimentalement, en particulier pour les neutres

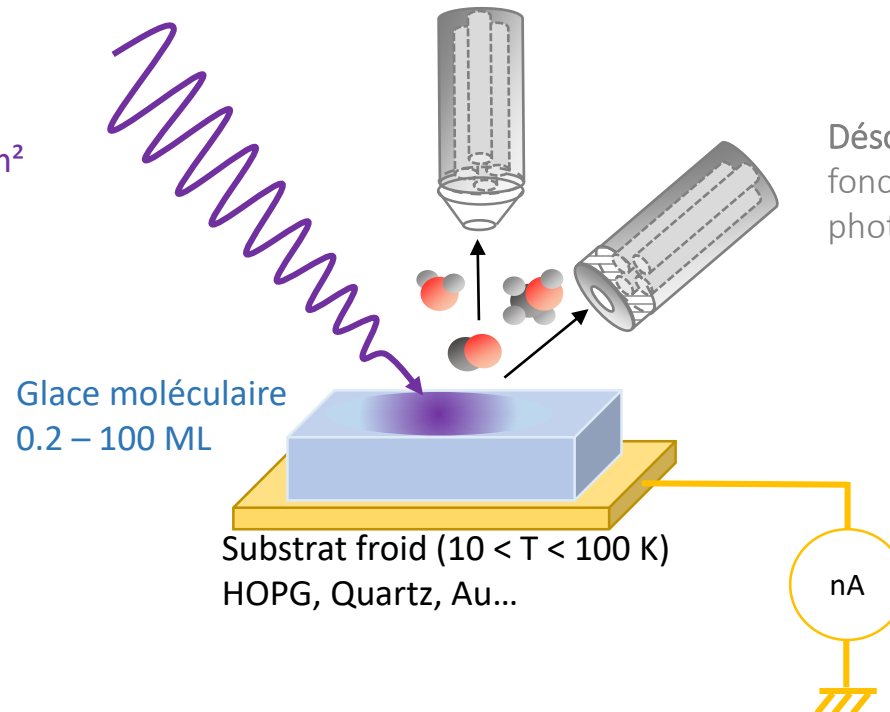


Flux des ions positifs et négatifs en fonction de l'énergie des photons



Rayons X « mous »
(0.5 – 1.2 keV)

$\Delta E = 150 \text{ meV}; 10^{13} \text{ ph/s/cm}^2$



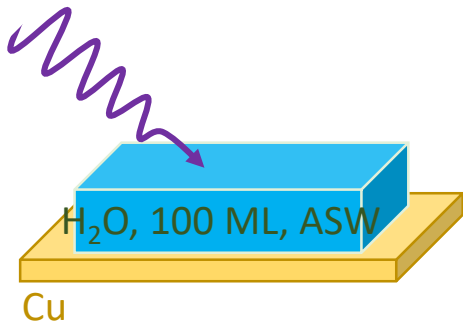
Désorption des neutres en fonction de l'énergie des photons

Total Electron Yield: information sur l'absorption de la glace

Photodésorption: Photodésorption X dans les glaces de H₂O

Dupuy et al. Nature Astronomy 2018

Rendements de photodésorption à 550 eV, @ 15 K (molécules/photon)



Neutres

H ₂ O	$3 \cdot 10^{-3}$
H ₂	$5 \cdot 10^{-3}$
O ₂	$4 \cdot 10^{-4}$
OH	$< 5 \cdot 10^{-4}$

Ions positifs

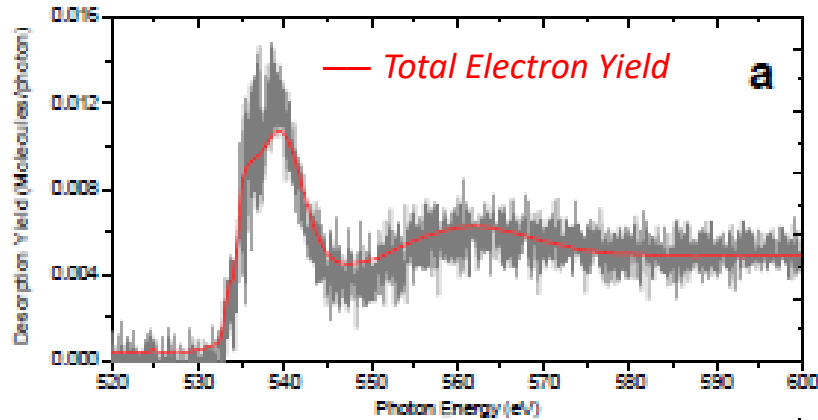
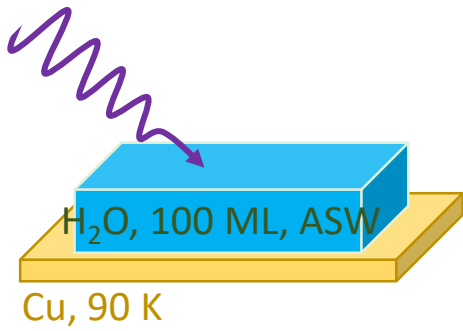
H ⁺	$4 \cdot 10^{-5}$
H ₂ ⁺	$1 \cdot 10^{-7}$
H ₃ ⁺	} $10^{-8} - 10^{-9}$
O ⁺	
OH ⁺	
H ₂ O ⁺	
O ₂ ⁺	
(H ₂ O) _n H ⁺	

Ions négatifs

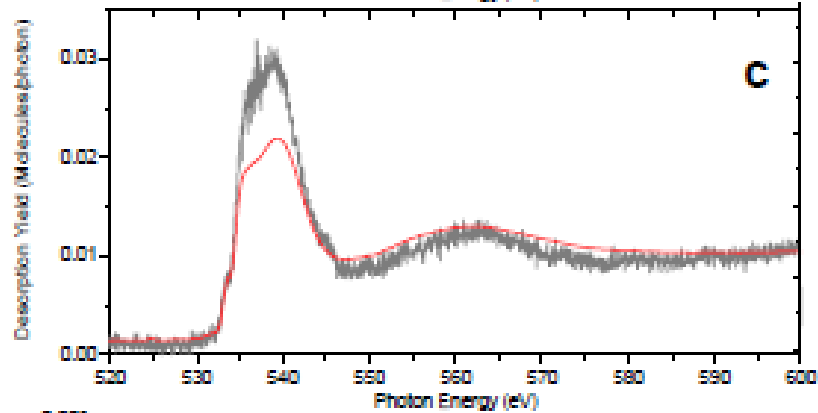
H ⁻	$6 \cdot 10^{-6}$
H ₂ ⁻	$1 \cdot 10^{-9}$
O ⁻	$2 \cdot 10^{-8}$
OH ⁻	$6 \cdot 10^{-9}$

Photodésorption: Photodésorption X dans les glaces de H₂O

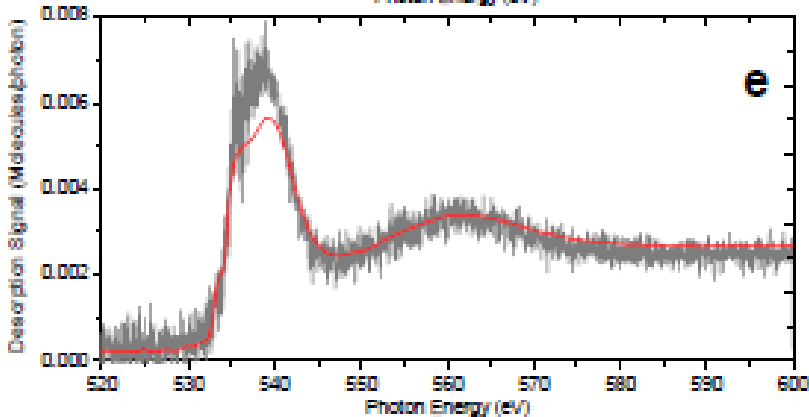
Dupuy et al. Nature Astronomy 2018



H₂O



H₂



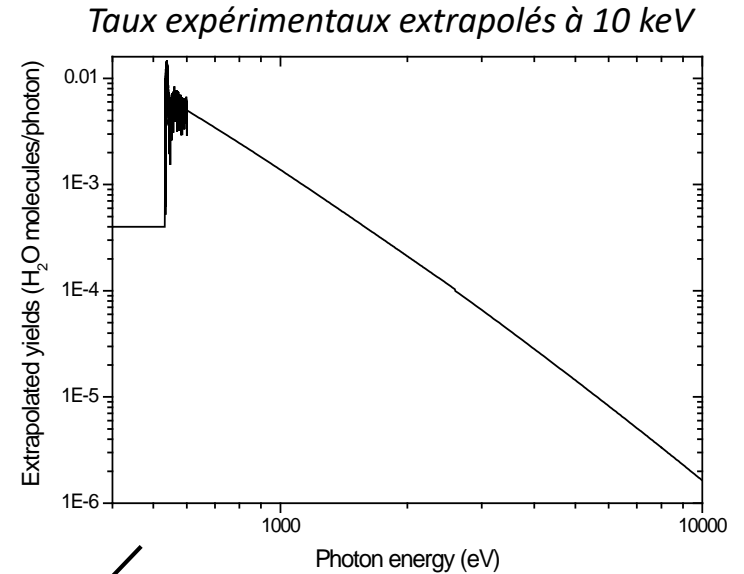
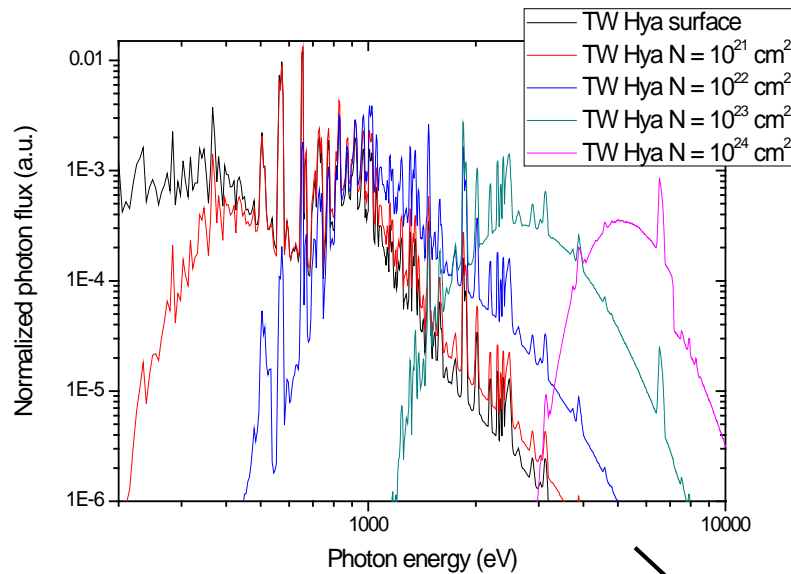
O₂

*Processus dominé par les électrons
– XESD*

Photodésorption: Photodésorption X dans les glaces de H₂O

Spectres dans les X « mous » dans les disques protopléentaires

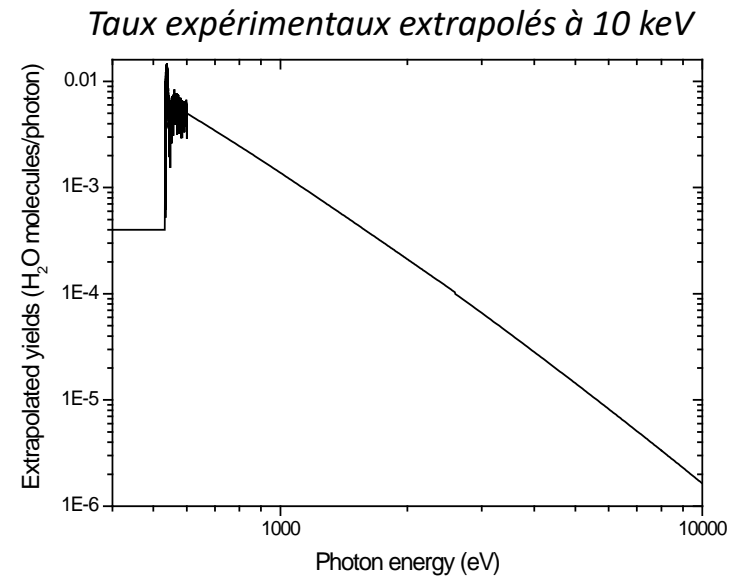
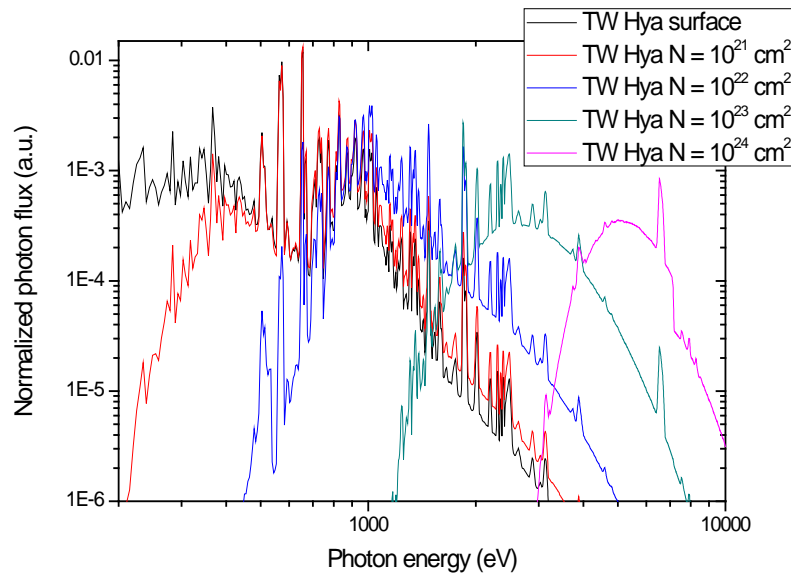
Dupuy et al. Nature Astronomy 2018



	Average photodesorption yield
TW hydrae spectrum	$2.3 \pm 1.2 \times 10^{-3}$
$n_H = 10^{21} \text{ cm}^2$	$2.5 \pm 1.3 \times 10^{-3}$
$n_H = 10^{22} \text{ cm}^2$	$1.2 \pm 0.6 \times 10^{-3}$
$n_H = 10^{23} \text{ cm}^2$	$1.2 \pm 0.6 \times 10^{-4}$
$n_H = 10^{24} \text{ cm}^2$	$1.2 \pm 0.6 \times 10^{-5}$

Taux de photodésorption comparables aux UV

Spectres dans les X « mous » dans les disques protopléentaires



- *Rayons X comme voie de photodésorption d'espèces complexes ?*
Etudes de glaces mixtes, comportant les espèces majoritaires et des organiques co-adsorbées
- *Rôle des photoélectrons (Auger, électrons secondaires...)*
Etudes systématiques des mêmes systèmes à l'aide d'électrons d'énergie contrôlée *Collaboration Anne Lafosse (ISMO – Orsay)*

Remerciements

L'équipe Spin, Photons & Glaces

R. Dupuy, T. Putaud, M. Doronin, G. Féraud, X. Michaut, P. Jeseck, L. Philippe, J.-H. Fillion.



Collaborateurs

C. Romanzin



F. Pauzat, A. Markovitz,
Y. Ellinger



E. Roueff,
F. Le Petit



N. Ligterinks, E.C. Fayolle, H.
Linnartz



R. Cimino, M. Angelucci



K.I Öberg



V. Baglin



Supports

Labex MiChem



*DIM – Astrophysique et
Conditions d'Apparition de la Vie*



Programme national PCMI



*SOLEIL synchrotron,
Beamline DESIRS*

