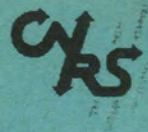


CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



# LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



---

DETERMINATION DES CONSTANTES OPTIQUES DE GLACES  
DANS L'INFRAROUGE MOYEN ET LOINTAIN.  
APPLICATION AUX GRAINS DU MILIEU INTERSTELLAIRE ET  
DES ENVELOPPES CIRCUMSTELLAIRES

Frédéric TROTTA

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I  
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : PHYSIQUE

Date de la soutenance : 23 FEVRIER 1996

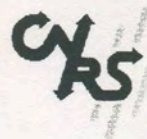
Devant la commission d'examen composée de:

M. Guy Pelletier	Président
M. Bernard Desbat	Rapporteur
M. Louis d'Hendecourt	Rapporteur
M. Thierry Forveille	Examineur
M. Jürgen Klinger	Examineur
M. Bernard Schmitt	Directeur de thèse

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement  
Tél (33) 76.82.42.00 - Fax (33) 76.82.42.01  
54, Rue Molière - BP 96 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France



CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



# LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



---

## DETERMINATION DES CONSTANTES OPTIQUES DE GLACES DANS L'INFRAROUGE MOYEN ET LOINTAIN. APPLICATION AUX GRAINS DU MILIEU INTERSTELLAIRE ET DES ENVELOPPES CIRCUMSTELLAIRES

---

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I  
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : PHYSIQUE

Date de la soutenance : 23 FEVRIER 1996

Devant la commission d'examen composée de:

M. Guy Pelletier	Président
M. Bernard Desbat	Rapporteur
M. Louis d'Hendecourt	Rapporteur
M. Thierry Forveille	Examineur
M. Jürgen Klinger	Examineur
M. Bernard Schmitt	Directeur de thèse

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement  
Tél (33) 76.82.42.00 - Fax (33) 76.82.42.01  
54, Rue Molière - BP 96 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France



*La tendance générale veut qu'en abordant cette page particulière on soit le plus original possible. Je me contenterais ici d'être sincère. L'ordre de citation qui suit n'a rien à voir avec un quelconque tiercé gagnant.*

*Je remercie tout d'abord Bernard Schmitt de m'avoir accordé sa confiance et de m'avoir laissé travailler avec beaucoup d'indépendance.*

*Merci également à Jürgen Klinger qui m'a accueilli dans son équipe.*

*Que Louis d'Hendecourt trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié. Grâce à lui j'ai pu aborder l'aspect observationnel de ce sujet. Sa constante curiosité a été pour moi un excellent stimulant.*

*Je tiens également à remercier particulièrement Bernard Desbat d'avoir accepté de rapporter cette thèse.*

*Un grand Merci à Guy Pelletier qui m'a fait confiance en m'acceptant dans le DEA Astrophysique et Milieux Dilués et qui a bien voulu être le président du jury.*

*Les données de la Nébuleuse du Lion Givré ont été fournies par Thierry Forveille, à qui j'exprime ici toute ma gratitude.*

*Un très grand merci à Olivier Brissaud sans qui les réalisations techniques n'auraient pas été possibles. Les pauses café du matin, en sa compagnie, ont également contribué à me tenir réveillé pendant ces trois années.*

*Ce travail ne serait rien si je n'avais eu le soutien moral de mes proches, parents et amis. Je vous remercie de tout coeur.*

*Je me réserve le meilleur pour la fin, pour exprimer mon amour et ma gratitude à Magali, Grande Redresseuse d'accents, qui a supporté mon humeur pendant la difficile période de la rédaction.*

### Chapitre III - Système expérimental

#### 1- L'ensemble cryogénique mixte

##### 1.1- Le cryostat et son enceinte

##### 1.2- Régulation de la température

#### 2- La ligne de mélange

#### 3- Dispositif de croissance de couches minces

##### 3.1- Descriptif

##### 3.2- Optimisation des dépôts et détermination des paramètres de l'échantillon



# SOMMAIRE

<b>Introduction</b>	1
<b>Chapitre I : Les glaces hors du système solaire</b>	5
1- Du laboratoire aux grains interstellaires	7
1.1- Spectroscopie infrarouge	8
1.2- Chimie énergétique	10
1.3- Paramètres thermodynamiques	12
2- Observations des glaces - les molécules détectées	13
3- Histoire d'un grain interstellaire	25
<b>Chapitre II : Etude bibliographique sur la détermination des constantes optiques</b>	27
1- Considérations théoriques sur les constantes optiques	28
1.1- Convention : $n+ik$ ou $n-ik$ ?	28
1.2- Comportement des constantes diélectriques en fonction de quelques paramètres	30
1.3- Relations de dispersion de Kramers-Kronig	34
2- Calcul des constantes optiques à partir de mesures expérimentales	37
2.1- Mesure des films minces	38
2.2- Mesures sur des aérosols	43
<b>Chapitre III : Système expérimental</b>	45
1- L'ensemble cryogénique ultravide	46
1.1- Le cryostat et son enceinte	46
1.2- Régulation de la température	48
2- La ligne de mélange	49
3- Dispositif de croissance de couches minces	51
3.1- Descriptif	51
3.2- Optimisation des dépôts et détermination des paramètres de l'échantillon	53



3.2.1- Mesure de l'épaisseur	53
3.2.2- Optimisation du dispositif de dépôt	56
3.3- Procédure expérimentale	61
4- Saisie des spectres	62
4.1- Le spectromètre	62
4.2- Les spectres	63
<b>Chapitre IV : Modélisation du transfert optique dans le système expérimental</b>	<b>65</b>
1- Réflexions et réfractions aux interfaces	66
2- Système optique simple	71
2.1- Substrat seul	71
2.2- Système [film+substrat]	75
3- Système perturbé	81
3.1- Dépôt arrière	82
3.2- Inhomogénéité en épaisseur	85
3.3- Influence de l'angle d'incidence	89
3.4- Inhomogénéité de l'indice de réfraction	93
4- Conclusion	95
<b>Chapitre V : Modélisation spectrale - Extraction des constantes optiques</b>	<b>96</b>
1- Le code numérique	97
1.1- L'architecture générale du code numérique	97
1.2- Expression théorique des spectres mesurés	98
1.3- Un paramètre important : L'indice de réfraction du substrat	100
2- Extraction des constantes optiques	102
2.1- Extraction de la partie imaginaire dans le cas idéal	102
2.2- Extraction de la partie imaginaire pour le film perturbé	105
2.3- obtention de la partie réelle, n	117
2.4- Convergence du code numérique	118
2.5- Estimation des erreurs	121
3- Résultats	134
3.1- Glace H <sub>2</sub> O	134
3.2- Glace CO	141
3.3- Glace CO <sub>2</sub>	143
3.4- Glace NH <sub>3</sub>	146
3.5- Glace CH <sub>4</sub>	150
3.6- Glace C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	153
3.7- Glace C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	155
3.8- Glace H <sub>2</sub> S	156
3.9- Glace SO <sub>2</sub>	158
3.10- Glace CH <sub>3</sub> OH	158



3.11- Conclusion	161
<b>Chapitre VI : Applications aux grains interstellaires et circumstellaires</b>	162
1- Interprétation des spectres observés	163
2- Le cas de la Nébuleuse du Lion Givré	167
2.1- Présentation de l'objet	167
2.3- Analyse des formes des bandes à 3.1, 44 et 62 $\mu\text{m}$	170
3- Les conditions de cristallinité de la glace	186
<b>Bibliographie</b>	195



## Introduction

La connaissance des constantes optiques des solides est essentielle pour modéliser et analyser l'interaction entre le rayonnement et l'état solide, dans des conditions physiques et des situations géométriques variées ( nuages de grains sub-microniques ou de grains plus gros, surfaces particulières, films minces...). En effet, l'indice de réfraction complexe,  $n \pm ik$ , est un paramètre spectral intrinsèque de chaque solide. Il permet de décrire des phénomènes impliqués dans le transfert radiatif tels que la diffusion de la lumière, principalement liée à la partie réelle,  $n$ , ou bien encore l'absorption, essentiellement décrite par la partie imaginaire,  $k$ . Les constantes optiques des solides purs dépendent de la structure de ce solide, de la température, mais aussi de l'histoire thermique subie par le solide. Pour un mélange, la composition joue un rôle déterminant pour les valeurs de  $n$  et  $k$ , car elles ne sont pas une simple combinaison des constantes optiques des composants purs. En effet les interactions intermoléculaires produisent des décalages spectraux ou encore des modifications dans la forme des bandes d'absorption. De plus, les effets de la température et de l'histoire thermique



y sont généralement plus importants que pour les solides purs (Schmitt et al., 1995).

Les constantes optiques des solides moléculaires volatils, que l'on appelle d'une façon plus générale "glaces" ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ...), sont très utiles dans plusieurs domaines d'investigation de l'astrophysique, mais également pour l'instrumentation optique infrarouge dont certains éléments sont refroidi à très basse température.

Les systèmes optiques infrarouge à très hautes performances, développés ces dernières années, doivent fonctionner à des températures cryogéniques. La présence de parties froides dans le système entraîne la condensation de la plupart des molécules atmosphériques et de certains polluants. Cette contamination altère le système optique par le biais de leurs bandes d'absorptions vibrationnelles, de la diffusion des surfaces contaminées, mais aussi par les interférences lumineuses qui ont lieu dans les films condensés (Thompson et al, 1974). Les constantes optiques de ces espèces contaminantes doivent donc être connues afin de corriger ces différents effets.

Dans le système solaire, les glaces sont présentes dans quelques atmosphères (Terre, Mars, Titan, Planètes géantes), sous la forme d'aérosols, de condensats stratosphériques et de nuages (Samuelson, 1995), mais aussi à la surface d'un grand nombre de planètes (Terre, Mars, Pluton) et de satellites (Triton) (Clark et al., 1983). Les comètes sont également connues pour être composées d'un mélange de glaces et de matériaux réfractaires (Yamamoto, 1985 ; Arpigny, 1984).

Loin du système solaire, une grande variété de glaces a été découverte dans le milieu interstellaire et dans les enveloppes circumstellaires sous la forme de grains (Greenberg et al., 1983 ; Whittet, 1993). Une comparaison directe entre les spectres de laboratoire et les spectres astronomiques ne donne qu'une idée qualitative de la composition. En effet, les spectres sont fortement affectés par le transfert optique à travers les échantillons de laboratoire, d'une part, et, dans les grains interstellaires, ou circumstellaires, d'autre part. En général, l'interprétation détaillée des observations astronomiques se fait grâce à une modélisation sophistiquée du transfert radiatif. On notera par exemple, le modèle de Hapke, pour les surfaces particulières (Hapke, 1981 ; 1986), ou le modèle de Mie pour de petits grains sphériques (Van de Hulst, 1957). Pour les grains interstellaires et interplanétaires, avec probablement des formes



irrégulières, des modèles particuliers considérant des grains fractals (Wright, 1987), des grains poreux (Hage & Greenberg, 1990), ou des grains coagulés (Kozasa et al., 1992), ont été développés. Tous ces modèles utilisent comme variables d'entrée les constantes optiques des matériaux concernés, et permettent de déterminer, lorsque les spectres sont correctement reproduits, des paramètres physiques du milieu modélisé comme la composition, la température, la taille et la forme des grains. Dans une étape ultérieure, ces paramètres du milieu déduits sont généralement pris en compte dans d'autres modèles qui analysent les implications physico-chimiques des grains dans leur environnement (Schmitt, 1994). Les constantes optiques utilisées pour l'analyse des spectres doivent donc être très précises car elles sont à l'origine d'un grand nombre de spéculations à différents niveaux.

Cet automne le satellite ISO (Infrared Space Observatory) a été lancé. A son bord deux spectromètres travaillant dans le moyen et lointain infrarouge (2.7-180  $\mu\text{m}$ ), vont observer, entre autres, le milieu interstellaire froid et certaines enveloppes circumstellaires. De nouvelles molécules vont certainement être découvertes dans les manteaux de glace des grains du milieu interstellaire et des études systématiques sur d'autres molécules déjà identifiées ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , ...) vont permettre de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques qui régissent les différents environnements du milieu interstellaire froid. Une bonne interprétation de ces données ne se fera qu'avec des mesures de laboratoire précises, notamment en ce qui concerne les constantes optiques des solides observés. C'est dans ce cadre que s'inscrit en partie l'objet de cette thèse: la préparation d'un outil informatique sûr permettant d'extraire, avec un minimum d'incertitudes, les constantes optiques des glaces à partir de spectres en transmission.

**Dans le premier chapitre** nous ferons un bilan succinct de l'état des connaissances des grains du milieu interstellaire. Nous nous attarderons essentiellement sur la nature et la composition des manteaux de glaces des grains interstellaires.

**Dans le second chapitre** nous nous attacherons à présenter les différentes méthodes expérimentales utilisées à ce jour pour la détermination des constantes optiques des glaces dans l'infrarouge moyen et lointain. A ces méthodes expérimentales correspondent des



modèles optiques et des méthodes numériques particuliers permettant d'extraire les constantes optiques. Ils seront également détaillés dans ce chapitre.

**Le troisième chapitre** sera une présentation de notre système expérimental. Nous décrirons les différentes améliorations du système optimisé pour l'extraction des constantes optiques à partir de mesures en transmission sur des films minces. Nous y exposerons également les méthodes de mesures des différents paramètres de ces films.

**Dans le quatrième chapitre** nous détaillerons la modélisation du transfert optique dans le système expérimental. Cette étape est très importante pour la détermination précise des constantes optiques car elle conditionne le traitement des spectres expérimentaux et permet d'améliorer la connaissance de certains paramètres des films, comme leur épaisseur.

**Dans le cinquième chapitre** nous dériverons les expressions théoriques de la modélisation des spectres mesurés. Nous y soumettrons également une nouvelle méthode permettant l'extraction des constantes optiques, en tenant compte des différents phénomènes d'extinction produits par un film mince. Les résultats pour différents corps purs ( $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ) seront présentés.

**Finalement, dans le sixième chapitre** nous discuterons des conséquences des résultats obtenus sur la détermination de certains paramètres des grains du milieu interstellaire et des enveloppes circumstellaires. Nous étudierons en particulier le cas de la nébuleuse du Lion Givré.



## Chapitre I

### Les glaces hors du système solaire

Lindblad, en 1935, évoque pour la première fois la possibilité de grains interstellaires composés de molécules volatiles obtenues par condensation des espèces de la phase gazeuse. Le premier modèle mettant en scène ce processus fût établi par Oort et van de Hulst (1946). La composition du condensat obtenu à partir d'atomes simples (C, H, O, N), déterminée par ce modèle, est un matériau contenant essentiellement des molécules d'eau ( $H_2O$ ), d'ammoniaque ( $NH_3$ ), de méthane ( $CH_4$ ) et quelques traces d'autres molécules. Etant donnée



cette composition, ce modèle fut appelé celui de la "glace sale". Wickramasinghe (1967) propose le premier modèle où les molécules sont accrétées sur un grain de silicate. En astrophysique, par extension, les solides moléculaires volatils, dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène ( $H_2O$ ,  $HCN$ ...), ou des forces de type van der Waals (forces de London, Keesom et Debye) ( $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$  ...), sont rassemblées sous le nom générique de *glaces*.

Les premières tentatives de détection de la bande à  $3.1\mu m$  de la glace  $H_2O$ , la plus forte de son spectre infrarouge, furent infructueuses (voir par exemple: Danielson et al., 1965; Knacke et al., 1969) ou bien difficilement attribuables à la glace, à cause des limites de détection de l'époque (Gillett et al., 1968; Johnson, 1968). Finalement celle-ci fut détectée sans ambiguïté pour la première fois en 1973 par Gillett et Forrest, dans le spectre de la source infrarouge Becklin-Neugebauer (BN) de la nébuleuse d'Orion. A partir de ce spectre et de mesures de laboratoire Léger et al. (1979) proposent que la glace  $H_2O$  responsable de la bande observée se trouve sous forme amorphe. Dans ce même spectre, enregistré entre 2.8 et  $13.5\mu m$ , une bande à  $10\mu m$  attribuée à des poussières de silicate est clairement visible. Dans les années qui suivirent, la bande à  $3.1\mu m$ , présentant des variations importantes dans sa forme, fut détectée dans de nombreuses autres sources (Cohen, 1976; Soifer et al., 1979; Willner et al., 1979; Joyce et Simon, 1982; Smith et al., 1989) et toujours en présence de la bande à  $10\mu m$  des silicates lorsque la gamme le permettait (Merrill et al., 1976; Merrill et Stein, 1976; Capps et al., 1978; Willner et al., 1982). Dans le même temps, les spectres enregistrés entre 4 et  $8\mu m$  révèlent de nombreuses bandes (Willner et al., 1979; Soifer et al., 1979) qui furent par la suite attribuées à d'autres molécules en phase solide, comme  $CO$ ,  $CH_3OH$ , ... (voir § I-2). En 1993, Whittet (1993) recense plus de 100 sources infrarouges autour desquelles des grains avec un manteau de glace ont été détectés. Ces sources sont, soient des étoiles situées derrière un nuage moléculaire (Whittet et al., 1983, 1988, 1989), soient des étoiles jeunes noyées dans un nuage moléculaire (protoétoiles) (Willner et al., 1982; Tielens et Allamandola, 1987; Eiroa et Hodapp, 1989; Kerr et al, 1993), ou encore des étoiles entourées d'une enveloppe circumstellaire qu'elles ont éjecté (Soifer et al., 1981; Geballe et al., 1988; Rouan et al., 1988, Hodapp et al.; 1988; Omont et al., 1990).



Comme nous le verrons dans le §I-3, ces grains de glace ne se contentent pas d'accréter des molécules de la phase gazeuse, ils jouent également un rôle important dans la physico-chimie des milieux dans lesquels ils se trouvent. Ces grains servent de lieu de rencontre des espèces gazeuses et, en particulier, catalysent certaines réactions impossibles dans la phase gazeuse ou très peu probable du fait de la densité trop faible (Gould et Salpeter, 1963; Hollenbach et Salpeter, 1970; Leitch-Devlin, 1984; Duley et Williams, 1986; Duley et Williams, 1993). Ces réactions mettant en jeu des atomes, des molécules, des radicaux, des ions, des électrons, des photons, ou bien encore des rayons cosmiques, (e. g.: Williams, 1993; Pirronello, 1993; Schmitt, 1994) sont à l'origine de certaines molécules de base (comme H<sub>2</sub>) de la chimie interstellaire et permettent d'enrichir les milieux interstellaires et circumstellaires en espèces chimiques de plus en plus complexes. L'identification des composants des grains (§I-2) est la première étape pour la compréhension des processus physico-chimiques ayant effectivement lieu sur les grains interstellaires. Les expériences en laboratoire sont ensuite un magnifique moyen d'investigation de ces différents processus (e.g.: Hagen et al., 1979; Greenberg et al., 1983; Pirronello, 1993). Elles sont aussi indispensables pour mieux appréhender la complexité des interactions entre la phase gazeuse et les grains, et pour proposer la recherche de nouvelles espèces dans la phase solide ou gazeuse (§I-1).

## I-1. Du laboratoire aux grains interstellaires

Face aux nombreux processus physico-chimiques qui interviennent au niveau des glaces des grains des milieux interstellaires et circumstellaires, les expériences en laboratoire sur leurs analogues se sont rapidement imposées comme un moyen d'analyse performant (e.g. Hagen et al., 1979; Greenberg et al., 1983; Greenberg et al., 1993). Avec des constantes de temps beaucoup plus courtes ( $\sim 1$  journée en laboratoire pour  $\sim 10^6$  ans dans le milieu interstellaire) les mécanismes physiques comme la condensation et l'évaporation des glaces, la photochimie, ou encore le bombardement par des rayons cosmiques, peuvent être explorés avec comme outil d'analyse principal la spectroscopie infrarouge.



### I-1-1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un outil de choix pour l'identification, la quantification et l'étude du comportement des molécules dans un solide, que ce soit pour les observations astronomiques ou les expériences en laboratoire. Le traitement du solide moléculaire est à présent bien établi pour de petites molécules orientationnellement ordonnées (Shettino et Califano, 1983). Ses propriétés physiques et spectroscopiques peuvent être expliquées par la nature des forces intermoléculaires qui assurent sa cohésion. Ces forces sont faibles par rapport aux forces intramoléculaires (sauf dans le cas de H<sub>2</sub>O), et par conséquent chaque molécule du solide y conserve son identité.

Le spectre infrarouge d'un solide moléculaire présente trois régions différentes (Fig I-1):

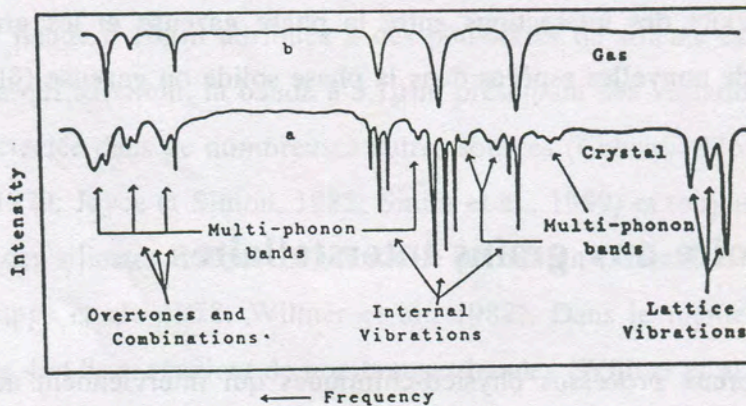


Fig. I-1: Spectres optiques (infrarouge ou Raman) d'un solide moléculaire et du gaz correspondant (Califano et al., 1981)

-La région de l'infrarouge lointain contient les phonons optiquement actifs. Ces modes sont dus aux mouvements externes de la molécule dans le cristal, c.a.d. les mouvements



collectifs de translation et les librations de la molécule par rapport à son centre de gravité. Ces modes n'ont pas d'équivalent en phase gazeuse.

- La région de l'infrarouge moyen contient les modes de vibration fondamentaux de la molécule, dont les fréquences respectives sont proche de la phase gazeuse. Cependant, un léger décalage en fréquence des modes est observé entre les deux phases, ainsi que l'apparition de sous structures pour certaines bandes. Ces effets sont le reflet de la perturbation du potentiel intramoléculaire par le champ cristallin et les interactions moléculaires.

-La troisième région, celle du proche infrarouge, contient les harmoniques et les bandes de combinaison des vibrations fondamentales. De nouvelles bandes y sont observées par rapport à la phase gazeuse (bandes multiphoniques), sous la forme de bandes larges auprès des bandes internes. Cette région du spectre infrarouge est peu utilisée pour la détection dans le milieu interstellaire, car les bandes de combinaisons sont en général très faibles, et donc difficiles à détecter.

Les manteaux des grains interstellaires ne sont pas composés d'une glace pure mais d'un mélange de plusieurs molécules, généralement dominé par H<sub>2</sub>O, dont les proportions varient en fonction des conditions du milieu (température, densité, rayonnement...). Des études systématiques sur les mélanges sont donc indispensables (Hagen et al., 1981, 1983; d'Hendecourt et al., 1986; Sandford et al., 1988; Sandford et Allamandola, 1990; Schmitt et al., 1989). En effet, le spectre d'un mélange ne peut être traité comme la simple combinaison des spectres des corps purs qui le composent, car les forces intermoléculaires jouent un rôle dans la position et la forme des bandes. Par exemple, Ehrenfreund et al. (1993) montrent que le fondamental de l'oxygène moléculaire, O<sub>2</sub>, à 6.45  $\mu\text{m}$  (1550  $\text{cm}^{-1}$ ) normalement inactif dans l'infrarouge, apparaît lorsque cette molécule se trouve en mélange, ce qui permettra de la détecter. Des études sur le fondamental du CO à 4.67  $\mu\text{m}$  (2140  $\text{cm}^{-1}$ ), dans plusieurs mélanges (e.g. Sandford et al., 1988) ont permis de mettre en évidence deux types de glaces dans le milieu interstellaire, une où le monoxyde de carbone se trouve dans une matrice plutôt polaire, et une autre où la glace environnante est non polaire (e.g. Tielens et al., 1991; et §I-3).



Ces études permettent donc, conjointement aux observations, de déterminer approximativement la quantité de molécules en phase solide dans la ligne de visée et l'environnement chimique de celles-ci. Une analyse quantitative plus précise des observations, à partir de ces spectres, nécessite l'utilisation d'un modèle de transfert radiatif dans un nuage de particules diffusantes (e.g. modèle de Mie, van de Hulst, 1957; et chap. VI). Pour utiliser ce type de modèle, l'extraction des constantes optiques ( $n+ik$ ), à partir des spectres de laboratoire est indispensable (Hudgins et al., 1993; Trotta et Schmitt, 1994, 1996; et ce travail).

### ***1-1-2. Chimie énergétique***

La chimie induite dans les manteaux de glace des grains interstellaires, par le rayonnement ultraviolet et le rayonnement cosmique (bombardement ionique), est une étape clé de l'interaction entre la phase gazeuse et les grains. En effet, ces deux mécanismes permettent de créer de nouvelles molécules dans la glace, mais sont également un moyen efficace de désorber une partie du manteau de glace en permettant ainsi d'alimenter la phase gazeuse en espèces chimiques (e.g. Léger et al., 1985).

La photolyse par un rayonnement ultraviolet ( $h\nu > 6\text{eV}$ ) d'une glace, en laboratoire, à base de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{CH}_4$  conduit à la formation de nouvelles molécules dans la phase solide, comme  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$  (d'Hendecourt et al. 1986; Allamandola et al., 1988; Greenberg et al., 1993). Ce processus produit également des radicaux, qui peuvent être momentanément stockés dans la glace. Un faible réchauffement du grain ( $T \sim 27\text{K}$  pour une glace riche en  $\text{CO}$ ) conduit alors à la diffusion brutale et à la recombinaison des radicaux entre eux, provoquant ainsi une explosion chimique qui expulse une partie du manteau de glace dans la phase gazeuse (d'Hendecourt et al., 1982). Cependant, ce processus de désorption est essentiellement efficace pour les molécules les plus volatiles ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{HCO}$ ) (Schutte et Greenberg, 1991).

Dans le milieu interstellaire, l'efficacité de la photochimie dépend de la densité du nuage dans lequel se trouvent les grains. Ce processus est beaucoup plus important dans les



nuages diffus (densité en nombre d'hydrogène  $n_H \sim 10-100 \text{ cm}^{-3}$ ) et sur les bords des nuages moléculaires denses ( $n_H \sim 10^4-10^6 \text{ cm}^{-3}$ ), alors que peu de photons UV parviennent à l'intérieur du nuage. Whittet et al. (1988) montrent, en observant plusieurs sources, qu'une corrélation existe, dans le nuage dense du Taureau, entre l'extinction visuelle et la profondeur optique de la bande à  $3.1 \mu\text{m}$  de la glace. Ils définissent ainsi, pour le nuage du Taureau une valeur seuil de l'extinction visuelle,  $A_s=3.3$ , en deçà de laquelle la bande de la glace à  $3.1 \mu\text{m}$  n'est plus détectée. Dans les milieux diffus, où l'extinction visuelle est faible, les manteaux de glace des grains ne sont pas protégés des rayonnements UV et cosmique, ce qui explique qu'elle n'y soit pas observée. La photolyse prolongée d'une glace contenant des molécules comme  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , et  $\text{CH}_4$ , la transforme partiellement en une substance jaune réfractaire ("yellow stuff") qui ne s'évapore pas avant des températures pouvant atteindre  $600\text{K}$  (e.g. Greenberg et al., 1983; Greenberg et al., 1993). La composition de ce résidu organique réfractaire est encore mal connue. Toutefois, dans son spectre infrarouge, en laboratoire, une zone d'absorption vers  $3.4\mu\text{m}$  ( $\sim 2940 \text{ cm}^{-1}$ ), attribuée aux modes caractéristiques correspondant à l'élongation de liaisons C-H dans des molécules contenant les groupements  $-\text{CH}_2-$  et  $-\text{CH}_3$  (Greenberg et al., 1993), a été observée dans quelques sources astronomiques (Sandford et al., 1991; Allamandola et al., 1992).

Une glace cristalline soumise à un rayonnement ultraviolet devient progressivement amorphe à cause de l'accumulation des nouvelles espèces chimiques créées dans son volume, ce qui modifie ainsi l'arrangement des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  (Kouchi et Kuroda, 1990;). Dans le cas du bombardement de la glace par des ions, Baratta et al. (1991) et Strazzulla et al. (1991), observent un processus similaire dans leurs échantillons. Cependant, Moore et Hudson (1992) et Hudson et Moore (1992), qui notent également une amorphisation de la glace cristalline, rapportent, à  $13\text{K}$ , des oscillations entre la phase cristalline et la phase amorphe. Ils attribuent la recristallisation de l'échantillon, à un phénomène proche du processus impliqué dans les explosions chimiques lors de l'irradiation UV (d'Hendecourt et al., 1982), c'est à dire un stockage des radicaux produits par le bombardement ionique puis une série de réactions exothermiques entre ces radicaux provoquant un réchauffement de l'échantillon, et ainsi sa recristallisation.



Le bombardement ionique (rayons cosmiques) est également un mécanisme efficace pour la production de nouvelles espèces (e.g. Pirronello, 1993). Par rapport à celles synthétisées par photochimie, ces espèces peuvent se former beaucoup plus profondément dans l'échantillon, et certaines d'entre elles ( $H_2$ ,  $O_2$ ) diffusent instantanément vers l'extérieur, en suivant la trace produite par le passage de l'ion (Bénit et Brown, 1990; Bénit et al., 1991). Smoluchowski (1983) trouve que, dans les zones denses des nuages moléculaires, ce processus est plus opérant que les réactions de surface, pour produire de l'hydrogène moléculaire. L'irradiation par les rayons cosmiques est aussi particulièrement efficace pour éroder le manteau de glace (Rocard et al., 1986; Benit et al., 1987).

L'érosion du manteau de glace par les rayons cosmiques, et les explosions chimiques produites par le rayonnement UV, sont des processus importants car ils permettent un équilibre entre la phase gazeuse et la phase solide. En effet, sans ces types de mécanismes de désorption, les espèces de la phase gazeuse, exceptées H,  $H_2$  et He, finiraient toutes par se condenser sur les grains, aux températures du milieu interstellaire ( $T \sim 10K$ ) (e.g. Léger et al., 1985; Schmitt, 1994).

### ***I-1-3. Paramètres thermodynamiques***

Finalement, nous noterons que d'autres expériences de laboratoire permettent d'obtenir certains paramètres du comportement thermodynamique de la glace en situation astrophysique (e.g. Schmitt, 1994), comme l'évaporation (par exemple, Kouchi, 1990), l'énergie de condensation des molécules (Sandford et Allamandola, 1988, 1990, 1993), leur coefficient de collage sur la glace (Govers et al., 1980), le temps de cristallisation d'une glace amorphe (Schmitt et al., 1989) ou encore l'épitaxie de la glace en fonction du substrat ou de la vitesse de dépôt (Moore et al., 1994; Kouchi et al., 1994; voir également chapitre VI).

Ces paramètres sont importants car ils conditionnent les interactions entre la phase gazeuse et les grains. Par exemple Buch et Zang (1991) calculent théoriquement les coefficients de collage entre des atomes H et D sur de la glace  $H_2O$  amorphe, et trouvent, pour une température du gaz de 100K, un coefficient de collage de 0.25 pour H et 0.44 pour



D. Avec une température du gaz de 10K, ces coefficients augmentent (0.83 pour H; et 0.91 pour D). Cette différence conduit à une favorisation des espèces deutérées par le biais des réactions qui ont lieu à la surface des grains. D'autre part, dans un modèle cyclique de chimie en phase gazeuse Nejad et Williams (1992) montrent que le rapport C/O varie entre 0.3 et 1.5, conduisant ainsi à des milieux riches en oxygène ou riches en carbone. Cette variation du rapport C/O est obtenue simplement en considérant deux cas: l'un où tous le manteau de glace s'évapore, et l'autre où une partie des molécules H<sub>2</sub>O reste sur le grain.

## I-2. Observations des glaces - Les molécules détectées

Outre la bande de la glace H<sub>2</sub>O à 3.1  $\mu\text{m}$  ( $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ ) (figure I-2), celle à 6  $\mu\text{m}$  ( $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ ) a également été détectée dans de nombreuses sources (voir par exemple Willner, 1982). La forme de ces bandes indique que la glace se trouve dans une structure amorphe, sauf dans le cas de certaines enveloppes circumstellaires où de la glace cristalline a été observée (Geballe et al., 1988; Smith et al., 1988). La bande à 12  $\mu\text{m}$  ( $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ ) est plus difficile à détecter dans le milieu interstellaire, car elle se trouve dans l'aile de la bande des silicates à 9.7  $\mu\text{m}$  ( $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ), de plus, cette bande peut complètement disparaître du spectre lorsque H<sub>2</sub>O se trouve en mélange (e.g. Kitta et Krätschmer, 1983). Elle a toutefois été observée dans les spectres infrarouge de plusieurs sources (Soifer et al., 1981; de Muizon et al., 1986; Cox, 1989; d'Hendecourt et de Muizon, 1989). Dans l'infrarouge lointain, les bandes à 44  $\mu\text{m}$  ( $\sim 225 \text{ cm}^{-1}$ ) et 62  $\mu\text{m}$  ( $\sim 160 \text{ cm}^{-1}$ ) de la glace cristalline ont également été observées en émission par Omont et al (1990) dans l'enveloppe circumstellaire de IRAS 09371+1212 (voir également chap. VI).

En dehors de ces bandes caractéristiques de la molécule H<sub>2</sub>O en phase solide, d'autres bandes d'absorption, attribuables à des molécules se trouvant dans le manteau de glace, ont été observées. En 1980 Hagen et al. proposent, sur la base des spectres observés entre 2 et 14  $\mu\text{m}$  (par exemple: Soifer et al., 1979; Willner et al., 1979), de traquer les bandes d'absorption de molécules comme CO, CH<sub>3</sub>OH ou encore NH<sub>3</sub>. Sur la figure I-3 nous présentons le spectre de la "protoétoile" NGC 7538 IRS 9 enregistré entre 2 et 13  $\mu\text{m}$  par



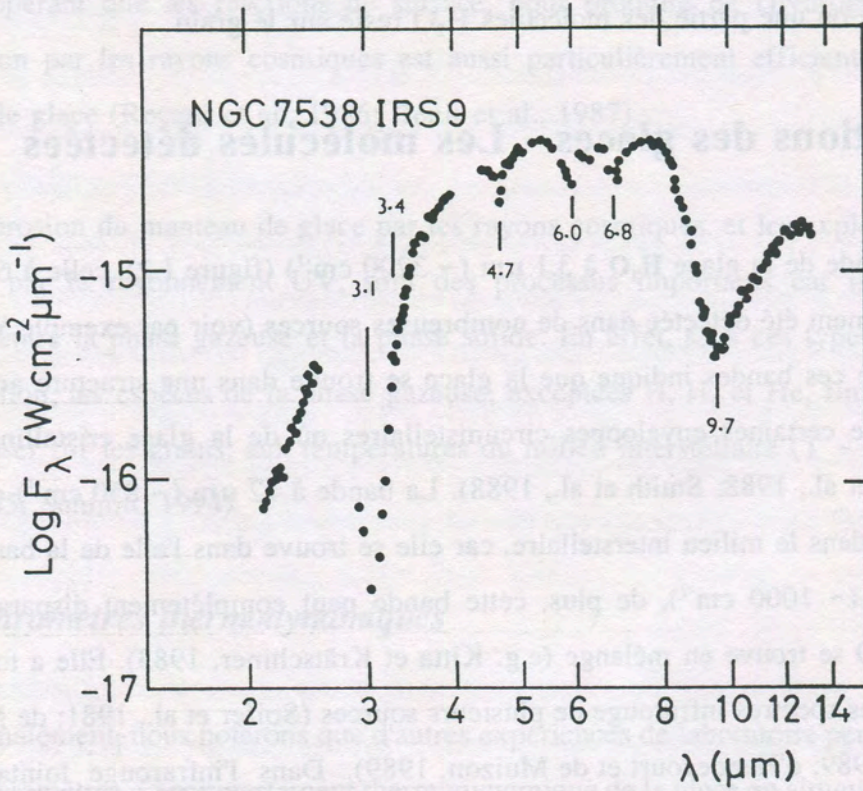


Fig. I-2: Spectre de NGC 7538 IRS 9, observé par Willner et al. (1982). Outre les bandes à 3.1  $\mu\text{m}$  et 6  $\mu\text{m}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , et celle à 9.7  $\mu\text{m}$  due aux silicates, d'autres absorptions apparaissent dans ce spectre à 3.4  $\mu\text{m}$ , 4.7  $\mu\text{m}$  et 6.8  $\mu\text{m}$ . (leurs attributions sont discutées dans le texte).



Molécule	Longueur d'onde de la bande détectée ( $\mu\text{m}$ )	Abondance estimée, relative à $\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	3.1, 6 et 12	100%
$\text{CH}_3\text{OH}$	3.53, 3.85, 3.94, 6.85, 8.9, et 9.7	$\sim 7\%$
$\text{H}_2\text{CO}$	3.48	2.5%
$\text{CH}_4$	7.7	$< 3\%$
$\text{H}_2$	2.415	$< 1\%$
$\text{CO}$	4.67	0-50%
$\text{CO}_2$	15.2	$< 3\%$
$\text{NH}_3$	2.96, 3.1-3.6	$< 3\%$
$\text{XCN}$	4.62	2-10%
$\text{H}_2\text{S}$	3.94	$< 1\%$
$\text{OCS}$	4.9	$< 1\%$

Tableau I-3: Différentes molécules détectées dans les manteaux de glace des grains du milieu interstellaire. Les bandes qui ont servi à leur identification, ainsi que leur abondance sont discutées dans le texte.



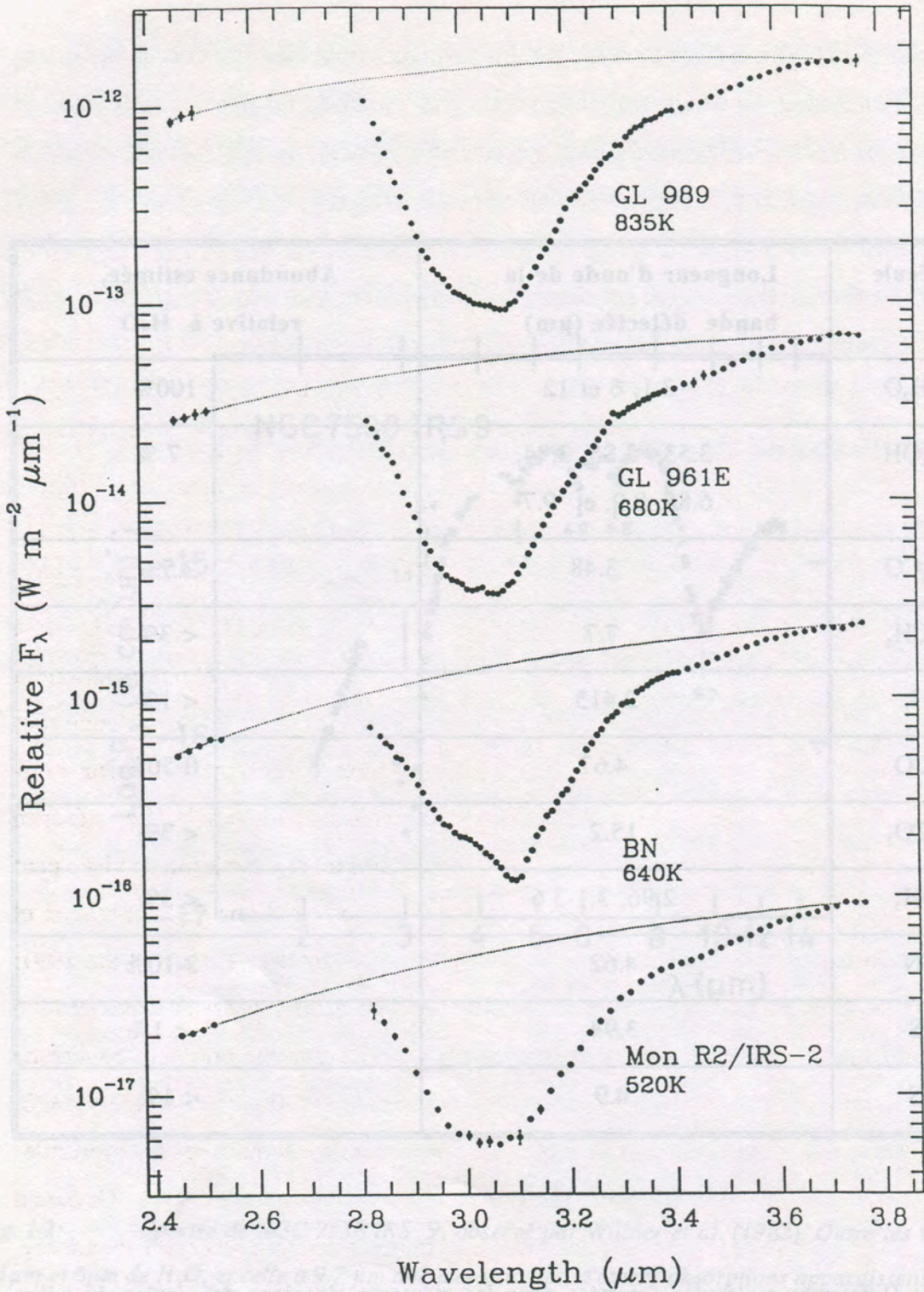


Fig. 1-3: Différentes formes de la bande de la glace  $\text{H}_2\text{O}$ , observée dans plusieurs sources par Smith et al., 1989). L'aspect particulier de la bande de la source BN est attribué à un mélange de glace cristalline et de glace amorphe.



Willner et al. (1982). Sur ce spectre, les bandes les plus fortes, autres que celles dues à  $H_2O$ , à  $3.1\mu m$  et  $6\mu m$ , apparaissent nettement. Dans le tableau I-1 nous avons répertorié les différentes molécules de la phase solide détectées à ce jour, avec la position des bandes observées et les abondances estimées à partir de ces détections.

Le monoxyde de carbone,  $CO$ , est la molécule la plus abondante dans la phase gazeuse après  $H_2$ . Elle a été observée en phase solide dans de nombreuses sources, au moyen de son mode fondamental situé à environ  $4.67\mu m$  ( $\sim 2140\text{ cm}^{-1}$ ) (Lacy et al., 1984; Geballe, 1986; Tielens et al., 1991; Kerr et al., 1993; Chiar et al., 1994; Tanaka et al., 1994). Cette bande présente deux composantes distinctes, observées séparément ou dans le même objet (figure I-4), dont l'origine a pu être identifiée en laboratoire (Sandford et al., 1988; Schmitt et al., 1989a; Schmitt et al., 1989b; Tielens et al., 1991). Si  $CO$  se trouve dans un mélange où les molécules environnantes sont majoritairement non polaires ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ...) la bande à  $4.67\mu m$  est fine, comme pour le  $CO$  pur (largeur à mi-hauteur  $2.5-6\text{ cm}^{-1}$ , et une position du maximum à environ  $2139\text{ cm}^{-1}$ ), alors que dans le cas où les autres molécules du mélange sont polaires ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ...) cette bande tend à s'élargir et à se déplacer légèrement (largeur à mi-hauteur  $\sim 9-20\text{ cm}^{-1}$ , et une position du maximum à environ  $2136\text{ cm}^{-1}$ ). La présence simultanée de ces deux glaces de compositions différentes dans une même ligne de visée peut avoir comme origine une différenciation géographique, liée aux variations de température et de densité du milieu, créant ainsi deux populations de grains distinctes (Tielens et al., 1991; Chiar et al., 1994; Whittet, 1996). Elle peut aussi être liée à un processus d'évaporation sélective, comme les explosions chimiques, créant des grains ayant une première couche de glace plutôt réfractaire et polaire avec des molécules comme  $H_2O$  et  $NH_3$ , et des traces de  $CO$ , et une seconde couche ayant une durée de vie plus courte, composée de molécules particulièrement volatiles et non polaires ( $CO$ ,  $CO_2$ ) (Schutte et Greenberg, 1991). Quoiqu'il en soit,  $CO$  est un composant important des glaces du milieu interstellaire dont l'abondance, relative à  $H_2O$ , varie de 0% dans les milieux de faible densité (Whittet et al., 1989) à près de 50% (Chiar et al., 1994) pour les milieux plus denses.



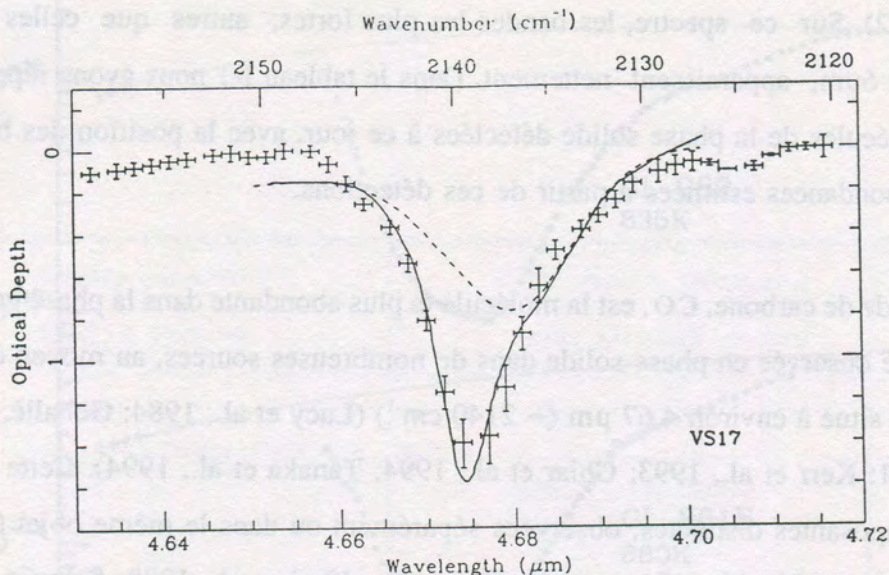


Fig. I-4: Bande du CO à  $4.67 \mu\text{m}$  observée par Kerr et al. (1992). Cette bande est bien reproduite avec des données de laboratoire, par la superposition (en trait plein) d'une glace à base de CO essentiellement polaire ( $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}$ ), et d'une glace contenant CO mais non polaire ( $\text{CO}:\text{O}_2$ , en pointillé).

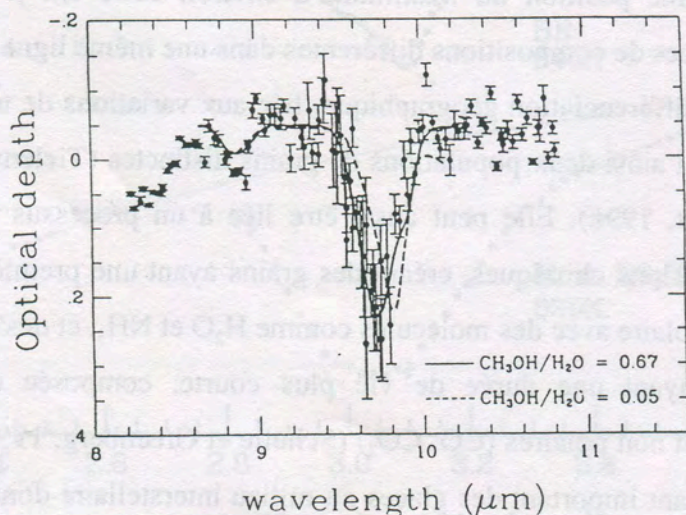


Fig. I-5: Bandes du méthanol à  $9.7$  et  $8.9 \mu\text{m}$  observées par Skinner et al. (1992). Alors que la profondeur de cette bande indique une abondance relative à  $\text{H}_2\text{O}$  de l'ordre de 8%, la position de la bande à  $9.7 \mu\text{m}$ , en laboratoire, correspond à un mélange  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=0.67$  (en trait plein).



A cause des raies d'absorption telluriques, le dioxyde de carbone,  $\text{CO}_2$ , n'est pas détectable du sol. Son fondamental  $\nu_2$  à  $15.2 \mu\text{m}$  ( $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$ ) a été remarqué dans les spectres IRAS de trois sources (d'Hendecourt et de Muizon, 1989), avec une abondance relative à  $\text{H}_2\text{O}$  estimée à 3% dans le cas de AFGL 961. Les expériences en laboratoire montrent que le  $\text{CO}_2$  peut être facilement créé en exposant une glace à base de CO au rayonnement UV (d'Hendecourt et al., 1986) ou au bombardement ionique (Palumbo et Strazzulla, 1992). Dans l'hypothèse où la photochimie est la réaction prépondérante pour la synthèse du  $\text{CO}_2$ , dans le cas de AFGL 961, près de 40% du CO a été transformé en  $\text{CO}_2$ . La détection systématique, par le satellite ISO, de son mode  $\nu_3$  à  $4.27 \mu\text{m}$  ( $\sim 2340 \text{ cm}^{-1}$ ), conjointe à celle de la bande à  $15.2 \mu\text{m}$ , permettra certainement d'apporter des précisions importantes sur la composition globale des manteaux de glace. En effet, comme CO,  $\text{CO}_2$  présente de fortes variations spectrales selon la nature du mélange dans lequel il se trouve (Sandford et Allamandola., 1990).

La détection du méthanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , a été effectuée à partir de plusieurs de ses bandes d'absorption, et pourtant son abondance par rapport à  $\text{H}_2\text{O}$  est largement controversée. La première identification de  $\text{CH}_3\text{OH}$  s'est faite à l'aide des bandes à  $3.53 \mu\text{m}$  ( $\sim 2825 \text{ cm}^{-1}$ ) et à  $6.85 \mu\text{m}$  ( $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ ) dans W33A (Baas et al., 1988; Grim et al., 1991). L'abondance déduite de la bande à  $3.53 \mu\text{m}$  est de l'ordre de 7%, alors que celle à  $6.85 \mu\text{m}$  nécessite une abondance de l'ordre de 40%, indiquant qu'un autre absorbeur contribue également à cette bande. De plus Grim et al. (1991) indiquent que le formaldéhyde,  $\text{H}_2\text{CO}$ , normalement prédit par les expériences de photochimie (d'Hendecourt et al., 1986), peut participer à hauteur de 25% à l'absorption observée à  $3.53 \mu\text{m}$ . Schutte et al. (1994) rapportent, dans le spectre de GL 2136, la présence d'une faible bande à  $3.48 \mu\text{m}$  ( $\sim 2876 \text{ cm}^{-1}$ ) qu'ils attribuent à  $\text{H}_2\text{CO}$ , dont l'abondance serait de 2.5%. Dans cette même source ils proposent une abondance de méthanol de 3.6%, obtenue sur la bande à  $3.53 \mu\text{m}$  en considérant la présence de  $\text{H}_2\text{CO}$ . Allamandola et al. (1992) observent également la bande à  $3.53 \mu\text{m}$ , et deux autres faibles bandes du méthanol à  $3.85 \mu\text{m}$  ( $\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $3.94 \mu\text{m}$  ( $\sim 2540 \text{ cm}^{-1}$ ). La position de ces deux dernières bandes peut être reproduite en utilisant un mélange comportant au moins 40% de méthanol relatif à  $\text{H}_2\text{O}$  alors que la profondeur de la bande indique toujours une abondance



globale de  $\sim 7\%$ . Finalement, Skinner et al. (1992), en détectant les bandes à  $8.9\ \mu\text{m}$  ( $\sim 1123\ \text{cm}^{-1}$ ) et  $9.7\ \mu\text{m}$  ( $\sim 1030\ \text{cm}^{-1}$ ), observent un effet similaire sur cette dernière, dans le spectre de GL 2136. La position de la bande à  $9.7\ \mu\text{m}$  semble indiquer que le  $\text{CH}_3\text{OH}$  se trouve dans un mélange où son abondance est de l'ordre de 60-70% relativement à  $\text{H}_2\text{O}$ , alors que la profondeur de cette bande indique une abondance de l'ordre de 8% (Fig. I-5). Une autre détection de la bande à  $9.7\ \mu\text{m}$ , effectuée par Schutte et al. (1991), dans quatre sources, fixe une limite supérieure de 6 à 17% pour l'abondance du méthanol dans celles-ci. Néanmoins, ces détections restent délicates, car la ligne de base est obtenue en modélisant la bande des silicates. Les mécanismes de formation du méthanol, pour de telles abondances, restent cependant mal connus. La photolyse d'un mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  ne produit que 0.3% de  $\text{CH}_3\text{OH}$  contre 4.4% de  $\text{H}_2\text{CO}$  (Schutte, 1988). De plus les molécules de  $\text{CH}_3\text{OH}$  sont, elles même, rapidement détruites par photolyse (Allamandola et al., 1988). Quant aux deux autres mécanismes, à savoir les réactions en surface et l'accrétion du méthanol directement de la phase gazeuse, les données actuelles de laboratoire, ou les observations, ne permettent pas de les quantifier. Néanmoins, comme pour le CO, ces observations semblent indiquer qu'il y a une différenciation au niveau de la teneur en méthanol de la glace, avec une glace riche en méthanol et une glace pauvre en méthanol. Cette hypothèse pourrait être confirmée par l'attribution récente, dans W33A, de la bande à  $4.9\ \mu\text{m}$  ( $\sim 2040\ \text{cm}^{-1}$ ) à OCS (Palumbo et al., 1995). L'abondance de OCS le long de la ligne de visée serait de 0.05%. OCS est particulièrement sensible à son environnement chimique, et les expériences de laboratoire montrent que, s'il s'agit bien d'une bande produite par OCS, alors cette molécule se trouve dans une glace riche en méthanol (Figure I-6). Malheureusement, OCS ne possède qu'une seule autre bande, très faible à  $11.7\ \mu\text{m}$  ( $\sim 850\ \text{cm}^{-1}$ ), probablement indétectable dans le milieu interstellaire. Des études systématiques observationnelles, avec ISO, et en laboratoire, sur la bande à  $4.9\ \mu\text{m}$  sont donc importantes pour confirmer cette observation, et la nature du manteau dans lequel se trouve OCS.

Une autre molécule contenant du soufre,  $\text{H}_2\text{S}$ , est proposée par Geballe et al. (1985) pour expliquer l'absorption à  $3.94\ \mu\text{m}$  ( $\sim 2540\ \text{cm}^{-1}$ ). Mais cette bande est attribuée de façon



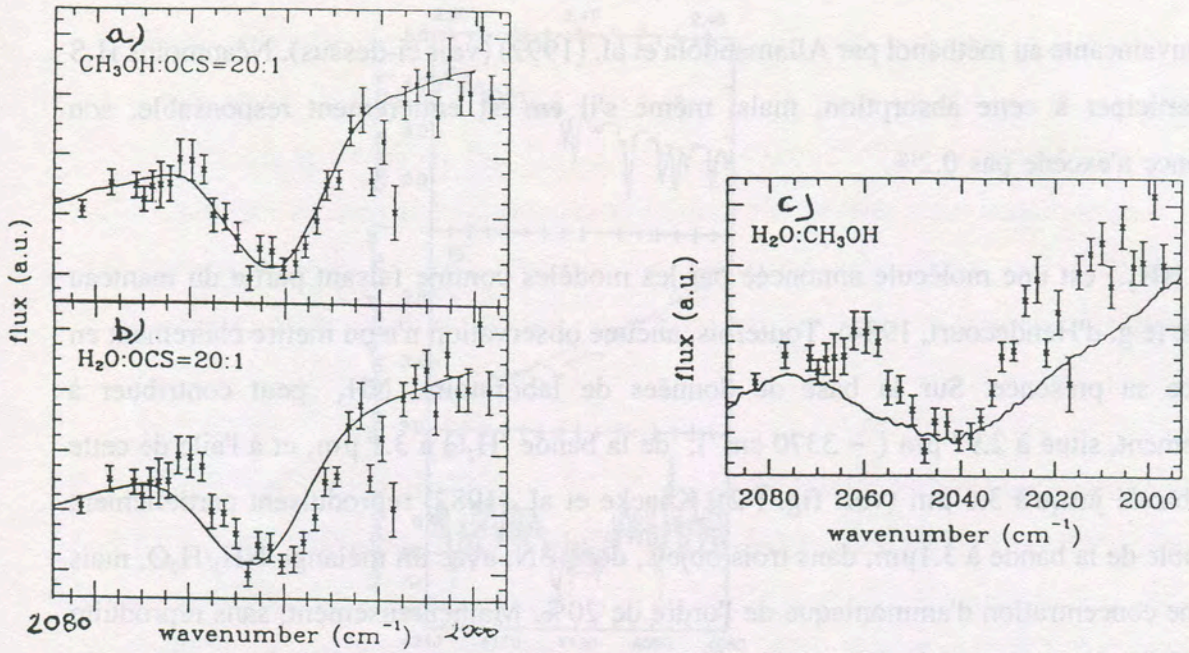


Fig I-6: Comparaison de la bande à 4.9 μm observée dans W33A, avec des données de laboratoire (Palumbo et al., 1995). La position et la forme de cette bande est bien reproduite par un mélange riche en méthanol (a) alors qu'un mélange essentiellement à base de H<sub>2</sub>O décale la bande vers les plus grands nombre d'onde(b). La figure (c) représente l'harmonique de l'élongation de la liaison C-O dans CH<sub>3</sub>OH, mais sans OCS le méthanol ne suffit pas à reproduire cette absorption.

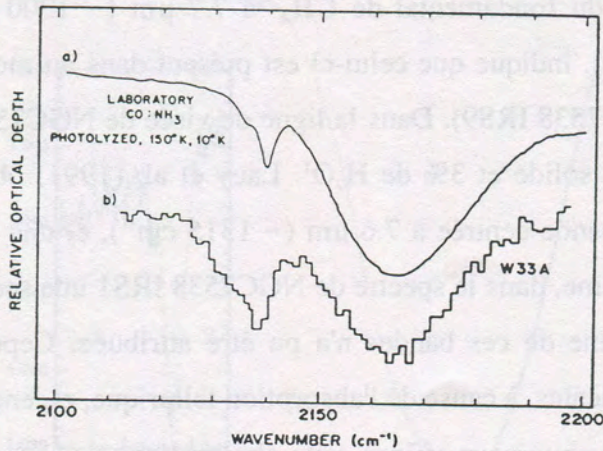


Fig. I-7: Comparaison de la bande à 4.62 μm observé par Lacy et al. (1984) dans W33A (b), à un spectre de laboratoire enregistré sur un mélange CO:NH<sub>3</sub> photolysé (a). On remarque la Bande à 4.62 μm (2165 cm<sup>-1</sup>) correspondant à l'élongation de la triple liaison C-N, dans une molécule XCN, et la bande à 2140 cm<sup>-1</sup> dû au CO.



plus convaincante au méthanol par Allamandola et al. (1992) (voir ci-dessus). Néanmoins  $H_2S$  peut participer à cette absorption, mais, même s'il en est entièrement responsable, son abondance n'excède pas 0.2%.

$NH_3$ , est une molécule annoncée par les modèles comme faisant partie du manteau de glace (e.g. d'Hendecourt, 1984). Toutefois, aucune observation n'a pu mettre clairement en évidence sa présence. Sur la base de données de laboratoire,  $NH_3$  peut contribuer à l'épaulement, situé à  $2.97 \mu m$  ( $\sim 3370 \text{ cm}^{-1}$ ), de la bande  $H_2O$  à  $3.1 \mu m$ , et à l'aile de cette même bande jusqu'à  $3.6 \mu m$  (voir fig. I-2). Knacke et al. (1982) reproduisent partiellement l'ensemble de la bande à  $3.1 \mu m$ , dans trois objets, dont BN, avec un mélange  $NH_3/H_2O$ , mais avec une concentration d'ammoniaque de l'ordre de 20%. Malheureusement, sans reproduire l'aile étendue de la bande à  $3.1 \mu m$ , une glace amorphe restreinte, ou cristalline (voir chap. V) permet d'obtenir un épaulement identique, à  $2.97 \mu m$ , notamment dans la source BN (Léger et al., 1983; Smith et al., 1989). L'ammoniaque participe, probablement en partie, à l'aile de la bande s'étendant jusqu'à  $3.6 \mu m$ , mais aucune quantité ne peut en être déduite.

Une autre molécule, prédite par les modèles, est le méthane (d'Hendecourt, 1984). Une tentative de détection au sol du fondamental de  $CH_4$  à  $7.7 \mu m$  ( $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ ) dans trois sources, par Lacy et al. (1991), indique que celui-ci est présent dans au moins deux d'entre elles (NGC7538 IRS1 et NGC7538 IRS9). Dans la ligne de visée de NGC7538 IRS9, le  $CH_4$  solide représente 10% du CO solide et 3% de  $H_2O$ <sup>1</sup>. Lacy et al. (1991) observent, dans le spectre de W33A, une large bande centrée à  $7.6 \mu m$  ( $\sim 1315 \text{ cm}^{-1}$ ), et une autre plus faible à  $7.4 \mu m$  ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ), de même, dans le spectre de NGC7538 IRS1 une seconde bande fine apparaît à  $7.6 \mu m$ , mais aucune de ces bandes n'a pu être attribuée. Cependant, de telles observations au sol restent délicates, à cause de l'absorption tellurique, et, encore une fois, les spectres d'ISO seront les bienvenus pour affiner cette observation.

Une bande d'absorption, située à  $4.62 \mu m$  ( $\sim 2165 \text{ cm}^{-1}$ ), observée pour la première

---

<sup>1</sup> Valeur estimée avec la colonne densité de  $H_2O$  obtenue par Allamandola et al. (1992).



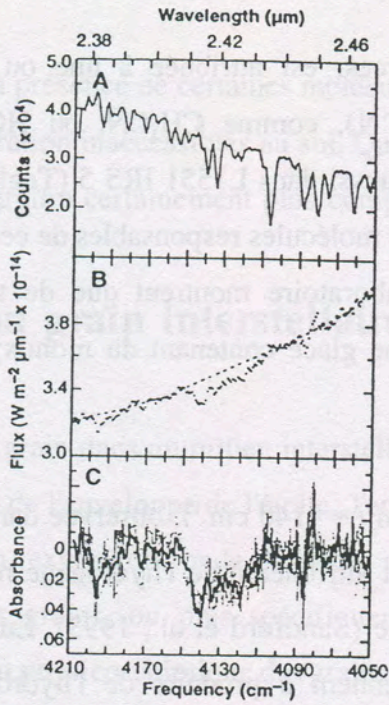


Fig. 1-8: Observation de WL5 par Sandford et al. (1993). en (A) l'étoile standard utilisée, en (B) le spectre de WL5, et en (C) le spectre de WL5 en profondeur optique. Sur ce dernier spectre la fine bande à  $2.415 \mu\text{m}$  ( $4140 \text{ cm}^{-1}$ ) est attribuée à de l'hydrogène moléculaire piégé dans la glace, et la bande plus large centrée à environ  $2.425 \mu\text{m}$  ( $4125 \text{ cm}^{-1}$ ) est attribuée au méthanol.

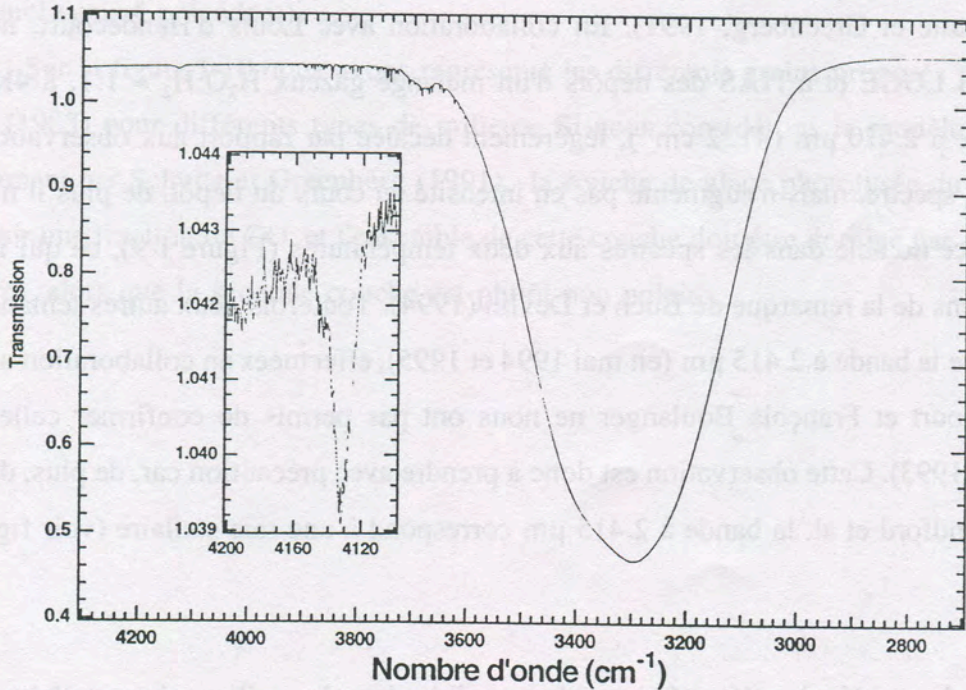


Fig. 1-9: Spectre de laboratoire d'un mélange  $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1$  déposé à 12K. En fenêtre la bande à  $4132 \text{ cm}^{-1}$  de  $\text{H}_2$ .



fois par Lacy et al. (1984) dans deux sources, est attribuée à une ou plusieurs molécules contenant des triples liaisons C-N (XCN), comme  $\text{CH}_3\text{CN}$ , ou HCN. Cette bande est particulièrement forte dans W33A, mais aussi dans L1551 IRS 5 (Tegler et al., 1993). Dans ces deux sources, l'abondance estimée des molécules responsables de cette absorption se situe entre 2 et 10%. Les expériences en laboratoire montrent que de telles molécules sont synthétisées efficacement en irradiant une glace contenant du monoxyde de carbone et de l'ammoniaque (Figure I-7)

Finalement, une bande à  $2.415 \mu\text{m}$  ( $\sim 4140 \text{ cm}^{-1}$ ), observée dans le spectre de WL5, une source du nuage Rho Ophiuchus, est attribuée à de l'hydrogène moléculaire,  $\text{H}_2$ , piégé dans de la glace obtenue par photochimie (Sandford et al., 1993). En effet, en laboratoire, Sandford et Allamandola (1993) parviennent à produire de l'hydrogène moléculaire en photolysant une glace  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3:\text{CO} = 100:50:1:1$ , et observent la bande à  $2.415 \mu\text{m}$  dans le spectre. Buch et Devlin (1994) proposent que cette bande soit plutôt due à  $\text{H}_2$  adsorbé dans les micropores du manteau de glace, arguant que la plupart de l'hydrogène moléculaire produit par photolyse est rapidement éjecté dans la phase gazeuse, à cause des explosions chimiques (Schutte et Greenberg, 1991). En collaboration avec Louis d'Hendecourt, nous avons réalisé au LGGE et à l'IAS des dépôts d'un mélange gazeux  $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2 = 1:1$ . à 4K et 12K. Une bande à  $2.420 \mu\text{m}$  ( $4132 \text{ cm}^{-1}$ ), légèrement décalée par rapport aux observations, apparaît dans le spectre, mais n'augmente pas en intensité au cours du dépôt, de plus il n'y a aucune différence notable dans les spectres aux deux températures (Figure I-9), ce qui irait plutôt dans le sens de la remarque de Buch et Devlin (1994). Toutefois deux autres tentatives d'observations de la bande à  $2.415 \mu\text{m}$  (en mai 1994 et 1995), effectuées en collaboration avec Louis d'Hendecourt et François Boulanger ne nous ont pas permis de confirmer celle de Sandford et al. (1993). Cette observation est donc à prendre avec précaution car, de plus, dans le spectre de Sandford et al. la bande à  $2.415 \mu\text{m}$  correspond à une raie stellaire (voir fig. I-8).

La liste des molécules détectées en phase solide dans les milieux interstellaires et circumstellaires devrait s'allonger de façon significative dès les premières observations du



satellite ISO. De plus, la présence de certaines molécules sera confortée par des détections de nouveaux modes de vibration inaccessibles au sol. Quoiqu'il en soit, le paysage chimique des manteaux de glace apparaîtra certainement plus complexe.

### **I-3. Histoire d'un grain interstellaire**

L'évolution d'un grain dans un milieu interstellaire, ou circumstellaire, est intimement liée à celle du nuage, ou de l'enveloppe de l'étoile. Temporellement, ces milieux subissent des événements (contraction, expansion, onde de choc, naissance d'étoile, supernova) qui vont détruire entièrement les grains, ou plus spécifiquement le manteau de glace, ou encore modifier l'environnement physico-chimique des grains (dose de rayonnement UV et cosmique, densité, température, chimie et composition du gaz). De même, pour un nuage donné, les conditions peuvent varier spatialement (densité, température) et créer ainsi plusieurs populations de grains (e. g. Greenberg et al., 1983). Il existe clairement une évidence observationnelle pour une telle différenciation avec le CO et peut être également avec le méthanol (voir § précédent).

Sur la figure I-10 nous avons représenté les différents grains proposés par Greenberg et al. (1983) pour différents types de milieux. Si nous considérons le modèle proposé plus récemment par Schutte et Greenberg (1991), la couche de glace photolysée du grain (c) doit contenir une fraction de CO, et l'ensemble de cette couche doit être dominé par des molécules polaires, alors que la seconde couche est plutôt non polaire.







## Chapitre II

# Etude bibliographique sur la détermination des constantes optiques

Dans ce chapitre, après un aperçu théorique (§ II-1), nous exposerons les différentes méthodes expérimentales adaptées à l'extraction des indices de réfraction complexes des glaces, dans l'infrarouge moyen et lointain (§ II-2). Nous décrirons également les techniques analytiques et numériques utilisées pour l'extraction de  $n$  et  $k$ .



## II.1- Considérations théoriques sur les constantes optiques

### II.1.1- Convention: $n+ik$ ou $n-ik$ ?

Les deux notations,  $n+ik$  et  $n-ik$ , se trouvent, autant l'une que l'autre dans la littérature. Mais existe-t-il une forme plus appropriée que l'autre?

Il s'agit en fait d'une question de cohérence dans la façon de mener les calculs. En effet, considérons les deux équations de Maxwell sous la forme:

$$\nabla^2 \mathbf{H} = \frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2)$$

$c$  représente la vitesse de la lumière dans le vide,  $\epsilon$  est la constante diélectrique du milieu,  $\mu$  sa perméabilité magnétique, et  $\sigma$  sa conductivité électrique.

La différenciation dans les notations de l'indice de réfraction apparaît au stade où l'on stipule une forme particulière pour les équations de propagation des champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$ . Nous pouvons les écrire sous quatre formes différentes, toutes représentées par:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{+i(\omega t \pm \frac{2\pi}{\lambda} z)} \quad (3)$$

Le champ  $\mathbf{H}$  peut lui aussi être représenté par une équation de propagation de ce type.

Si l'expression du champ  $\mathbf{E}$ , (3), est remplacée dans l'équation (2) nous pouvons réécrire celle-ci de la façon suivante:



$$\nabla^2 \mathbf{E} = -iv^2 \left( \mu\epsilon \pm i \frac{4\pi\mu\sigma}{\omega} \right) \mathbf{E}$$

Où  $v=\omega / c$  est le nombre d'onde. Le terme entre parenthèses correspond au carré de l'indice de réfraction complexe:

$$\mathbf{m}^2 = \mu\bar{\epsilon} = (n \pm ik)^2 \quad \text{avec} \quad \bar{\epsilon} = \epsilon \pm i \frac{4\pi\sigma}{\omega} = \epsilon' \pm i\epsilon'' \quad (5)$$

La forme la plus simple de propagation d'une onde plane dans une direction  $z$  est alors  $\mathbf{H}, \mathbf{E} \propto \exp(\pm i \nu m z \pm i \omega t)$ .

Le choix de la notation de l'indice de réfraction du milieu ne dépend pas du sens de l'axe de propagation spatial,  $z$ . Par contre si nous choisissons  $\mathbf{E} \propto \exp(+i\omega t)$  nous devons écrire  $\mathbf{m}=n-ik$ , alors que pour  $\mathbf{E} \propto \exp(-i\omega t)$  nous aurons  $\mathbf{m}=n+ik$ .

En dehors de son contexte, le signe que l'on donne à la partie imaginaire de l'indice complexe de réfraction n'a donc pas de signification physique. Il est par contre important de définir une convention au début d'un travail tel que celui-ci, afin d'éviter toutes inconsistances dans les formulations. Par exemple, Holm (1991) remarque que certains auteurs introduisent leur résultat selon une notation mais utilisent des équations qui ne sont compatibles qu'avec l'autre notation, introduisant, par exemple, des ondes qui s'amplifient au cours de leur déplacement dans un milieu!!.

Dans la suite de ce travail nous avons choisi de suivre Spiller (1984) qui préconise l'utilisation de la notation  $\mathbf{m}=n+ik$ . Ce choix est justifié uniquement par rapport au fonctionnement des compilateurs informatique<sup>1</sup>.

La majorité des glaces ne possède pas de dipôle magnétique permanent ( $\mu=1$ ). Nous avons donc utilisé une expression simplifiée des indices de réfraction complexes:  $\mathbf{m}^2=\epsilon$ .

<sup>1</sup>Par exemple, lorsque l'on calcule la racine carrée d'un nombre réel négatif, les compilateurs donnent un nombre imaginaire positif.



Seules les glaces d'oxygène moléculaire sont reconnues comme étant paramagnétiques, mais leur susceptibilité magnétique reste faible ( $\mu \sim 1 + 1.2 \cdot 10^{-4}$ ) (De Fotis, 1981; Jansen et al., 1987). Nous n'avons pas étudié ici le cas de l'oxygène moléculaire, ni à l'état pur, ni en mélange. A l'état pur son spectre ne présente que de très faibles bandes dans l'infrarouge moyen et lointain, néanmoins son comportement spectroscopique sous haute pression (Crawford et al., 1949) ou à l'état de mélange laisse apparaître, faiblement, le fondamental à  $1550\text{cm}^{-1}$  (Ehrenfreund et al., 1993). Malheureusement, à notre connaissance, le comportement magnétique de l'oxygène moléculaire dans un mélange n'a pas encore été étudié.

### II.1.2- comportement des constantes diélectriques en fonction de quelques paramètres

Le comportement des composantes diélectriques de la matière, en fonction de la fréquence, varie selon que l'on considère un métal ou un diélectrique.

Pour un métal, le rayonnement électromagnétique agit principalement avec les électrons libres. Par contre pour les diélectriques, les électrons sont fortement liés aux molécules, mais sont tout de même capables de petits déplacements sous l'action de la composante électrique du champ électromagnétique. Ces déplacements sont extrêmement accentués aux abords de certaines fréquences caractéristiques.

Nous pouvons faire une description théorique simple de ces variations dans le cas d'un matériau diélectrique, en considérant la polarisation électrique induite par le mouvement des électrons dans le champ électromagnétique. Au premier ordre, les interactions entre le champs  $E \propto \exp(-i\omega t)$ , et les électrons de masse  $m$ , et de charge  $e$ , sont caractérisées par une équation de la forme (Ward, 1988):

$$\epsilon_r = 1 + \sum_j \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m [(\omega_j^2 - \omega^2) - i\gamma\omega]} = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (6)$$



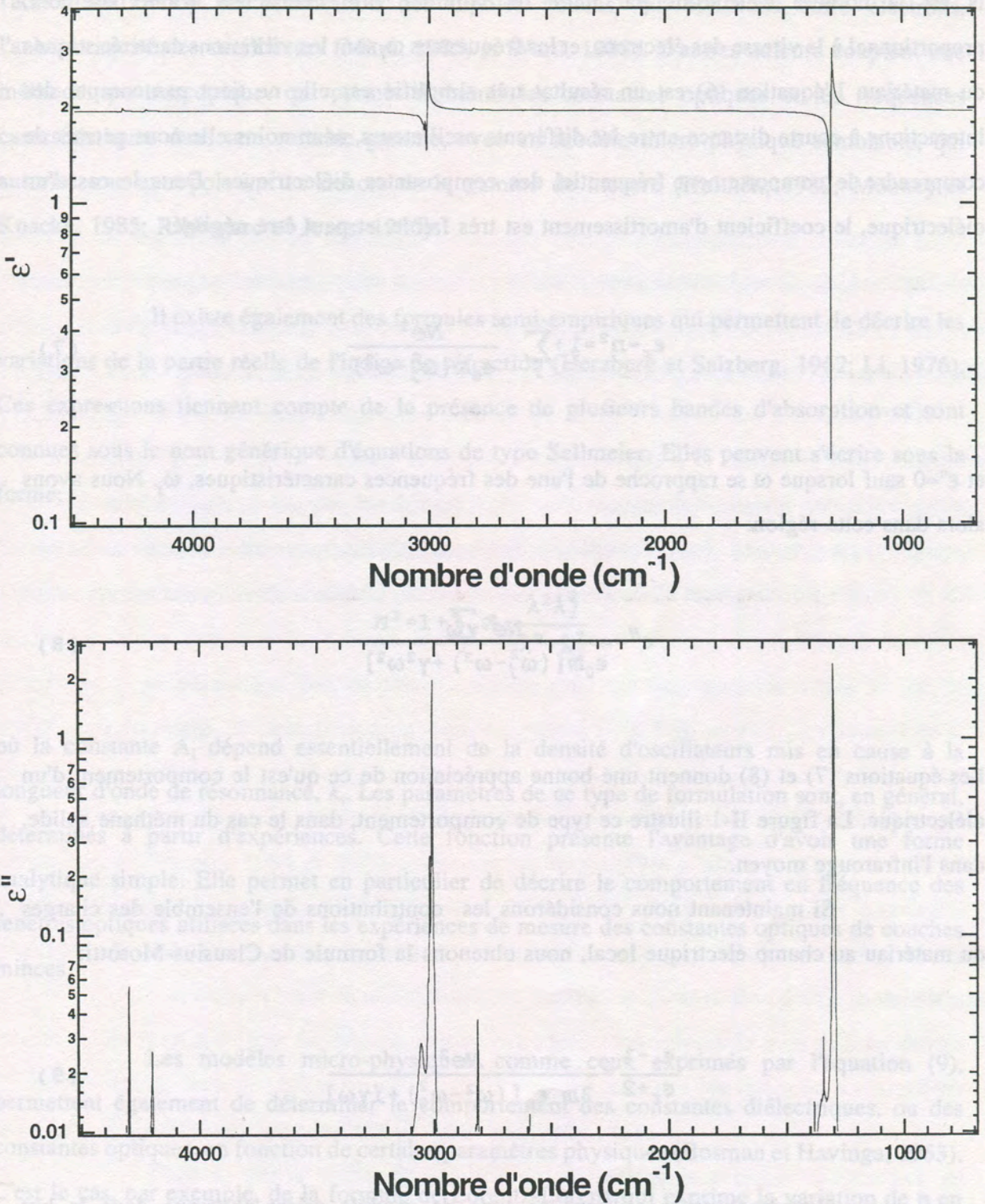


Fig II-1: Constantes diélectriques du méthane dans l'infrarouge moyen. Température de l'échantillon: 15K. La présence de fortes variations très localisées dans le spectre est significative du comportement diélectrique.



N est le nombre d'électrons par unité de volume,  $\gamma$  le coefficient d'amortissement, proportionnel à la vitesse des électrons, et les fréquences  $\omega_j$  sont les vibrations caractéristiques du matériau. L'équation (6) est un résultat très simplifié car elle ne tient pas compte des interactions à courte distance entre les différents oscillateurs, néanmoins elle nous permet de comprendre le comportement fréquentiel des composantes diélectriques. Dans le cas d'un diélectrique, le coefficient d'amortissement est très faible, et peut être négligé:

$$\epsilon_r \approx n^2 = 1 + \sum_j \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m (\omega_j^2 - \omega^2)} \quad (7)$$

et  $\epsilon''=0$  sauf lorsque  $\omega$  se rapproche de l'une des fréquences caractéristiques,  $\omega_j$ . Nous avons alors dans cette région:

$$\epsilon'' \approx \frac{Ne^2 \gamma \omega}{\epsilon_0 m [(\omega_j^2 - \omega^2) + \gamma^2 \omega^2]} \quad (8)$$

Les équations (7) et (8) donnent une bonne appréciation de ce qu'est le comportement d'un diélectrique. La figure II-1 illustre ce type de comportement, dans le cas du méthane solide, dans l'infrarouge moyen.

Si maintenant nous considérons les contributions de l'ensemble des charges du matériau au champ électrique local, nous obtenons la formule de Clausius-Mosotti:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{Ne^2}{3m \epsilon_0 [(\omega^2 - \omega_0^2) + i\gamma\omega]} \quad (9)$$

Certains auteurs utilisent ce type de modèle micro-physique dans le but d'obtenir les constantes diélectriques de certains matériaux en fonction de la fréquence. Ces modèles sophistiqués tiennent compte des différents paramètres du matériau et des différents processus qui influencent les oscillateurs sous l'action d'un champ électromagnétique, comme



l'action du champ de polarisation des dipôles voisins, les collisions entre électrons, l'anharmonicité des oscillateurs (Mitra, 1985, et Ward, 1988). D'autres auteurs couplent une méthode spectroscopique, qui permet d'obtenir les constantes optiques et les fréquences caractéristiques dans une certaine gamme, avec un modèle micro-physique semblable, qui autorise une extrapolation en dehors de la gamme de mesure (Hulthén, 1982; Mooney et Knacke, 1985; Ribbegard et Jones, 1980).

Il existe également des formules semi-empiriques qui permettent de décrire les variations de la partie réelle de l'indice de réfraction (Herzberg et Salzberg, 1962; Li, 1976). Ces expressions tiennent compte de la présence de plusieurs bandes d'absorption et sont connues sous le nom générique d'équations de type Sellmeier. Elles peuvent s'écrire sous la forme:

$$n^2 = 1 + \sum_i A_i \frac{\lambda^2 \lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}$$

où la constante  $A_i$  dépend essentiellement de la densité d'oscillateurs mis en cause à la longueur d'onde de résonance,  $\lambda_i$ . Les paramètres de ce type de formulation sont, en général, déterminés à partir d'expériences. Cette fonction présente l'avantage d'avoir une forme analytique simple. Elle permet en particulier de décrire le comportement en fréquence des fenêtres optiques utilisées dans les expériences de mesure des constantes optiques de couches minces.

Les modèles micro-physiques, comme ceux exprimés par l'équation (9), permettent également de déterminer le comportement des constantes diélectriques, ou des constantes optiques, en fonction de certains paramètres physiques (Bosman et Havinga, 1963). C'est le cas, par exemple, de la formule de Lorentz-Lorenz qui exprime la variation de  $n$  en fonction de la température (Thomas, 1991):



$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \rho(T) \alpha_p(\rho, T)$$

$\rho$  étant la densité numérique d'oscillateurs par unité de volume, et  $\alpha_p$  la polarisabilité de ces oscillateurs. Cette formule est en général utilisée lorsqu'on souhaite tenir compte de l'influence de la température sur les propriétés optiques des fenêtres des systèmes expérimentaux (Li, 1976). Cette expression permet également de relier les indices de réfraction, d'une molécule sous différents états (c.a.d. gaz, liquide ou solide), sous différentes formes cristallines ou amorphes pour le solide, et à différentes températures (Abbiss et al., 1965) moyennant la connaissance des masses volumiques des états considérés ( $\alpha_p$  est considéré constant en première approximation). Nous l'avons, par exemple, utilisée lorsqu'on a souhaité avoir une idée de l'indice de réfraction d'une glace mais que celui-ci n'était connu que pour sa forme liquide ou gazeuse.

### II-1-3. Relations de dispersion de Kramers-Kronig

Les relations de dispersion de Kramers-Kronig (Kronig, 1926; Kramers, 1928) sont des relations exactes qui lient la partie réelle et la partie imaginaire de l'indice de réfraction,  $n+ik$ :

$$n(\nu) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\nu' k(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu' \quad (12)$$

$$k(\nu) = \frac{2\nu}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{n(\nu')}{\nu^2 - \nu'^2} d\nu' \quad (12')$$



$Pf$  signifie que la partie principale doit être prise au point  $\nu'=\nu$ ,  $\nu$  étant le nombre d'onde, noté ainsi afin de ne pas le confondre avec la partie imaginaire de l'indice de réfraction. Deux expressions similaires permettent, en optique, de relier la phase et l'amplitude d'une onde réfléchie sur un dioptre (Arkatoва et al., 1981; Cardona, 1969). Elles sont, physiquement, une conséquence du principe de causalité (Toll, 1956; Hulthén, 1982), et, mathématiquement, dues au fait que l'indice de réfraction complexe doit être une fonction continue de la fréquence complexe (Sharnoff, 1964). Ces relations sont également utilisées dans de nombreux domaines de la physique, dans toute théorie où la réponse d'un système en fonction du temps est une fonction linéaire de la variable d'entrée, et où le principe de causalité est respecté (Toll, 1956).

A partir de ces relations, nous pouvons donc calculer la partie réelle de l'indice de réfraction,  $n$ , connaissant sa partie imaginaire,  $k$ , et réciproquement. Toutefois les intégrales (12) nécessitent de connaître une de ces deux composantes sur l'intégralité du domaine de fréquence alors que les limitations des spectromètres (sources, séparatrices, réseaux, détecteurs...) ne permettent pas de telles mesures avec un seul appareil. Dans le but de s'affranchir au mieux de cette limitation, pour les glaces  $H_2O$ ,  $CO_2$ , et  $NH_3$ , les valeurs de  $k$ , obtenues par différentes techniques et différents auteurs ont été compilées sur un très grand domaine de fréquences afin d'obtenir des valeurs précises de la partie réelle de l'indice de réfraction,  $n$  (Warren, 1984 & 1986 ; Martonchik et al., 1984). Mais ce genre de travail présente beaucoup de dangers car, d'un système expérimental à un autre, les conditions physiques des échantillons ne sont pas comparables.

Cet inconvénient de la limitation de l'intervalle d'intégration peut toutefois être contourné de deux manières différentes, soit en extrapolant les valeurs de  $n$  ou de  $k$  en dehors de l'intervalle de mesure (Arkatoва et al., 1980), soit en utilisant les relations soustractives de Kramers-Kronig, développées en 1971 par Ahrenkiel.

Pour la partie réelle de l'indice de réfraction, la relation soustractive de Kramers-Kronig (SKK) va s'écrire:



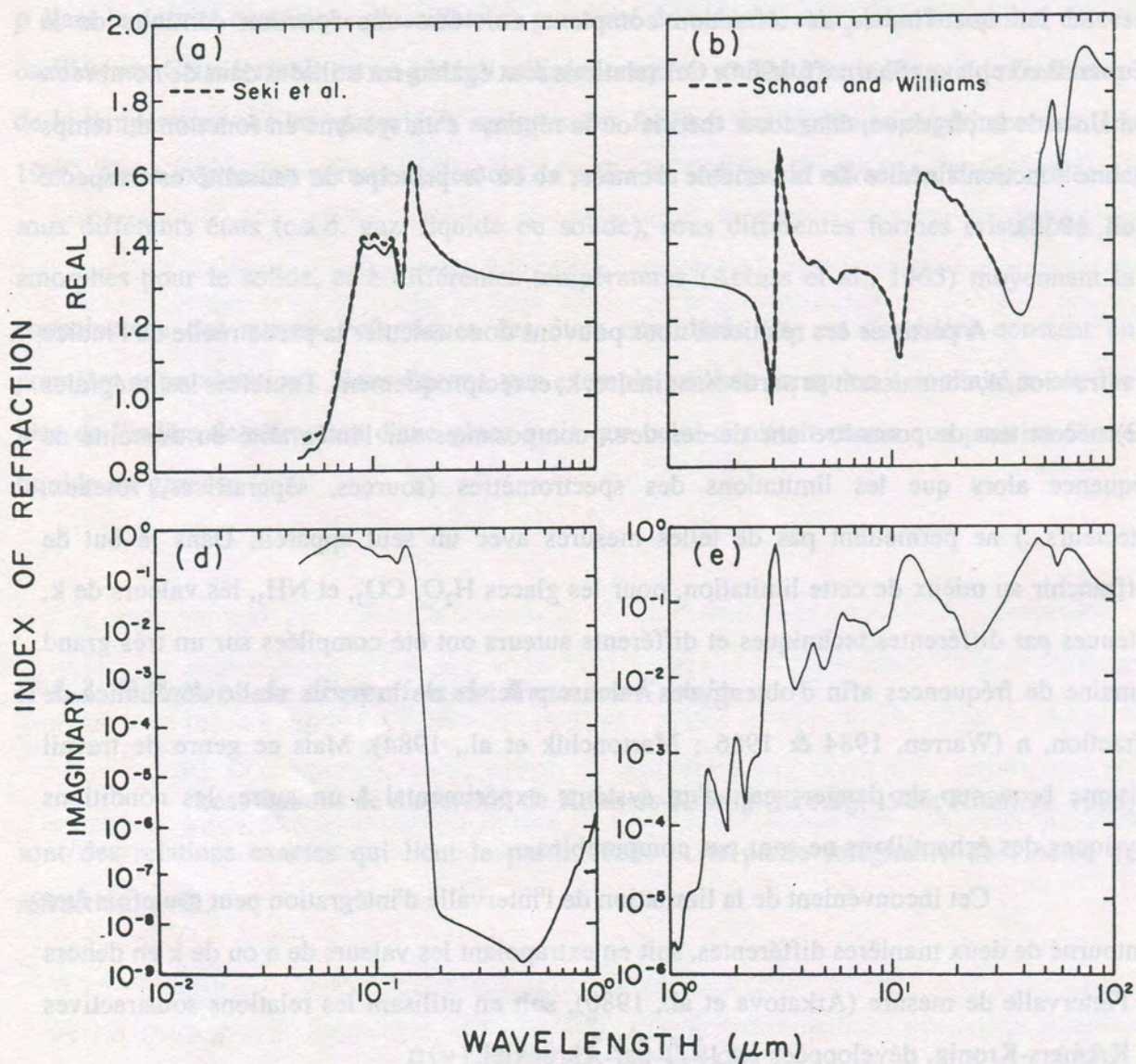


Fig. II-2. Variation de l'indice de réfraction complexe de la glace d'eau de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain (Warren, 1984). Les bandes électroniques de l'ultraviolet créent une forte dispersion de  $n$  le long de l'axe des fréquences qui se propage au delà de l'infrarouge lointain.



$$n(\nu) = n(\nu_0) + \frac{2}{\pi} P \int_{\nu_1}^{\nu_2} \left[ \frac{\nu' k(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} - \frac{\nu' k(\nu')}{\nu'^2 - \nu_0^2} \right] d\nu' \quad (13)$$

Cette relation consiste donc à associer à l'intégrale (12) un point d'ancrage connu  $n(\nu_0)$ , ce qui limite les erreurs dues à l'utilisation d'un intervalle d'intégration fini. Dans la pratique, le point d'ancrage est pris dans le visible permettant ainsi, dans l'infrarouge moyen et lointain, de tenir compte d'une partie de la dispersion due aux fortes bandes électroniques de l'ultraviolet (Figure II-2). L'élaboration de ce type de formulation a permis le développement de l'utilisation des relations de dispersion de Kramers-Kronig pour la détermination des constantes optiques ou diélectriques.

## II-2. Calcul des constantes optiques à partir de mesures expérimentales

Les méthodes utilisées pour la mesure des spectres et l'extraction des constantes optiques des glaces doivent présenter trois caractéristiques importantes:

- Possibilité de préparer des échantillons solides fortement volatils (conditions sur la température et la pression)
- L'ensemble expérimental doit être capable de générer des échantillons de faible épaisseur optique, notamment pour les mesures en transmission. En effet la région spectrale étudiée (infrarouge moyen et lointain) concerne les modes fondamentaux des solides moléculaires qui sont généralement fortement absorbants.
- Les paramètres du transfert optique dans les échantillons, autres que les constantes optiques, doivent être accessibles afin de permettre une modélisation précise du système optique nécessaire à l'extraction de ces constantes optiques.



Nous avons recensé deux types d'expériences qui répondent à priori à ces trois conditions. Les mesures sur des films minces sont les plus couramment utilisées, sous différentes formes (mesures en transmission ou/et réflexion) (§II-2-1). Mais plus récemment est apparu une nouvelle technique qui consiste à réaliser des mesures en transmission sur des nuages d'aérosols (§II-2-2).

### **II-2-1. Mesures sur des films minces**

#### *a) Principe*

Les techniques de dépôt de films minces sont simples à mettre en oeuvre. Elles consistent, pour les glaces, à condenser un gaz ayant la composition désirée sur un substrat porté à la température souhaitée pour l'échantillon (voir chap. III). Selon le dispositif optique expérimental, des mesures en transmission ou/et en réflexion peuvent être effectuées sur ces couches minces. Cette technique est particulièrement bien adaptée aux mesures en transmission dans l'infrarouge moyen, car elle permet de réaliser des échantillons ayant une épaisseur de l'ordre du dixième de micromètre, ce qui est indispensable pour mesurer la transmission dans certaines zones très absorbantes des spectres de certaines glaces. Elle est également idéale pour l'étude des glaces du milieu interstellaire, car le dépôt à partir de la phase gazeuse rend possible la formation de phases amorphes et métastables probablement présentes dans les manteaux de glaces des grains du milieu interstellaire.

Néanmoins, nous devons lui reconnaître quelques désavantages non négligeables dus, notamment, à la géométrie (profil en épaisseur, incertitude sur sa mesure), à la qualité structurale (mauvaise qualité cristalline), et à la composition (faible reproductibilité pour les mélanges) des films déposés. Une autre technique qui consiste à faire croître un cristal à partir de la phase liquide dans une cellule optique fermée, permettra de pallier à ces différents défauts mais l'épaisseur minimale des échantillons actuellement atteinte est de l'ordre de 25  $\mu\text{m}$  (Quirico, 1995; Schmitt et al., 1995)<sup>1</sup>. Comme nous le verrons dans

---

<sup>1</sup> Une cellule de ce type a été développée au L.G.G.E.



la suite de ce travail, en prenant certaines précautions les défauts inhérents aux films minces peuvent être limités.

### *b) Extraction des constantes optiques*

A partir de mesures spectroscopiques (transmission, réflexion) réalisées sur des films minces, il existe essentiellement deux méthodes qui permettent de calculer l'indice de réfraction complexe spectral de solides sur une grande gamme de fréquences.

La première méthode est "directe". Le but est de trouver, pour chaque longueur d'onde, le couple  $(n,k)$  solution d'un système d'équations représenté soit par un spectre en transmission et un spectre en réflexion (Buffeteau & Desbat, 1989; McPhedran et al., 1984; Denton et al., 1972; Tomlin, 1968), soit par une série de spectres en transmission, ou en réflexion, réalisée sur des échantillons d'épaisseurs différentes en utilisant une méthode de moindres carrés non linéaires (Wood & Roux, 1982; Roux, 1983; Wood et Roux, 1984). Le problème majeur de ces méthodes est que les solutions  $(n,k)$  ne sont pas uniques. Dans le cas des mesures sur une série d'épaisseurs, le code numérique ne converge pas systématiquement, essentiellement dans les zones fortement absorbantes. De plus, la mesure simultanée de spectres en transmission et en réflexion demande de mettre en oeuvre un système expérimental spécifique.

La seconde méthode est "indirecte" et consiste, dans le cas de spectres en transmission, à déterminer la partie imaginaire de l'indice de réfraction,  $k$ , après avoir isolé le coefficient d'absorption de Beer-Lambert,  $\alpha$  (Hudgins et al., 1993; Khanna et al., 1988; Pearl et al., 1991; Masterson & Khanna, 1990). La partie réelle,  $n$ , de l'indice de réfraction complexe est alors obtenue en utilisant la relation de dispersion de Kramers-Krönig (eq. 12 et 13). Pour les spectres en réflexion, le calcul des constantes optiques est réalisé soit, comme dans le cas des mesures en transmission, par l'extraction du coefficient d'absorption,  $\alpha$ , et l'utilisation des relations de Kramers-Kronig entre  $n$  et  $k$  (Mooney & Knacke, 1985; Thompson et al., 1974), soit en déduisant à partir des spectres, la phase de l'onde réfléchie,  $\theta$ , également reliée à l'amplitude par les relations de Kramers-Kronig; deux relations simples permettent alors d'obtenir  $n$  et  $k$  (Schaaf et Williams, 1973; Khare et al., 1993; Tsujimoto et



al., 1982). Pour cette méthode "indirecte", la réduction des données se fait de façon itérative avec comme valeur de départ un couple ( $n$ =constante,  $k=0$ ).

Le désavantage de cette méthode est lié au fait que les mesures de laboratoire sont en général obtenues sur un intervalle spectroscopique limité, ce qui implique que l'intégrale de Kramers-Kronig ne peut pas être effectuée complètement (cf. § II-1-3).

Néanmoins, quelle que soit la méthode utilisée pour le calcul des constantes optiques, le code numérique a besoin d'un modèle très précis du transfert optique à travers le système expérimental [film + substrat]. Cette modélisation est le point critique du code numérique. Dans le cas où l'on souhaite extraire le coefficient d'absorption d'un spectre en transmission, la modélisation du transfert optique dans le système [film+substrat] doit permettre la séparation des différents processus d'extinction. En effet, l'extinction mesurée dans un spectre réalisé sur un film mince est la combinaison des réflexions aux différentes interfaces, des phénomènes d'interférences qui s'établissent au cours des réflexions multiples dans le film, et parfois dans le substrat, et de l'absorption au cours du passage du faisceau dans le film.

Nous avons rassemblé dans le tableau II-1, à partir des articles détaillant suffisamment la partie concernant la réduction des données spectroscopiques, les différentes hypothèses utilisées pour la modélisation du transfert optique dans le système [film+substrat] et pour le calcul des constantes optiques. La plupart des méthodes de séparation des processus d'extinction présentées dans la littérature sont largement inspirées de la loi de Beer-Lambert et déterminent, après quelques simplifications, qu'un spectre en transmission est directement proportionnel au terme d'absorption  $\exp(-\alpha d)$ ,  $\alpha$  étant le coefficient de Beer-Lambert et  $d$  l'épaisseur du film. Malheureusement, ce type de loi est faux pour des films minces fortement absorbants, car les effets des réflexions et des interférences destructives, conjugués aux fortes variations des parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction, à proximité d'une bande d'absorption, créent des bandes d'absorptions virtuelles qui viennent se superposer à la véritable bande d'absorption. Afin d'extraire la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe,  $k$ , la modélisation du système optique doit être la plus proche possible de la réalité, c'est à dire prendre aussi en compte la non-idéalité du système expérimental, et tenir compte de tous ces processus d'extinction. Toon et al. (1994) utilisent un modèle élaboré du transfert optique dans



Auteurs	Hypothèses de calcul des constantes optiques
Warren (1984, 1986) Ospina et al. (1987) Khanna et al (1988)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas d'interférences créées dans le film mince</li> <li>- Seulement trois passages dans le film</li> <li>- Correction manuelle de la ligne de base</li> </ul>
Irvine et Pollack (1968) Bertie et al. (1969) Robertson et al. (1975) Ribbegard et Jones (1980) Léger et al. (1983) Martonchik et al. (1984)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilisation de la loi de Beer-Lambert</li> <li>- Correction manuelle de la ligne de base</li> </ul>
Masterson et Khanna (1990) Pearl et al. (1991)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Modèle d'un film séparé par deux milieux semi-infinis</li> <li>- Utilisation d'une fonction de correction</li> <li>- Pas d'absorption lors des réflexions multiples</li> <li>- Utilisation de la loi de Beer-Lambert</li> </ul>
Toon et al. (1994)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilisation d'une fonction de correction</li> <li>- Pas d'absorption lors des réflexions multiples</li> <li>- Utilisation de la loi de Beer-Lambert</li> </ul>
Hagen et al. (1981) Hudgins et al. (1993)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Modèle d'un film séparé par deux milieux semi-infinis</li> <li>- Correction manuelle de la ligne de base</li> </ul>
Bergren et al. (1978) Kitta et Krätschmer (1983)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas de réflexions multiples dans le substrat dans la modélisation du spectre de référence.</li> <li>- Modèle d'un film séparé par deux milieux semi-infinis</li> <li>- Pas d'absorption au cours des réflexions multiples dans le film</li> </ul>
Sill et al. (1980)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas de seconde itération sur <math>n</math> et <math>k</math>, donc pas de correction des variations des réflexions dans les bandes d'absorption</li> </ul>

Tableau II-1: Bilan des différentes hypothèses utilisées dans les modèles du transfert optique à travers le système [film+substrat] et pour le calcul des constantes optiques de glaces.



leur système expérimental tenant compte d'un film déposé sur la face arrière de leur substrat, mais l'extraction de la partie imaginaire se fait simplement par la loi de Beer-Lambert. L'utilisation d'un modèle simplifié qui, par exemple, décrit ce système comme un film mince limité par deux milieux semi-infinis conduit à des erreurs systématiques pouvant être très importantes. De plus, avec cette hypothèse, la ligne de base d'un spectre ne peut pas être reproduite correctement, ce qui fait qu'une "fonction de correction" empirique doit être introduite (Hudgins et al., 1993; Pearl et al., 1991; Masterson et Khanna, 1990). A priori il n'y a aucune raison d'utiliser une telle fonction, excepté pour certains films très épais ( $d > 10 \mu\text{m}$ ) qui peuvent commencer à diffuser une partie de la lumière à cause d'une augmentation de la rugosité en surface et des inhomogénéités dans le volume. Mais même dans ce cas, une forme "physique" de cette fonction de correction (c'est à dire régie par les loi de diffusion) serait préférable. Cette fonction de correction, qui a en général 3 ou 4 paramètres libres, est appliquée sur tout le domaine fréquentiel du spectre. L'accord avec la ligne de base expérimentale est loin d'être parfait, et quelques fois de grandes déviations apparaissent qui, transformées en absorptions virtuelles, peuvent fortement affecter les valeurs de  $k$ , et donc celles de  $n$ . Parfois, une correction manuelle et visuelle de la ligne de base, par un polynome par exemple, est appliquée pour palier à ces problèmes. Cependant ce type de correction peut entraîner la suppression de véritables zones absorbantes car elle implique de définir visuellement les "zones non absorbantes" d'un spectre fortement modulé par les interférences dans le film. De plus, la ligne de base ne peut être définie visuellement au niveau des bandes d'absorption, à cause des fortes variations des réflexions et des interférences qui ont lieu.

Nous noterons finalement qu'une simulation parfaite d'un spectre expérimental à l'aide du modèle optique utilisé pour extraire les constantes optiques, et avec ces même constantes optiques, ne peut constituer un critère pour valider les indices de réfraction complexes obtenus. En effet, ces constantes optiques étant calculées comme étant une solution du spectre expérimental brut, ou modifié, défini par le modèle de transfert optique, la reconstruction du spectre est assurée.

Afin de calculer les valeurs de  $n$  et  $k$  pour des glaces pures, dans l'infrarouge moyen [ $5000-500 \text{ cm}^{-1}$  ( $2 - 20 \mu\text{m}$ )] et lointain [ $650-50 \text{ cm}^{-1}$  ( $15-200 \mu\text{m}$ )], nous avons



enregistré des spectres en transmission sur des films minces d'épaisseurs différentes. Nous avons utilisé la méthode "indirecte", car nous ne pouvons pas effectuer de mesures en réflexion avec notre système expérimental. Nous avons donc développé une méthode simple, qui n'utilise qu'un nombre restreint d'hypothèses dûment testées, et qui permet de séparer très précisément l'absorption réelle de l'extinction totale, à partir de la formulation rigoureuse du spectre en transmission.

Le transfert optique à travers le système expérimental [film + substrat] est traité de façon complète et rigoureuse, en prenant en compte deux types de perturbations expérimentales: une condensation sur la face arrière du substrat, et une inhomogénéité en épaisseur du film. Deux autres types de perturbations ont également été étudiés: une inhomogénéité de structure du film et une déviation du faisceau infrarouge par rapport à l'incidence normale. La première n'a pas été prise en compte et l'effet majeur de la seconde a été inclu indirectement. Toutes ces perturbations ont été numériquement testées, et pour certaines d'entre elles, mesurées directement sur notre système expérimental.

On notera que ces perturbations, qui ont lieu dans notre système expérimental, peuvent avoir également lieu (et ont généralement lieu), à différents degrés dans d'autres systèmes qui utilisent le dépôt de couches minces à partir de la phase gazeuse. Nous avons également testé et amélioré notre système afin de limiter au mieux ces perturbations. Finalement, le fait de considérer ces perturbations dans le transfert optique permet d'obtenir une bien meilleure simulation des lignes de base des spectres et ceci sans l'aide d'une fonction empirique. La précision des résultats s'en trouve très nettement améliorée.

## ***II-2-2. Mesures sur des aérosols***

Récemment une nouvelle technique a été développée dans le but de faire des études spectroscopiques sur des grains de glace (Krätschmer et Sorg, 1985; Pope et al., 1992). Des nuages d'aérosols, dont la distribution de taille peut être contrôlée grâce aux différents paramètres expérimentaux, sont formés dans une cellule. Les grains ne restent dans la cellule que pendant un temps très limité, afin d'éviter toute coagulation des grains entre eux, ce qui modifierait l'aspect des spectres. Jusqu'à présent, cette technique a été utilisée pour l'étude d'effets particuliers liés à la taille et à la nature des grains d'acétylène ( $C_2H_2$ ) (Dunder et



Miller, 1990) d'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ) (Clapp et Miller, 1993; West et al., 1989), et d'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) (Dunder et al., 1993).

En utilisant ce type d'expérience, Clapp et Miller (1995) ont obtenu les constantes optiques de la glace d'eau à partir des spectres mesurés. A priori, l'extraction de constantes optiques à partir de ce type d'expériences semble plus difficile à cause notamment d'un nombre de paramètres expérimentaux plus important. Pour cela, la modélisation du transfert optique utilise la théorie de Mie développée pour des grains sphériques (voir Chap. VI). Les grains expérimentaux ne sont pas forcément sphériques, mais la théorie de Mie convient lorsque les grains possèdent une distribution de taille suffisamment large (Holland et Draper, 1967; Kerker, 1969). Une distribution de type log-normale permet de simuler la distribution réelle grâce à seulement deux paramètres (le rayon moyen et la largeur de la distribution). Ensuite, la procédure expérimentale utilise le fait que selon la distribution de taille des grains l'importance relative de l'absorption et de la diffusion change (Clapp et al., 1995; Dunder et Miller, 1990): l'absorption, donc  $k$ , domine les spectres réalisés sur les petits grains ( pour  $a < (\lambda/4\pi)$ ,  $a$  étant le rayon et  $\lambda$  la longueur d'onde) alors que, pour des grains plus gros, les spectres sont largement régis par la diffusion, et donc  $n$ . Les spectres sur les petits grains permettent donc d'obtenir un spectre relatif de  $k(\nu)$  (valeur absolue, non étalonnée), la partie réelle  $n(\nu)$  correspondante est alors calculée grâce à la relation de Kramers-Kronig (eq.II-12). La simulation du spectre obtenu sur les grains plus gros permet alors d'ajuster les valeurs absolues de  $k$ , d'un coefficient constant sur l'ensemble du spectre.

Le désavantage majeur de ce type d'expérience, réside dans le fait que, jusqu'à présent, la caractérisation des grains expérimentaux est effectuée grâce à des jeux de constantes optiques déjà existants et la théorie de Mie (Dunder et al., 1993; Clapp et Miller, 1993; Dunder et Miller, 1990), sauf dans le cas de l'ammoniaque où Pope et al. (1992) caractérisent la densité et la distribution de taille à partir de photographies. Clapp et Miller (1995) ne précisent pas de quelle façon ils déterminent expérimentalement la distribution et la densité de leurs grains dans le nuage d'aérosols. Cependant, si pour déterminer ces paramètres ils utilisent un code de Mie avec des constantes optiques déjà existantes, leurs résultats devraient être fortement influencés par ces constantes optiques.



## Chapitre III

# Système Expérimental

Dans ce chapitre les différents éléments du système expérimental sont décrits. Nous décrivons les différentes évolutions apportées au système dans le but d'améliorer la qualité des films minces déposés. Nous discuterons également des techniques utilisées pour la détermination des paramètres nécessaires au calcul des constantes optiques.

Nous utilisons d'un système optique cryogénique maintenu sous ultravide, couplé à un spectromètre à transformée de Fourier NICOLET 800. Ce système est composé d'un cryostat et d'une cellule ultravide comportant un ensemble permettant la régulation de la température (§1), d'une ligne de mélange (§2), et d'un dispositif de croissance de couches minces (§3). Le



mode opératoire d'acquisition des spectres est décrit dans le §4.

## III-1 - L'ensemble cryogénique ultravide

### III-1.1 - Le cryostat et son enceinte

Le cryostat et l'enceinte sont représentés sur la figure III-1. Le cryostat (1) est à circuit fermé d'hélium (ADP cryogenics, modèle DE-202) et est composé de deux étages: le premier à 60K et le second pouvant atteindre 10K. Ces deux étages étant en cuivre, un écran thermique en inox (8) est fixé sur le premier étage du cryostat, afin de limiter la puissance du rayonnement thermique, issu des parois de l'enceinte à température ambiante, atteignant le doigt froid situé sur le 2<sup>ème</sup> étage. La puissance du dernier étage du cryostat est de 25mW vers 10K, et lorsque l'écrantage thermique est total, la température minimale atteinte est de 10K. Néanmoins, le faisceau infrarouge, l'arrivée de gaz pour le dépôt, et le laser permettant la mesure de l'épaisseur, nous obligent à pratiquer des ouvertures dans l'écran, ce qui fait que la puissance du rayonnement thermique reçu par le dernier étage devient supérieure à 25mW. La température minimale atteinte est alors de 15K.

Le vide, dans l'enceinte ultravide en inox, est obtenu grâce à un ensemble de pompage comprenant une pompe turbomoléculaire assistée d'une pompe à diffusion d'huile et d'une pompe primaire à palettes placées en série. La pompe à diffusion d'huile permet d'éviter les rétrodiffusions d'huile issues de la pompe primaire, et améliore le vide limite obtenu par la turbopompe. L'étanchéité, au niveau des différentes brides, est assurée par des joints cuivre CF, et par des joints inox VCR au niveau des tuyauteries d'arrivée de gaz.

La pression à l'intérieur de l'enceinte (7) est indiquée par une jauge thermique et une jauge à ionisation à cathode chaude (Leybold-Ionivac). La pression est également mesurée en aval de la pompe turbomoléculaire, avant la pompe à diffusion à l'aide de deux jauges: thermique (Leybold-Thermovac) et à ionisation à cathode froide (Penning). Le vide atteint dans la cellule est d'environ  $5.10^{-8}$  mbar à température ambiante moyennant un étuvage suffisant à 80° C (de 12 à 48 heures selon le temps d'ouverture de la cellule). En dessous de



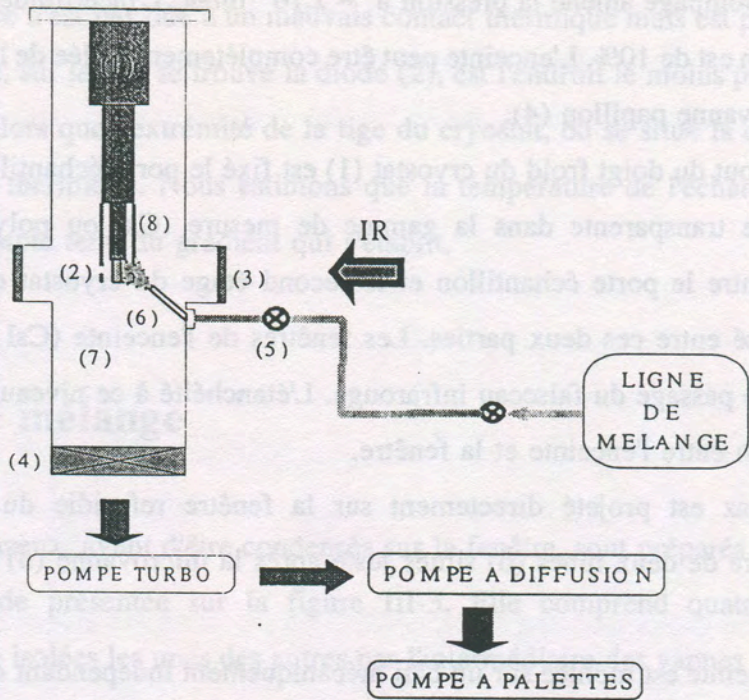


Fig III-1: Le cryostat et son enceinte

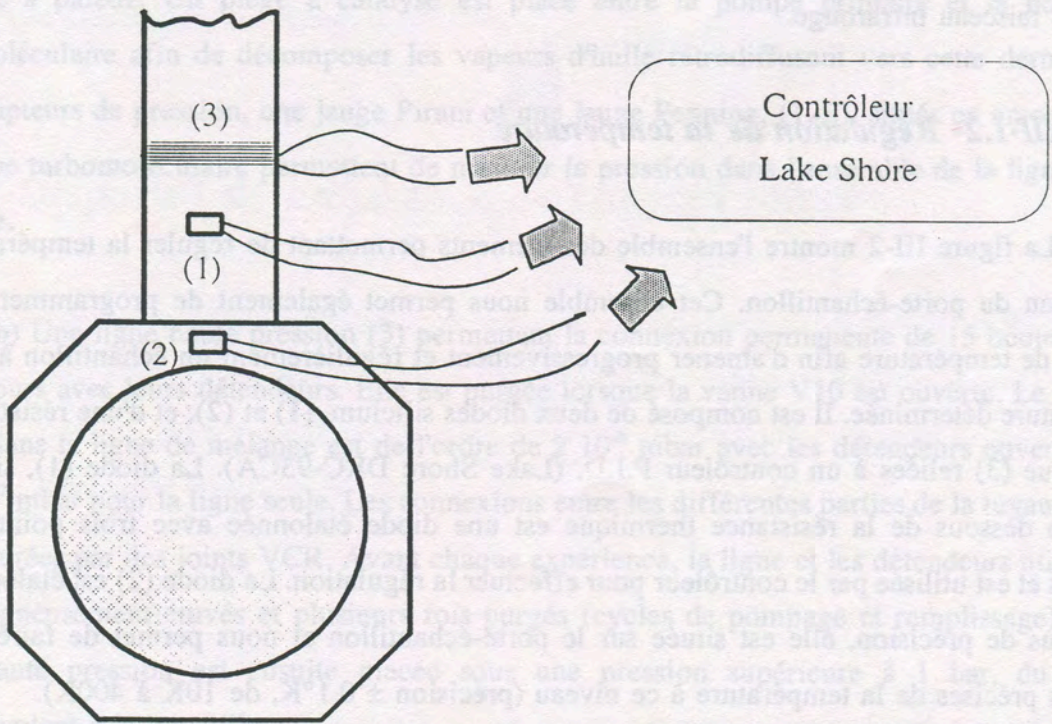


Fig III-2: Différents éléments constituant l'ensemble de régulation de la température



30K le cryopompage amène la pression à  $\sim 2.10^{-8}$  mbar. L'incertitude relative sur la mesure de la pression est de 10%. L'enceinte peut être complètement isolée de l'ensemble de pompage grâce à une vanne papillon (4).

Au bout du doigt froid du cryostat (1) est fixé le porte-échantillon en cuivre (2) muni d'une fenêtre transparente dans la gamme de mesure (CsI ou polyéthylène). Le contact thermique entre le porte échantillon et le second étage du cryostat est assuré par un joint indium écrasé entre ces deux parties. Les fenêtres de l'enceinte (CsI ou polyéthylène), (3), permettent le passage du faisceau infrarouge. L'étanchéité à ce niveau est maintenue grâce à un joint viton entre l'enceinte et la fenêtre.

Le gaz est projeté directement sur la fenêtre refroidie du porte-échantillon par l'intermédiaire de deux tubes (6) situés juste après la microvanne (5) (voir § III-3).

L'enceinte est montée sur un bâti mécaniquement indépendant du spectromètre, ce qui interdit toute propagation des vibrations dues au système de pompage et au cryostat. La connection entre le bâti et l'enceinte est assurée par une platine micrométrique, ce qui nous permet de déplacer précisément l'enceinte et le cryostat dans la direction perpendiculaire à l'axe du faisceau infrarouge.

### ***III-1.2- Régulation de la température***

La figure III-2 montre l'ensemble des éléments permettant de réguler la température au niveau du porte-échantillon. Cet ensemble nous permet également de programmer des rampes de température afin d'amener progressivement et régulièrement un échantillon à une température déterminée. Il est composé de deux diodes silicium, (1) et (2), et d'une résistance thermique (3) reliées à un contrôleur P.I.D. (Lake Shore DRC-93CA). La diode (1), située juste en dessous de la résistance thermique est une diode étalonnée avec trois points de mesures et est utilisée par le contrôleur pour effectuer la régulation. La diode (2) est étalonnée avec plus de précision, elle est située sur le porte-échantillon et nous permet de faire des mesures précises de la température à ce niveau (précision  $\pm 0.1^{\circ}\text{K}$ , de 10K à 400K).

Le gradient indiqué par les deux diodes est de l'ordre de 3K aux alentours de 15K et de l'ordre de 1K lorsque la résistance thermique est utilisée pour maintenir une température



supérieure. Cette différence n'est pas due à un mauvais contact thermique mais est plutôt liée au fait que le porte fenêtre, sur lequel se trouve la diode (2), est l'endroit le moins protégé du rayonnement thermique, alors que l'extrémité de la tige du cryostat, où se situe la diode (1), est placée derrière l'écran thermique. Nous estimons que la température de l'échantillon est déterminée à 1K près, compte tenu du gradient qui s'établit.

## III-2. La ligne de mélange

Les échantillons gazeux, avant d'être condensés sur la fenêtre, sont préparés dans une ligne de mélange ultravide présentée sur la figure III-3. Elle comprend quatre parties distinctes, qui peuvent être isolées les unes des autres par l'intermédiaire des vannes V1 à V6. Ces trois parties sont les suivantes:

a) Un système de pompage composé d'une pompe turbomoléculaire et d'une pompe primaire à palette. Un piège à catalyse est placé entre la pompe primaire et la pompe turbomoléculaire afin de décomposer les vapeurs d'huile rétrodiffusant vers cette dernière. Deux capteurs de pression, une jauge Pirani et une jauge Penning, (1, 2), situés en amont de la pompe turbomoléculaire permettent de mesurer la pression dans l'ensemble de la ligne de mélange.

b) Une ligne haute pression (3) permettant la connexion permanente de 15 bouteilles de gaz purs avec leurs détendeurs. Elle est purgée lorsque la vanne V10 est ouverte. Le vide atteint dans la ligne de mélange est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar avec les détendeurs ouverts et de  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar pour la ligne seule. Les connexions entre les différentes parties de la tuyauterie sont assurées par des joints VCR. Avant chaque expérience, la ligne et les détendeurs utilisés sont soigneusement étuvés et plusieurs fois purgés (cycles de pompage et remplissage). La ligne haute pression est ensuite placée sous une pression supérieure à 1 bar, du gaz correspondant à la bouteille.



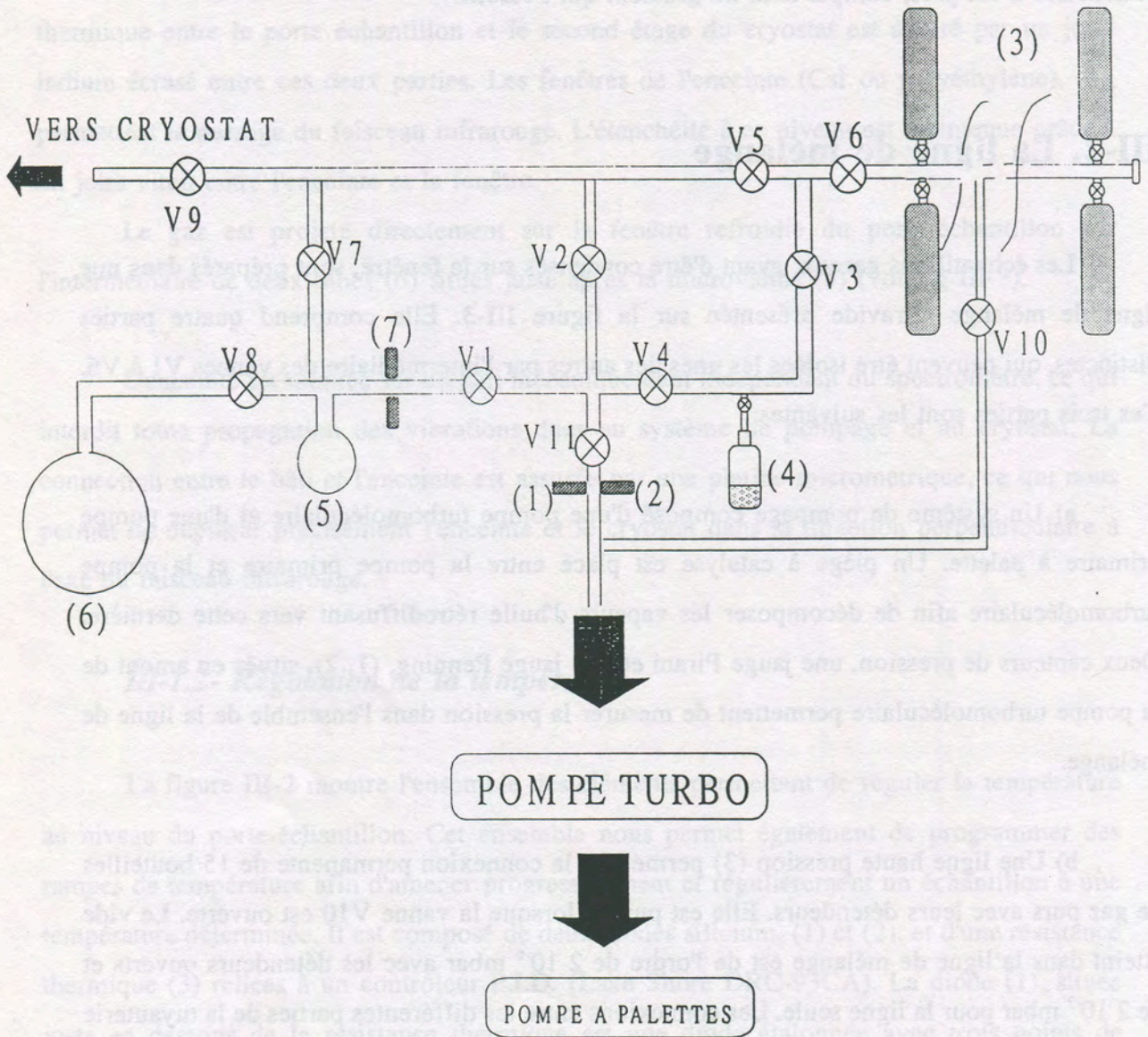


Fig III-3: Ligne de mélange



c) Une ligne équivalente à la ligne de mélange gazeux, isolée par les vannes V3 et V4, où nous pouvons connecter hermétiquement un flacon rempli de liquide (4). Nous préparons ainsi des échantillons gazeux de molécules étant en phase liquide dans les conditions standards ( $H_2O$ ,  $CH_3OH$ ).

d) Une partie permettant la préparation et le dosage des échantillons gazeux (purs ou mélanges) avant de les envoyer dans l'enceinte de dépôt. Elle comprend deux ballons en verre de 1 litre et 5 litre de volume (respectivement 5 et 6), et deux capteurs de pression (7) couvrant les gammes 0-10 et 0-1000 mbar. Elle est placée sous pompage par l'intermédiaire des vannes V1 et V11. Les ballons sont sélectionnés par la vanne V8.

Lors de la préparation des échantillons, les différents gaz qui composent un mélange donné sont successivement injectés dans un volume constant, constitué par le ballon de 1 litre (5) ou les deux ballons (5 et 6). Les proportions molaires sont donc directement liées aux pressions partielles mesurées pour chaque constituant par l'augmentation de pression dans le ballon lors de leur injection. Pour les films minces le petit ballon de un litre est suffisant pour déposer des échantillons de plusieurs microns.

### III-3. Dispositif de croissance de couches minces

Ce dispositif permet de condenser le flux gazeux en provenance de la ligne de mélange sur une fenêtre, refroidie par le cryostat, et transparente au rayonnement infrarouge étudié. Cet ensemble a été optimisé dans la perspective d'extraire les constantes optiques de solides à partir des spectres en transmission mesurés.

#### III-3-1. Descriptif

Le schéma du dispositif de dépôt, vu en coupe horizontale, est présenté sur la figure



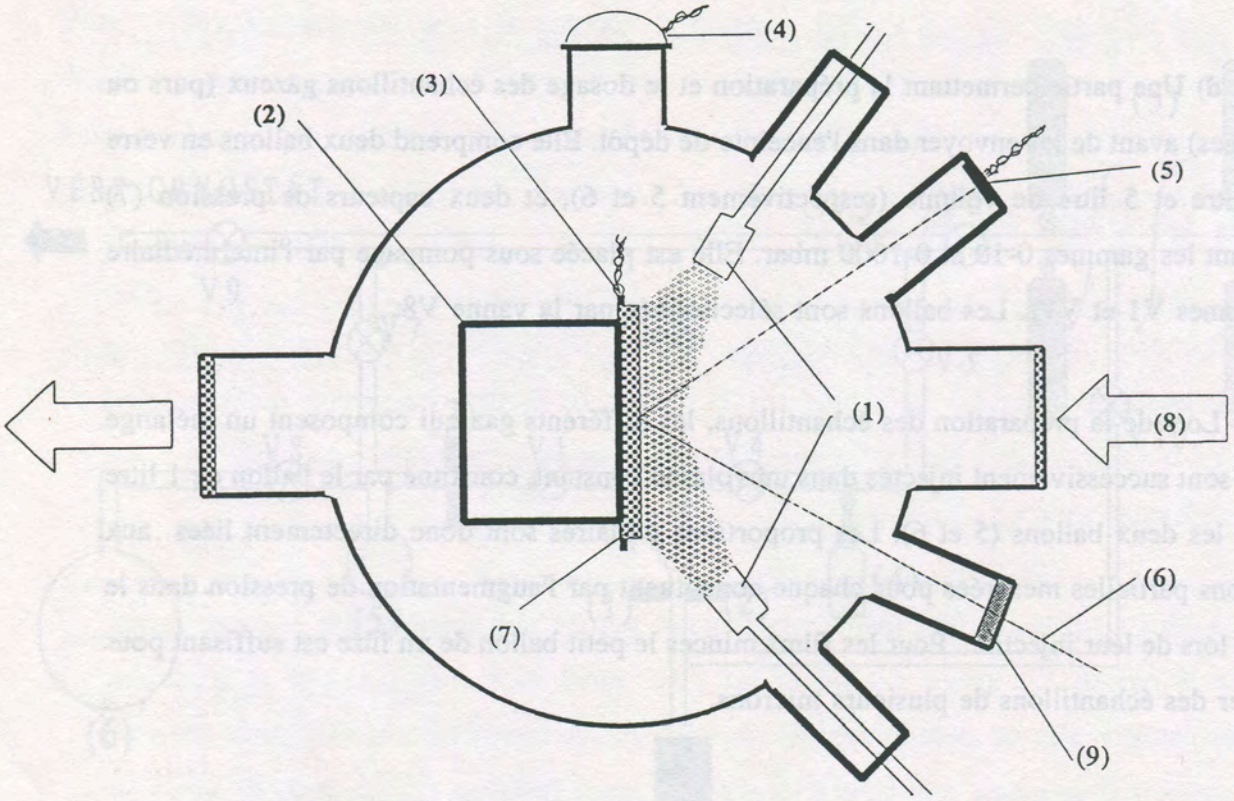


Fig III-4: Dispositif de croissance de couches minces



III-4.<sup>1</sup> Le gaz en provenance de la ligne de mélange est injecté par deux tubes (6) et se condense sur la fenêtre optique (7) placée au bout du doigt froid du cryostat. Les deux tubes de dépôt disposent à leurs extrémités de fines grilles perforées régulièrement de trous d'environ  $100\mu\text{m}$ , ceci dans le but d'homogénéiser le dépôt (voir § III-3-2). Avant la séparation des deux tubes, une microvanne permet de régler finement le débit de gaz, et donc la vitesse de dépôt. Cette microvanne étant graduée, nous pouvons interrompre le dépôt le temps d'un spectre et reprendre celui-ci en conservant la même vitesse de dépôt. Les conditions thermodynamiques du dépôt sont mesurées, pour la température, grâce à une diode en silicium étalonnée (3) également représentée sur la figure III-2, et, pour la pression, grâce à une jauge à ionisation à cathode chaude (4). Un tube en cuivre (2), à la température du porte échantillon, est fixé à l'arrière de la fenêtre afin de limiter la condensation parasite de molécules de ce côté de la fenêtre. Ce tube est recouvert sur l'extérieur d'une pellicule d'aluminium pour réfléchir le rayonnement thermique émis par les parois de l'enceinte.

L'épaisseur est mesurée au cours du dépôt grâce à une méthode interférométrique comprenant un laser He-Ne (6), et une photodiode (5) qui mesure l'intensité du laser réfléchi par l'ensemble [film + substrat]. Le faisceau laser pénètre dans la cellule par une bride munie d'une fenêtre transparente dans le visible (9). Les échantillons sont déposés à la température souhaitée, à une vitesse suffisamment faible ( $de/dt \sim 0.5$  à  $1 \mu\text{m/h}$ ) permettant d'obtenir des films de bonne qualité cristalline.

Après un changement de fenêtre, ou toutes autres interventions obligeant un démontage du cryostat, l'alignement optique de la fenêtre porte échantillon (ou substrat) perpendiculairement au faisceau infrarouge est établi, visuellement, dans un premier temps, puis ajusté en optimisant le signal laser reçu sur la photodiode.

### **III-3-2. Optimisation des dépôts et détermination des paramètres de l'échantillon**

#### **III-3-2-1. Mesure de l'épaisseur**

---

<sup>1</sup> Remarque: Sur cette figure l'écran thermique n'est pas représenté (cf fig. III-1)



Pour déterminer l'épaisseur du film condensé nous disposons de deux méthodes interférentielles; une temporelle utilisant les interférences du laser He-Ne mesurées au cours du dépôt du film, et l'autre s'appuyant sur les interférences spectrales présentes dans les spectres en transmission de l'échantillon.

Mesure par interférences laser:

L'épaisseur est mesurée par interférométrie durant le dépôt. Nous utilisons un laser He-Ne polarisé, dont l'axe du faisceau fait un angle d'incidence,  $\Phi_i$ , par rapport à la normale à l'échantillon, de  $47^\circ$ . L'intensité réfléchiée par l'échantillon est enregistrée par une photodiode durant le dépôt. La variation de l'épaisseur du film produit des franges d'interférences, qui nous donnent accès à la vitesse de dépôt et à l'épaisseur de l'échantillon.

Si nous connaissons l'indice de réfraction du film,  $n_f$ , à la longueur d'onde du laser ( $\lambda=0.6328 \mu\text{m}$ ), l'épaisseur  $\Delta d$  correspondant à une frange d'interférence "temporelle" est alors donnée par:

$$\Delta d (\mu\text{m}) = \frac{\lambda}{2n_f \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \Phi_i}{n_f^2}}} \quad (1)$$

Mesure à partir des spectres

Les spectres en transmission ne comportent pas uniquement des informations spectroscopiques sur les propriétés optiques intrinsèques du matériau condensé, mais également des indications sur la qualité de l'échantillon et son épaisseur. En effet, étant donné la faible épaisseur des films déposés, les faisceaux lumineux plusieurs fois réfléchis à l'intérieur de ceux-ci sont cohérents entre eux et produisent ainsi des interférences modifiant la transmission du film. En dehors des bandes d'absorption, la présence de ces interférences produit des variations de la transmission le long de l'axe des fréquences proportionnelles à  $\cos(4\pi n_f d_f \nu)$  (figure III-5). Ces interférences spectrales sont clairement visible sur la ligne de base.

La mesure de la période,  $\delta\nu$ , de ces franges d'interférences spectrales nous donne également accès à l'épaisseur du film:



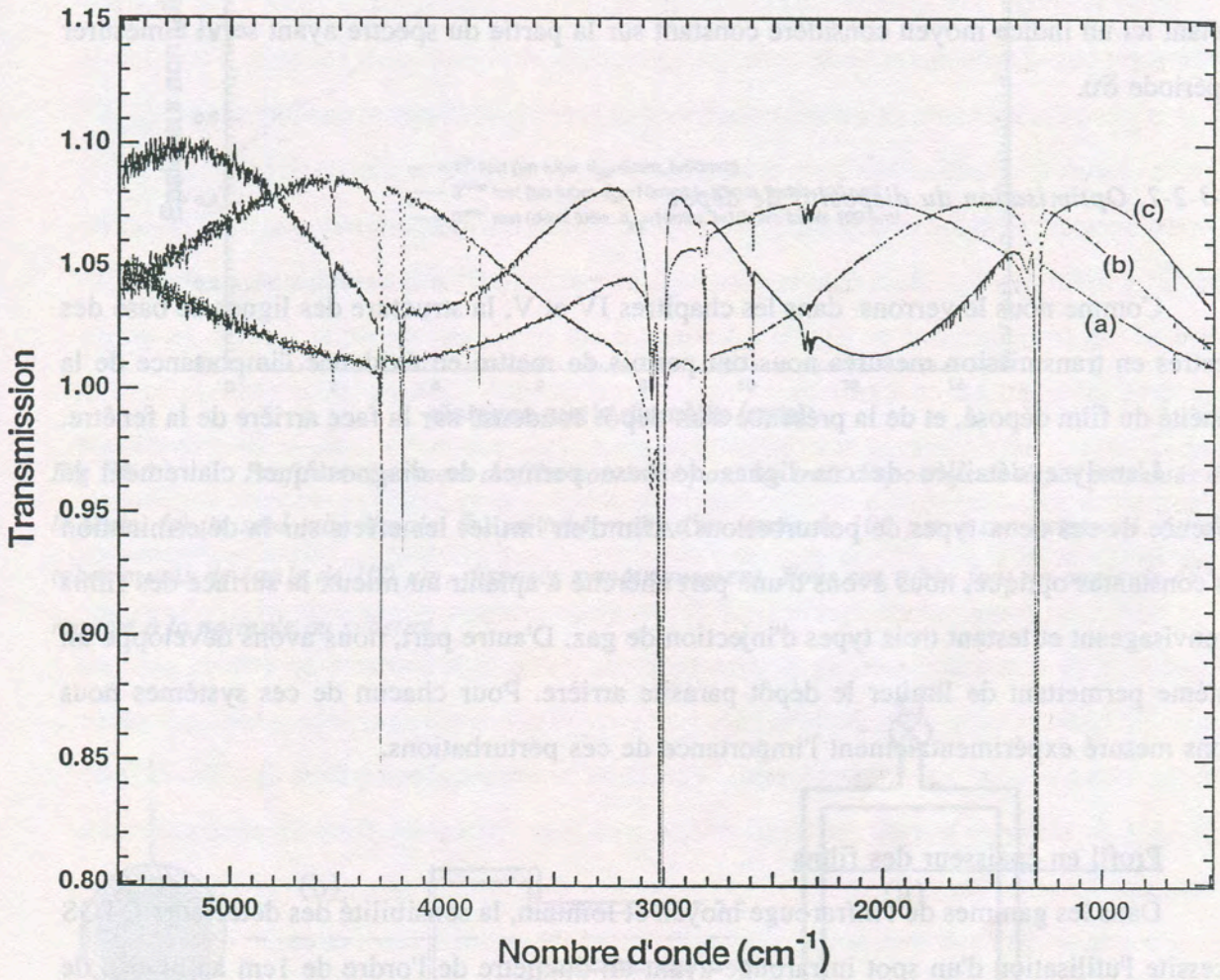


Fig III-5: Spectres du méthane obtenus pour différentes épaisseurs. Les interférences dans la ligne de base correspondent respectivement à  $0.9\ \mu\text{m}$  (a),  $1.25\ \mu\text{m}$  (b) et  $1.8\ \mu\text{m}$  (c).



$$d(\text{cm}) = \frac{1}{2n_f \delta\nu} \quad (2)$$

$n_f$  étant ici un indice moyen considéré constant sur la partie du spectre ayant servi à mesurer la période  $\delta\nu$ .

### III-3-2-2. Optimisation du dispositif de dépôt

Comme nous le verrons dans les chapitres IV et V, la structure des lignes de base des spectres en transmission mesurés nous ont permis de mettre en évidence l'importance de la planéité du film déposé, et de la présence d'un dépôt condensé sur la face arrière de la fenêtre.

L'analyse détaillée de ces lignes de base permet de diagnostiquer clairement la présence de ces deux types de perturbations. Afin d'en limiter les effets sur la détermination des constantes optiques, nous avons d'une part cherché à aplanir au mieux la surface des films en envisageant et testant trois types d'injection de gaz. D'autre part, nous avons développé un système permettant de limiter le dépôt parasite arrière. Pour chacun de ces systèmes nous avons mesuré expérimentalement l'importance de ces perturbations.

#### Profil en épaisseur des films

Dans les gammes de l'infrarouge moyen et lointain, la sensibilité des détecteurs DTGS nécessite l'utilisation d'un spot infrarouge ayant un diamètre de l'ordre de 1cm au niveau de l'échantillon. Cette taille importante du spot fait qu'en présence d'un film dont l'inhomogénéité en épaisseur est suffisamment prononcée, les différentes parties du faisceau infrarouge sondent des épaisseurs différentes. La ligne de base du spectre d'un tel film est alors la somme des interférences spectrales correspondant à ces différentes épaisseurs (eq. 2 et chap. IV-2), et ressemble à une sinusoïde amortie (cf Fig. IV-8). Nous verrons dans le chapitre V que la modélisation d'un tel spectre permet d'obtenir l'épaisseur moyenne du film.



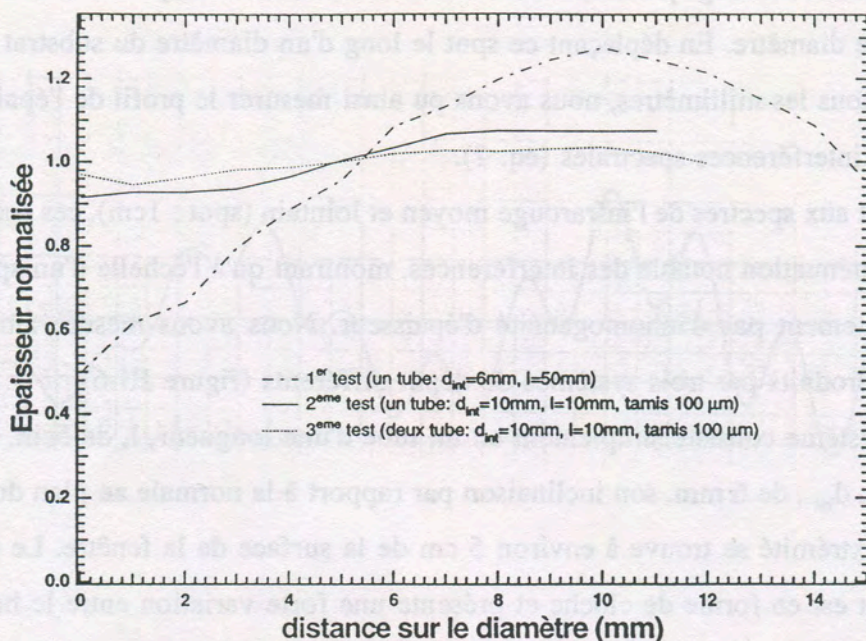


Fig III-6: Profils en épaisseur du film condensé pour les trois dispositifs de dépôt présentés dans le texte. (a) un seul tube simple, (b) un tube muni d'un tamis de 100 μm à son extrémité, (c) deux tubes munis de tamis de 100 μm, disposés symétriquement. Tous ces tubes font un angle de 45° par rapport à la normale au substrat.

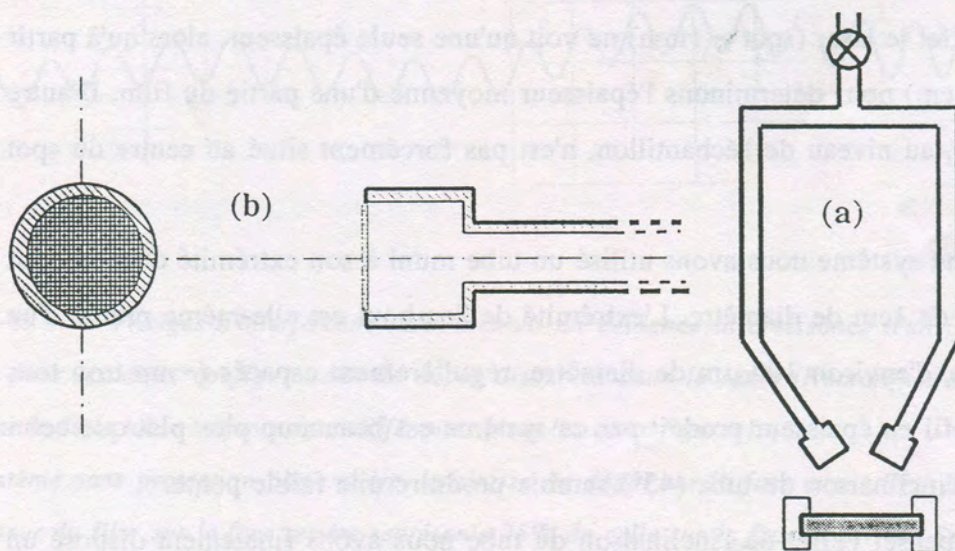


Fig III-7: (a) Tuyauterie entre la microvanne de réglage des débits de gaz et la cellule de dépôt. Des deux côtés le parcours est identique. (b) Vue de face et de profil de l'extrémité des tubes de dépôt avec tamis 100 μm.



Par contre, dans l'infrarouge proche, le détecteur InSb, très sensible, permet l'utilisation d'un spot de 2 mm de diamètre. En déplaçant ce spot le long d'un diamètre du substrat et en mesurant un spectre tous les millimètres, nous avons pu ainsi mesurer le profil de l'épaisseur du film à partir des interférences spectrales (eq. 2).

Contrairement aux spectres de l'infrarouge moyen et lointain (spot : 1cm), ces spectres ne présentent pas d'atténuation notable des interférences, montrant qu'à l'échelle d'un spot de 2mm il n'y a pratiquement pas d'inhomogénéité d'épaisseur. Nous avons mesuré ainsi les profils en épaisseur produits par trois systèmes de dépôt différents (figure III-6)

Le premier système consiste simplement en un tube d'une longueur,  $l$ , de 5cm, ayant un diamètre intérieur,  $d_{int}$ , de 6 mm, son inclinaison par rapport à la normale au plan du film étant de  $45^\circ$  et son extrémité se trouve à environ 5 cm de la surface de la fenêtre. Le profil en épaisseur résultant est en forme de cloche et présente une forte variation entre le bord et le centre (facteur 2.6). Ceci est essentiellement dû au fait que le jet conique de gaz sortant du tube possède une densité variant avec l'angle de sortie. Henry (1971) préconise l'utilisation d'un dimensionnement  $l/d_{int}=1$ , qui permet l'obtention d'un film dont la variation d'épaisseur entre le bord et le centre est de l'ordre de 10%. Avec ce premier système de dépôt, les écarts d'épaisseur entre la mesure laser et la mesure à partir des interférences spectrales peuvent atteindre 50%. En effet le laser (spot  $\sim 1$ mm) ne voit qu'une seule épaisseur, alors qu'à partir du spectre (spot  $\sim 1$ cm) nous déterminons l'épaisseur moyenne d'une partie du film. D'autre part le spot du laser, au niveau de l'échantillon, n'est pas forcément situé au centre du spot infrarouge.

Pour le second système nous avons utilisé un tube muni à son extrémité d'un embout de 1 cm de long, et de 1cm de diamètre. L'extrémité de l'embout est elle-même munie d'un tamis percé de trous, d'environ 100  $\mu$ m de diamètre, régulièrement espacés ( $\sim$  un trou tous les 100  $\mu$ m). Le profil en épaisseur produit par ce système est beaucoup plus plat que celui du précédent, mais l'inclinaison du tube ( $45^\circ$ ) semble produire une faible pente.

Afin de compenser l'effet de l'inclinaison du tube nous avons finalement disposé un second tube identique symétriquement au premier (figure III-4). Pour être sûr d'avoir un flux de gaz équivalent dans ces deux tubes la forme et la longueur des tuyauteries d'amenée des gaz sont identiques jusqu'au troisième coude après la microvanne de réglage du débit (figure



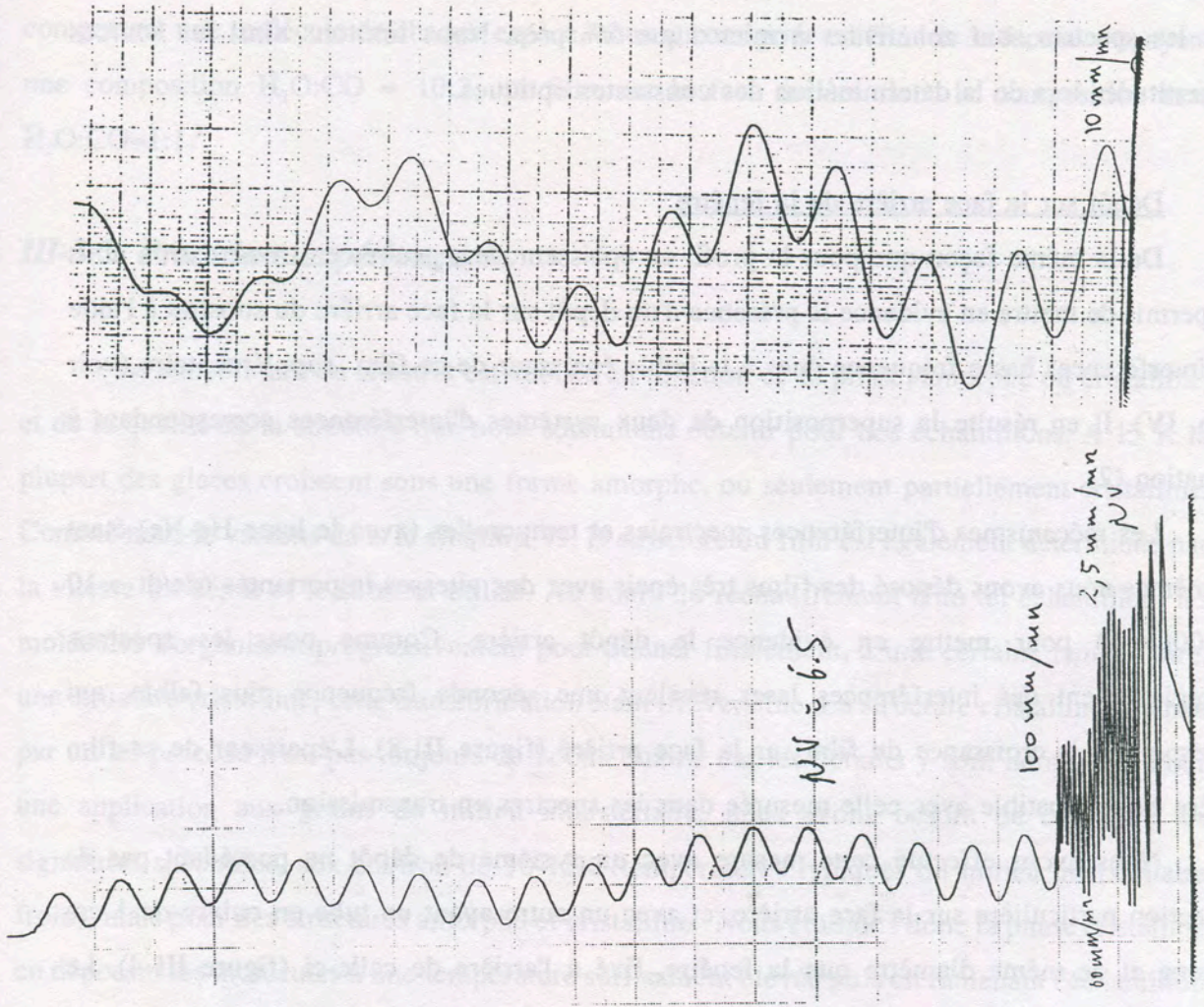


Fig III-8: Franges d'interférence laser mettant en évidence la croissance d'un film sur la face arrière pour les deux configurations de dépôt discutées dans le texte (Remarque: Les vitesses de défilement de la table traçante sont différentes pour les deux figures).

(a) Système sans protection particulière, la vitesse de dépôt sur la face avant ( $N_2$ ) est de  $12 \mu\text{m/h}$ , l'épaisseur du film sur la face arrière représente 25% de celle sur la face avant. (b) Système avec un tube protégeant la face arrière, la vitesse du dépôt (CO) est de  $180 \mu\text{m/h}$ , et le rapport d'épaisseur arrière/avant de 10%



III-7). Le profil en épaisseur que nous obtenons est pratiquement plan avec des variations de l'ordre de  $\pm 4\%$ . Grâce à ce troisième dispositif, les mesures des épaisseurs avec le laser et avec les spectres sont cohérentes à mieux que 5% près. Nous limitons ainsi les sources d'incertitudes lors de la détermination des constantes optiques.

#### Dépôt sur la face arrière de la fenêtre

De la même façon que pour le profil en épaisseur, les spectres en transmission nous ont permis de mettre en évidence la présence d'un dépôt sur la face arrière du substrat à l'aide des interférences basse fréquence dues à la faible épaisseur de ce film supplémentaire (voir chap. IV). Il en résulte la superposition de deux systèmes d'interférences correspondant à l'équation (2).

Les mécanismes d'interférences spectrales et temporelles (avec le laser He-Ne) étant les mêmes nous avons déposé des films très épais avec des vitesses importantes ( $de/dt \sim 10$  à  $200\mu\text{m/h}$ ) pour mettre en évidence le dépôt arrière. Comme pour les spectres, l'enregistrement des interférences laser révèlent une seconde fréquence plus faible, qui correspond à la croissance du film sur la face arrière (figure III-8). L'épaisseur de ce film arrière est compatible avec celle mesurée dans les spectres en transmission.

Nous avons effectué cette mesure avec un système de dépôt ne possédant pas de protection particulière sur la face arrière, et avec un autre ayant un tube en cuivre de 1 cm de long et de même diamètre que la fenêtre, fixé à l'arrière de celle-ci (figure III-4). Le contact thermique entre ce tube et le porte fenêtre est assuré par un joint indium. Le tube empêche donc les molécules d'arriver sur la face arrière en limitant l'angle solide par lequel l'arrière de la fenêtre voit les parois de la cellule, mais également en les piégeant par condensation. Dans la première configuration l'épaisseur sur la face arrière représente 25% de celle sur la face avant, alors que dans la seconde nous avons environ 10%. Nous devons toutefois considérer deux cas différents en fonction de la température de condensation de la molécule déposée. En effet, l'écran thermique, dont la température se situe vers 60K, joue également le rôle de piège pour les molécules qui condensent encore à cette température ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ); celles-ci ont un dépôt sur la face arrière de l'ordre de 2%. Par contre, pour les molécules plus volatiles le dépôt sur la face arrière représente 7 à 10% de celui sur la face avant. Il en résulte une différenciation entre ces deux types de molécules qui peut être



gênante lors de l'étude de mélanges, car la composition des deux films ne sera pas la même. Par exemple, dans l'hypothèse où ces rapports sont conservés, lors du dépôt d'un mélange comportant une molécule de chaque espèce, nous aurons pour un film de la face avant, ayant une composition  $H_2O:CO = 10:2$ , un film sur la face arrière dont la composition sera  $H_2O:CO=1:1$ .<sup>2</sup>

### III-3-3. Procédure expérimentale

La température du substrat est choisie en fonction de la phase, amorphe ou cristalline, et de la qualité de la structure que nous souhaitons obtenir pour nos échantillons. A 15 K la plupart des glaces croissent sous une forme amorphe, ou seulement partiellement cristalline. Comme nous le verrons dans le chapitre VI, la structure du film est également déterminée par la vitesse du dépôt et le substrat utilisé. Au cours du réchauffement d'un tel échantillon, les molécules s'organisent progressivement pour donner finalement, à une certaine température, une structure cristalline, cette transformation étant irréversible. La structure cristalline obtenue par un tel procédé n'est pas toujours de bonne qualité car les défauts y sont nombreux. Pour une application aux grains du milieu interstellaire, nous avons besoin de connaître les signatures spectrales, aux environ de 10-15K (températures typiques du milieu interstellaire froid), mais pour des structures amorphe et cristalline. Nous étudions donc la phase cristalline en déposant les molécules à une température suffisamment élevée puis en ramenant l'échantillon à 15K, la structure amorphe est elle obtenue à 15K.

Dans la pratique, les films sont déposés à la température souhaitée sur le substrat avec une vitesse comprise entre 0.5 et  $1\mu\text{m/h}$ . Le dépôt est régulièrement interrompu pour prendre des spectres en transmission de films de différentes épaisseurs. La microvanne nous permet de maintenir une vitesse de dépôt constante entre deux dépôts successifs. Le dépôt est définitivement stoppé avant que la bande d'absorption la plus forte du spectre ne sature

---

<sup>2</sup> En prenant, dans le cas des molécules pures, un rapport entre le dépôt sur la face arrière et celui de la face avant de 10% pour CO, et de 2% pour  $H_2O$ .



(transmission < 5%)<sup>3</sup>. A ce moment, soit nous arrêtons là l'expérience, soit nous faisons subir un cycle thermique à l'échantillon en prenant des spectres aux différentes températures pour déterminer son influence sur les constantes optiques.

## III-4. Saisie des spectres

### III-4-1. Le spectromètre

Le spectromètre utilisé est un spectromètre commercial à Transformée de Fourier NICOLET 800. Sa résolution spectrale peut atteindre 0.1 cm<sup>-1</sup>. Le schéma et le fonctionnement de ce spectromètre sont classiques (figure III-9) (Griffiths et Haseth, 1986).

La source, la séparatrice et le détecteur changent selon la gamme infrarouge de mesures souhaitée (Tableau III-1).

Le banc du spectromètre est purgé avec de l'air purifié (filtrage de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> atmosphériques) de manière à minimiser et stabiliser les absorptions liées à ces deux molécules. Deux manchons en film plastique souple constituent un raccord suffisamment étanche entre le spectromètre et les fenêtres de la cellule. Ce raccord n'étant pas rigide, il ne transmet pas les vibrations du cryostat vers le spectromètre.

Dans l'infrarouge proche et moyen, un alignement dynamique, assisté d'un laser, permet de compenser les desalignements du miroir mobile en corrigeant la position du miroir fixe au cours de l'acquisition de l'interférogramme. Par contre, dans l'infrarouge lointain, la séparatrice Si ne permet pas le fonctionnement de ce dispositif, c'est pour cette raison que nous devons faire la chasse à toutes les vibrations mécaniques susceptibles de perturber la stabilité de l'interférogramme.

---

<sup>3</sup> L'utilisation de ces différents dépôts sera explicitée dans le chapitre V.



Tableau III-1

	Infrarouge proche 0.8-5 $\mu\text{m}^a$	Infrarouge moyen 5-25 $\mu\text{m}^a$	Infrarouge lointain 15-200 $\mu\text{m}^a$
Source	Quartz-Halogène	Globar	Globar
Séparatrice	CaF <sub>2</sub>	Germanium / KBr	Silicium
Détecteur	InSb, refroidi à l'azote liquide	DTGS, protégé par une fenêtre en KBr	DTGS, protégé par une fenêtre en polyéthylène

### III-4-2. Les spectres

Avant chaque expérience, un spectre en flux, servant de référence, est mesuré sur le substrat seul, généralement à la température du premier dépôt. La durée des expériences n'excédant pas une journée, et le spectromètre étant stable sur cette période, il n'est pas nécessaire de prendre un second spectre de référence en fin d'expérience. Les spectres en flux de l'échantillon saisis pendant l'expérience sont divisés par le spectre de référence (background). Nous obtenons ainsi un spectre en transmission nettoyé de la fonction de

---

<sup>a</sup> Ces gammes maximales sont données à titre indicatif, car elles dépendent des fenêtres optiques utilisées



l'instrument et du flux de la source.

La qualité des spectres (rapport signal/bruit) dépend de l'optimisation de nombreux paramètres du spectromètre: vitesse du miroir, choix des filtres numériques, diamètre du faisceau infrarouge... Chaque spectre est la moyenne statistique d'un grand nombre d'acquisitions, typiquement 400 pour la référence et 100 pour les autres spectres, qui conduit à un rapport signal sur bruit de l'ordre de 2000 à 2500  $\text{cm}^{-1}$ .

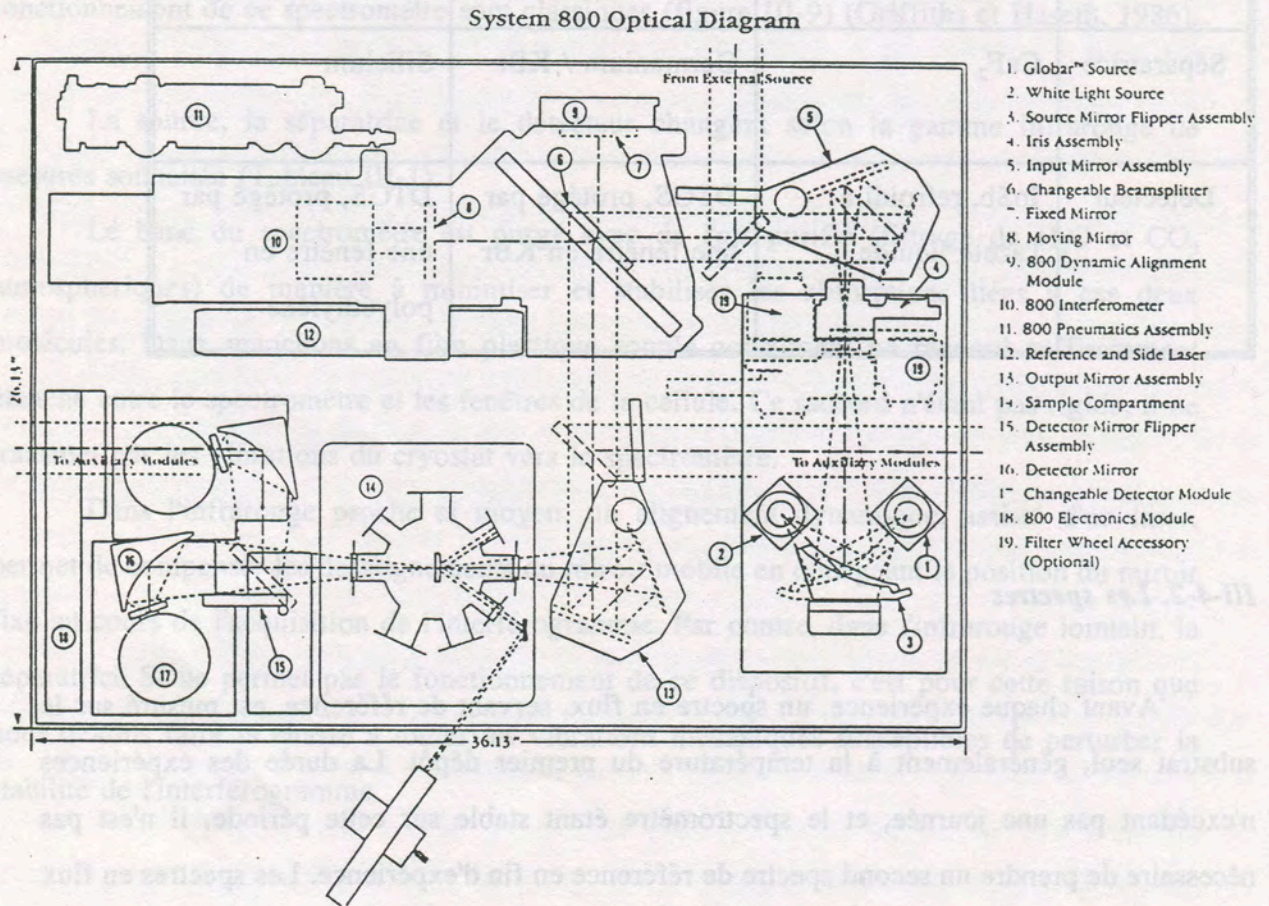


Fig III-9: Schéma du spectromètre NICOLET 800



## Chapitre IV

# Modélisation du transfert optique dans le système expérimental

La phase critique du calcul des constantes optiques consiste certainement dans la modélisation du transfert optique dans le système expérimental. Par système expérimental nous entendons le ou les films condensés sur le substrat, et le substrat lui-même. En effet, les fenêtres extérieures de l'enceinte n'interviennent pas dans cette modélisation car leurs interfaces ne sont pas modifiées au cours d'une expérience. La procédure expérimentale d'enregistrement des spectres permet donc de s'affranchir de leur influence, grâce à la division par le spectre "background".

Les différentes expressions théoriques du transfert optique sont destinées, en particulier, à reproduire les lignes de base des spectres (continuum en dehors des bandes



d'absorption), et permettre ainsi de traiter les spectres expérimentaux. Ces spectres pourront également être simulés grâce à ces expressions.

Comme nous le verrons dans ce chapitre, un système idéal représenté par un film homogène, et parfaitement plan-parallèle, sur un substrat épais (§ IV-3) ne suffit pas à décrire correctement le transfert optique du système réel. Le modèle prend donc en compte plusieurs types de perturbations liées à la technique de dépôt utilisée.

## IV-1. Réflexions et réfractions aux interfaces

L'ensemble film+substrat peut être considéré comme la succession de trois interfaces séparées entre elles par deux épaisseurs caractéristiques (celle du film, et celle du substrat).

Dans la suite nous suivrons Vasicek (1960), en utilisant pour les matériaux absorbants la notation destinée aux métaux, même si leur comportement absorbant n'est que très localisé dans le spectre, comme dans le cas des glaces par exemple. Les matériaux n'ayant aucune absorption dans la gamme spectrale considérée seront appelés diélectriques (c'est le cas en général des fenêtres optiques utilisées).

Le modèle utilise en partie la formulation de Fresnel (Vasicek, 1960 ; Heavens, 1955) faite pour l'optique géométrique. Les coefficients de Fresnel en amplitude sont bien déterminés dans le cas d'un dioptre délimitant deux milieux non absorbants. Soient deux milieux, l'un d'indice  $m_1=n_1$  et l'autre d'indice  $m_2=n_2$ . Les coefficients de transmission en amplitude, pour les deux sens sont alors:

$$t_{12} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{et} \quad t_{21} = \frac{2n_2}{n_1 + n_2} \quad (1)$$

Le coefficient  $t_{12}$  traite le cas de la transmission du milieu 1 vers le milieu 2. Pour les coefficients de réflexion nous avons:



$$r_{12} = \frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{et} \quad r_{21} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (2)$$

Lorsqu'on traite de milieux absorbants, nous ne pouvons pas faire une généralisation des coefficients précédents, comme cela est couramment admis, en remplaçant les indices réels  $n$ , par les indices complexes  $m = n + ik$ . Salzberg a montré en 1948 que la loi de conservation de l'énergie, au niveau d'un dioptre, ne peut pas se résumer au fait que la somme des énergies transmises et réfléchies est égale à l'énergie incidente:

$$I_t + I_r = 1 \quad (3)$$

En effet en partant du calcul du vecteur Poynting, de l'onde transmise d'un milieu (1) vers un milieu (2), il montre qu'un troisième terme apparaît. Ce terme est une combinaison croisée des champs magnétique et électrique, et pourrait être dû à des interférences entre le rayon incident et le rayon réfléchi:

$$I_t + I_r + I_i = 1 \quad (4)$$

Avec  $I_i$  pouvant s'écrire sous la forme:

$$I_i \propto \text{Im}(\mathbf{m}_1) \text{Im}(\mathbf{r}_{12}) \quad (5)$$

Les lettres en caractère gras désignent des nombres complexes.

Salzberg remarque également que le comportement de ce troisième terme ne permet pas d'obtenir des coefficients de transmission et de réflexion généralisés à tous les types de dioptres plans.

Lorsque le premier milieu n'est pas absorbant ce terme s'annule car  $m_1$  est réel. Un



autre moyen d'annuler  $I_i$  est d'avoir un coefficient de réflexion  $r_{12}$  réel (c'est à dire lorsque  $k_1/n_1 = k_2/n_2$ , ce qui est un cas particulier). La généralisation des coefficients de Fresnel pose donc des problèmes lorsqu'on traite de la transmission d'un milieu absorbant vers un autre milieu.

En partant de ces considérations énergétiques, Vasicek (1960) montre que dans le cas d'un dioptre séparant un milieu absorbant d'une part (métal, d'indice  $m_m = n_m + ik_m$ ) et un milieu non absorbant (diélectrique, d'indice  $m_d = n_d$ ), d'autre part, les coefficients de Fresnel deviennent dissymétriques, selon le sens de propagation considéré. Dans le sens diélectrique-métal le coefficient de Fresnel en transmission, pour l'amplitude, doit s'écrire :

$$t_{dm} = \frac{2n_d}{n_d + m_m} = t_{dm} e^{i\delta} t_{dm} \quad (6)$$

Vasicek explique et montre que le calcul de l'énergie transmise, à partir d'un coefficient que l'on écrirai  $t_{md} = 2m_m / (m_m + n_d)$ , pour le sens métal-diélectrique, ne permet pas vraiment un bilan d'énergie au niveau du dioptre car l'énergie du troisième terme de l'équation (4) n'est pas prise en compte. Il propose alors un coefficient de transmission permettant d'obtenir l'énergie non réfléchié par le dioptre (représentée par les deux termes  $I_i$  et  $I_j$  de l'équation (4)):

$$t_{md} = \frac{2n_m}{n_d + m_m} = t_{md} e^{i\delta} t_{md} \quad (7)$$

Pour les coefficients de réflexions en amplitude, on observe une disharmonie semblable, mais cette fois-ci Vasicek (1960) les déduit en considérant les conditions aux limites d'un film mince absorbant (voir paragraphe IV-2-2). Pour la direction diélectrique-métal le coefficient de réflexion prend la forme:



$$r_{dm} = \frac{m_m - n_d}{m_m + n_d} = r_{dm} e^{i\delta_{r_{dm}}} \quad (8)$$

alors que dans le sens métal - diélectrique:

$$r_{md} = \frac{n_d - m_m^*}{m_m + n_d} = r_{md} e^{i\delta_{r_{md}}} \quad (9)$$

La notation (\*) représente le complexe conjugué.

Pour le coefficient de réflexion  $r_{md}$ , le fait d'utiliser  $m_m^*$  dans cette formulation ne présente pas de différence pour le module, par rapport à un coefficient qui s'écrirait  $r_{md} = (n_d - m_m)/(n_d + m_m)$ . Néanmoins, il introduit une phase différente, ce qui est important lorsqu'on traite de phénomènes interférenciels comme dans le cas des films minces.

A partir des équations (6) et (7) nous voyons que les phases des coefficients de transmission sont égaux:

$$\delta_{t_{dm}} = \delta_{t_{md}} = \frac{1}{2} \Psi \quad \text{avec} \quad \arctan\left(\frac{1}{2} \Psi\right) = \frac{-k_m}{n_d + n_m} \quad (10)$$

Pour trouver la relation entre les phases des coefficients de réflexion transformons d'abord l'expression de  $r_{md}$  :

$$r_{md} = -\frac{m_m^* - n_d}{m_m^* + n_d} \frac{n_d + m_m^*}{m_m + n_d} \quad (11)$$

En comparant cette formulation à l'expression de  $r_{dm}$  nous pouvons en déduire la relation suivante entre ces deux coefficients:



$$I_{md} = -I_{dm} e^{-i\delta_{r_{dm}}} e^{i\psi} \quad (12)$$

La relation entre les phases des coefficients de réflexion s'écrit alors:

$$\delta_{r_{dm}} = -\delta_{r_{md}} + \psi + \pi \quad (13)$$

Le fait d'écrire les coefficients en amplitude de cette façon, nous permet de satisfaire le principe de réversibilité (Vasicek, 1960), sous la forme:

$$t_{md} t_{dm} - r_{md} r_{dm} = \exp(i\psi)$$

Les coefficients de réflexion, en terme d'intensité, sont obtenus en multipliant les coefficients précédents par leur complexe conjugué, quelque soit le sens de propagation considéré :

$$R_{ij} = r_{ij} r_{ij}^* \quad (15)$$

Nous voyons bien ici que les coefficients dérivés par Vasicek (1960) ne changent rien quant à l'énergie réfléchié par une interface.

Pour le coefficient de transmission en intensité nous avons la relation:

$$T_{ij} = t_{ij} t_{ij}^* \frac{n_j}{n_i} \quad (16)$$

Au niveau d'une interface, la loi de conservation de l'énergie est donc respectée:

$$T_{ij} + R_{ij} = 1.$$



Dans la suite de ce travail, nous avons décidé de travailler avec les coefficients déduits par Vasicek (1960), décrits ci-dessus, car, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, ils satisfont les différentes conditions aux limites d'un film mince absorbant.

## IV-2 Système optique simple

Dans cette partie, nous décrivons le système expérimental dans le cas idéal, c'est à dire lorsque le film est plan-parallèle et homogène. Dans le but de reproduire ultérieurement les spectres expérimentaux, nous exprimons tout d'abord le transfert optique dans le substrat seul. En effet, pendant chaque expérience, les spectres du flux transmis à travers le film et le substrat sont divisés par un spectre du flux transmis à travers le substrat seul (spectre de référence, ou background), enregistré avant le dépôt du film, ceci afin de supprimer la fonction instrumentale et obtenir ainsi des spectres en transmission "normalisée".

### IV-2-1. substrat seul

Vasicek (1960) définit une délimitation entre films épais et films minces par rapport à une épaisseur optique  $n_f d_f = 2.5\lambda$ ,  $d_f$  étant l'épaisseur du film,  $\lambda$  une longueur d'onde moyenne du visible, et  $n_f$  l'indice de réfraction du film. Pour lui, cette frontière correspond plus à une limitation de la résolution des franges d'interférence par l'oeil humain dans le visible, entraînant une limite pour  $d \sim 1\mu\text{m}$ .

Si nous rendons cette définition moins restrictive, et plus moderne, nous pouvons dire que nous avons un film mince tant que notre spectromètre résoud les interférences générées dans l'épaisseur du film. Pour une résolution spectrale de  $1\text{cm}^{-1}$  et pour un indice du film de l'ordre de 1.5 l'épaisseur limite sera donc d'environ 3mm.

Dans la pratique, nous verrons que les inhomogénéités en surface et dans le volume ramènent cette limite bien en deça de  $100\mu\text{m}$ , quelle que soit la résolution utilisée. Dans la suite de ce travail, nous ne ferons pas de distinction particulière entre films minces et films



épais. Nous tiendrons compte des interférences lorsqu'elles seront mises en évidence expérimentalement, en menant alors les calculs par les amplitudes. En revanche, lorsque ces interférences ne sont pas visibles dans le spectre, nous travaillons directement avec les intensités.

Ainsi, pour la fenêtre substrat nous faisons l'hypothèse que son épaisseur (2 mm ou 1 mm) est suffisante pour que les interférences lumineuses, dues aux réflexions multiples dans le substrat, ne soient pas cohérentes. C'est effectivement ce que nous constatons pour un substrat en iodure de césium (CsI), car ses défauts de planéités, de parallélisme et de qualité de surface sont généralement supérieurs aux longueurs d'ondes utilisées (2-200  $\mu\text{m}$ ). Mais nous avons remarqué que, pour des spectres réalisés sur des échantillons déposés sur un substrat en silicium cristallin poli, de 1mm d'épaisseur, nous pouvions observer, dans certaines régions du spectre, des interférences ayant une fréquence de l'ordre de  $1\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux interférences devant avoir lieu dans le substrat (pur  $n_{\text{Si}}=3.5$ ,  $d=1\text{mm}$ , la période des interférences spectrales est de  $1.4\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure IV-1). Ces interférences ont une amplitude irrégulière et nettement inférieure aux valeurs théoriques, elles sont importantes vers l'infrarouge lointain et disparaissent complètement dans l'infrarouge proche. Comme nous le verrons dans le paragraphe IV-3-2, ceci est probablement dû à une irrégularité de l'épaisseur du substrat ( $\Delta d \sim \lambda$ ) qui fait que plus la longueur d'onde diminue, plus la cohérence du faisceau plusieurs fois réfléchi disparaît. De plus les variations de température, donc d'indice du substrat, entre la mesure du spectre de référence et celui du système film/substrat, altèrent également l'aspect général des franges d'interférence dans le spectre en transmission normalisée.

Cette différence entre le substrat en silicium cristallin et le substrat en iodure de césium peut s'expliquer simplement en prenant en compte la qualité du matériau, en terme de rugosité de surface. En effet, un substrat en silicium a une inhomogénéité de surface probablement inférieure à quelques microns pour 1 mm d'épaisseur. Néanmoins nous n'avons pas considéré ces interférences car nous avons essentiellement travaillé sur des substrats en CsI. De plus, tenir compte de ce phénomène compliquerait inutilement les calculs, d'autant plus que les interférences observées dans le silicium ne sont que partiellement cohérentes.



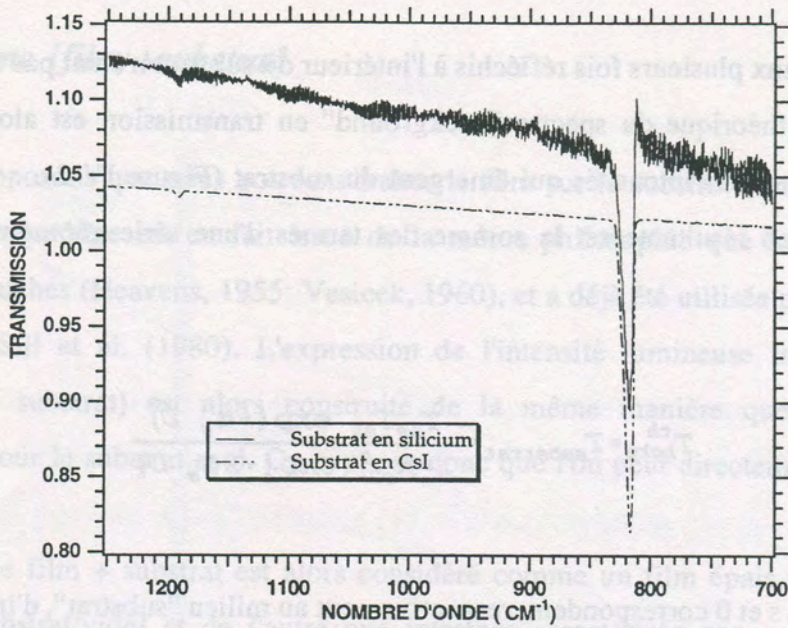


Fig. IV-1: Comparaison de deux spectres de  $C_2H_6$  réalisés sur deux substrats différents. Les deux films d'éthane ont une épaisseur comparable d'environ  $1.5 \mu m$ . Des interférences à très basses fréquences ( $\sim 1.4 \text{ cm}^{-1}$ ) apparaissent clairement sur le spectre réalisé avec un substrat en silicium cristallin, alors qu'aucune n'est visible sur le spectre obtenu avec un substrat en CsI. Un battement dans le système d'interférences, ayant une période d'environ  $80 \text{ cm}^{-1}$ , vient également se superposer. Il est dû à une variation de la température (et donc de l'indice  $n$ ) du substrat entre la mesure du spectre de référence, et celle de la transmission du système film/substrat. L'écart de transmission entre les deux lignes de base est essentiellement dû à la différence entre les indices de réfraction des deux substrats ( $n_{CsI} \sim 1.7$ , et  $n_{Si} \sim 3.7$ ).

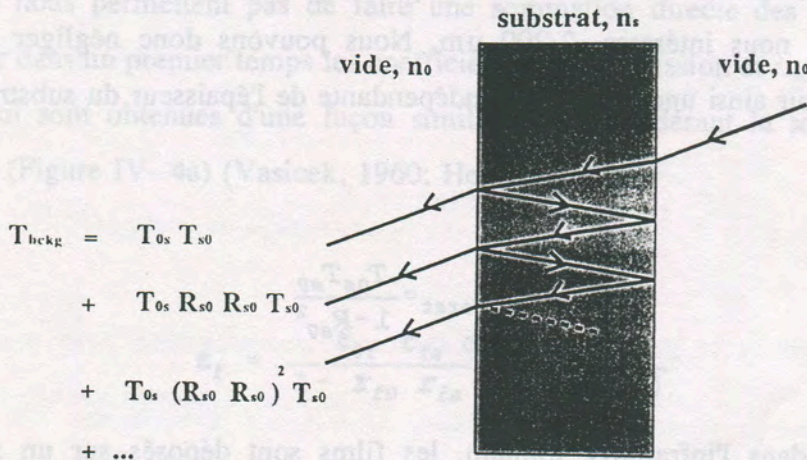


Fig IV-2: Contribution des différentes intensités plusieurs fois réfléchies à l'intensité totale transmise par le substrat.



Les faisceaux plusieurs fois réfléchis à l'intérieur du substrat n'étant pas cohérents entre eux, l'expression théorique du spectre "background" en transmission est alors directement obtenue en sommant les intensités qui émergent du substrat (Figure IV-2).

L'expression résultante est la somme des termes d'une série géométrique de raison  $R_{s0} \exp(-2\alpha_s D)$ :

$$T_{bckg}^{th} = T_{substrat} = \frac{T_{0s} T_{s0} \exp(-\alpha_s D)}{1 - R_{s0}^2 \exp(-2\alpha_s D)} \quad (17)$$

Les lettres s et 0 correspondent, respectivement au milieu "substrat", d'indice  $m_s = n_s + ik_s$ , et au milieu "vide", d'indice  $m_0 = 1$ . Le terme  $\exp(-\alpha_s D)$  exprime l'atténuation de la lumière, due à l'absorption dans le substrat au cours d'un passage de longueur D. D étant l'épaisseur du substrat, dans le cas d'une incidence normale  $\alpha_s$  est le coefficient de Beer-Lambert,  $\alpha_s = 4\pi\nu k_s$ , où  $\nu$  est le nombre d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$  si D est en cm).

Quel que soit le substrat utilisé, la partie imaginaire de son indice de réfraction est suffisamment petite pour que l'on néglige son effet sur les coefficients de réflexion et de réfraction. Pour  $T_{0s}$  et  $R_{s0}$  nous utilisons donc les formulations (1) et (2). Une simplification supplémentaire peut être faite dans l'infrarouge moyen, car la partie imaginaire de l'indice complexe de réfraction du substrat en CsI est très petit ( $k_s \ll 10^{-3}$ ) sur l'ensemble du domaine spectroscopique qui nous intéresse, 2-200  $\mu\text{m}$ . Nous pouvons donc négliger les termes d'absorption et obtenir ainsi une expression indépendante de l'épaisseur du substrat.

$$T_{bckg}^{th} = T_{substrat} = \frac{T_{0s} T_{s0}}{1 - R_{s0}^2} \quad (18)$$

Par contre, dans l'infrarouge lointain, les films sont déposés sur un substrat en polyéthylène basse densité dont la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe est de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-2}$  sur toute la gamme, nous utilisons donc l'équation complète (17).



#### IV-2-2. système [film + substrat]

Nous supposons que nous pouvons traiter le film sur le substrat comme une simple interface. Cette hypothèse est en fait issue de la même philosophie que le traitement des systèmes multicouches (Heavens, 1955; Vasicek, 1960), et a déjà été utilisée pour un film sur un substrat par Sill et al. (1980). L'expression de l'intensité lumineuse transmise par le système [film + substrat] est alors construite de la même manière que celle obtenue précédemment pour le substrat seul. On suppose donc que l'on peut directement sommer les intensités.

L'ensemble film + substrat est alors considéré comme un film épais ayant d'un côté une interface [substrat/vide] et de l'autre une interface caractérisée par un coefficient de transmission en intensité,  $T_f$ , du vide au milieu substrat, et un coefficient de réflexion,  $R'_f$ , dans le sens opposé (i. e. du milieu substrat au vide, voir la figure IV-3).

Les caractéristiques permettant de décrire spectroscopiquement le film sont l'épaisseur,  $d_f$ , et l'indice de réfraction complexe,  $m_f = n_f + ik_f$ .

Afin d'obtenir l'expression complète de la transmission à travers le film et le substrat, nous devons donc tout d'abord déterminer les coefficients de transmission et de réflexion en intensité du film seul délimité par deux milieux semi-infinis ( $m_0$  pour le vide et  $m_s$  pour le substrat). Cette fois-ci, les interférences qui prennent place dans le film, dues aux réflexions multiples, ne nous permettent pas de faire une sommation directe des intensités. Nous dérivons donc dans un premier temps les coefficients en transmission et en réflexion pour les amplitudes qui sont obtenues d'une façon similaire en considérant la somme d'une suite géométrique (Figure IV- 4a) (Vasicek, 1960; Heavens, 1955):

$$t_f = \frac{t_{0f} t_{fs} \exp(+i\delta_f)}{1 - r_{f0} r_{fs} \exp(+2i\delta_f)} \quad (19)$$

$\delta_f$  est la différence de marche introduite par l'épaisseur du film, et s'exprime de la façon suivante:



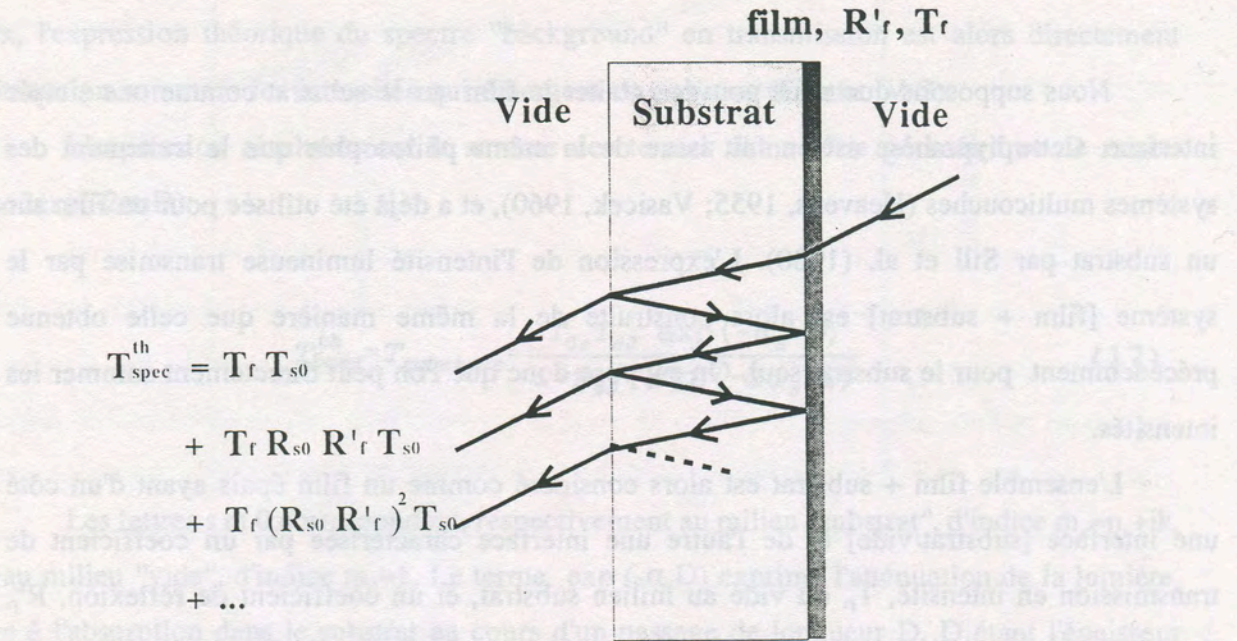


Fig IV-3: Sommation des différentes intensités pour l'ensemble film + substrat. Le film est ici considéré comme une simple interface.

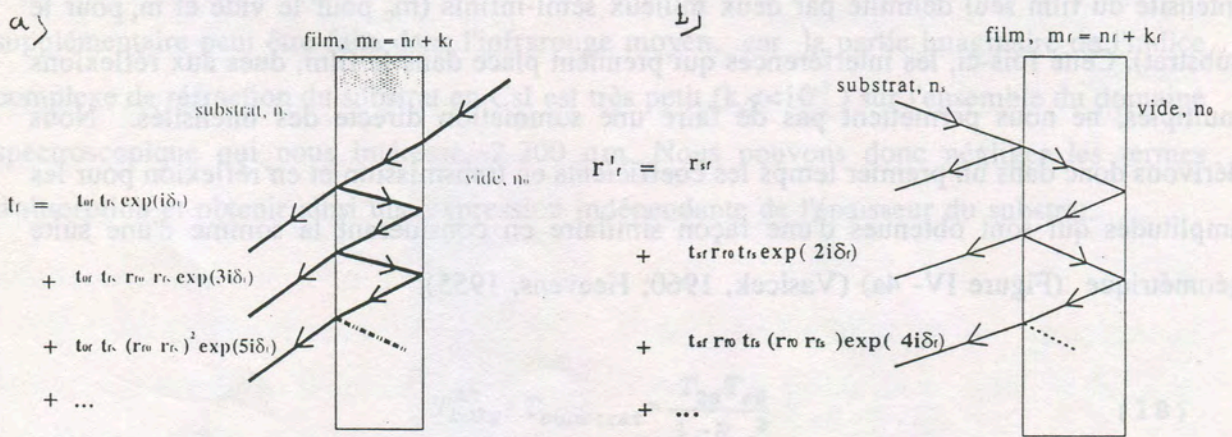


Fig IV-4: Film mince séparé par deux milieux semi-infinis. Contribution des différentes amplitudes plusieurs fois réfléchies pour le coefficient de réflexion en amplitude total (a), et pour le coefficient de transmission en amplitude total (b).



$$\delta_f = 2\pi u m_f d_f \quad (20)$$

Les déphasages supplémentaires de  $\pi$ , généralement ajoutés à la différence de marche pour traiter les réflexions vitreuses, sont ici directement compris dans les phases des coefficients de réflexion.

La différence de marche ainsi exprimée étant un nombre complexe, le terme  $\exp(i\delta_f)$  correspond à une onde amortie. Afin de bien discerner les termes d'atténuation et les termes d'interférence, nous pouvons écrire l'équation (19) d'une autre façon :

$$t_f = \frac{t_{0f} e^{i\delta_{t0f}} t_{fs} e^{i\delta_{tfs}} \exp(+i\delta'_f) \exp\left(\frac{-\alpha d_f}{2}\right)}{1 - r_{f0} e^{i\delta_{rf0}} r_{fs} e^{i\delta_{rfs}} \exp(+2i\delta'_f) \exp(-\alpha d_f)} \quad (21)$$

avec,  $\alpha$  le coefficient de Beer-Lambert définit par :

$$\alpha = 4\pi k_f u, \quad (22)$$

et la différence de marche, réelle :

$$\delta'_f = 2\pi u n_f d_f \quad (23)$$

L'expression du coefficient de transmission pour l'intensité est obtenue en multipliant l'équation (21) par son complexe conjugué:



$$T_f = \frac{T_{0f} T_{fs} \exp(-\alpha d_f)}{1 + R_{f0} R_{fs} \exp(-2\alpha d_f) - 2r_{f0} r_{fs} \cos(2\delta'_f + \delta_{r_{f0}} + \delta_{r_{fs}}) \exp(-\alpha d_f)} \quad (24)$$

Il est important de noter ici que le terme  $\exp(-\alpha d_f)$  au numérateur comme au dénominateur exprime l'absorption par le film. Le terme d'absorption au numérateur représente plutôt l'atténuation de l'onde au cours du premier passage alors que les deux termes d'absorption du dénominateur sont plutôt reliés à l'atténuation des rayons qui sont plusieurs fois réfléchis dans le film.

Pour le coefficient de réflexion en intensité du film, nous procédons de la même manière, cependant nous nous intéressons ici à la réflexion qui a lieu au niveau de l'interface substrat/film (Figure IV-4b). Le coefficient de réflexion en amplitude est obtenu en sommant les différents rayons réfléchis :

$$r'_f = \frac{r_{sf} e^{i\delta_{r_{sf}}} + r_{f0} e^{i\delta_{r_{f0}}} (t_{sf} t_{fs} - r_{sf} r_{fs}) \exp(+2i\delta'_f) \exp(-\alpha d_f)}{1 - r_{f0} e^{i\delta_{r_{f0}}} r_{fs} e^{i\delta_{r_{fs}}} \exp(+2i\delta'_f) \exp(-\alpha d_f)} \quad (25)$$

Compte tenu des relations entre les différentes phases (eq. 10 et eq. 13) cette équation devient:

$$r'_f = \frac{r_{sf} e^{i\delta_{r_{sf}}} + r_{f0} e^{i\delta_{r_{f0}}} e^{i\psi} \exp(+2i\delta'_f) \exp(-\alpha d_f)}{1 + r_{f0} e^{i\delta_{r_{f0}}} r_{sf} e^{-i\delta_{r_{sf}}} e^{i\psi} \exp(+2i\delta'_f) \exp(-\alpha d_f)} \quad (26)$$



En multipliant cette expression par son complexe conjugué, nous obtenons pour l'intensité réfléchie:

$$R'_f = \frac{R_{sf} + R_{f0} \exp(-2\alpha d_f) + 2r_{sf} r_{f0} \cos(2\delta'_f + \delta_{r_{f0}} - \delta_{r_{sf}} + \psi) \exp(-\alpha d_f)}{1 + R_{f0} R_{sf} \exp(-2\alpha d_f) + 2r_{sf} r_{f0} \cos(2\delta'_f + \delta_{r_{f0}} - \delta_{r_{sf}} + \psi) \exp(-\alpha d_f)} \quad (27)$$

Nous voyons bien ici que la réflectivité  $R'_f$  est égale à l'unité lorsque  $R_{sf} = 1$ , quelles que soient les valeurs des autres quantités de l'équation 23. De même lorsque l'épaisseur du film est nulle, nous vérifions numériquement que  $R'_f = R_{s0}$ . Cette formulation satisfait donc les différentes conditions particulières.

Le coefficient de transmission  $T_f$ , (eq. 24), peut être écrit avec le même dénominateur que le coefficient  $R'_f$ :

$$T_f = \frac{T_{0f} T_{fs} \exp(-\alpha d_f)}{1 + R_{f0} R_{sf} \exp(-2\alpha d_f) + 2r_{f0} r_{sf} \cos(2\delta'_f + \delta_{r_{f0}} - \delta_{r_{sf}} + \psi) \exp(-\alpha d_f)} \quad (28)$$

Nous pouvons maintenant construire l'expression du système complet [film + substrat]. Cette expression est obtenue de la même façon que l'équation 6, en considérant le film comme une simple interface ayant pour coefficient de transmission,  $T_f$ , dans le sens vide-substrat, et comme coefficient de réflexion,  $R'_f$ , dans le sens substrat-vide.



$$T_{spec}^{th}[f] = \frac{T_f T_{s0}}{1 - R_{s0} R'_f} \quad (29)$$

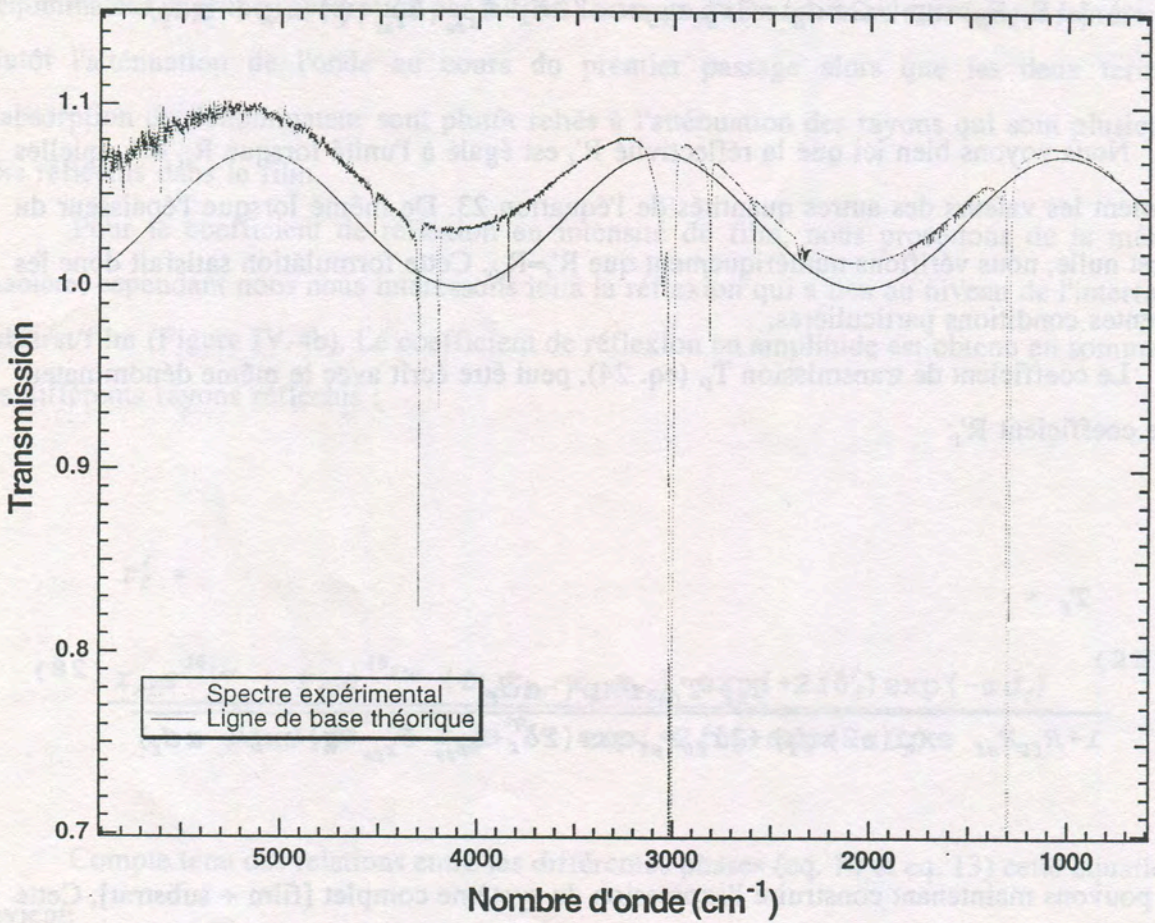


Fig. IV-5: Comparaison d'un spectre du méthane, obtenu à 10K, sur une fenêtre en iodure de césium, et d'une ligne de base théorique obtenue avec les équations (18) et (29) (voir détails des calculs chap. V)



Si, comme dans le cas de l'infrarouge lointain, le substrat utilisé est légèrement absorbant nous rajoutons au numérateur et au dénominateur les termes en  $\exp(-\alpha_s D)$ , comme dans l'équation 17.

### IV-3. Système perturbé

Comme nous le verrons dans le chapitre V, l'utilisation d'une formulation correspondant à une géométrie idéalement plane, ne permet pas de reproduire d'une façon correcte la ligne de base des spectres mesurés en laboratoire ( figure IV-5 ). Ces différences ne peuvent s'expliquer uniquement par une mauvaise qualité des films déposés, car dans ce cas, les effets de la diffusion tendent plutôt à faire passer la ligne de base expérimentale en dessous de celle calculée théoriquement (perte de flux).

Nous avons donc essayé de recenser les différents processus qui pouvaient intervenir au niveau de l'échantillon, en modifiant ainsi les propriétés de transmission de l'ensemble du système expérimental. Le but étant d'inclure ces perturbations expérimentales dans la modélisation du transfert optique.

Nous avons exploré quatre sortes de perturbations pouvant avoir lieu dans notre système expérimental. Ces perturbations sont liées au système de dépôt à partir de la phase gazeuse mais aussi au spectromètre infrarouge. Deux de ces perturbations ont été mesurées et prises en compte dans la modélisation du transfert optique du système [film + substrat]: la présence d'un second dépôt parasite sur la face arrière du substrat et la non-uniformité de l'épaisseur du film ( profil imparfaitement parallèle à la surface du substrat).

Les deux autres perturbations ont été testées mais n'ont pas été incluses dans la modélisation finale car nous montrons que l'effet de la première est négligeable et nous n'avons pas pu mettre en évidence la seconde dans les spectres: la première est une variation de l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale; la seconde est une inhomogénéité structurelle du film, introduite par un gradient d'indice le long de l'épaisseur.

Dans les prochains paragraphes nous développons les expressions théoriques dans ces quatre cas de perturbations. Nous discuterons également de leur influence sur l'aspect général



d'un spectre. Les conséquences quant à la détermination de la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe seront discutées et détaillées dans le chapitre V.

### IV-3-1. dépôt arrière

Nous considérons maintenant que nous avons un dépôt de glace sur la face arrière du substrat en plus du film déposé sur la face avant. Ce genre de perturbation a lieu facilement dans un système de dépôt à partir de la phase gazeuse car toutes les molécules ne viennent pas se condenser directement sur le substrat (voir chap. III). Le dépôt "parasite" sur la face arrière a les mêmes propriétés optiques que le film mince de la face avant ( $m_f = n_f + ik_f$ ), mais son épaisseur est notée  $d_p$ . La présence de ce film parasite implique une nouvelle interface [glace-vide] et la modification de l'interface [substrat-vide] en interface [substrat-glace]. Ces modifications entraînent un changement des coefficients de transmission et de réflexion globaux.

L'expression du coefficient de transmission en intensité du film de la face arrière, délimité d'un côté par le substrat et de l'autre par le vide, est similaire à l'expression 24, mais en considérant cette fois le transfert du substrat vers le vide (Figure IV-6):

$$T_p = \frac{T_{sf} T_{f0} \exp(-\alpha d_p)}{1 + R_{f0} R_{sf} \exp(-2\alpha d_p) + 2r_{f0} r_{sf} \cos(2\delta'_p + \delta_{r_{f0}} - \delta_{r_{sf}} + \psi) \exp(-\alpha d_p)} \quad (30)$$

avec la différence de marche  $\delta'_p = 2\pi n_f d_p$

Pour le coefficient de réflexion en intensité, l'expression est strictement identique à l'éq. (27), à l'épaisseur près:



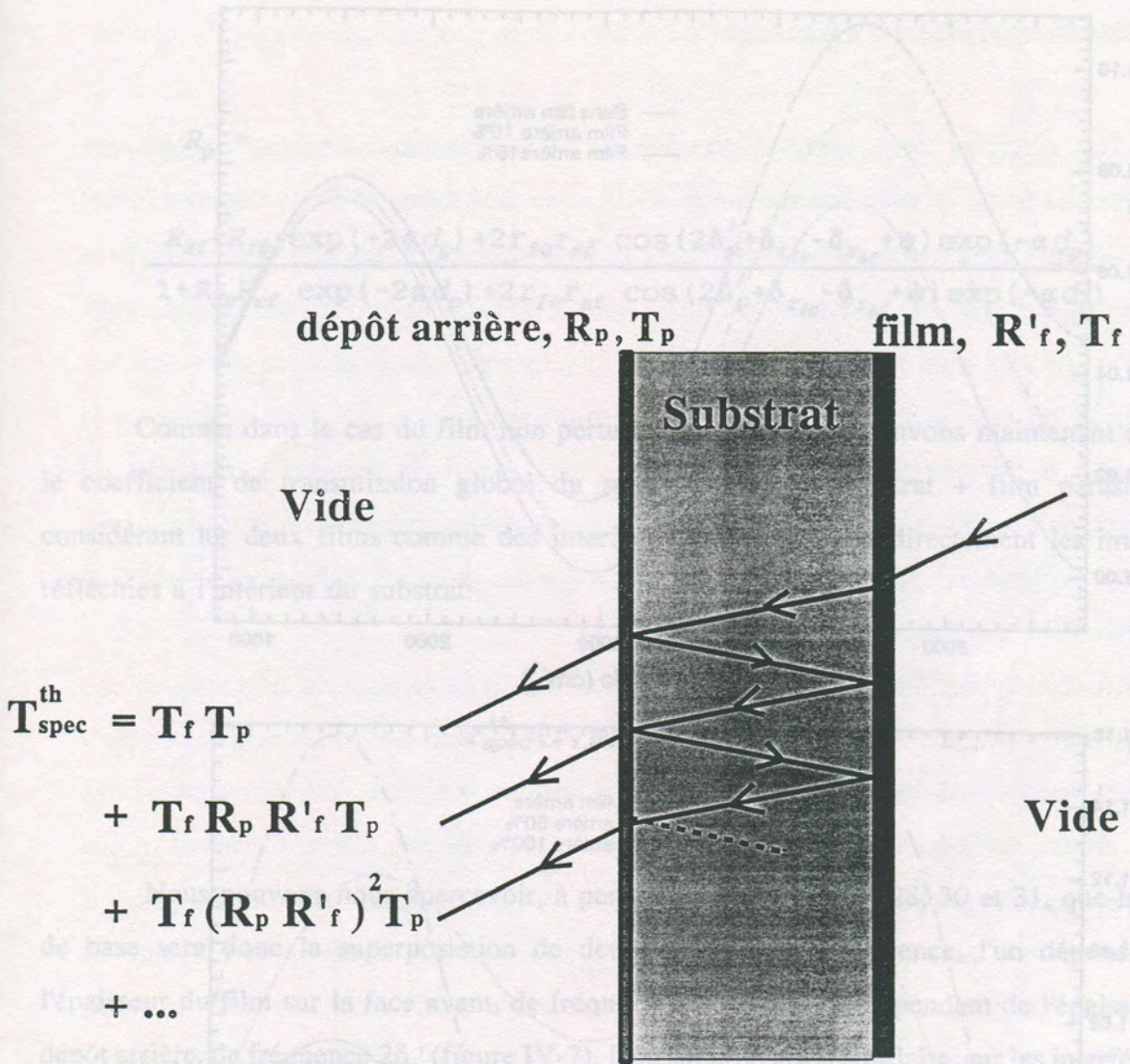


Fig. IV-6: Somme des différentes intensités pour l'ensemble film+substrat+dépôt arrière



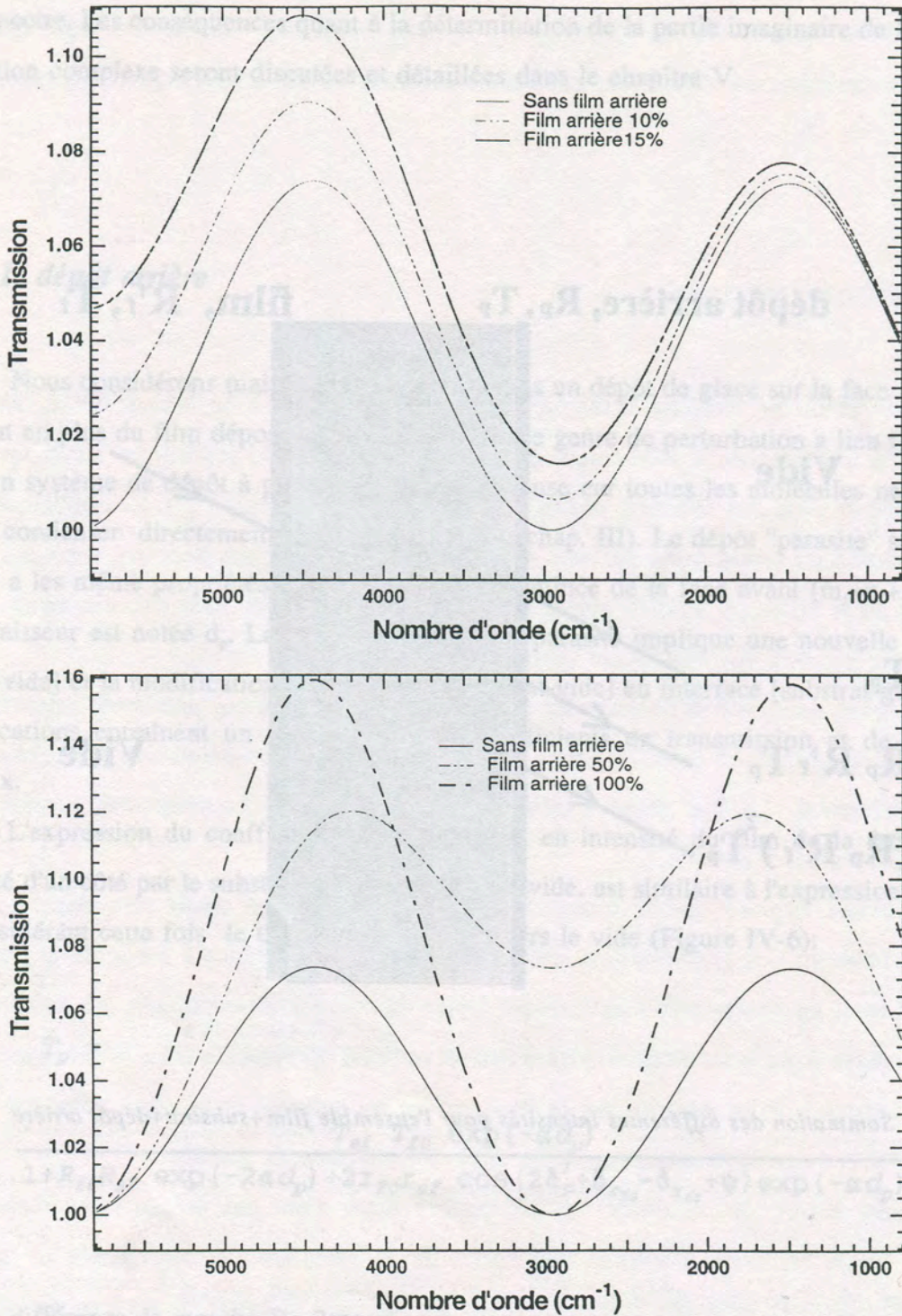


Fig. IV-7: Effets du dépôt arrière sur la ligne de base des spectres pour différents rapports entre l'épaisseur du dépôt arrière et l'épaisseur du film. Sur chacune des deux figures la ligne de base du système film/substrat sans dépôt sur la face arrière est représentée.



$$R_p = \frac{R_{sf} + R_{f0} \exp(-2\alpha d_p) + 2r_{f0}r_{sf} \cos(2\delta'_p + \delta_{r_{f0}} - \delta_{r_{sf}} + \psi) \exp(-\alpha d_p)}{1 + R_{f0}R_{sf} \exp(-2\alpha d_p) + 2r_{f0}r_{sf} \cos(2\delta'_p + \delta_{r_{f0}} - \delta_{r_{sf}} + \psi) \exp(-\alpha d_p)} \quad (31)$$

Comme dans le cas du film non perturbé (eq. 29), nous pouvons maintenant dériver le coefficient de transmission global du système [film + substrat + film parasite] en considérant les deux films comme des interfaces et en sommant directement les intensités réfléchies à l'intérieur du substrat:

$$T_{spec}^{th}[f, p] = \frac{T_f T_p}{1 - R_p R'_f} \quad (32)$$

Nous pouvons nous apercevoir, à partir des équations 27, 28, 30 et 31, que la ligne de base sera donc la superposition de deux systèmes d'interférence, l'un dépendant de l'épaisseur du film sur la face avant, de fréquence  $2\delta'_f$ , et l'autre dépendant de l'épaisseur du dépôt arrière, de fréquence  $2\delta'_p$  (figure IV-7). Une superposition similaire, sur les interférences du laser He-Ne, est également observée lors du dépôt du film, et nous permet d'estimer l'épaisseur du dépôt sur la face arrière (voir chap. III)

Pour notre système expérimental nous avons toujours considéré que l'épaisseur du dépôt arrière est directement proportionnelle à l'épaisseur du dépôt sur la face avant du substrat. En fait, comme nous en avons discuté dans le chapitre II, ce terme de proportionnalité dépend de la vitesse de dépôt et de la température de condensation de la molécule déposée. Si la température du substrat et la pression dans la cellule expérimentale sont maintenues constantes pendant le dépôt, le terme de proportionnalité ne changera pas avec l'épaisseur de l'échantillon.



### IV-3-2. inhomogénéité en épaisseur

Il faut discerner deux sortes d'inhomogénéités en épaisseur. La première est une inhomogénéité à petite échelle, comme la rugosité, et peut être ramenée à une inhomogénéité de surface. Si un film a une rugosité prononcée, les franges d'interférence de la ligne de base du spectre disparaissent, car les éléments infinitésimaux du faisceau traversent des épaisseurs différentes et ne sont plus cohérents entre eux. Si un dépôt par phase gazeuse conduit à des films rugueux cet effet peut être détecté pour des films très minces. De plus, à cause de la petite échelle de l'inhomogénéité, son effet ne disparaît pas si on diminue le diamètre du faisceau infrarouge. Les échantillons rugueux sont en général accompagnés de phénomènes de diffusion de la lumière par la surface conduisant à une décroissance de l'intensité transmise d'autant plus forte que la longueur d'onde est petite.

Le second type d'inhomogénéité en épaisseur est dû au fait que le film n'a pas une structure parfaitement plane parallèle (Figure IV-7). Ce défaut peut avoir plusieurs causes dans un système expérimental de dépôt en phase gazeuse comme le notre : dimensionnement des tubes de dépôt, inclinaison de ces tubes, distance au substrat, effets d'ombres. Cette inhomogénéité à plus grande échelle ne va pas supprimer les franges d'interférences, sauf si le profil en épaisseur présente des variations trop importantes sur le diamètre du faisceau. En effet, dans de nombreux cas, une portion non négligeable du faisceau traverse la même épaisseur, des interférences ont donc lieu au sein de cette portion de faisceau. L'utilisation d'un faisceau ayant un diamètre inférieur permet de confirmer cette analyse car les effets de l'inhomogénéité en épaisseur sont considérablement réduits. Ceci nous permet alors de mesurer le profil en épaisseur (voir chap. II)

Cette mesure du profil du film nous a permis d'avoir une idée de l'ordre de grandeur de la variation entre l'épaisseur maximale et l'épaisseur minimale d'un échantillon. Nous avons introduit dans la modélisation, un profil de film possédant une variation linéaire de l'épaisseur, sur le diamètre du faisceau, plus facile à adapter aux différents dépôts:



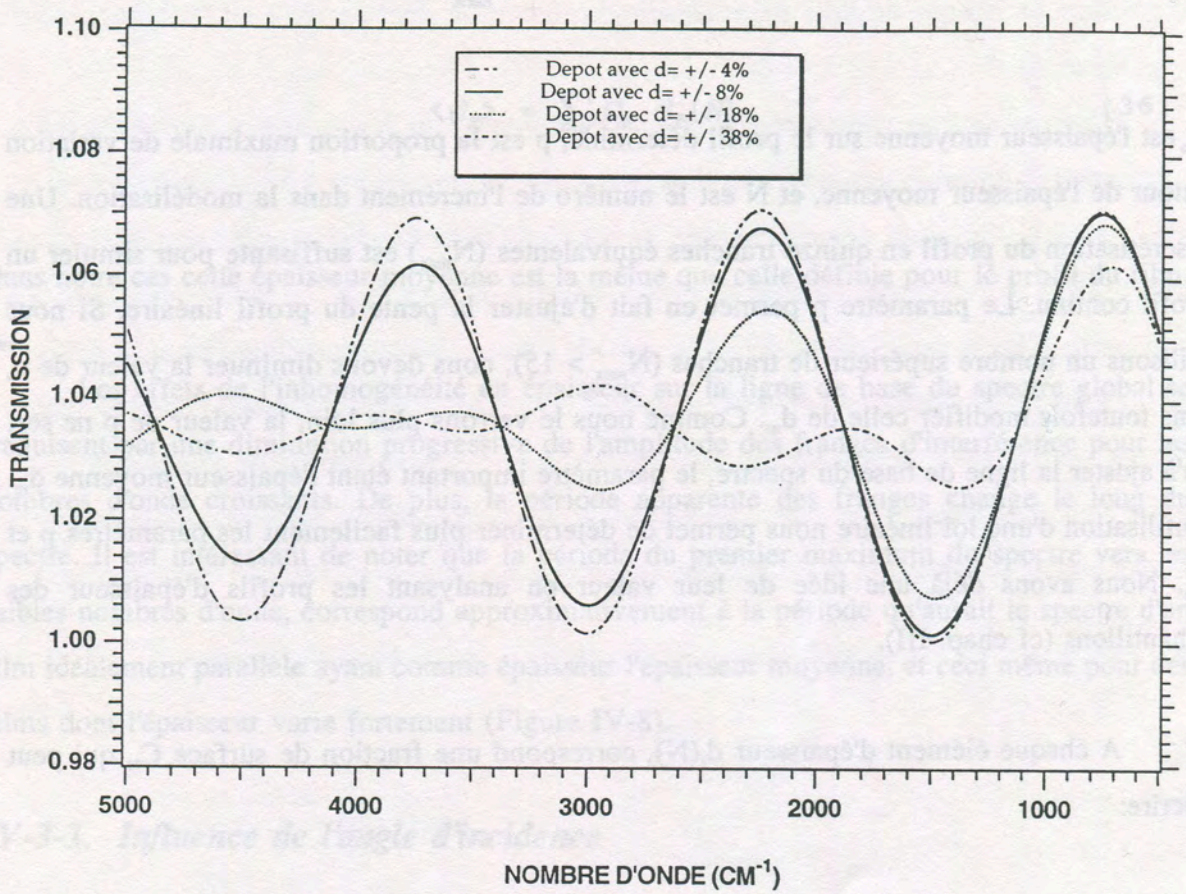


Fig. IV-8: Influence de l'inhomogénéité en épaisseur sur la ligne de base



IV-3-2. Inhomogénéité en épaisseur

$$d_f(N) = d_m(1-p) + d_m \frac{2p(N-1)}{N_{\max}-1} \quad (33)$$

$d_m$  est l'épaisseur moyenne sur le profil déterminé,  $p$  est la proportion maximale de variation autour de l'épaisseur moyenne, et  $N$  est le numéro de l'incrément dans la modélisation. Une discrétisation du profil en quinze tranches équivalentes ( $N_{\max}$ ) est suffisante pour simuler un profil continu. Le paramètre  $p$  permet en fait d'ajuster la pente du profil linéaire. Si nous utilisons un nombre supérieur de tranches ( $N_{\max} > 15$ ), nous devons diminuer la valeur de  $p$ , sans toutefois modifier celle de  $d_m$ . Comme nous le verrons plus loin, la valeur de  $p$  ne sert qu'à ajuster la ligne de base du spectre, le paramètre important étant l'épaisseur moyenne  $d_m$ . L'utilisation d'une loi linéaire nous permet de déterminer plus facilement les paramètres  $p$  et  $d_m$ . Nous avons déjà une idée de leur valeur en analysant les profils d'épaisseur des échantillons (cf chap. III).

A chaque élément d'épaisseur  $d_f(N)$ , correspond une fraction de surface  $C_N$  qui peut s'écrire:

$$C_N = \frac{S(d_f(N))}{S_{tot}} = \frac{1}{N_{\max}} \quad (34)$$

Pour plus de simplicité (moins de paramètres libres) nous attribuons la même surface à chaque incrément d'épaisseur.

Après avoir pondéré les spectres,  $T_{spec}^{th}(d_f(N))$  (eq. 29), de chaque épaisseur,  $d_f(N)$ , par la fraction de surface,  $C_N$ , nous pouvons obtenir le spectre global vu par l'ensemble du faisceau infrarouge en moyennant les différents spectres calculés :

$$\langle T_{spec}^{th} \rangle = \sum C_N T_{spec}^{th}(d_f(N)) \quad (35)$$



La même opération est effectuée avec les épaisseurs  $d_f(N)$  afin d'obtenir l'épaisseur moyenne de l'échantillon:

$$\langle d_f \rangle = \sum C_N d_f(N) \quad (36)$$

Dans notre cas cette épaisseur moyenne est la même que celle définie pour le profil du film,  $d_m$ .

Les effets de l'inhomogénéité en épaisseur sur la ligne de base du spectre global se traduisent par une diminution progressive de l'amplitude des franges d'interférence pour les nombres d'onde croissants. De plus, la période apparente des franges change le long du spectre. Il est intéressant de noter que la période du premier maximum du spectre vers les faibles nombres d'onde, correspond approximativement à la période qu'aurait le spectre d'un film idéalement parallèle ayant comme épaisseur l'épaisseur moyenne, et ceci même pour des films dont l'épaisseur varie fortement (Figure IV-8).

### IV-3-3. Influence de l'angle d'incidence

Il y a principalement, dans notre système expérimental, deux possibilités qui peuvent conduire à ce que l'angle d'incidence du faisceau infrarouge s'écarte de la normale. Premièrement le substrat est orienté perpendiculaire au faisceau, manuellement et visuellement, assisté du laser He-Ne. Cette opération n'est pas très précise et peut introduire un petit angle (moins de  $5^\circ$ ). Deuxièmement le faisceau infrarouge n'est pas vraiment parallèle car il est focalisé sur l'échantillon. Le faisceau infrarouge est une cône ayant un demi angle d'ouverture compris entre  $5^\circ$  et  $15^\circ$ , selon le diaphragme utilisé. La conicité du faisceau introduit donc une distribution continue d'angle d'incidence.

Afin de traiter le transfert du faisceau à travers le film et le substrat avec une incidence oblique, nous devons prendre en compte la polarisation de la lumière en discernant ses deux composantes. Afin d'éviter toutes complications inutiles du code, nous avons dans



un premier temps intégré cet effet uniquement en dehors des bandes d'absorption. Le but étant de voir si un mauvais alignement optique, ou la focalisation du faisceau, introduit une déformation de la ligne de base détectable, comme pour le dépôt arrière ou l'inhomogénéité en épaisseur.

Comme nous ne considérons pas les absorptions, tous les indices utilisés sont réels. La formulation générale des coefficients de transmission du système [film+substrat] sont les mêmes (eq. 25), mais nous devons changer les coefficients de Fresnel pour les amplitudes (eq. 1 et 2). Nous devons tenir compte des deux composantes, s et p, de l'onde incidente. La composante s de la polarisation décrit la part de l'onde électromagnétique dont le vecteur électrique est perpendiculaire au plan d'incidence, définit par le plan contenant l'onde incidente et l'onde réfléchi. La polarisation-p décrit quant à elle la composante de l'onde ayant son vecteur électrique parallèle au plan d'incidence. Pour chacune de ces composantes nous avons les coefficients de réflexion et de transmission suivants (Vasicek, 1960 ; Heavens, 1955).

$$t_{ij(p)} = \frac{2n_i \cos(\varphi_i)}{n_i \cos(\varphi_i) + n_j \cos(\varphi_j)} = t_{ij(s)} \quad (37)$$

$$r_{ij(p)} = \frac{n_j \cos(\varphi_i) - n_i \cos(\varphi_j)}{n_i \cos(\varphi_i) + n_j \cos(\varphi_j)} \quad (38)$$

$$r_{ij(s)} = \frac{n_j \cos(\varphi_j) - n_i \cos(\varphi_i)}{n_i \cos(\varphi_i) + n_j \cos(\varphi_j)} \quad (39)$$

où l'angle d'incidence  $\varphi_i$  et l'angle réfracté  $\varphi_j$  sont reliés entre eux par la loi de Snell-Descartes:



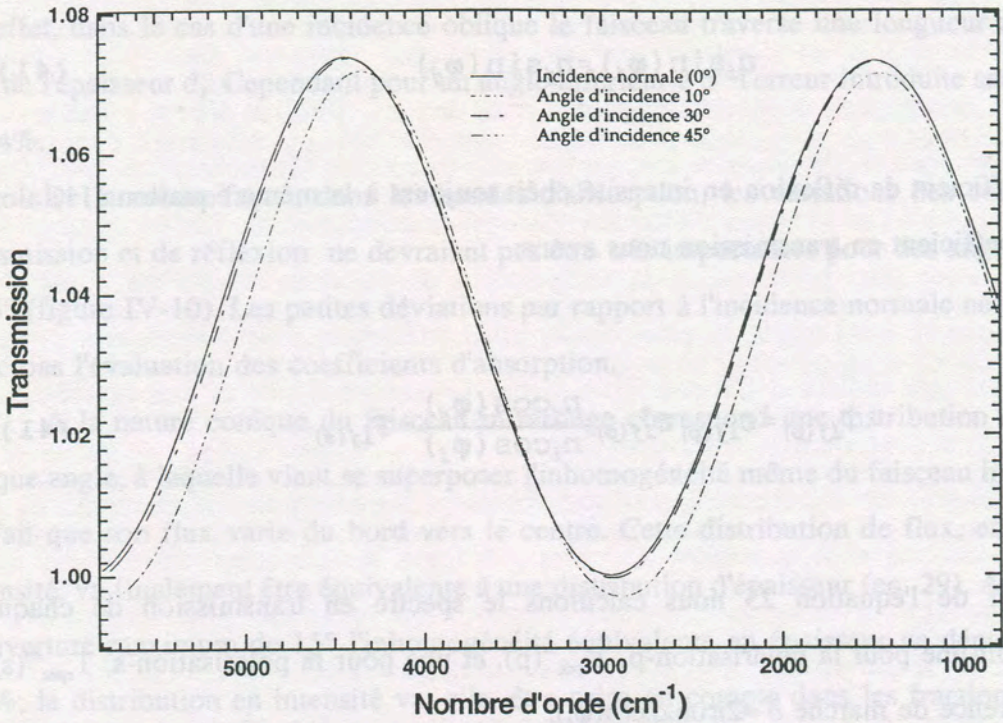


Fig. IV-9: Influence d'une déviation de l'angle d'incidence du faisceau sur la ligne de base d'un spectre.

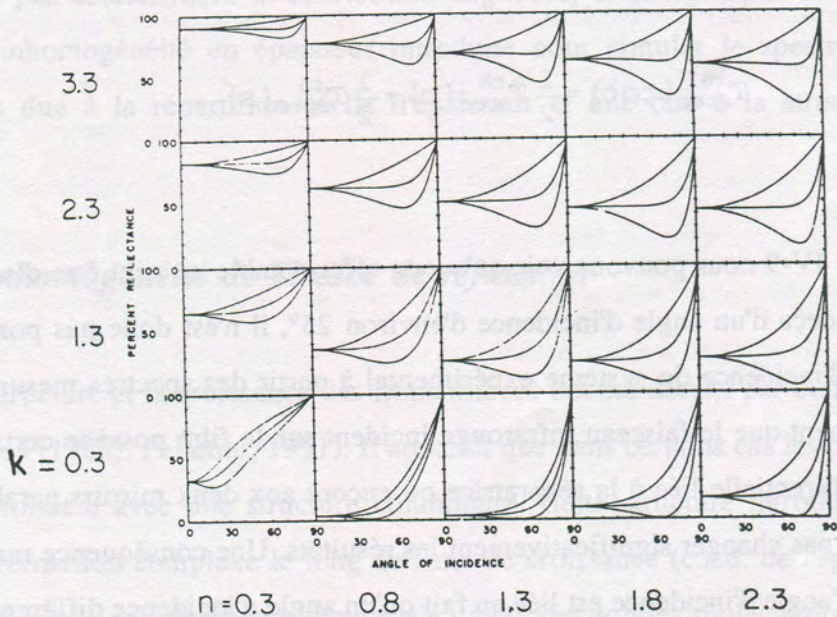


Fig IV-10: Variation en fonction de l'angle d'incidence, du coefficient de réflexion du vide vers un milieu d'indice  $m=n+ik$ , pour différentes valeurs de  $n$  et de  $k$ . (Hunter, 1982)



$$n_i \sin(\varphi_i) = n_j \sin(\varphi_j) \quad (41)$$

Le coefficient de réflexion en intensité obéit toujours à la même équation (11) alors que pour le coefficient en transmission nous avons:

$$T_{ij(p)} = t_{ij(p)} t_{ij(p)}^* \frac{n_j \cos(\varphi_j)}{n_i \cos(\varphi_i)} = T_{ij(s)} \quad (41)$$

A partir de l'équation 25 nous calculons le spectre en transmission de chaque composante, soit une pour la polarisation-p,  $T_{spec}^{th}(p)$ , et une pour la polarisation-s,  $T_{spec}^{th}(s)$ , avec une différence de marche  $\delta' = 2\pi n_f d_f \cos(\varphi_f)$ .

Si nous supposons que la lumière de la source est naturelle, et qu'en conséquence elle n'a pas de polarisation préférentielle, nous obtenons simplement pour le spectre global (Vasicek, 1960):

$$T_{spec}^{th}(tot) = \frac{1}{2} T_{spec}^{th}(p) + \frac{1}{2} T_{spec}^{th}(s) \quad (42)$$

Sur la figure IV-9 nous pouvons voir qu'aucun effet notable ne peut être discerné sur la ligne de base en deçà d'un angle d'incidence d'environ 25°, il n'est donc pas possible de contraindre l'angle d'incidence du système expérimental à partir des spectres mesurés. Nous devons noter également que le faisceau infrarouge incident sur le film possède certainement une polarisation préférentielle liée à la séparatrice ou encore aux deux miroirs paraboliques, mais ceci ne devrait pas changer significativement les résultats. Une conséquence majeure de cette insensibilité à l'angle d'incidence est liée au fait qu'un angle d'incidence différent de zéro introduit une erreur sur la détermination de l'épaisseur, et donc sur la valeur de la partie imaginaire de l'indice de réfraction, si l'on suppose une incidence normale sur l'échantillon.



En effet, dans le cas d'une incidence oblique le faisceau traverse une longueur  $d_f \cos(\varphi_f)$ , au lieu de l'épaisseur  $d_f$ . Cependant pour un angle inférieur à  $5^\circ$  l'erreur introduite sera inférieure à 0.4%.

De la même façon, dans les bandes d'absorption, les variations des coefficients de transmission et de réflexion ne devraient pas être très importantes pour des angles inférieurs à  $25^\circ$  (figure IV-10). Les petites déviations par rapport à l'incidence normale ne perturberont donc pas l'évaluation des coefficients d'absorption.

A la nature conique du faisceau infrarouge correspond une distribution de flux pour chaque angle, à laquelle vient se superposer l'inhomogénéité même du faisceau infrarouge, lié au fait que son flux varie du bord vers le centre. Cette distribution de flux, en angle et en intensité, va finalement être équivalente à une distribution d'épaisseur (eq. 29). Avec un angle d'ouverture maximum de  $15^\circ$  l'inhomogénéité équivalente en épaisseur ne dépassera pas les 3.5%; la distribution en intensité va, elle, être prise en compte dans les fractions de surface considérée,  $C_N$ . Cette inhomogénéité virtuelle va s'ajouter à l'inhomogénéité réelle du film et va conduire à des effets similaires pour le calcul de la partie imaginaire de l'indice de réfraction. Ces deux types de perturbations sont donc traités simultanément car nous ne connaissons pas actuellement la distribution angulaire, et énergétique, du flux du faisceau incident. L'inhomogénéité en épaisseur introduite pour simuler le spectre aura donc une contribution due à la répartition réelle d'épaisseur et une due à la structure du faisceau infrarouge.

#### **IV-3-4. inhomogénéité de l'indice de réfraction**

La structure et la croissance des films minces ont été décrits par de nombreux auteurs (voir L. Ward (1988), Pelletier, 1991). Il apparaît que dans certains cas les premières couches des films croissent avec une structure colonnaire. Cette structure introduit un gradient de l'indice de réfraction complexe le long de l'axe de croissance (c.a.d. de l'épaisseur). Mais ce genre d'effet a très peu de chance d'avoir lieu avec des solides moléculaires volatils car il a été observé seulement pour des matériaux ayant une mobilité atomique limitée.

Une explication possible pour un changement de l'indice de réfraction le long de



l'épaisseur serait un gradient de température dans le film créant ainsi une variation de la qualité du solide déposé et donc de ses caractéristiques optiques. Ceci peut arriver fréquemment si la vitesse de dépôt est importante et si, de plus, le solide déposé possède une conductivité thermique faible. Dans ce cas, un gradient thermique s'installe rapidement dans le film car celui-ci n'a pas le temps d'évacuer l'énergie de condensation. L'effet de gradient d'indice sera encore plus prononcé si la température du substrat est proche d'une des température de transition du solide. En effet, deux phases différentes, amorphes ou cristallines, ont généralement des indices différents. Une faible vitesse de dépôt et une température adaptées permettent donc d'éviter ces inconvénients.

L'effet de gradient de structure peut être encore plus grand pour les mélanges où le substrat peut jouer un rôle important. Certains mélanges moléculaires ne peuvent pas commencer à nucléer directement sur le substrat mais croissent tout d'abord avec une structure intermédiaire. C'est le cas par exemple, pour le trihydrate d'acide nitrique (NAT) qui ne peut pas nucléer directement sur un substrat de saphir ( $Al_2O_3$ ) mais nécessite une couche préliminaire de glace d'eau pour nucléer et croître (Berland et al., 1994).

Comme pour l'effet d'un angle d'incidence oblique, nous avons traité tout d'abord le cas non absorbant afin de visualiser simplement les effets sur la ligne de base. Nous avons transformé le film en un système multicouche qui nous permet de traiter le gradient d'indice. Ce système multicouche est traité selon la méthode de Vasicek (1960). Nous calculons tout d'abord les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude du premier film séparé par deux milieux semi-infinis (le vide et le milieu du second film). La première couche est ensuite considérée comme une interface de la seconde, dont nous calculons les mêmes coefficients, et ainsi de suite jusqu'à la dernière couche. Nous pouvons schématiser la procédure de la façon suivante pour le coefficient de réflexion:

$$\begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l} r' \\ r'' \\ r''' \end{array} \right\} r_1 e^{i\delta_1} \\
 \left. \begin{array}{l} \dots \\ \dots \end{array} \right\} r_2 e^{i\delta_2} \\
 \dots \\
 \left. \begin{array}{l} r^{(k-1)} \\ r^{(k)} \\ r^{(k+1)} \end{array} \right\} r_{k-1} e^{i\delta_{k-1}} \left. \begin{array}{l} \dots \\ \dots \end{array} \right\} r_k e^{i\delta_k} = r e^{i\delta}
 \end{array}$$



Pour le coefficient en transmission, la façon de procéder est la même. Une fois que nous avons obtenu, pour l'amplitude, les coefficients de réflexion et de transmission globaux, nous les adaptons à l'intensité (eq. 16) puis nous calculons le coefficient de transmission total du système multicouche posé sur le substrat (eq. 29).

Toutefois nous n'avons pas tenu compte de cet effet dans notre modélisation du système expérimental, car le résultat dépend fortement de la forme de la loi de variation de l'indice choisie. De plus, en travaillant sur des expériences constituées de séries de spectres d'épaisseur de film croissante, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence une loi pouvant être appliquée à l'ensemble des épaisseurs d'une série et nous n'avons trouvé aucune évidence expérimentale de l'existence d'un tel gradient d'indice.

#### **IV-4. Conclusion**

Nous avons montré dans ce chapitre, qu'une analyse détaillée de la ligne de base des spectres nous permet de faire un diagnostic partiel de l'échantillon mesuré. L'utilisation d'une fonction de correction empirique, dans le but de réduire les écarts entre lignes de base théoriques et spectres mesurés, n'est pas justifiée. En effet, les différentes formulations tenant compte principalement des perturbations dues à un dépôt sur la face arrière du substrat et à un mauvais parallélisme du film déposé suffisent pour permettre à la ligne de base théorique de correspondre à la ligne de base des spectres expérimentaux. Les différents paramètres de ces perturbations ont pu être mis en évidence et mesurés expérimentalement. D'autres types de perturbations peuvent avoir lieu au niveau des échantillons, comme une déviation de l'angle d'incidence du faisceau ou une inhomogénéité dans le volume du film, mais elles sont malheureusement difficiles à détecter et leurs paramètres restent à déterminer. Néanmoins, dans le cas d'une variation de l'angle d'incidence, les effets induits dans le spectre semblent négligeables pour des angles inférieurs à  $25^\circ$ , et sont, en outre, partiellement traités en même temps que le profil du film.



## Chapitre V

# Modélisation spectrale - Extraction des constantes optiques

Dans le chapitre précédent nous avons obtenu les équations de la transmission pour différentes configurations du système expérimental. Nous allons les utiliser dans le but d'extraire les constantes optiques de films de glaces. Ces constantes optiques ne sont pas directement accessibles, à partir des spectres en transmission mesurés, ceux-ci nécessitent un traitement particulier.

En effet, l'extinction observée dans un spectre en transmission est due à l'absorption dans le film mais aussi aux interférences qui prennent place dans ce film, et également aux réflexions qui ont lieu au différentes interfaces. Ces différentes sources d'extinctions sont entièrement décrites à l'aide de l'indice complexe de réfraction, et de l'épaisseur de chaque film.



Après une présentation globale du code numérique et de ses paramètres principaux (§V-1), nous proposons une nouvelle méthode qui rend possible la séparation des processus d'extinction pour un système idéal (§ V-2-1). Cette méthode est ensuite adaptée au cas des films perturbés (§ V-2-2).

Les résultats obtenus, dans l'infrarouge lointain et moyen, pour différentes glaces pures ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), sont ensuite présentés et discutés à la fin de ce chapitre (§ V-3).

## V-1. Le code numérique

### V-1-1. L'architecture générale du code numérique

L'ensemble du code numérique fonctionne de façon itérative. Le corps du programme peut être séparé en trois parties distinctes successives:

- La modélisation optique de la transmission spectrale, qui tient compte de la géométrie du système expérimental.
- L'extraction de la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe,  $k$ , à partir des spectres en transmission.
- Le calcul de la partie réelle,  $n$ , grâce aux relations de Kramers-Krönig.

La première itération utilise, pour le film, un indice de réfraction réel,  $n_r$ , défini constant sur toute la gamme d'analyse. Les itérations suivantes utilisent les indices spectraux,  $m_r = n_r + ik_r$ , déterminés au cours de l'itération précédente.

Le pas de calcul dépend de la résolution spectrale et correspond à l'échantillonnage utilisé au cours de l'expérience. C'est à dire, dans l'infrarouge moyen, pour une résolution de  $1 \text{ cm}^{-1}$ , le calcul est effectué tous les  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Pour l'infrarouge lointain, la résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  implique un calcul tous les  $2 \text{ cm}^{-1}$ .



### V-1-2. Expression théorique des spectres mesurés

L'extraction des constantes optiques, à partir des spectres en transmission, ne peut être réalisée que si l'expression théorique de ces spectres est parfaitement déterminée. C'est ce que nous avons partiellement réalisé dans le chapitre précédent. Toutefois, ces expressions doivent être encore assemblées afin de pouvoir reproduire correctement les mesures en transmission de laboratoire.

Expérimentalement les mesures des flux transmis, par chaque système [substrat+film] sont divisées par une mesure du flux transmis par le substrat seul (spectre "background", ou référence). Nous obtenons ainsi un spectre normalisé en intensité, nettoyé de la fonction instrumentale et indépendant du flux incident,  $\Phi_0$ . Le flux transmis par le substrat seul est noté :

$$\Phi_{bckg} = T_{bckg}^{exp} \Phi_0 \quad (1)$$

Une fois qu'un film est déposé sur ce même substrat, nous mesurons l'intensité transmise par l'ensemble [film+substrat] :

$$\Phi_{spec} = T_{spec}^{exp} \Phi_0 \quad (2)$$

Le spectre en transmission est alors obtenu en effectuant le rapport de ces deux flux transmis :

$$I_{spec}^{exp} = \frac{\Phi_{spec}}{\Phi_{bckg}} = \frac{T_{spec}^{exp}}{T_{bckg}^{exp}} \quad (3)$$

Dans le chapitre précédent, nous avons déterminé théoriquement les différents



coefficients de transmission globaux correspondant aux coefficients expérimentaux  $T_{bckg}^{exp}$  et  $T_{spec}^{exp}$ . Nous pouvons donc opposer à l'expression du spectre en transmission expérimental (3), une équation théorique comparable :

$$I_{spec}^{th} (f) = \frac{T_{spec}^{th} (f)}{T_{bckg}^{th}} \quad (4)$$

L'expression de  $T_{bckg}^{th}$  est donnée par les équations IV-17 ou IV-18 selon que l'on considère ou non l'absorption dans le substrat.  $T_{spec}^{th}$ , quant à lui, dépendra de la configuration envisagée pour le système expérimental. Par exemple, nous utiliserons l'eq. IV-29 pour un film idéalement plan et homogène, l'eq. IV-32 pour un film ayant un dépôt arrière, l'eq. IV-35 pour un film dont l'épaisseur est non-uniforme, ou encore toutes combinaisons tenant compte de ces différents phénomènes.

Nous noterons ici que ces spectres "normalisés" (eq. 3) ne donnent pas une mesure dépendant uniquement du film déposé. L'influence du substrat n'est que partiellement corrigée au cours de la division par le spectre de référence. Par exemple, le spectre en transmission "normalisé" peut prendre fréquemment des valeurs supérieures à 100%. En effet, le dépôt d'un film mince sur le substrat peut en améliorer la transmission, dans certaines régions du spectre, en remplaçant l'interface substrat/vide par deux interfaces (substrat/film et film/vide). Ce phénomène est utilisé dans l'industrie pour la fabrication des verres antireflets.

Dans cette expression, les trois interfaces restent donc encore actives. La ligne de base révèle également la présence de franges d'interférence et de bandes d'absorption. Tous ces processus (réflexions, absorptions et interférences) se superposent et varient fortement dans les zones absorbantes du spectre. Si nous faisons abstraction de l'inter-dépendance entre la partie réelle,  $n$ , et la partie imaginaire,  $k$ , de l'indice de réfraction, nous pouvons dire que les absorptions dépendent uniquement de  $k$ , les interférences de  $n$ , et les réflexions de ces deux paramètres. L'analyse de l'équation (4) va nous permettre d'isoler un de ces processus d'extinction (l'absorption) et d'en déduire  $k$  (§V-2).



### V-1-3. Un paramètre important: l'indice de réfraction du substrat

Pour le calcul des constantes optiques, nous n'avons utilisé que deux types de substrats: un substrat en iodure de césium pour l'infrarouge moyen ( $4500$  et  $450\text{ cm}^{-1}$ )<sup>a</sup>, et un substrat en polyéthylène basse densité pour l'infrarouge lointain ( $450 - 50\text{ cm}^{-1}$ )<sup>a</sup>. L'iodure de césium nous permet de faire des mesures jusqu'à  $170\text{ cm}^{-1}$  dans l'infrarouge lointain, mais aussi jusqu'à  $10000\text{ cm}^{-1}$  dans l'infrarouge proche. Le calcul des constantes optiques étant réalisé à des températures variées (typiquement  $15\text{K}-100\text{K}$ ), nous devons être capable de définir les évolutions des indices de réfraction en fonction de ce paramètre.

#### a) Substrat en iodure de césium

Nous utilisons les mesures de Li (1976), réalisées à une température de  $300\text{K}$ . Une correction pour la température est effectuée grâce au coefficient  $dn/dT$ , obtenu par Selvarajan et al. (1979). Ces coefficients ont été dérivés de plusieurs mesures effectuées à des températures allant de  $80\text{K}$  à  $300\text{K}$ , pour trois longueurs d'onde différentes ( $1000$ ,  $770$  et  $385\text{ cm}^{-1}$ ); ils ont également été confirmés spectralement, entre  $5000$  et  $330\text{ cm}^{-1}$ , en comparant les résultats à  $80\text{K}$  et  $300\text{K}$ . Ces mesures montrent que le coefficient  $dn/dT$  varie très faiblement sur la gamme de mesure considérée ( $4500-170\text{ cm}^{-1}$ ). Nous utilisons une valeur moyenne de  $-7.10^{-5}\text{ K}^{-1}$  pour l'ensemble du spectre. La comparaison des différentes mesures réalisées à des températures variées montre un bon accord sur  $n$  ( $\sim 2 \times 10^{-4}$ ) (Eldridge, 1991), si on utilise la correction en température proposée par Sevarajan et al. (1979).

Rodney (1955) a également obtenu théoriquement, à partir d'une série de mesures autour de  $300\text{K}$ , la valeur des coefficients d'une équation du type Lorentz-Lorenz correspondant à un gradient  $dn/dT \sim 10^{-4}\text{ K}^{-1}$ . Néanmoins, une rapide comparaison avec des mesures effectuées à d'autres températures montre que ces résultats ne sont pas satisfaisants.

---

<sup>a</sup> Les domaines spectraux sont donnés ici en fonction des limites de coupure des ensembles détecteur+séparatrice utilisés.



Afin d'obtenir une précision meilleure que celle que fournit l'utilisation d'une équation de type Sellmeier, proposée par Li (1976), et calculée pour l'ensemble du domaine spectral, nous préférons effectuer notre propre ajustement à l'aide d'un polynôme du 8<sup>ème</sup> degré, mieux adapté à notre intervalle de mesure limité.

*b) Substrat en polyéthylène basse densité*

Contrairement à l'iodure de césium, il est difficile de trouver des informations généralisables sur le polyéthylène, car il n'existe pas vraiment de polyéthylène basse densité standard. En effet d'un fabricant à l'autre, les caractéristiques de ce polymère sont différentes. Sa densité ne peut être fixée, de même que son taux de cristallinité, qui peut varier de 50% à 80% (Ashok et al., 1991). Ashok et al. montrent que les caractéristiques optiques d'un échantillon de polyéthylène dépendent de nombreux paramètres extrinsèques (mode de fabrication, contraintes mécaniques entraînant une biréfringence). Fort heureusement, les variations de  $n$  dues à ces paramètres n'excèdent que rarement des valeurs de l'ordre de  $10^{-2}$ .

Nous utilisons les constantes optiques obtenues par Birch (1990), à température ambiante, de  $450 \text{ cm}^{-1}$  à  $60 \text{ cm}^{-1}$ . Dans la gamme spectrale qui nous intéresse, la partie réelle,  $n$ , est constante à  $10^{-4}$  près ( $n=1.513$ ) et la partie imaginaire de l'indice de réfraction varie entre  $4 \cdot 10^{-4}$  et  $6 \cdot 10^{-4}$ . A titre de comparaison, Birch (1990) dérive également les constantes optiques du polyéthylène haute densité et obtient  $n=1.532$  avec  $k$  variant entre 6 et  $12 \cdot 10^{-4}$ .

Plusieurs études de l'indice de réfraction,  $n$ , en fonction de la température mettent en évidence un changement de pente aux alentours de 40K. En effet, Birch et Ping (1984) mesurent, de  $10$  à  $30 \text{ cm}^{-1}$ , une variation de la partie réelle de l'indice de réfraction  $dn/dT = -2.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , entre 300K et 40K, et une variation quasi nulle en deçà de 40K. Stützel et al. (1988), à partir de deux mesures monochromatiques à  $85$  et  $17.5 \text{ cm}^{-1}$ , remarquent eux aussi un changement de pente à 50K et 110K, mais obtiennent une variation avec la température bien plus importante ( $-13 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ). Finalement Alvarez et al. (1975), en effectuant des mesures entre  $50$  et  $200 \text{ cm}^{-1}$  à 1.6K et 300K, observent une variation de 6% dans la réfraction, correspondant à un coefficient  $dn/dT$  de  $-5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . C'est ce coefficient que



nous avons choisi d'utiliser au dessus de 50K. En dessous de 50K, nous ne considérons aucune variation de la partie réelle de l'indice.

Pour la partie imaginaire, des études en fonction de la température montrent que les bandes des modes de réseau, situées a environ  $95 \text{ cm}^{-1}$  et  $73 \text{ cm}^{-1}$ , ne varient que très peu autour du centre de la bande (Zirke et Meissner, 1978). En dehors de ces variations, qui ne gênent pas nos mesures, nous n'en considérons aucune autre dans la gamme de mesure.

## V-2-. Extraction des constantes optiques

### V-2-1. Extraction de la partie imaginaire dans le cas idéal

A partir des équations (4) et (5) et en utilisant les expressions de  $T_{\text{spec}}^{\text{th}}$  (eq. IV-29) et de  $T_{\text{bckg}}^{\text{th}}$  (IV-18), nous obtenons une expression détaillée d'un spectre en transmission tel que nous le mesurons en laboratoire :

$$I_{\text{spec}}^{\text{exp}} = \frac{(1-R_{s0}^2) T_{0f} T_{sf} / T_{0s} A}{(1-R_{sf}R_{s0}) + R_{f0} (R_{sf}-R_{s0}) A^2 + 2I_{sf}I_{f0} \cos(2\delta'_f + \delta_{rf0} - \delta_{rsf} + \psi) (1-R_{s0}) A} \quad (5)$$

Avec  $A = \exp(-\alpha_f d_f)$ . Si nous devons considérer l'absorption dans le substrat, il suffit de remplacer le terme de réflexion à l'interface substrat/vide,  $R_{s0}$ , par  $R_{s0} \cdot \exp(-\alpha_s D_s)$ .

Dans cette équation, les termes en  $\exp(-\alpha_f d_f)$  expriment l'atténuation de l'onde dans le film au cours d'un passage de longueur  $d_f$ .

Une méthode permettant d'extraire le terme d'atténuation d'un spectre en transmission consiste à utiliser la loi de Beer-Lambert. Cette loi dit que l'intensité transmise par un milieu d'épaisseur  $D$  est proportionnelle à l'intensité incidente et à  $\exp(-\alpha D)$ ,  $\alpha$  étant le fameux coefficient de Beer-Lambert :



$$\frac{I_t}{I_0} \propto \exp(-\alpha D) \quad (6)$$

Cette proportionalité est fréquemment utilisée pour des spectres réalisés sur des échantillons épais ayant un faible coefficient d'absorption. En effet, connaissant l'épaisseur de l'échantillon, une simple mesure permet d'accéder au coefficient  $\alpha$ .

Dans le cas de films minces, les interférences font que le dénominateur de l'équation (5) peut subir des variations importantes dans les régions absorbantes du spectre. En outre, plus la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe est grand, plus les coefficients de réflexion aux interfaces deviennent importants, ce qui accentue encore cet effet. Dans l'infrarouge moyen et lointain, les parties imaginaires de l'indice de réfraction,  $k$ , atteignent pour beaucoup de molécules des valeurs supérieures à 0.5; nous ne pouvons donc pas utiliser la loi de Beer-Lambert.

Dans le cas de mesures sur des films minces de glaces, dans l'infrarouge moyen et lointain, l'utilisation de la loi de Beer-Lambert représente tout au plus une approximation au premier ordre. La plupart des méthodes utilisées pour la détermination des constantes optiques des glaces s'inspirent fortement de la loi de Beer-Lambert, en l'adaptant aux films minces (Khanna et al., 1988; Pearl et al., 1991; Hudgins et al., 1993). La figure V-1 illustre les variations du dénominateur de l'équation (5), pour un jeu de constantes optiques, selon que l'on tienne compte, ou non, des termes d'atténuation du dénominateur. Il apparaît clairement, à partir de cette figure, qu'une négligence des termes d'absorption du dénominateur de l'équation (5), peut entraîner une erreur de plus de 30% dans le calcul de l'expression du spectre de transmission. Cette erreur va bien sûr se reporter sur l'estimation de la partie imaginaire,  $k$ , et s'accroître au cours des itérations.

Dans l'équation (5), nous devons discerner deux aspects de la partie imaginaire,  $k$ , de l'indice de réfraction. Tout comme la partie réelle,  $n$ ,  $k$  permet de décrire les caractéristiques de propagation d'une onde dans un milieu, dans le terme  $\exp(-\alpha_f d_f)$ , mais il exprime également une sorte d'impédance d'entrée dans un milieu, au niveau de ses interfaces. Cette impédance est exprimée par les différents coefficients de Fresnel (eq. IV-6, IV-7, IV-8, et



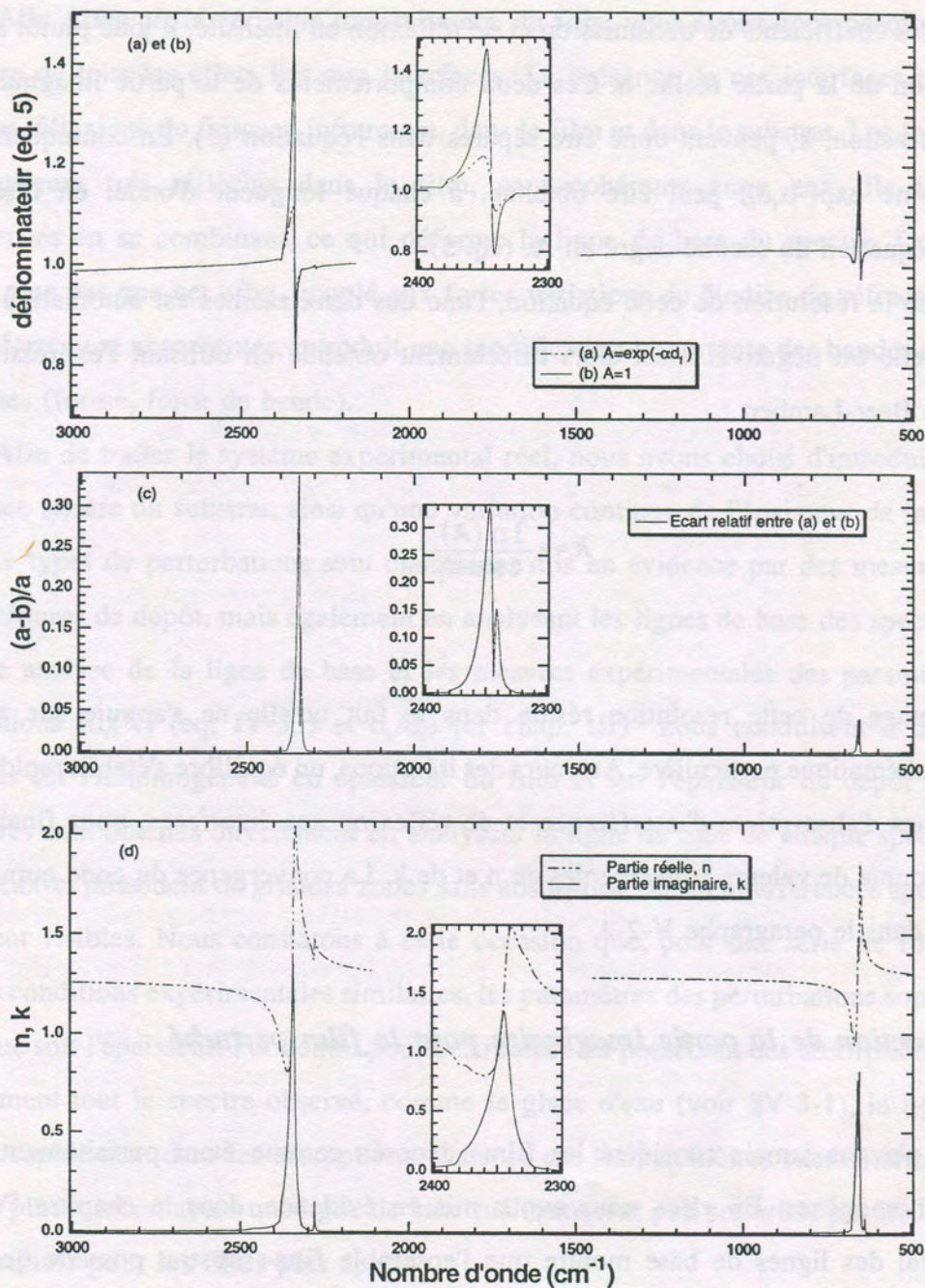


Fig V-1: (a) variation du dénominateur de l'équation (5) dans le cas où les termes d'absorption  $A$  sont pris en compte.

(b) même chose que (a) mais avec  $A=1$  (absorption nulle)

(c) erreur relative introduite par l'utilisation du dénominateur sans absorption (b)

(d) jeu de constantes optiques spectrales utilisé ( $\text{CO}_2$ )



IV-9). Dans les coefficients de transmission et de réflexion en intensité,  $k$  joue plutôt le rôle d'une correction de la partie réelle,  $n$ . Ces deux comportements de la partie imaginaire de l'indice de réfraction,  $k$ , peuvent donc être séparés dans l'équation (5). En conséquence, la valeur du terme  $\exp(-\alpha_r d_f)$  peut être obtenue, à chaque longueur d'onde, en résolvant simplement l'équation du second degré en  $A$ , (eq. 5).

Lors de la résolution de cette équation, l'une des deux racines est automatiquement éliminée car elle est négative.  $k$  est alors directement obtenue en utilisant l'expression du coefficient de Beer-Lambert :

$$k = -\frac{\ln(A)}{4\pi\nu d_f} \quad (7)$$

L'avantage de cette résolution réside dans le fait qu'elle ne s'appuie sur aucune hypothèse mathématique particulière. Au cours des itérations, un équilibre s'établit rapidement entre les termes d'absorption, d'interférence et de réflexion aux interfaces, pour finalement arriver à un couple de valeurs convergentes de  $n$  et de  $k$ . La convergence du code numérique sera discutée dans le paragraphe V-2-4.

### V-2-2. Extraction de la partie imaginaire pour le film perturbé

Nous n'avons jamais considéré les films déposés comme étant parfaitement plan-parallèles et homogènes. En effet, nous avons mis en évidence, dans le chapitre IV, que l'aspect général des lignes de base montre que l'ensemble film+substrat possède quelques perturbations. De plus, tout indique dans la modification des lignes de base que des phénomènes similaires ont lieu dans les bandes d'absorption. Nous devons donc tenir compte de ces perturbations afin de limiter toute erreur dans la détermination de la partie imaginaire de l'indice de réfraction,  $k$ .



Afin d'obtenir la véritable transmittance du film, nous avons donc besoin de corriger le spectre de tous les effets liés aux interfaces. La présence de ces interfaces provoque de multiples réflexions du faisceau infrarouge, dans le film et dans le substrat. Les faisceaux, qui sont plusieurs fois réfléchis dans le film, sont cohérents entre eux. Ils forment des interférences en se combinant, ce qui déforme la ligne de base du spectre. De plus, nous verrons plus bas que cet effet, couplé aux fortes variations de l'indice de réfraction dans les régions fortement absorbantes, introduit une modification importante des bandes d'absorption apparentes (forme, force de bande).

Afin de traiter le système expérimental réel, nous avons choisi d'introduire un dépôt sur la face arrière du substrat, ainsi qu'une variation continue de l'épaisseur de la face avant. Ces deux types de perturbations sont clairement mis en évidence par des mesures au cours des procédures de dépôt, mais également en analysant les lignes de base des spectres (Fig V-2). Cette analyse de la ligne de base et les mesures expérimentales des paramètres de ces perturbations ( $d_f(N)$  (eq. IV-33) et  $d_p/d_f$ ) (cf chap. III) nous conduisent à des résultats similaires sur l'inhomogénéité en épaisseur du film et sur l'épaisseur du dépôt arrière. Ces paramètres sont obtenus directement en analysant la ligne de base de chaque spectre, dans le cas où ceux-ci possèdent de grandes zones sans absorption où les interférences spectrales sont clairement visibles. Nous constatons à cette occasion que, pour une série de films déposés dans des conditions expérimentales similaires, les paramètres des perturbations sont identiques quelle que soit l'épaisseur. Par contre pour des molécules possédant des absorptions larges sur pratiquement tout le spectre observé, comme la glace d'eau (voir §V-3-1), la ligne de base disparaît rapidement dans les absorptions. Dans ce cas les paramètres sont déterminés sur les films les plus minces, ayant une ligne de base suffisamment peu perturbée par les absorptions, et sont utilisés pour les films plus épais.

Le spectre théorique caractérisant cette configuration peut être écrit par une expression de ce type :

$$I_{spec}^{th}(\langle f \rangle, p) = \frac{T_{spec}^{th}(\langle f \rangle, p)}{T_{bckg}^{th}} \quad (8)$$



où,  $T_{spec}^{th}(\langle f \rangle, p)$  est une combinaison des équations IV-32 et IV-35, prenant en compte respectivement la présence du dépôt arrière, et le profil de l'épaisseur du film:

$$T_{spec}^{th}(\langle f \rangle, p) = \frac{\langle T_f \rangle T_p}{1 - \langle R_f' \rangle R_p} \quad (9)$$

$\langle T_f \rangle$  et  $\langle R_f' \rangle$  sont les coefficients en transmission et en réflexion globaux du film sur la face avant, intégrés sur le profil en épaisseur sondé par le faisceau infrarouge.  $T_p$  et  $R_p$  décrivent la transmission et la réflexion du film sur la face arrière, considéré comme parfaitement plan-parallèle. Comme pour le cas d'un film parfait, nous devons maintenant traiter ce spectre en transmission expérimental afin de séparer clairement les effets liés aux réflexions multiples et aux interférences, des processus dus aux absorptions réelles. Ce traitement doit permettre d'isoler sans ambiguïté le coefficient de Beer-Lambert,  $\alpha_f$ , du film étudié afin de remonter à la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe,  $k_f$ .

Cependant, pour le film perturbé le problème de l'extraction de  $k$  n'est pas aussi simple à résoudre. En effet, l'équation (9) comprend de nombreux termes d'atténuation reliés aux différentes épaisseurs ( $\exp[-\alpha_f d_f(N)]$ ,  $\exp(-\alpha_f d_p)$ ,  $\exp(-\alpha_f[d_f(N)+d_p])$ ). Dans ces conditions, une résolution directe des termes d'atténuation, comme nous l'avons fait précédemment n'est pas possible.

Toutefois nous pouvons comparer la transmission par ce système perturbé, à celle d'un seul film parfait équivalent. Nous avons tout d'abord défini l'épaisseur,  $d_{tot}$ , de ce film comme étant:

$$d_{tot} = \langle d_f \rangle + d_p \quad (10)$$



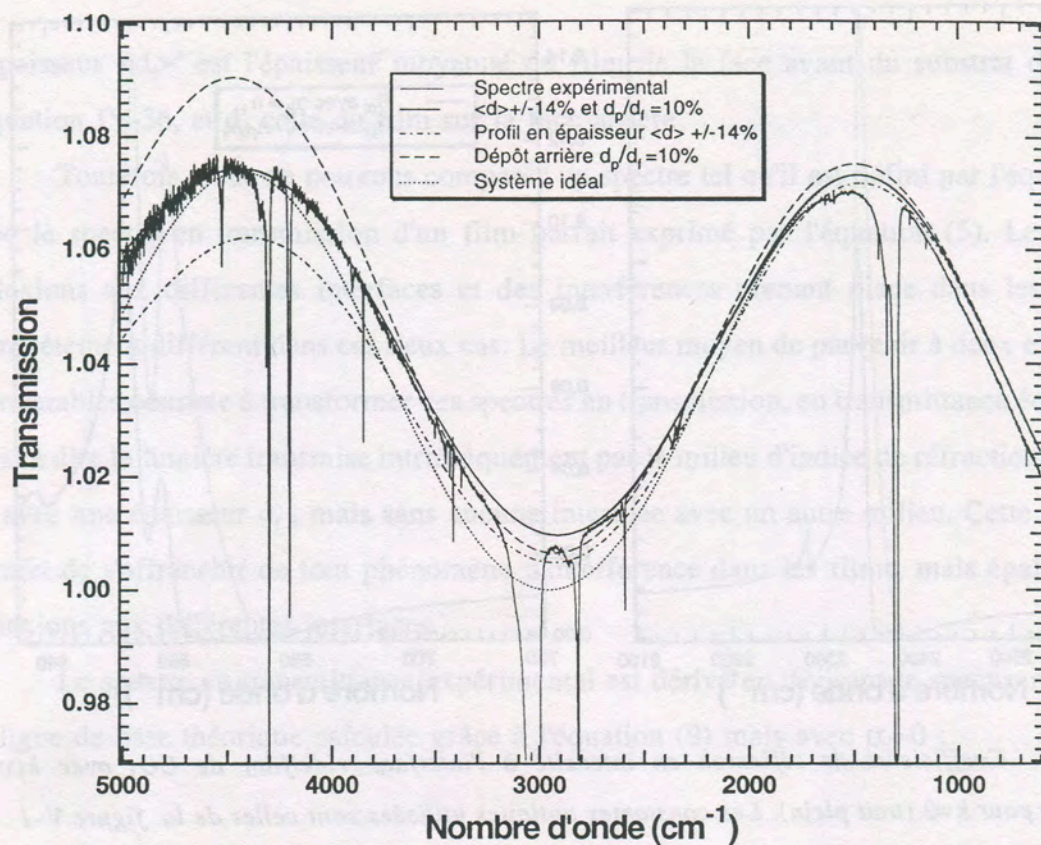


Fig. V-2a: Comparaison d'un spectre expérimental de méthane, avec plusieurs lignes de base théoriques. Ces lignes de base sont obtenues avec, pour le film, un indice constant et réel. La ligne de base expérimentale est bien reproduite par un modèle tenant compte d'un film sur la face arrière du substrat ( $d_p/d_f=10\%$ ) et d'une variation de l'épaisseur sur la face avant ( $d\pm 14\%$ ).

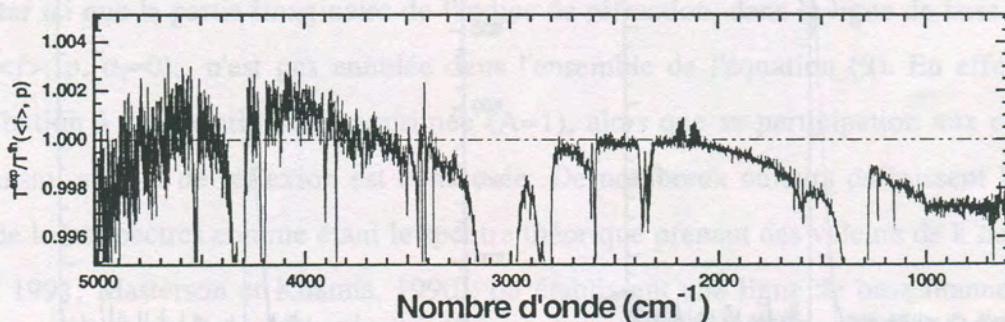
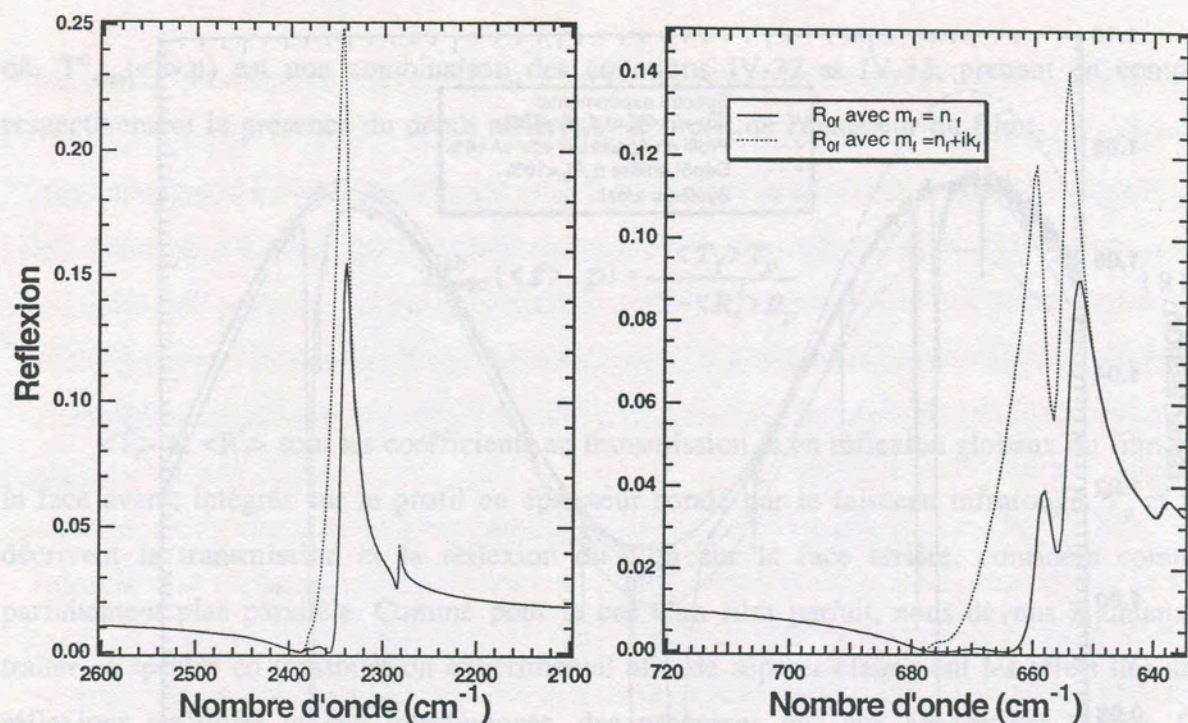


Fig. V-2b: Rapport entre le spectre expérimental présenté ci-dessus et la ligne de base théorique produite par un film inhomogène en épaisseur ( $d \pm 14\%$ ) et avec un dépôt sur la face arrière ( $d_p/d_f=10\%$ ). Cette fois-ci nous utilisons l'indice complexe obtenu par le calcul. La ligne horizontale indique un rapport égale à 1. Entre 2000 et 2500  $\text{cm}^{-1}$  nous voyons qu'il reste quelques traces de CO et  $\text{CO}_2$  gazeux.





FigV-3: Coefficients de réflexion en intensité à l'interface videlfilm de  $\text{CO}_2$  avec  $k(\nu)$  (pointillé) et pour  $k=0$  (trait plein). Les constantes optiques utilisées sont celles de la figure V-1

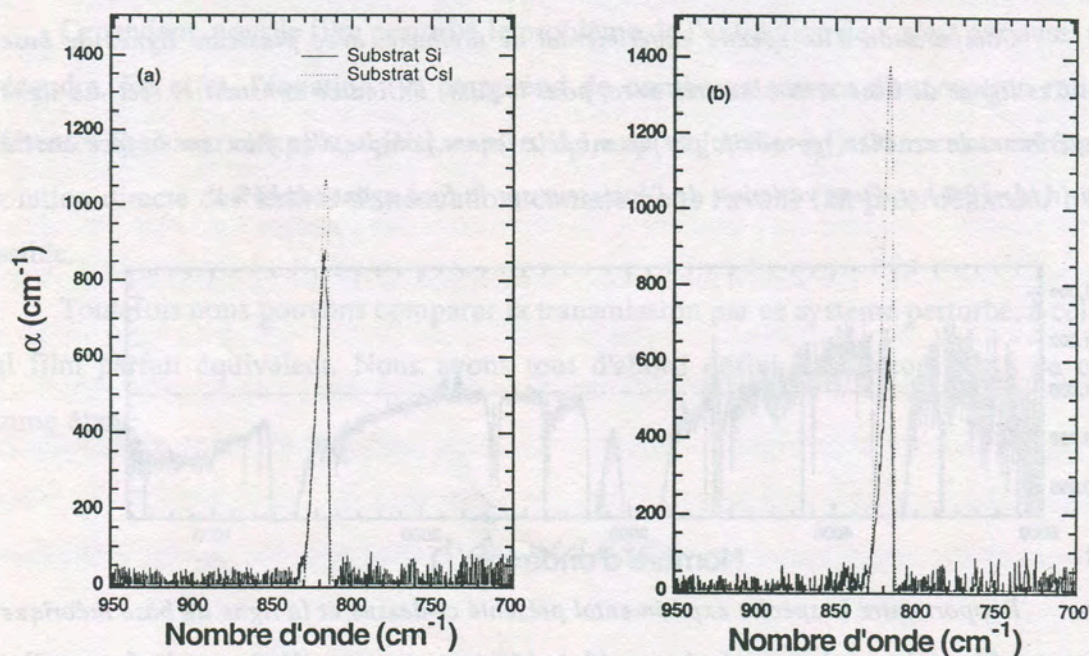


Fig V-4: Coefficient d'absorption  $\alpha$  calculé à partir d'une ligne de base définie manuellement pour les deux spectres de  $\text{C}_2\text{H}_6$  de la Fig. IV-1. (a) Les échantillons ont tous les deux une épaisseur d'environ  $0.95 \mu\text{m}$ , seuls les substrats changent. (b) même chose, sauf que l'épaisseur des films est de  $0.5 \mu\text{m}$ .



L'épaisseur  $\langle d_f \rangle^a$  est l'épaisseur moyenne du film de la face avant du substrat définie par l'équation IV-36, et  $d_p$  celle du film sur la face arrière.

Toutefois, nous ne pouvons comparer un spectre tel qu'il est défini par l'équation (9), avec le spectre en transmission d'un film parfait exprimé par l'équation (5). Le bilan des réflexions aux différentes interfaces et des interférences prenant place dans les films est complètement différent dans ces deux cas. Le meilleur moyen de parvenir à deux expressions comparables consiste à transformer ces spectres en transmission, en transmittance équivalente. C'est à dire la lumière transmise intrinsèquement par le milieu d'indice de réfraction complexe  $m_f$  avec une épaisseur  $d_f$ , mais sans aucune interface avec un autre milieu. Cette correction permet de s'affranchir de tout phénomène d'interférence dans les films, mais également des réflexions aux différentes interfaces.

Le spectre en transmittance expérimental est dérivé en divisant le spectre mesuré par sa ligne de base théorique calculée grâce à l'équation (9) mais avec  $\alpha_f=0$  :

$$T_{spec}^{exp} = \frac{I_{spec}^{exp}}{I_{spec}^{th}(\langle f \rangle, p, \alpha_f=0)} \quad (11)$$

Nous avons maintenant une ligne de base fixée à 100% (Figure V-6). Il est important de noter ici que la partie imaginaire de l'indice de réfraction, dans la ligne de base théorique,  $I_{spec}^{th}(\langle f \rangle, p, \alpha_f=0)$ , n'est pas annulée dans l'ensemble de l'équation (9). En effet, seule sa contribution à l'atténuation est supprimée ( $A=1$ ), alors que sa participation aux coefficients de transmission et de réflexion est conservée. De nombreux auteurs définissent la ligne de base de leurs spectres comme étant le spectre théorique prenant des valeurs de  $k$  nulles (Pearl et al., 1991; Masterson et Khanna, 1990), ou établissent une ligne de base manuellement

<sup>a</sup> Si nous regardons les équations IV-34, IV-35 et IV-36, au premier ordre nous avons bien :

$$\sum_N \frac{1}{N_{max}} \exp(-\alpha d_f(N)) \approx \sum_N \frac{1}{N_{max}} (1 - \alpha d_f(N)) \approx \exp(-\alpha \langle d_f \rangle)$$



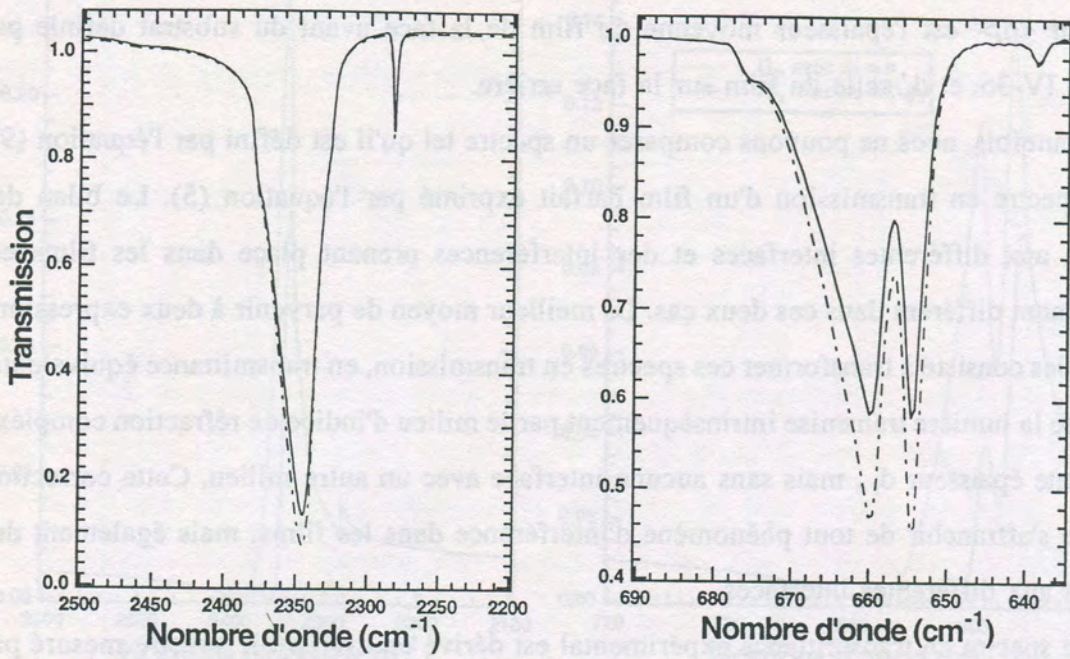


Fig V-5: Comparaison des transmissions, dans des zones absorbantes, de deux spectres synthétiques de  $\text{CO}_2$ , calculés avec les constantes optiques de la Fig. V-1. Le spectre en pointillé est celui d'un film ayant une épaisseur moyenne de  $0.415\mu\text{m}$  avec des variations de  $\pm 15\%$ , plus un dépôt sur la face arrière de  $0.035\mu\text{m}$  ( $d_p / d_f = 8,5\%$ ). Le spectre en trait plein est celui d'un film idéal ayant une épaisseur équivalente de  $0.45\mu\text{m}$ .

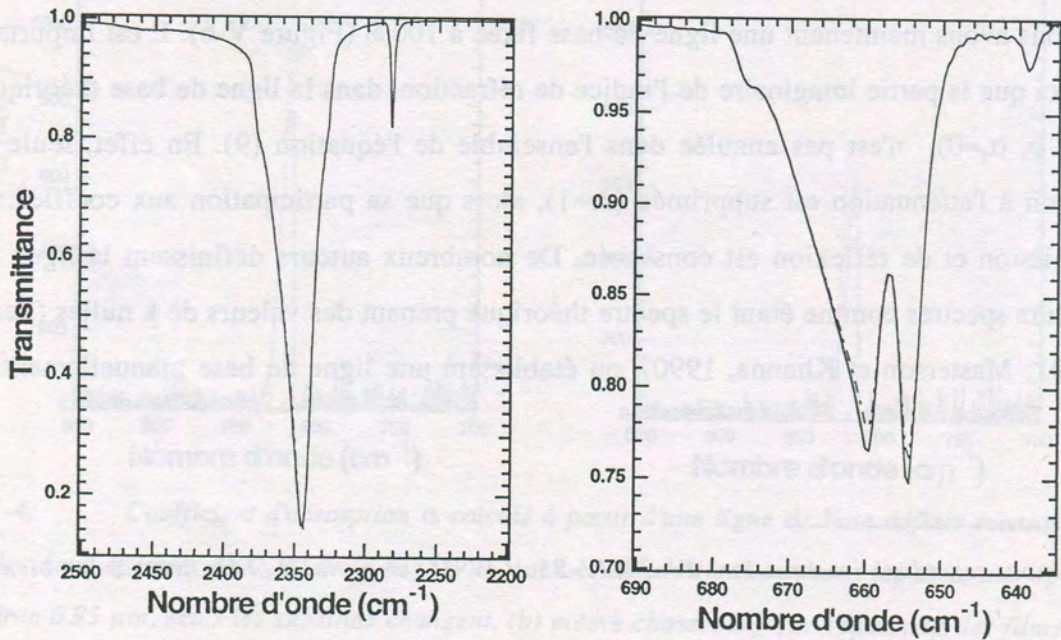


Fig V-6: Comparaison des transmittances des deux spectres ci-dessus (voir texte).



(Hudgins et al., 1993). La figure V-3 montre, dans le cas du  $\text{CO}_2$ , que les réflexions, à une interface séparant un milieu absorbant d'un milieu non absorbant, changent de nature selon que l'on considère ou non la partie imaginaire de l'indice de réfraction. De plus, le substrat joue un rôle important dans le bilan des réflexions car il contribue à deux interfaces du système. La figure V-4 illustre ce propos, en montrant le coefficient  $\alpha_f$  calculé, à partir des deux spectres de  $\text{C}_2\text{H}_6$  de la figure IV-1, en définissant les lignes de base manuellement. Nous ne tenons donc pas compte des variations des réflexions aux interfaces du substrat. Pour deux films de même épaisseur, l'écart entre les coefficients  $\alpha_f$  obtenue pour chaque substrat varie de 20 à 95%. Cette écart est d'autant plus important pour un film très mince car le bilan des réflexions ne dépend que très peu de l'épaisseur de l'échantillon. Donc plus l'échantillon est mince plus la contribution des réflexions à l'extinction totale est importante.

Si nous voulons vraiment nous affranchir des réflexions, il est donc primordial de les considérer tels quels, c'est à dire avec des coefficients prenant en compte le rôle de  $k$ , et non pas avec des coefficients fictifs posant  $k=0$ .

Nous calculons par ailleurs une expression théorique de la transmittance,  $T_{\text{spec}}^{\text{eq}}(d_{\text{tot}})$ , d'un film parfait équivalent (noté  $f_{\text{eq}}$ ), d'épaisseur  $d_{\text{tot}}$  (eq. 10) à partir de l'équation (5) :

$$T_{\text{spec}}^{\text{eq}}(d_{\text{tot}}) = \frac{I_{\text{spec}}^{\text{th}}(f_{\text{eq}}, d_{\text{tot}})}{I_{\text{spec}}^{\text{th}}(f_{\text{eq}}, d_{\text{tot}}, \alpha_f=0)} \quad (12)$$

Pouvons nous maintenant dire que les équations (11) et (12) sont comparables? Les figures V-5 et V-6 répondent à cette question en montrant, d'une part un spectre en transmission d'un film de  $\text{CO}_2$  ayant une épaisseur non-uniforme et possédant un film parasite et d'autre part celui d'un film parfait, ayant une épaisseur équivalente,  $d_{\text{tot}}$ . Ces deux spectres présentent de nombreuses, différences essentiellement localisées dans les zones où l'absorption est la plus importante (différences dans les réflexions), ainsi que sur la ligne de base (différences dans les interférences) .



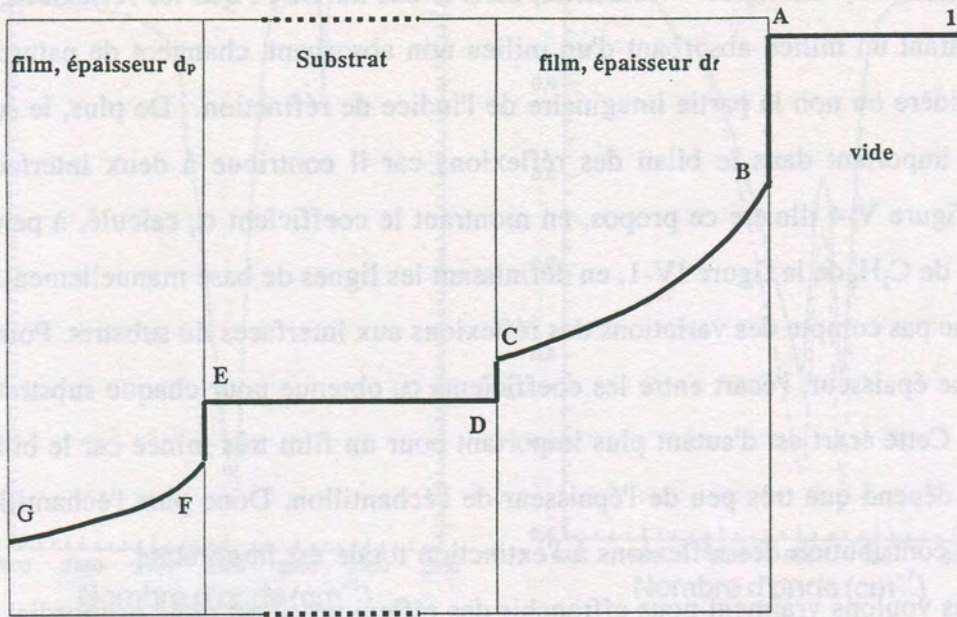


Fig V-7a: Illustration des décroissances successives de l'énergie du premier faisceau transmis dans le système [film+substrat+film parasite]. Les réflexions multiples ne sont pas prises en compte. (voir texte)

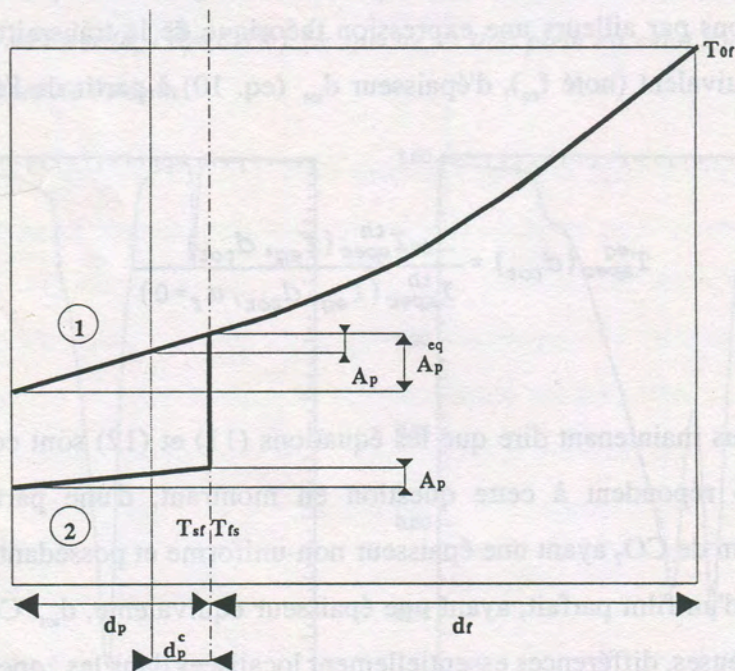


Fig V-7b: Illustration de la transmittance du film équivalent permettant de calculer l'épaisseur équivalente. (1): Visualisation de l'absorption dans le cadre de l'hypothèse du film équivalent d'épaisseur  $d_{tot}$  (eq.10). (2): Visualisation de l'absorption ayant réellement lieu dans les deux films.



Une fois ces spectres transformés en transmittance, via les relations (11) et (12), seules de petites différences, de l'ordre de 4%, restent visibles entre les deux spectres. L'écart entre les deux spectres en transmittance est fortement accentué au niveau des maxima d'absorption, et quasiment nul dans la ligne de base et les zones faiblement absorbantes ( $k < 0.5$ ). Cette différence est due au fait que l'épaisseur équivalente déterminée par l'eq. 10 n'a pas de signification physique dans le cas de notre transfert optique.

En effet, observons le premier faisceau transmis, sans considérer les différentes réflexions multiples et reportons nous à la figure V-7a. Au point A, l'énergie incidente ( $I_0=1$ ) sur l'interface vide/film est diminuée, pour arriver en B, d'un coefficient  $T_{of}$ . Au cours de la traversée du film de la face avant (parcours B  $\rightarrow$  C), sur une distance  $d_f$ , l'énergie est encore réduite d'un facteur  $\exp(-\alpha_f d_f)$ . Après avoir traversé les deux interfaces suivantes, film/substrat (C  $\rightarrow$  D) et substrat/film (E  $\rightarrow$  F), l'énergie qui pénétrera finalement dans le film arrière, en F, sera proportionnelle à  $T_{of} \exp(-\alpha_f d_f) T_{fs} T_{sf}$ , le substrat n'étant pas absorbant. Pour le film arrière la quantité d'énergie absorbée, sur le parcours F  $\rightarrow$  G vaut  $A_p$  et s'écrit:

$$A_p = T_{of} \exp(-\alpha_f d_f) T_{fs} T_{sf} (1 - \exp(-\alpha_f d_p)) \quad (13)$$

Observons maintenant la figure V-7b, où nous avons représenté le film de la face avant accolé au film de la face arrière. En considérant toujours uniquement le passage du premier faisceau, la figure V-7a représente la transmission réelle du système, à une fréquence donnée, et la figure V-7b, la transmittance du film équivalent, ayant une épaisseur  $d_{to}$  définie par l'équation (10). Le chemin (1) représente l'absorption dans ce film équivalent. Dans le cadre de cette hypothèse, l'énergie,  $A_p^{eq}$  absorbée par l'épaisseur correspondant au film arrière est:

$$A_p^{eq} = T_{of} \exp(-\alpha_f d_f) (1 - \exp(-\alpha_f d_p)) \quad (14)$$



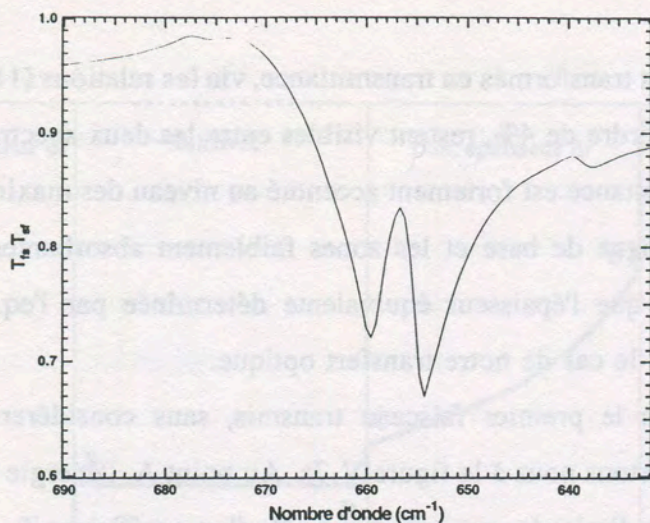


Fig V-8: Variation spectrale du terme  $T_{fs}T_{sf}$  permettant de visualiser l'évolution du second terme de l'épaisseur équivalente  $d_{oi}$  (eq.17).

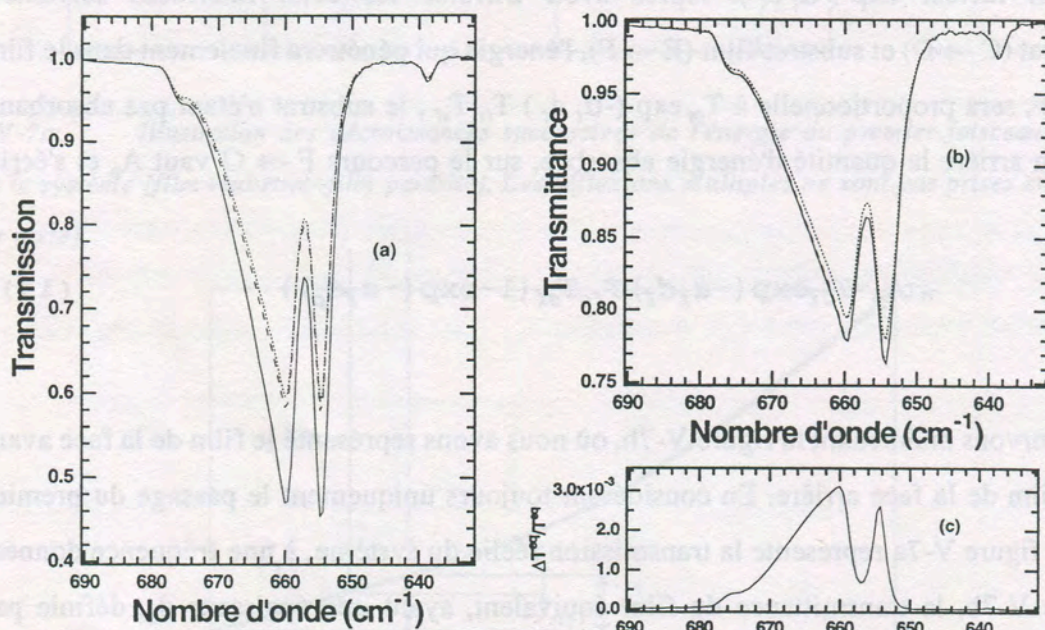


Fig V-9: Comme pour la figure V-5 et 6, (a) Comparaison des transmissions, dans la zone absorbante à  $656\text{ cm}^{-1}$ , de deux spectres synthétiques de  $\text{CO}_2$ . Le spectre en trait continu est celui d'un film ayant une épaisseur moyenne de  $0.415\mu\text{m}$  avec des variations de  $\pm 15\%$ , plus un dépôt sur la face arrière avec  $d_p / d_f = 8.5\%$ . Le spectre en longs tirets est celui d'un film idéal ayant une épaisseur équivalente, variable spectralement, définie par l'équation (17). A titre indicatif nous présentons également (en pointillés) le spectre d'un film idéal ayant une épaisseur  $d_p$ . (b) Comparaison des transmittances des trois spectres présentés en (a). (c) erreur relative de la transmittance du film idéal équivalent par rapport à la transmittance réelle.



Par contre le chemin d'absorption (2) décrit la véritable absorption qui a lieu dans chacun des deux films, celle correspondant au film arrière étant égale à  $A_p$ . Si nous voulons ramener l'énergie absorbée par la couche arrière dans le film équivalent au niveau de l'énergie,  $A_p$ , absorbée par cette couche dans le système réel, nous devons calculer une épaisseur corrigée du dépôt arrière,  $d_p^c$ , en égalisant les équations (13) et (14), tel que  $A_p = A_p^{eq}$ . Nous avons:

$$1 - \exp(-\alpha_f d_p^c) = T_{fs} T_{sf} (1 - \exp(-\alpha_f d_p)) \quad (15)$$

En utilisant finalement le développement limité au premier ordre des termes en exponentiel, nous obtenons:

$$d_p^c = T_{fs} T_{sf} d_p \quad (16)$$

Donc l'épaisseur totale du film équivalent varie spectralement et s'écrit:

$$d_{tot}^c = \langle d_f \rangle + T_{fs} T_{sf} d_p \quad (17)$$

La figure V-8 présente les variations spectrales du terme  $T_{fs} T_{sf}$  dans les bandes à 654-660  $\text{cm}^{-1}$  du  $\text{CO}_2$  (figure V-6), qui induisent des variations spectrales de l'épaisseur du film équivalent (eq. 17). La valeur de ce terme est assez différente de 1 dans les zones du spectre où la transmittance du spectre réel s'écartait le plus de la transmittance du film équivalent ayant une épaisseur donnée par l'équation (10) (Fig. V-6).

Si maintenant nous comparons la transmittance du film réel avec celle d'un film parfait équivalent ayant l'épaisseur spectralement variable obtenue grâce à l'équation (17), nous voyons que l'erreur relative à la transmittance réelle n'excède pas 0.3 % (figure V-9). L'hypothèse de comparer un film perturbé à un film parfait ayant une épaisseur équivalente



adéquate, définie par (17), ne devrait donc pas introduire d'erreurs importantes ( $\leq 1\%$ ) sur le calcul de  $k$ .

C'est ce que nous avons fait en égalisant le spectre mesuré sur un film perturbé, et converti en transmittance par l'équation (11), avec le spectre théorique en transmittance d'un film parfait, d'épaisseur  $d_{tot}^c$  (eq. 17), défini par l'équation (12). L'extraction de la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe revient alors à résoudre un problème identique à celui du paragraphe V-1. Nous résolvons l'équation du second degré, ayant pour inconnue  $A = \exp(-\alpha_f d_{tot}^c)$  :

$$T_{spec}^{exp} = \frac{I_{spec}^{th}(f_{eq}, d_{tot}^c)}{I_{spec}^{th}(f_{eq}, d_{tot}^c, \alpha_f = 0)}$$

Les formulations des intensités  $I_{spec}^{th}$  étant données par l'équation (5). Comme dans le cas du film parfait, une seule solution est admissible. La partie imaginaire de l'indice de réfraction est alors obtenue en remplaçant le coefficient de Beer-Lambert par son expression,  $\alpha_f = -\ln(A)/d_{tot}^c$  :

$$k = -\frac{\ln(A)}{4\pi\nu d_{tot}^c} \quad (19)$$

### V-2-3. Obtention de la partie réelle, $n$ .

Une fois la partie imaginaire extraite, il nous faut, à chaque itération, calculer la partie réelle de l'indice de réfraction. Les relations soustractives de Kramers-Krönig sont employées. Cette relation, développée par Arhenkiel (1971), utilise dans l'intégrale de Kramers-Krönig un point d'ancrage, à un nombre d'onde  $\nu_0$ , qui permet de limiter les effets dus à un intervalle d'intégration limité. Nous tenons ainsi compte d'une partie de la dispersion liée aux fortes bandes électroniques dans l'ultraviolet, si nous prenons un point d'ancrage dans le visible.



$$n(\nu) = n(\nu_0) + \frac{2}{\pi} P \int_{\nu_1}^{\nu_2} \left[ \frac{k(\nu') \nu'}{\nu'^2 - \nu^2} - \frac{k(\nu') \nu'}{\nu'^2 - \nu_0^2} \right] d\nu' \quad (20)$$

$P \int$  signifie que la partie principale de l'intégrale est prise en  $\nu = \nu'$  et en  $\nu = \nu_0$ . La valeur  $n(\nu_0)$  d'un point d'ancrage en  $\nu_0$  est généralement disponible dans la littérature. Elle est obtenue, le plus souvent, par des techniques d'interférence laser. Dans le but d'éviter tout problème numérique du type 0/0, nous utilisons plutôt une formule développée par Wood and Roux (1982), mais également par Warren (1984).

$$n(\nu) = n(\nu_0) + \frac{2}{\pi} P \int_{\nu_1}^{\nu_2} \left[ \frac{k(\nu') \nu' - k(\nu) \nu}{\nu'^2 - \nu^2} - \frac{k(\nu') \nu' - k(\nu_0) \nu_0}{\nu'^2 - \nu_0^2} \right] d\nu' \quad (21)$$

Cette relation est obtenue en partant du fait que:

$$P \int \frac{d\nu'}{\nu'^2 - \nu^2} = 0 \quad (22)$$

L'intégrale (21) est réalisée avec la méthode des trapèzes en utilisant tous les points du spectre (un point tous les 0.5  $\text{cm}^{-1}$  dans l'infrarouge moyen et un point tous les 2  $\text{cm}^{-1}$  dans l'infrarouge lointain).

#### V-2-4. Convergence du code numérique

La convergence du code numérique est variable, car elle dépend fortement des constantes optiques que l'on extrait. En effet, lors de la première itération, la ligne de base théorique du spectre,  $I_{\text{spec}}^{\text{th}}(\langle f \rangle, p, \alpha_r = 0)$ , est calculée avec un indice de réfraction du film réel



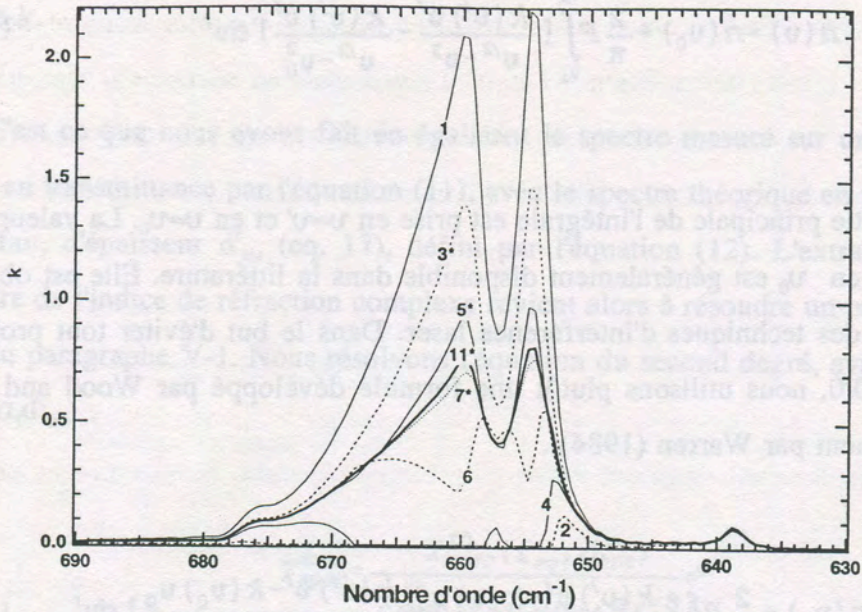


Fig V-10: Evolution de la partie imaginaire,  $k$ , de l'indice de réfraction du  $\text{CO}_2$  au cours des différentes itérations. Les numéros d'itération indiqués par une \* représentent les indices  $k$  obtenus en effectuant la moyenne des deux itérations précédentes (voir texte). L'itération 11\* représente les valeurs de  $k$  après convergence. Lorsque le code trouve une valeur de  $k$  négative il la met à zéro (cas des itérations 2 et 4).

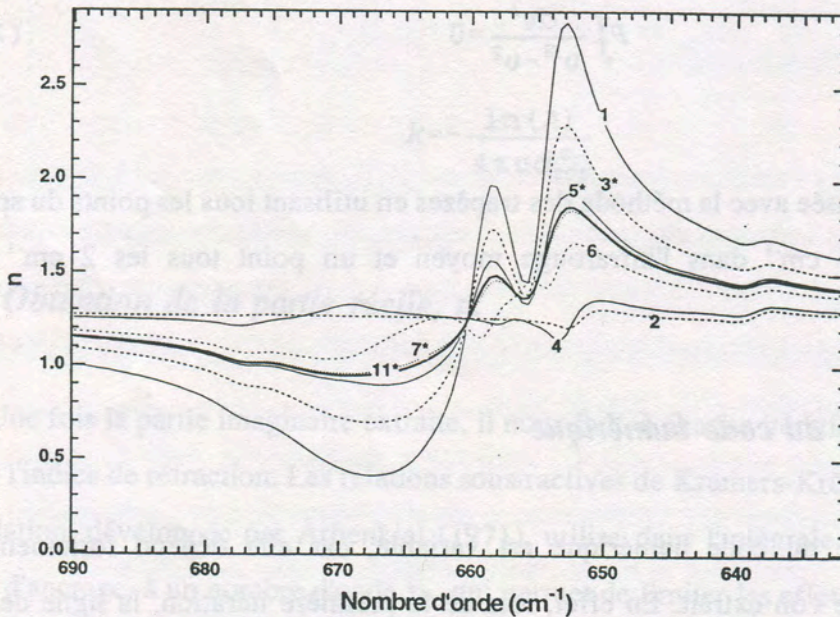


Fig. V-11: Même principe que la figure précédente, mais la partie réelle,  $n$ , de l'indice de réfraction.



et constant ( $n=n_0$  et  $k=0$ ). Il s'ensuit que la première détermination du terme d'absorption comprend également des contributions dues aux interférences et aux réflexions, surestimant ainsi la partie imaginaire,  $k$ . De la même façon, au cours de la seconde itération, cette surestimation entraîne de trop fortes contributions des réflexions et des interférences, minimisant ainsi le rôle de l'absorption dans les zones absorbantes, pouvant entraîner des valeurs négatives de  $k$ .

Cet effet est très nettement accentué dans les zones fortement absorbantes ( $k>0.8$ ), où, d'une itération à l'autre, les solutions des couples  $n$  et  $k$  oscillent. Ces oscillations ont déjà été reportées par Ospina et al. (1987), lors de la détermination des constantes optiques de  $C_2N_2$ , dans la région de la forte bande  $\nu_5$  située à  $240\text{ cm}^{-1}$ . Ospina et al. (1987) notent que ces oscillations apparaissent si la première partie imaginaire,  $k$ ,<sup>a</sup> utilisée dans leur code numérique, est surestimée. Si de telles oscillations s'installent dans le code numérique, aucune convergence ne peut être obtenue.

De plus, beaucoup d'auteurs (Pearl et al., 1991; Wood et Roux, 1982; Khanna et al., 1988) utilisent des séries de films d'épaisseurs,  $d$ , différentes, calculent simultanément l'absorbance,  $A$ , pour chacun de ces films et font passer un moindre carré afin d'obtenir le coefficient de Beer-Lambert,  $\alpha$ , qui est également la pente de la droite  $A=f(d)$ . Dans l'infrarouge moyen et lointain, où les indices  $k$ , peuvent être importants ( $k>0.5$ ) nous ne pouvons appliquer une telle fonction d'une épaisseur à l'autre. En effet, plus le film est mince plus la proportion des réflexions à l'extinction totale augmente (Voir fig. V-5). Les oscillations des constantes optiques ne se produisent donc pas de la même façon selon l'épaisseur de l'échantillon, car plus le film sera mince plus ces oscillations seront importantes. Nous ne pouvons donc pas utiliser l'ensemble des épaisseurs d'une série pour faire un calcul simultané car cela constitue un obstacle supplémentaire à la convergence du code numérique. Par contre, nous pouvons vérifier que les calculs menés indépendamment sur plusieurs films d'épaisseurs différentes conduisent à des résultats comparables.

---

<sup>a</sup> Cette première estimation de la partie imaginaire de l'indice de réfraction est obtenue en faisant le rapport de deux spectres d'épaisseurs connues,  $d_1$  et  $d_2$ . En utilisant la loi de Beer-Lambert ce rapport est égal à  $\exp(-\alpha(d_1-d_2))$  d'où est tiré  $k$ .



Afin de supprimer cet inconvénient, toutes les trois itérations nous calculons  $k$  comme étant la moyenne des parties imaginaires obtenues dans les deux itérations précédentes. La partie réelle est alors calculée, avec l'intégrale (21), à partir de cette valeur moyenne de  $k$ . De plus lorsque le code numérique obtient une valeur de  $k$ , non réaliste, inférieure à 0, celle-ci est automatiquement mise à zéro. Pour un échantillon extrêmement absorbant, nous obtenons ainsi un taux de convergence sur  $n$  défini à la  $i^{\text{ème}}$  itération par le rapport  $(n_i - n_{i-1})/n_i$ , inférieur à  $10^{-10}$  en moins de quinze itérations.

La figure V-10 illustre l'évolution de la partie imaginaire de l'indice de réfraction,  $k$ , du  $\text{CO}_2$  au cours des différentes itérations définies ci-dessus. Les variations résultantes de la partie réelle de l'indice de réfraction,  $n$ , sont présentées sur la figure V-11.

### V-2-5. Estimation des erreurs

#### a) Erreur due à l'intervalle d'intégration

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II, le problème majeur de ce type de code numérique est lié au fait que la partie réelle de l'indice de réfraction est calculée sur un intervalle spectral limité. Arhenkiel (1971) fait une comparaison des erreurs introduites par les intégrales de Kramers-Krönig (eq. II-12) et par les relations soustractives de Kramers-Krönig (eq. 15). Considérons une bande, pouvant être représentée par un dirac, centrée en  $\nu_1$ , et située en dehors de l'intervalle d'intégration, et un point d'ancrage en  $\nu_0$ . Le rapport des erreurs, introduites par l'ignorance de la bande dirac, entre le résultat donné par la relation soustractive de Kramers-Krönig ( $n(\nu)_{SKK}$ ) et la relation non modifiée ( $n(\nu)_{KK}$ ) peut s'écrire:

$$R = \frac{\Delta n(\nu)_{SKK}}{\Delta n(\nu)_{KK}} = \frac{\nu^2 - \nu_0^2}{\nu_1^2 - \nu_0^2} = 1 + \frac{\nu^2 - \nu_1^2}{\nu_1^2 - \nu_0^2} \quad (23)$$



Chacune des deux erreurs est proportionnelle à l'amplitude du pic dirac. Le rapport (18) montre que la partie réelle calculée par la relation SKK est nettement moins entachée d'erreur que celle calculée par la relation KK. En effet, le point d'ancrage se situant généralement dans le visible ( $\nu_0 \sim 15\,000\text{ cm}^{-1}$ ), le rapport R sera supérieur à 1 seulement lorsque la bande se trouvera dans l'infrarouge proche, l'intégration étant réalisée dans l'infrarouge moyen et lointain. Une bande présente au delà du visible, comme celles des transitions électroniques de l'ultraviolet, ne devrait introduire qu'une faible erreur si nous utilisons la relation SKK.

Les erreurs dues aux bandes de l'infrarouge proche ne sont pas importantes, car dans cette gamme, les bandes de combinaison de modes ont une partie imaginaire de l'indice de réfraction très faible ( $k < 10^{-2}$ ).

La relation SKK (21) est donc très bien adaptée au calcul de la partie réelle des indices de réfraction des glaces dans l'infrarouge moyen et lointain.

### Raccord spectral entre l'infrarouge moyen et l'infrarouge lointain

Dans le cas où la molécule étudiée a des signatures spectrales dans l'infrarouge lointain, nous avons mené les calculs sur l'ensemble des deux domaines spectraux, c'est à dire de  $4500$  à  $50\text{ cm}^{-1}$ .

D'un point de vue pratique, le calcul itératif sur  $n$  et  $k$  est tout d'abord effectué d'une façon indépendante dans l'infrarouge moyen. Les valeurs de  $k$  obtenues dans l'infrarouge moyen sont ensuite utilisées dans l'intégrale (21) lors du calcul itératif des constantes optiques dans l'infrarouge lointain. Finalement, une itération supplémentaire est effectuée sur les indices  $n$  et  $k$  dans l'infrarouge moyen en prenant en compte les valeurs de  $k$  obtenues dans l'infrarouge lointain. Il n'est pas nécessaire d'effectuer un second "va-et-vient" d'itérations entre les gammes, car les corrections apportées alors au calcul de l'indice sont négligeables.

La glace d'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ) est idéale pour illustrer ce propos. En effet, elle possède une bande d'absorption extrêmement large (largeur à mi-hauteur  $\sim 300\text{ cm}^{-1}$ ) située en partie dans l'infrarouge moyen et en partie dans l'infrarouge lointain. Sur la figure V-12 nous



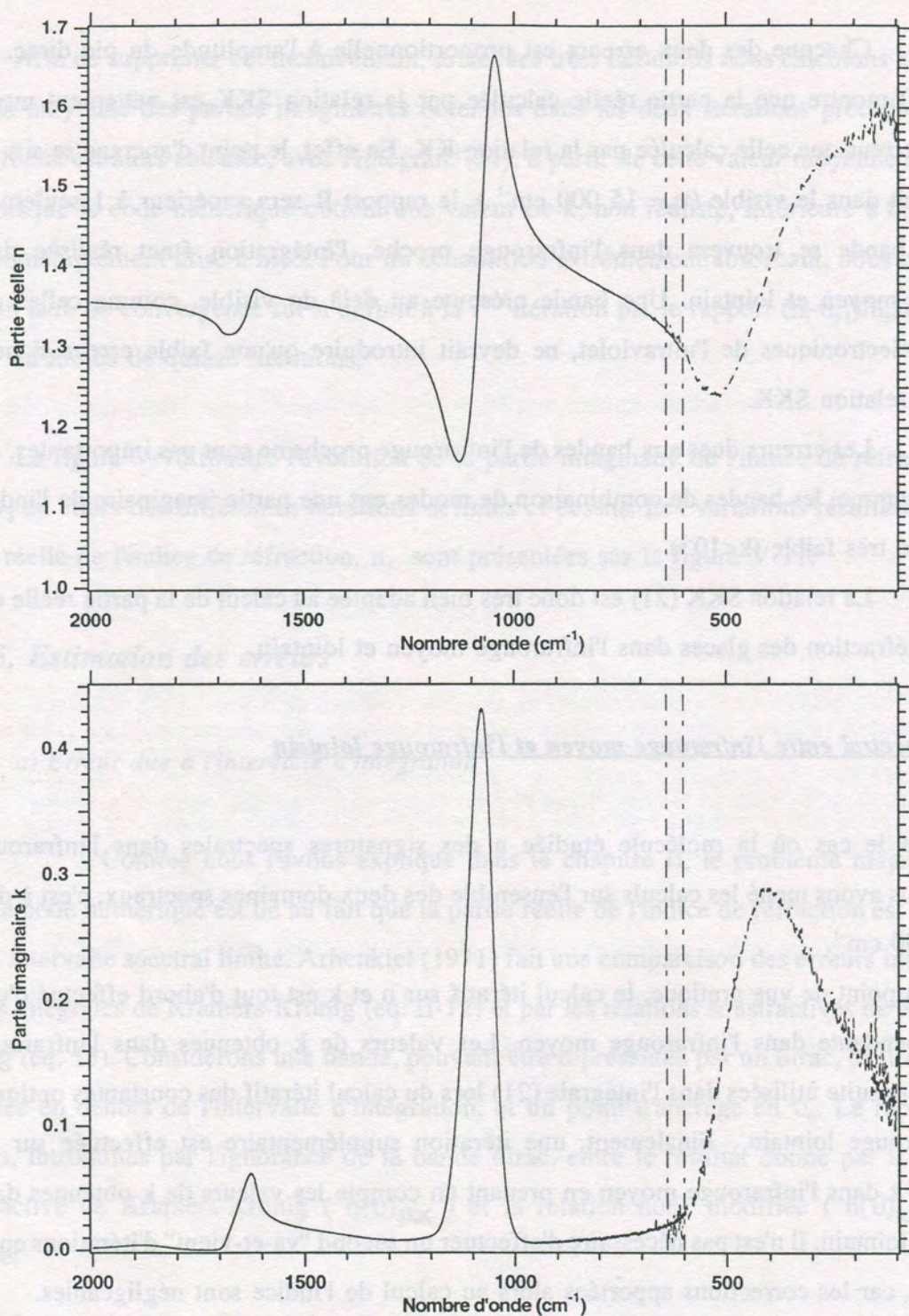


Fig V-12: Calcul de  $n$  et de  $k$  pour  $\text{NH}_3$  au niveau du raccord entre les mesures dans l'infrarouge moyen et dans l'infrarouge lointain. Les deux traits en pointillés indiquent la zone du spectre commune aux deux gammes.



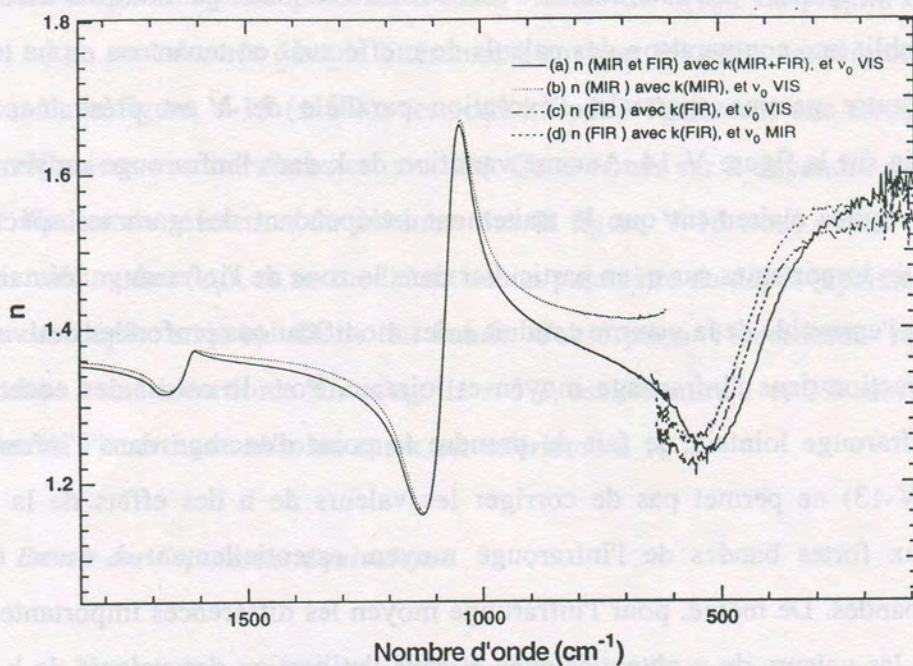


Fig V-13: Môme zone du spectre de  $n$  de  $\text{NH}_3$ , que la Figure V-12, mais pour différentes valeurs de l'intervalle d'intégration et différents points d'ancrage. (VIS: visible; MIR: infrarouge moyen, FIR: infrarouge lointain).  $\nu_0(\text{MIR})=700 \text{ cm}^{-1}$  avec  $n=1.34$ ,  $\nu_0(\text{VIS})=15804 \text{ cm}^{-1}$  avec  $n=1.37$ .

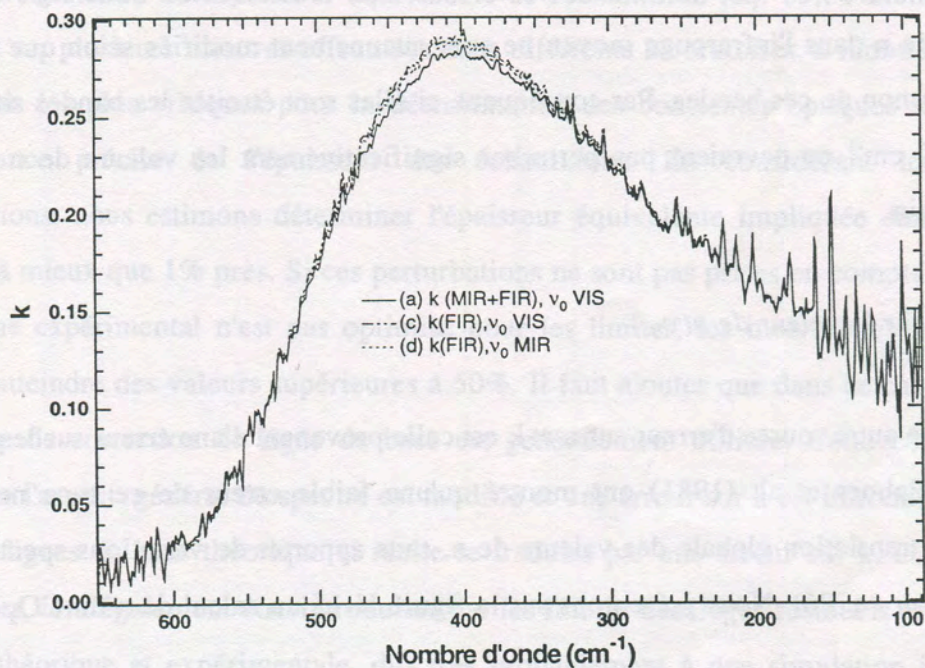


Fig V-14: Valeurs de  $k$ , pour  $\text{NH}_3$ , dans l'infrarouge lointain, correspondant aux différents calculs de  $n$  présentés ci-dessus.



pouvons constater, qu'après ce jeu d'itérations, l'accord entre les deux gammes est excellent. La figure V-13 établit une comparaison des calculs de  $n$  effectués en tenant ou en ne tenant pas compte de l'autre gamme spectrale, l'évolution parallèle de  $k$  est présentée, pour l'infrarouge lointain sur la figure V-14. Aucune variation de  $k$  dans l'infrarouge moyen n'est détectable. Nous voyons clairement que le traitement indépendant des gammes spectrales engendre des erreurs importantes sur  $n$ , en particulier dans la zone de l'infrarouge lointain. La prise en compte de l'ensemble de la gamme conduit à des modifications profondes des valeurs de l'indice de réfraction dans l'infrarouge moyen et lointain. Pour le calcul des constantes optiques dans l'infrarouge lointain, le fait de prendre le point d'ancrage dans l'infrarouge moyen<sup>a</sup> (cf. fig. V-13) ne permet pas de corriger les valeurs de  $n$  des effets de la forte dispersion due aux fortes bandes de l'infrarouge moyen, essentiellement à cause de la proximité de ces bandes. De même, pour l'infrarouge moyen les différences importantes qui apparaissent entre les valeurs de  $n$  obtenues avec et sans l'utilisation des valeurs de  $k$  dans l'infrarouge lointain sont essentiellement dues à la présence d'une bande très large dans cette dernière gamme. Par contre, la présence de bandes étroites dans l'infrarouge lointain n'affecte pas les valeurs de  $n$  et  $k$  de l'infrarouge moyen. Par exemple, dans l'infrarouge lointain le dioxyde de carbone possède deux bandes fines à  $115.5 \text{ cm}^{-1}$  et  $67.5 \text{ cm}^{-1}$  (voir fig V-23), mais les calculs de  $n$  dans l'infrarouge moyen ne sont aucunement modifiés selon que nous tenons compte ou non de ces bandes. Par conséquent, si elles sont étroites les bandes situées en dessous de  $50 \text{ cm}^{-1}$  ne devraient pas perturber significativement les valeurs de  $n$  dans l'infrarouge lointain.

*b) Erreur sur la valeur de  $n(\nu_0)$*

Une autre source d'erreur sur  $n$  et  $k$  est celle provenant d'une erreur sur le point d'ancrage  $n(\nu_0)$ . Palmer et al. (1981) ont montré qu'une faible erreur de ce type ne fait qu'introduire une translation globale des valeurs de  $n$ , sans apporter de variations spectrales ( $\Delta n(\nu) = \Delta n(\nu_0)$ , voir eq. 26). Nous présentons sur la figure V-15 un calcul de  $n$  du  $\text{CO}_2$  dans

---

<sup>a</sup> Nous avons testé un point d'ancrage situé juste après la dernière bande de cette gamme et avant l'infrarouge lointain, c'est à dire, dans le cas de l'ammoniaque au alentours de  $700 \text{ cm}^{-1}$



une zone d'absorption, réalisé pour différentes valeurs de  $n(\nu_0)$ . La plupart des indices de référence,  $n(\nu_0)$ , sont donnés dans la littérature à environ 5% près, ce qui correspond à peu près au cas de la figure V-15 ( $\pm 6\%$ ); cet écart introduit également une erreur sur  $k$ , car le bilan des réflexions aux interfaces est modifié. Cette erreur sur  $k$  dépendra donc aussi de la valeur de l'indice de réfraction du substrat. Sur la figure V-15 nous avons calculé  $k$  pour différentes valeurs de  $n(\nu_0)$ , en ne modifiant aucun paramètre du dépôt (épaisseurs sur la face avant et du dépôt arrière). Dans la bande d'absorption l'incertitude relative sur  $k$ , correspondant à une incertitude sur  $n(\nu_0)$  de  $\pm 6\%$ , oscille entre 1 et 2% alors qu'en dehors de cette bande l'incertitude absolue sur  $k$  est inférieure à  $10^{-3}$ .

### *c) Erreur sur l'épaisseur équivalente*

Nous avons montré que nous pouvons obtenir une très bonne correction de la ligne de base des spectres, si nous tenons compte de certaines perturbations du système expérimental (inhomogénéité en épaisseur du film et dépôt arrière). De plus, l'analyse des lignes de base permettant de quantifier assez précisément ces perturbations, nous obtenons une meilleure estimation de l'épaisseur équivalente de l'échantillon (eq. 10). Pelletier (1991), en se basant sur plusieurs mesures effectuées dans différents laboratoires, a montré que l'un des paramètres les plus critiques pour la détermination des constantes optiques réside dans la connaissance précise de l'épaisseur des échantillons. En considérant les différentes perturbations, nous estimons déterminer l'épaisseur équivalente impliquée dans le transfert optique, à mieux que 1% près. Si ces perturbations ne sont pas prises en compte, et si de plus le système expérimental n'est pas optimisé pour les limiter, les incertitudes sur l'épaisseur peuvent atteindre des valeurs supérieures à 50%. Il faut ajouter que dans ce cas une fonction empirique de correction de ligne de base est généralement utilisée. Cette correction étant imparfaite l'aspect général du spectre est modifié et une erreur sur  $k$  est introduite. Tout écart entre les lignes de base théorique et réelle se traduira par une erreur sur  $k$ . Dans notre cas, des erreurs vont également être introduites par les faibles décalages résiduels entre les lignes de base théorique et expérimentale, dûs très probablement à une simulation imparfaite du profil du film avant (profil linéaire) et à une erreur possible sur  $d_p/d_f$  (cf. Fig. V-2b).



A partir des équations (19) et (21), nous pouvons estimer l'erreur induite dans le calcul des indices de réfraction complexes à partir d'une erreur commise sur la détermination de l'épaisseur totale du film équivalent,  $d_{tot}^c$ , et sur le choix de la ligne de base, théorique,  $I_{spec}^{th}$ . Considérons, au premier ordre l'équation de Beer-Lambert:

$$k = -\frac{1}{4\pi\nu d_{tot}^c} \ln\left(\frac{I_{spec}^{exp}}{I_{spec}^{th}(\langle f \rangle, p, \alpha_f=0)}\right)$$

Posons,  $I_{spec}^{th}(\langle f \rangle, p, \alpha_f=0) = I^{th}$  et  $d_{tot}^c = d$ . Pour la partie imaginaire nous avons une erreur qui s'exprime alors:

$$\Delta k = k \frac{\Delta d}{d} + \frac{1}{4\pi\nu d} \frac{\Delta I^{th}}{I^{th}} \quad (24)$$

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{1}{4\pi\nu d k} \frac{\Delta I^{th}}{I^{th}}$$

et pour la partie réelle, en partant de l'équation (21) :

$$\Delta n(\nu) = \quad (25)$$

$$\Delta n(\nu_0) + \frac{2}{\pi} P \int_{\nu_1}^{\nu_2} \left[ \frac{\Delta k(\nu') \nu' - \Delta k(\nu) \nu}{\nu'^2 - \nu^2} - \frac{\Delta k(\nu') \nu' - \Delta k(\nu_0) \nu_0}{\nu'^2 - \nu_0^2} \right] d\nu'$$



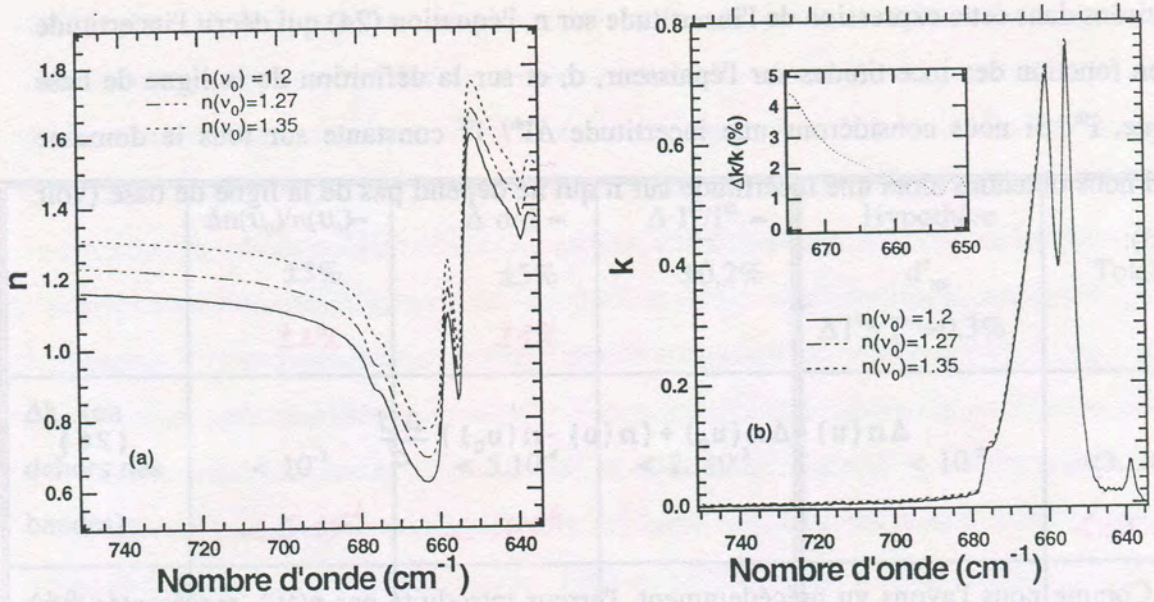


Fig V-15: (a) Valeurs de  $n$  obtenues pour  $\text{CO}_2$  pour différentes valeurs du point d'ancrage  $n(\nu_0)$  ( $\Delta n(\nu_0)/n(\nu_0) \approx \pm 6\%$ ) avec  $\nu_0 = 15800 \text{ cm}^{-1}$ . (b) Valeurs de  $k$  correspondant aux valeurs de  $n$  présentées en (a), l'erreur relative,  $\Delta k/k$ , dans la bande est présentée dans l'encart.

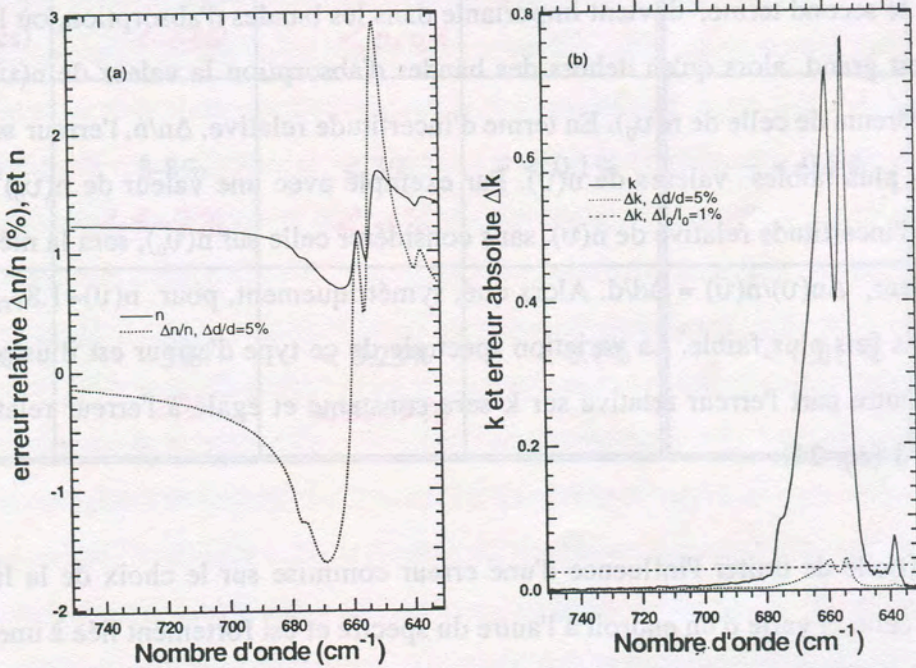


Fig V-16: (a) Erreur relative de  $n(\nu)$  de  $\text{CO}_2$  due à l'erreur sur l'épaisseur  $\Delta d/d = 5\%$ . (voir eq. 26) avec  $n(\nu_0) = 1.27$  (aucune erreur considérée sur ce paramètre). (b) Contribution à l'erreur absolue sur  $k$  de l'incertitude sur  $d$  ( $\Delta d/d = 5\%$ ) et d'une erreur relative constante sur la ligne de base,  $\Delta l^h/l^h$  de 1%, avec  $d = 0.5 \mu\text{m}$ .



Introduisons dans cette expression de l'incertitude sur  $n$ , l'équation (24) qui décrit l'incertitude sur  $k$  en fonction des incertitudes sur l'épaisseur,  $d$ , et sur la définition de la ligne de base théorique,  $I^{\text{th}}$ . Si nous considérons une incertitude  $\Delta I^{\text{th}}/I^{\text{th}}$  constante sur tous le domaine spectral nous obtenons alors une incertitude sur  $n$  qui ne dépend pas de la ligne de base (voir eq. (22)):

$$\Delta n(\nu) = \Delta n(\nu_0) + (n(\nu) - n(\nu_0)) \frac{\Delta d}{d} \quad (26)$$

Comme nous l'avons vu précédemment, l'erreur introduite par  $n(\nu_0)$ , représentée par le premier terme de l'éq. (26), produit essentiellement un décalage global des valeurs de la partie réelle de l'indice de réfraction.

Dans l'équation (26), nous voyons que la contribution de l'incertitude sur l'épaisseur, représentée par le second terme, devient importante dans les bandes d'absorption, où le terme  $(n(\nu) - n(\nu_0))$  est grand, alors qu'en dehors des bandes d'absorption la valeur de  $n(\nu)$  est en général peu différente de celle de  $n(\nu_0)$ . En terme d'incertitude relative,  $\Delta n/n$ , l'erreur sera plus grande pour les plus faibles valeurs de  $n(\nu)$ . Par exemple avec une valeur de  $n(\nu_0)$  de 1.2, pour  $n(\nu) = 0.6$ , l'incertitude relative de  $n(\nu)$ , sans considérer celle sur  $n(\nu_0)$ , sera la même que celle de l'épaisseur,  $\Delta n(\nu)/n(\nu) = \Delta d/d$ . Alors que, symétriquement, pour  $n(\nu) = 1.8$ , l'erreur relative sera trois fois plus faible. La variation spectrale de ce type d'erreur est illustré sur la figure V-16. D'autre part l'erreur relative sur  $k$  sera constante et égale à l'erreur relative sur l'épaisseur,  $\Delta d/d$  (eq. 24).

Il est difficile de traiter l'influence d'une erreur commise sur le choix de la ligne de base,  $\Delta I^{\text{th}}/I^{\text{th}}$  car celle-ci varie d'un endroit à l'autre du spectre et est fortement liée à une erreur sur le profil réel de l'épaisseur du film ainsi que sur l'épaisseur du dépôt arrière. Néanmoins, en analysant, hors zone d'absorption, l'accord des lignes de base théoriques obtenues avec les spectres expérimentaux (cf. Fig. V-2) on trouve que l'erreur  $\Delta I^{\text{th}}/I^{\text{th}}$  n'excède pas 0.2% sur tout



	$\Delta n(\nu_0)/n(\nu_0) =$ $\pm 5\%$ <i><math>\pm 2\%</math></i>	$\Delta d/d =$ $\pm 5\%$ <i><math>\pm 1\%</math></i>	$\Delta I^h/I^h =$ $\pm 0.2\%$	Hypothèse $d_{tot}^c$ $\Delta T^{eq}/T^{eq} = 0.3\%$	Total
$\Delta k$ (en dehors des bandes)	$< 10^{-3}$ <i><math>&lt; 5 \cdot 10^{-4}</math></i>	$< 5 \cdot 10^{-4}$ <i><math>&lt; 10^{-4}</math></i>	$< 2 \cdot 10^{-3}$	$< 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-3}$ <i><math>&lt; 2.5 \cdot 10^{-3}</math></i>
$\Delta k/k$ (dans les bandes)	1-4.5% <i>0.4-2%</i>	5% <i>1%</i>	$< 2\%$	$< 1\%$	7-12.5% <i><math>&lt; 6\%</math></i>
$\Delta n$ (dans les bandes)	0.065 <i>0.030</i>	$< 0.04$ <i><math>&lt; 0.01</math></i>	$< 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 0.11$ <i><math>&lt; 0.045</math></i>
$\Delta n/n$ (dans les bandes)	3-8% <i>1.5-3%</i>	$< 3\%$ <i><math>&lt; 1\%</math></i>	$< 0.1\%$	$< 0.5\%$	6-11.5% <i><math>&lt; 4.5\%</math></i>
$\Delta n/n$ (en dehors des bandes)	5% <i>2%</i>	$< 0.25\%$ <i><math>&lt; 0.05\%</math></i>	$< 0.1\%$	$< 0.01\%$	$< 5.5\%$ <i><math>&lt; 2.2\%</math></i>

Tableau V-1: Bilan des erreurs dans le calcul des parties réelle,  $n$ , et imaginaire,  $k$ , de l'indice complexe de réfraction. Les valeurs typiques utilisées pour les calculs sont:  $\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $d = 1 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $n(\nu_0) = 1.3$ , dans les bandes d'absorption:  $n_{max} = 2.1$ ,  $n_{min} = 0.8$  et  $0.1 \leq k \leq 1$ , et en dehors des bandes d'absorption:  $n(\nu) = 1.35$ ,  $k < 10^{-2}$ .



le spectre et est même généralement inférieure à 0.1% sur sa majeure partie. Sur la figure V-2a les désaccords sont essentiellement observés aux environs des bandes d'absorption car sur cette figure la ligne de base est calculée avec un indice de réfraction constant et réel. La figure V-2b, présente le rapport entre le spectre expérimental et la ligne de base théorique calculée avec l'indice final. Des désaccords sont toujours visibles, mais les bandes peuvent avoir des "ailes" étendues (notamment entre 1500 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ ). Un autre désaccord plus important ( $\sim 0.3\%$ ) entre la ligne de base théorique et celle du spectre expérimental semble apparaître entre 600 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ , mais cet écart correspond à l'absorption de l'aile d'une large bande observée dans l'infrarouge lointain par Savoie et Fournier (1970) sur des échantillons très épais (2mm). Cette écart n'est donc pas théorique mais bien une absorption réelle. De plus pour chaque molécule nous disposons d'échantillons d'épaisseurs croissantes, ce qui nous permet de discerner de telles zones d'absorption faibles et larges, pour lesquelles les écarts, entre les lignes de base expérimentale et théorique augmentent avec l'épaisseur. Ceci permet de diminuer le risque des véritables erreurs de modélisation de la ligne de base, pour lesquelles l'écart n'est pas corrélé à l'épaisseur. A partir de l'équation (24) nous voyons qu'à 1000  $\text{cm}^{-1}$ , pour une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$ , une erreur de 0.2% sur la ligne de base entraînera une erreur absolue de  $1.5 \cdot 10^{-3}$  sur la valeur de  $k$ . Il est intéressant de remarquer à ce niveau, à partir de l'équation 24, que plus l'épaisseur du film sera grande plus l'erreur due à une mauvaise estimation de la ligne de base sera petite. Dans l'éq. 26 nous avons considéré pour la ligne de base une erreur relative,  $\Delta I^{\text{th}}/I^{\text{th}}$ , spectralement constante. Dans l'équation 24 et la figure V-16 nous voyons qu'une telle erreur se traduit pour  $k$  en une erreur absolue  $\Delta k$  qui varie lentement sur le spectre en fonction de  $1/\nu$ . Si nous tenons compte de l'influence de l'épaisseur et de la fréquence sur  $\Delta k$  nous voyons que cette erreur dans l'infrarouge moyen et lointain sera comparable. En effet, dans l'infrarouge moyen ( $4500 < \nu < 500$ ), à cause des fortes absorptions, l'épaisseur des échantillons est en général très faible (0.5-1  $\mu\text{m}$ ), alors que dans l'infrarouge lointain, où les fréquences sont plus faibles, les échantillons utilisés étant moins absorbants ont des épaisseurs de l'ordre de 3 à 10  $\mu\text{m}$ . Les valeurs de  $n$ , au travers de la relation de Kramers-Krönig (eq. 20), étant essentiellement sensibles aux variations importantes de  $k$ , comme une bande d'absorption, l'hypothèse d'un  $\Delta I^{\text{th}}/I^{\text{th}}$  constant n'affecte pas la partie réelle de l'indice de réfraction. Dans la pratique, les petits écarts d'ajustement résiduels de la ligne



de base théorique sur le spectre expérimental sont localisés et induisent des bandes d'absorption ou d'émission fantômes très faibles ( $k < 2 \cdot 10^{-3}$ ) mais généralement larges (quelques centaines de  $\text{cm}^{-1}$  dans l'infrarouge moyen) qui vont alors influencer les valeurs de  $n$ . Cependant l'erreur induite sur  $n$  par de telles bandes est très faibles ( $\Delta n < 10^{-3}$ ).

Expérimentalement, la résolution utilisée dans l'infrarouge moyen ( $1 \text{ cm}^{-1}$ ) ne produit pas de déformation des bandes mesurées, même dans le cas d'une bande étroite comme celle du monoxyde de carbone (voir fig. V-20). En effet, aucune différence notable n'apparaît pour un spectre enregistré avec une résolution de  $0.25 \text{ cm}^{-1}$ . La source principale d'erreur liée à l'expérience reste l'instabilité temporelle de la mesure de flux, qui provoque une fluctuation de la ligne de base ne dépassant pas 0.1% au cours de 24 heures. Les faibles erreurs dû à l'expériences sont donc en partie intégrée dans l'estimation de l'erreur sur la ligne de base,  $\Delta I^{\text{th}}/I^{\text{th}}$ ,

Nous avons listé dans le tableau V-1 les différentes sources d'erreur recensées et leurs influences sur les valeurs de  $n$  et  $k$ . Globalement, en dehors des bandes l'incertitude absolue sur  $k$ ,  $\Delta k$ , sera de  $3 \cdot 10^{-3}$  et l'incertitude relative sur  $n$ ,  $\Delta n/n$  est de l'ordre de 5.5%. Dans les bandes fortes, la somme des incertitudes relatives sur les indices de réfraction,  $n$  et  $k$ , devrait être de l'ordre de 6% à 12%, (en considérant des erreurs maximales sur l'épaisseur,  $\Delta d/d$ , et sur la valeur de l'indice  $n$  au point d'ancrage,  $\Delta n(n_0)/n(n_0)$ , de 5%, et un choix de ligne de base théorique tel que  $\Delta I^{\text{th}}/I^{\text{th}} < 0.2\%$ ). Nous y avons également rapporté l'erreur induite par l'hypothèse du film équivalent utilisé par le code numérique pour calculer  $n$  et  $k$  (voir fig. V-9). Toutefois nous avons traité ici les différentes sources d'erreur d'une façon indépendante alors qu'elles sont en fait extrêmement liées. En effet la valeur du point d'ancrage  $n(n_0)$  dans le visible est généralement aussi celle utilisée pour déterminer l'épaisseur à partir des interférences laser. D'autre part, l'ajustement de la ligne de base, à l'aide des paramètres  $d_f(N)$  et  $d_p$ , qui permettent à terme de calculer l'épaisseur équivalente,  $d_{\text{tot}}^e$ , est réalisé lors de la première itération avec comme valeur constante de  $n$ , celle du point d'ancrage. Les erreurs liées devraient tendre à diminuer l'erreur globale sur les indices de réfraction  $n$  et  $k$ .



L'estimation de ces erreurs a été réalisée de façon pessimiste. En effet nous estimons que l'utilisation du modèle de transfert optique dans le film, en tenant compte de ses différents défauts nous permet de déterminer l'épaisseur équivalente avec une erreur relative inférieure à 2% (la valeur limite de 5% étant dictée par la différence maximale entre la mesure laser et la mesure dans le spectre - cf. chap. II). De plus, les calculs de  $n$  et  $k$  peuvent être statistiquement améliorés en réalisant indépendamment le calcul sur plusieurs spectres de différentes épaisseurs. L'erreur commise sur  $n$  et  $k$ , en dehors de celle due au point d'ancrage sera ainsi statistiquement réduite. Nous devons noter également que la valeur de  $n(\nu_0)$  est parfois donnée à 2% au lieu des 5% utilisé pour le calcul dans le tableau V-1. Par contre pour certaines autres l'absence de valeur publiée conduit à une incertitude plus grande sur son estimation. Pour certaines molécules, et dans les meilleures conditions expérimentales, nous estimons donc que l'incertitude sur  $n$  et  $k$  peut être réduite à moins de 5%.



### V-3. Résultats

A titre indicatif, dans le tableau V-2 nous rapportons les vibrations fondamentales caractéristiques des molécules étudiées dans l'infrarouge moyen (Herzberg, 1945 et 1952), et dans le tableau V-3 nous rapportons la fréquence approximative de ces vibrations.

Dans la suite nous comparons les constantes optiques que nous avons obtenues, sur ces différentes molécules à l'état solide, avec celles déjà publiées, lorsque les données sont disponibles dans la littérature. Nous attribuons la majorité des différences observées aux hypothèses utilisées dans la modélisation du transfert optique dans le système expérimental (voir chap. II), à la détermination de l'épaisseur, mais aussi aux méthodes d'extraction des constantes optiques (voir également chap. II). D'autres différences liées aux conditions physiques du dépôt à la phase ou à la température de la mesure peuvent intervenir, mais celles-ci seront mentionnées dans chaque discussion.

Pour chaque molécule, lorsque nous avons les données dans l'infrarouge lointain, les constantes optiques sont calculées en tenant compte des deux gammes (infrarouge moyen et lointain).

#### V-3-1. Glace $H_2O$

La glace d'eau est certainement la plus étudiée car elle est le constituant majeur des glaces astrophysiques. La glace  $H_2O$  présente pas moins de dix formes cristallines différentes, dont deux seulement existent à basse pression (Jenniskens et al. (1995)) et trois formes amorphes. Ces formes amorphes sont observées pour des échantillons condensés à basse température à partir de la phase vapeur mais aussi pour des glaces formées par refroidissement extrêmement rapide du liquide (Mayer, 1985). Jenniskens et al. (1995) rapportent que la phase amorphe haute densité ( $I_a h$ ) ( $\rho \sim 1.1 \text{ g.cm}^{-3}$ ) se condense à une température inférieure à 30K, alors qu'au dessus de cette température, et jusqu'à 100K, on obtient la phase amorphe basse densité ( $I_a l$ ) ( $\rho \sim 0.94 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Si un échantillon est condensé sous la forme  $I_a h$ , une transition



Molécule	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>4</sub>
Structure	C=O	O=C=O						
Vibrations								
$\nu_1$	-C-O-	-O=C-O-						
$\nu_2$								
$\nu_3$		$\bar{O} \cdot \bar{C} \cdot \bar{O}$						
$\nu_4$								

Tableau V-2: Vibrations fondamentales de quelques unes des molécules étudiées dans ce travail. Les modes de vibrations marqués d'un astérisque ne sont pas détectés dans la phase solide (mode inactifs dans l'infrarouge).(d'après Herzberg 1945, 1952).

	$\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_2$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_3$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_4$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_5$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_6$ (cm <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> O	3150	1610	3220			
CO	2138					
CO <sub>2</sub>	(1388)	660	2345			
NH <sub>3</sub>	3210	1060	3374	1650		
CH <sub>4</sub>	(2914)	1570	3010	1300		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>a</sup>	1040	945	3090	823	2973	1440
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>b</sup>	2880	1371	2972	1456	820	
H <sub>2</sub> S	2526	1170	2550			
SO <sub>2</sub>	1143	522	1323			

Tableau V-2: Fréquences des vibrations infrarouges observées à l'état solide pour différentes molécules. Les fréquences des vibrations indiquées entre parenthèses sont les fréquences Raman des modes inactifs dans l'infrarouge(d'après Herzberg 1945, 1952; et <sup>a</sup> Dows, 1962; <sup>b</sup> Eggers et al. 1983).



$I_a \rightarrow I_a$  a lieu aux alentours de 70K. La troisième forme amorphe, obtenue par condensation entre 100 et 140K, est en fait une glace où coexiste une phase amorphe et des cristallites de glace cubique ( $I_a + I_c$ ) (Jenniskens et al., 1995). Cependant, le type d'amorphe condensé dépendant fortement des conditions thermodynamiques de la condensation (vitesse de dépôt, température, nature du substrat), ces paramètres ne sont donnés ici qu'à titre indicatif (voir chap. VI). Au dessus de 120-140K la glace se transforme de façon irréversible en une structure cristalline cubique ( $I_c$ ). A une température supérieure à 190K a lieu une autre transition de phase qui donne lieu à une structure hexagonale ( $I_h$ ). La transformation  $I_c \rightarrow I_h$  est irréversible et la glace  $I_c$  ne peut être obtenue qu'à partir d'une condensation en dessous de 190K, soit en réchauffant un échantillon amorphe, soit en déposant directement la glace  $I_c$  entre 140K et 190K.

Une première revue des données spectroscopiques de 0.7 à 200  $\mu\text{m}$  sur des glaces cristallines et amorphes a été faite par Irvine et Pollack (1968), ce travail étant largement basé sur les spectres d'Ockman (1958) et de Bertie et Whalley (1964, 1967). Depuis, d'autres études spectroscopiques ont mis en évidence les différentes variations spectrales en fonction de la température, et donc de la phase, dans l'infrarouge moyen (Buontempo, 1972; Hardin et Harvey, 1973; Fink et Larson, 1975; Bergren et al., 1978; Hagen et al., 1981; Hagen et Tielens, 1982; Léger et al., 1983; Mayer et Pletzer, 1985; d'Hendecourt et Allamandola, 1986; Hudgins et al., 1993; ) et dans l'infrarouge lointain ( Léger et al., 1983; Hudgins et al., 1993; Smith et al., 1994; Schmitt et al., 1996) ainsi qu'en fonction de la composition des mélanges (Kitta et Krätschmer, 1983; Hagen et al., 1983; Schmitt et al., 1989a; Gerakines et al., 1995). Warren (1984) a réalisé une revue complète des coefficients d'absorption de la glace hexagonale mesurés aux températures comprises entre 80K et 269K, afin d'en calculer l'indice de réfraction complexe, à l'aide de l'intégrale de Kramers-Kronig, de l'ultraviolet aux ondes métriques (44 nm - 8.6 m). Toutefois le choix des données s'est avéré délicat car les conditions expérimentales variant d'une mesure à l'autre, les spectres utilisés dans les différentes gammes spectrales ne correspondent pas forcément au même type de glace, ni à la même température. Les variations spectrales qui en résultent ont été négligées dans l'infrarouge pour le calcul de  $n$  et  $k$ . Plus récemment Hudgins et al. (1993) ont calculé les



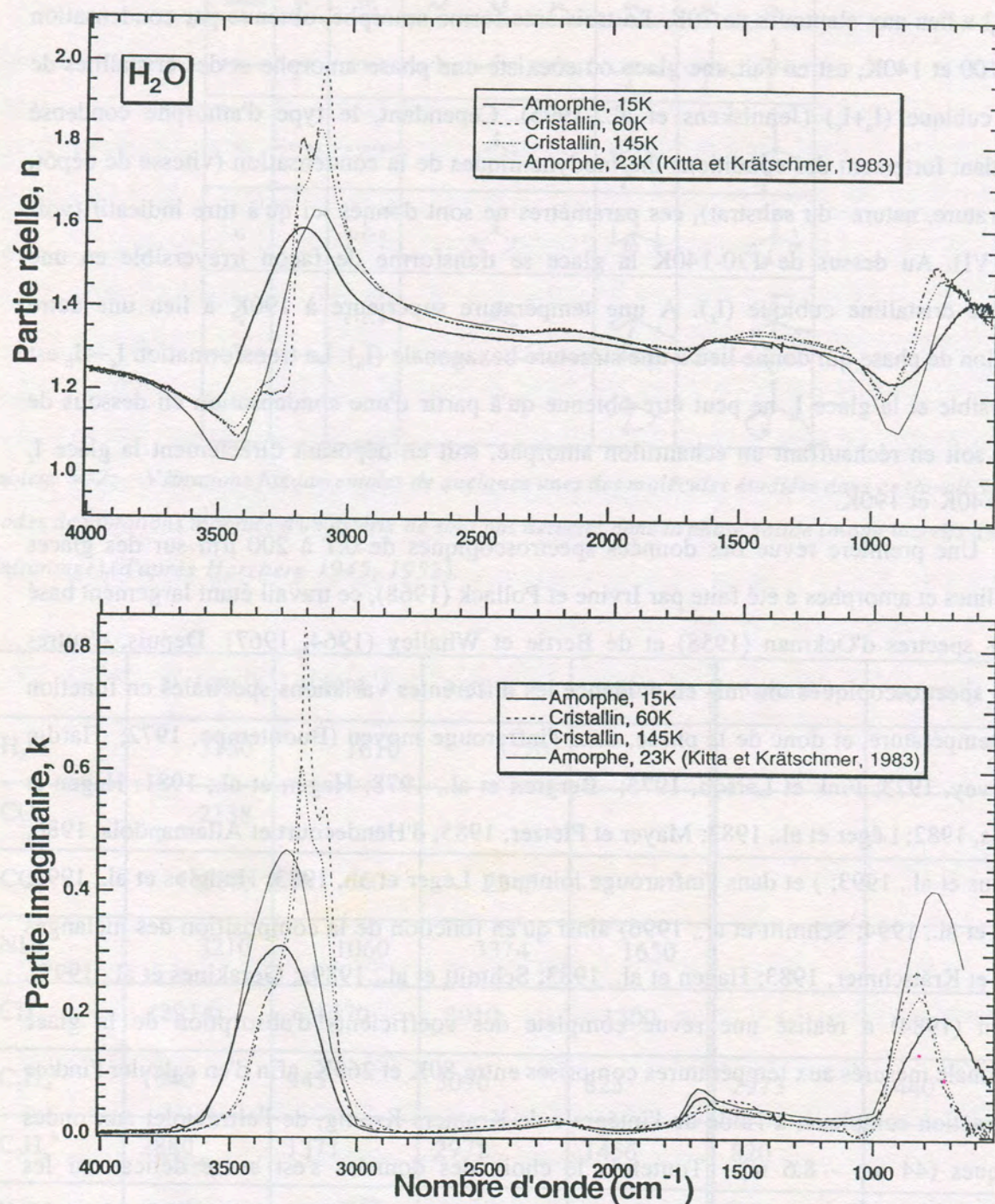


Fig V-17a: Constantes optiques dans l'infrarouge moyen de la glace d'eau obtenue à différentes températures. Les deux échantillons cristallins ont été déposés à 145K et l'échantillon amorphe à 15K. L'échantillon amorphe de Kitta et Krätschmer (1983) a été déposé et mesuré à 23K.



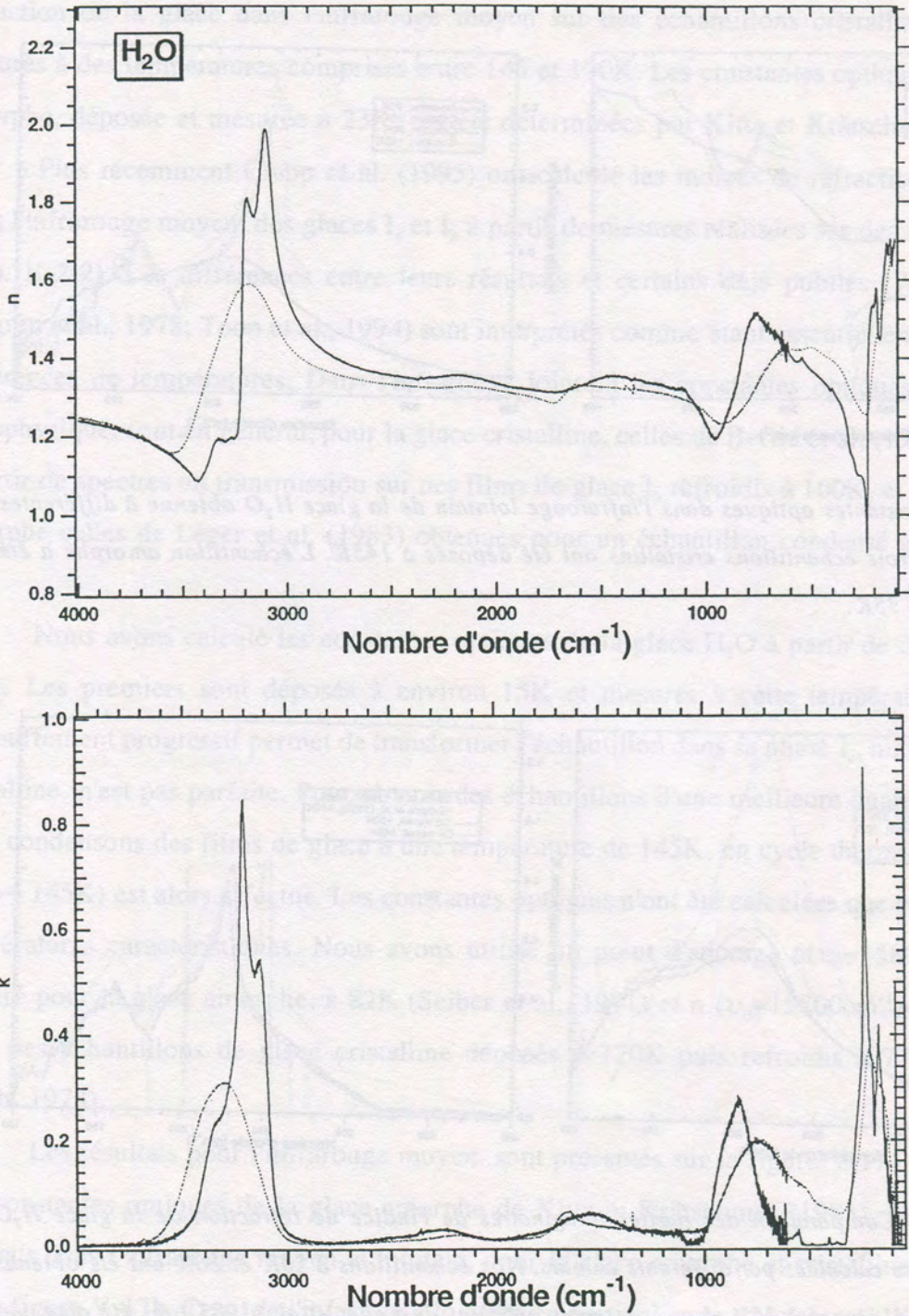


Fig. V-17b: Constantes optiques de la glace amorphe (pointillé) et cristalline (trait plein) dans l'infrarouge moyen et lointain. Pour la glace amorphe l'échantillon dans utilisé dans l'infrarouge lointain est à 35K et celui mesuré dans l'infrarouge moyen est à 15K. La glace cristalline est déposée à 145K et mesurée à 60K, dans les deux gammes.



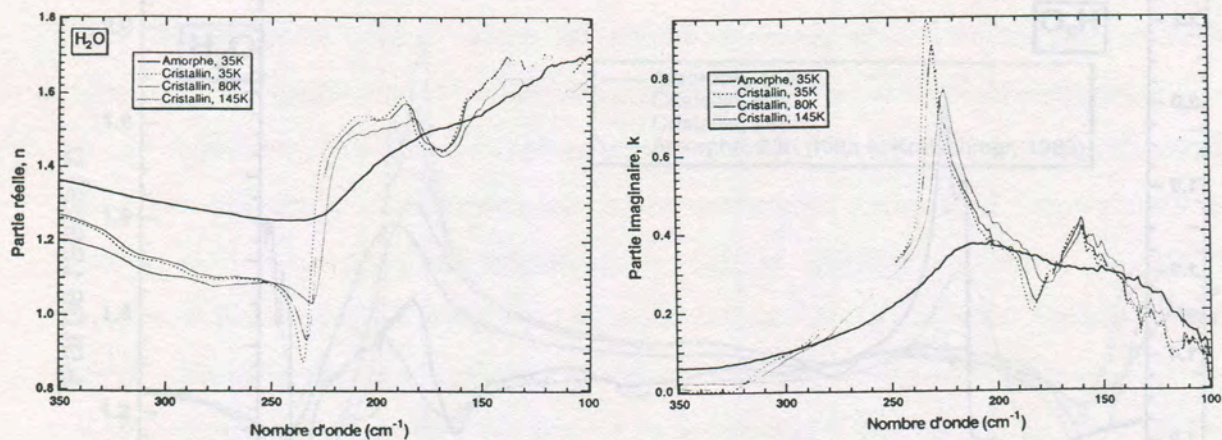


Fig V-18: Constantes optiques dans l'infrarouge lointain de la glace  $H_2O$  obtenue à différentes températures. Les trois échantillons cristallins ont été déposés à 145K. L'échantillon amorphe a été déposé et mesuré à 35K.

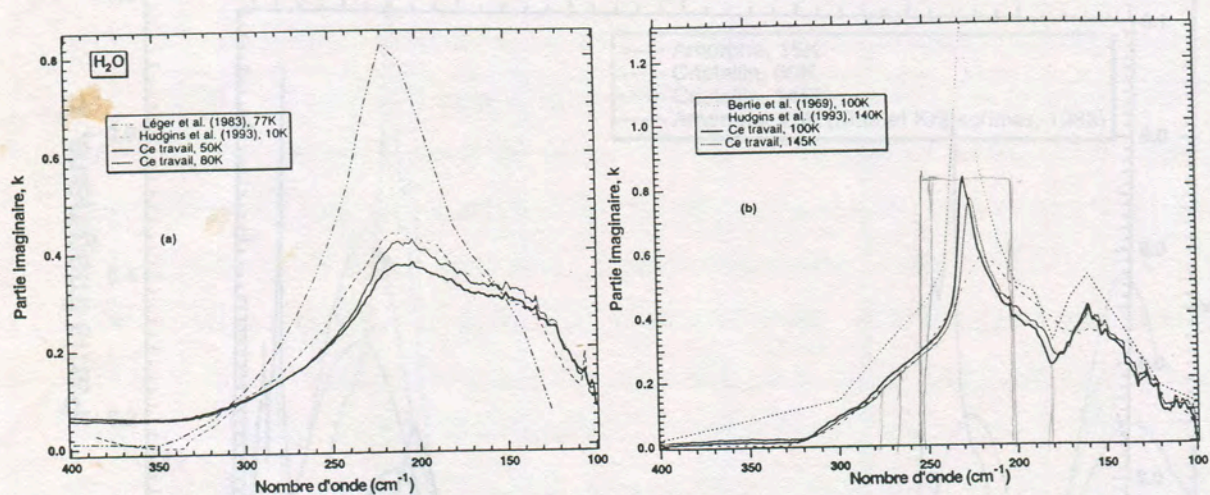


Fig V-19: (a) Comparaison des parties imaginaires de l'indice de réfraction de la glace  $H_2O$  amorphe avec celles calculées par différents auteurs. Nos échantillons à 50K et 80K ont été obtenus en réchauffant celui déposé à 35K. Les constantes optiques de Léger et al. (1983) ont été obtenues à partir de mesures réalisées sur un échantillon déposé à 77K. Celles de Hudgins et al. (1993) pour une glace déposée à 10K. (b) Comparaison pour des échantillons cristallins. Nos deux échantillons ont été déposés à 145K. L'échantillon de Bertie et al. (1969) a été déposé à 173K, puis refroidi à 100K. Le film de Hudgins et al. (1993) a lui été condensé à 10K puis réchauffé à 140K.



indices de

réfraction de la glace dans l'infrarouge moyen sur des échantillons cristallins déposés et mesurés à des températures comprises entre 145 et 190K. Les constantes optiques de la glace amorphe, déposée et mesurée à 23K, ont été déterminées par Kitta et Krätschmer (1983).

Plus récemment Clapp et al. (1995) ont calculé les indices de réfraction complexes, dans l'infrarouge moyen, des glaces  $I_c$  et  $I_h$  à partir de mesures réalisées sur des aérosols (voir chap. II-2-2). Les différences entre leurs résultats et certains déjà publiés (Warren, 1984; Bergren et al., 1978; Toon et al., 1994) sont interprétés comme étant essentiellement dues aux différences de températures. Dans l'infrarouge lointain les constantes optiques utilisées, en astrophysique, sont en général, pour la glace cristalline, celles de Bertie et al. (1969) calculées à partir de spectres en transmission sur des films de glace  $I_h$  refroidis à 100K, et pour la glace amorphe celles de Léger et al. (1983) obtenues pour un échantillon condensé à 77K.

Nous avons calculé les constantes optiques de la glace  $H_2O$  à partir de deux types de films. Les premiers sont déposés à environ 15K et mesurés à cette température. Puis un réchauffement progressif permet de transformer l'échantillon dans sa phase  $I_c$ , mais la structure cristalline n'est pas parfaite. Pour obtenir des échantillons d'une meilleure qualité cristalline, nous condensons des films de glace à une température de 145K, un cycle thermique (145K → 15K → 145K) est alors effectué. Les constantes optiques n'ont été calculées que pour quelques températures caractéristiques. Nous avons utilisé un point d'ancrage  $n(\nu_0=15800\text{cm}^{-1})=1.27$  mesuré pour la glace amorphe, à 82K (Seiber et al., 1971) et  $n(\nu_0=15800\text{cm}^{-1})=1.31$  obtenu pour des échantillons de glace cristalline déposés à 120K puis refroidis à 77K (Wood et Smith, 1978).

*n=1,30  
de tous  
les films  
 $I_a$  et  $I_h$*

Les résultats pour l'infrarouge moyen, sont présentés sur la figure V-17a, et comparés aux constantes optiques de la glace amorphe de Kitta et Krätschmer (1983), l'ensemble des résultats dans l'infrarouge moyen et lointain, pour la glace amorphe et cristalline est présenté sur la figure V-17b. Ceux de l'infrarouge lointain en particulier se trouvent sur la figure V-18. Les différences observées en forme et en intensité entre les constantes optiques de notre échantillon amorphe à 15K et celles de Kitta et Krätschmer ( $I_a$ , 23K) ne s'expliquent pas uniquement par l'écart de température ou par un état légèrement différent de la phase



amorphe, mais peuvent être dues au modèle de transfert optique qu'ils utilisent (Bergren et al., 1978) (voir Chap. II) ainsi qu'à une mauvaise estimation de l'épaisseur.

Sur la figure V-19 nous présentons simultanément les constantes optiques de Bertie et al. (1969) pour la glace cristalline  $I_h$  à 100K, celles de Léger et al. (1983) pour la glace amorphe à 77K, et celles de Hudgins et al. (1993) pour la glace amorphe à 10K et la glace cristalline à 140K. Nous les comparons à nos résultats pour la glace amorphe à 50K et 80K et la glace cristalline à 100K et 145K. Pour la glace amorphe l'écart important (forme de la bande) avec les constantes optiques de Léger et al. (1983) semble être en partie dû à une différence de structure de l'échantillon. Peut être ont-ils déposé une glace partiellement cristallisée  $I_a+I_c$ . Pour les échantillons cristallins, les différences peuvent être attribuées, pour les constantes optiques de Bertie et al. (1969) à une différence de traitement numérique. Quant à celles de Hudgins et al. (1993) l'échantillon semble toujours partiellement amorphe à 140K. Leurs résultats sont assez proches de ceux de Léger et al. à 77K.

### V-3-2. Glace CO

Le cristal moléculaire du monoxyde de carbone présente une transition de phase à 61.6K. En dessous de cette température, la phase  $\alpha$  est cubique et orientationnellement ordonnée, au dessus, la phase  $\beta$  est hexagonale et orientationnellement désordonnée (Löwen et al., 1990). Des études spectroscopiques particulières du comportement fondamental  $\nu_1$  de CO solide pur et dans un mélange (Tielens et al., 1991; Sandford et al., 1988; Schmitt et al., 1989a; Schmitt et al., 1989b; Gerakines et al., 1995) mettent en évidence des changements dans la forme de cette bande, selon le type de molécule qui cohabite avec le monoxyde de carbone (voir également chap. I).

Les films de CO ont été déposés avec une vitesse de  $0.3 \mu\text{m/s}$  à 15K, et mesurés à cette température. Pour le calcul, nous avons utilisé un point d'ancrage  $n(\nu_0=15800 \text{ cm}^{-1})=1.30$  (Wood et Smith, 1978). Cette valeur a été obtenue à 20K par interférométrie laser et est donnée à  $10^{-2}$  près. A cette incertitude nous devons ajouter, comme pour  $\text{H}_2\text{O}$ , une incertitude



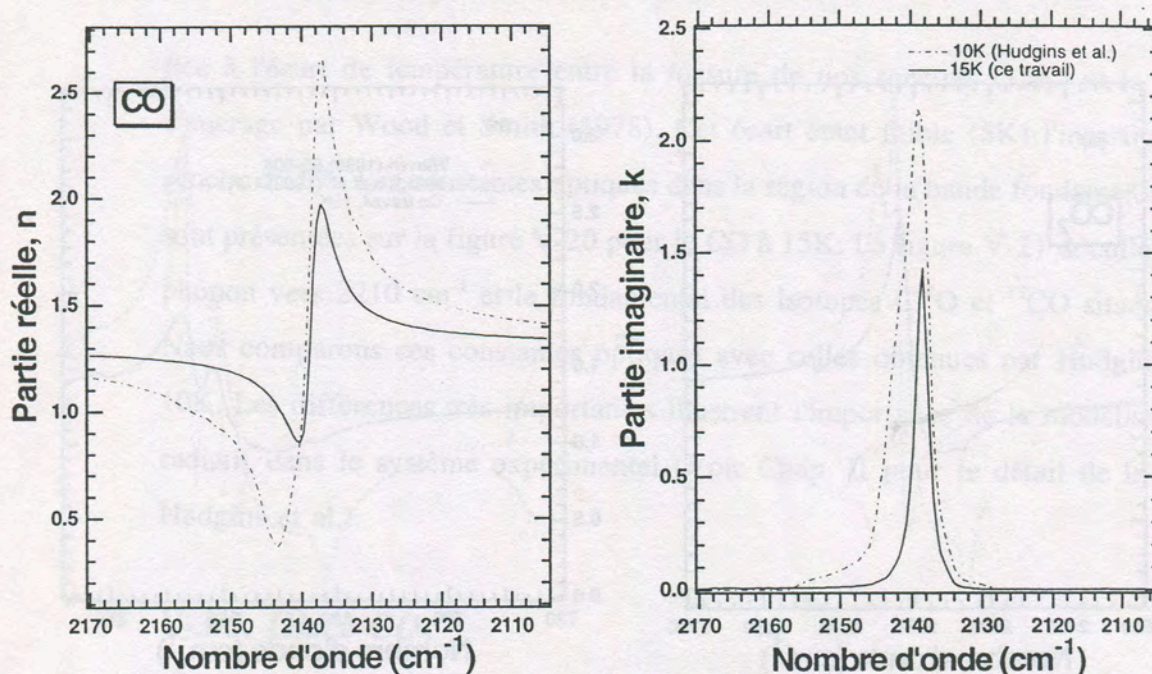


Fig V-20: Constantes optiques du CO solide à 15K dans la région du fondamental  $\nu_1$ . Comparaison avec les constantes optiques obtenues par Hudgins et al. (1993) pour CO à 10K.

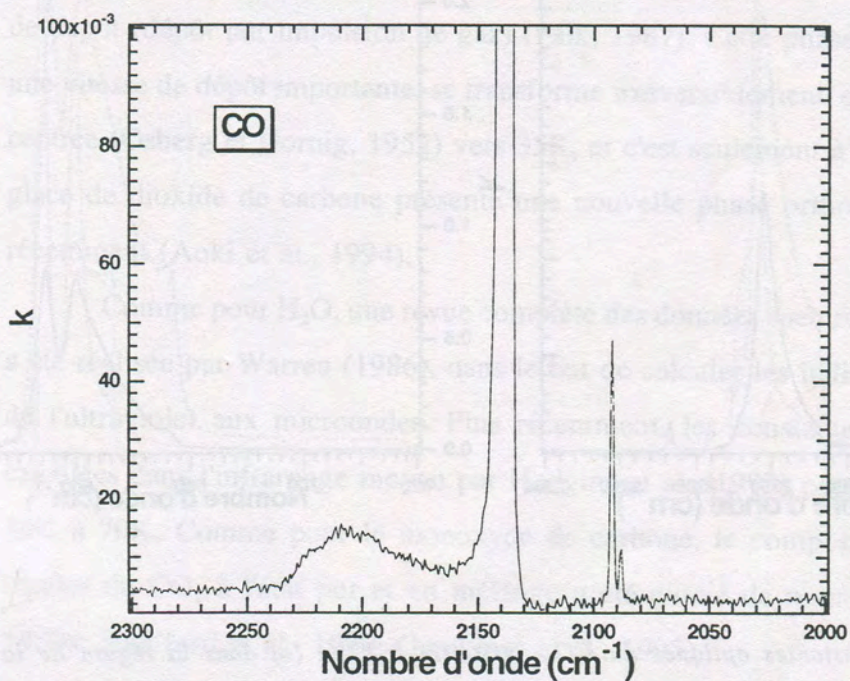


Fig V-21: Détail de la partie imaginaire au niveau de la bande vibron-phonon du CO et du fondamental des isotopes  $^{13}\text{CO}$  et  $\text{C}^{17}\text{O}$ .



liée à l'écart de température entre la mesure de nos spectres (15K) et la mesure du point d'ancrage par Wood et Smith (1978). Cet écart étant faible (5K) l'incertitude sur  $n(\nu_0)$  est proche de 1%. Les constantes optiques dans la région de la bande fondamentale  $\nu_1$  à  $2138\text{cm}^{-1}$  sont présentées sur la figure V-20 pour le CO à 15K. La figure V-21 détaille la bande vibron-phonon vers  $2210\text{cm}^{-1}$  et le fondamental des isotopes  $\text{C}^{17}\text{O}$  et  $^{13}\text{CO}$  situés vers  $2090\text{cm}^{-1}$ . Nous comparons ces constantes optiques avec celles obtenues par Hudgins et al. (1993) à 10K. Les différences très importantes illustrent l'importance de la modélisation du transfert radiatif dans le système expérimental (Voir Chap. II pour le détail de la modélisation de Hudgins et al.).

### V-3-3. Glace $\text{CO}_2$

Le dioxyde de carbone solide ne présente aucune transition de phase à basse pression, mais une phase amorphe peut être formée en dessous de 10K pour des conditions particulières de dépôt (dépôt par impulsion de gaz) (Falk, 1987). Cette phase désordonnée, obtenue avec une vitesse de dépôt importante, se transforme irréversiblement en une structure cubique face centrée (Osberg et Hornig, 1952) vers 35K, et c'est seulement à quelques gigapascals que la glace de dioxyde de carbone présente une nouvelle phase orthorombique mise en évidence récemment (Aoki et al., 1994).

Comme pour  $\text{H}_2\text{O}$ , une revue complète des données spectroscopiques obtenues sur  $\text{CO}_2$  a été réalisée par Warren (1986), dans le but de calculer les indices de réfraction complexes de l'ultraviolet aux microondes. Plus récemment, les constantes optiques de  $\text{CO}_2$  ont été calculées dans l'infrarouge moyen par Hudgins et al. (1993) pour des températures allant de 10K à 70K. Comme pour le monoxyde de carbone, le comportement spectroscopique des bandes du  $\text{CO}_2$  à l'état pur et en mélange a été étudié de nombreuses fois (Schmitt et al., 1989a; Sandford et al., 1990; Gerakines et al., 1995).

Nos films minces de dioxyde de carbone ont été déposés à une vitesse très faible de  $0.5\mu\text{m/h}$  à 15K et mesurés dans l'infrarouge moyen et lointain à cette température. D'après les spectres, la structure de l'échantillon obtenue est cristalline. L'indice de réfraction du dioxyde



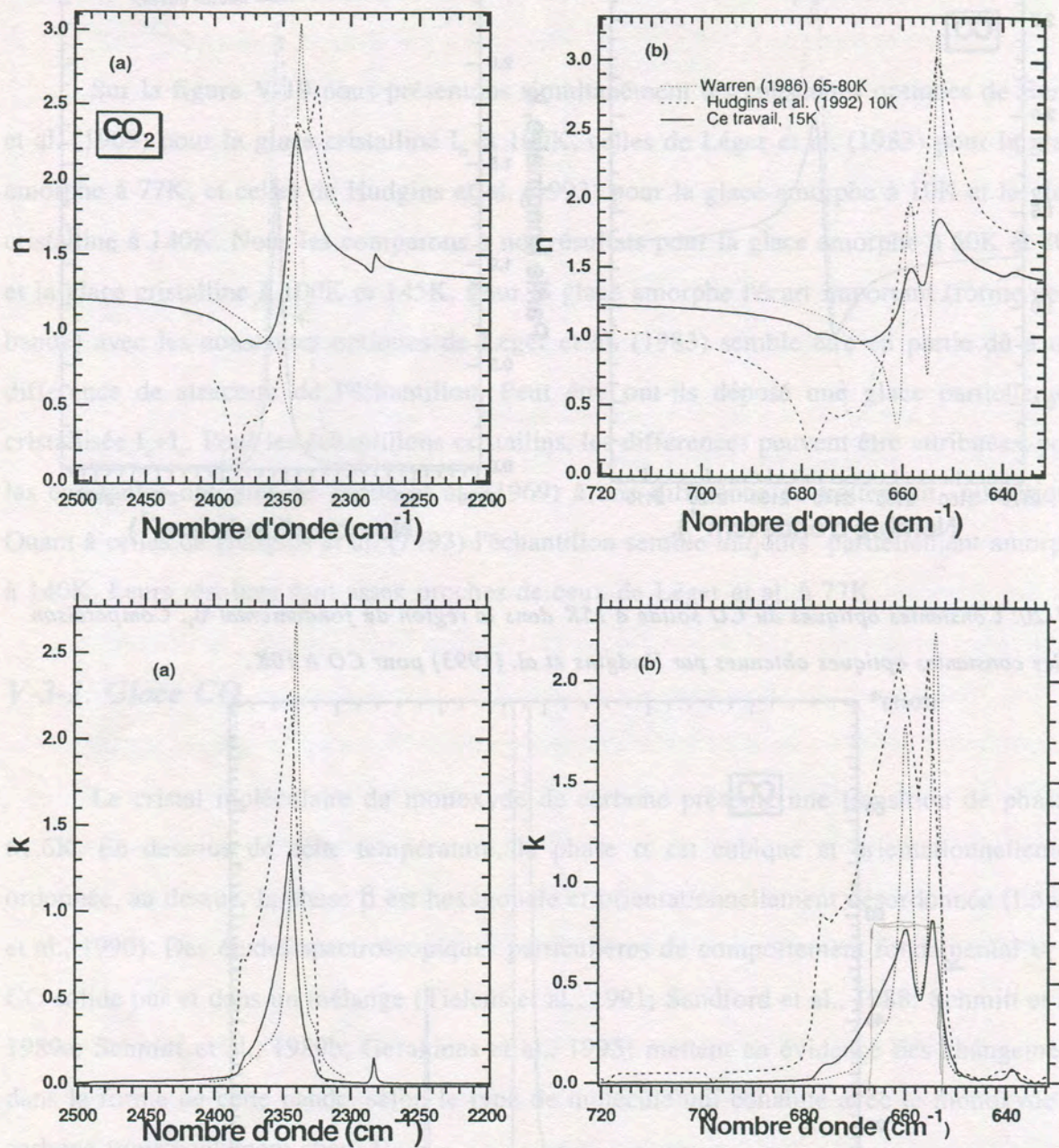


Fig V-22 : Constantes optiques du  $\text{CO}_2$  cristallin à 15K : (a) dans la région de la bande  $\nu_3$ , Comparaison avec les résultats de Hudgins et al. (1993) à 10K et de Warren (1986) à 65-80K, dans les deux cas, il s'agit de  $\text{CO}_2$  cristallin. (b) Même chose mais dans la région de la bande  $\nu_2$ .



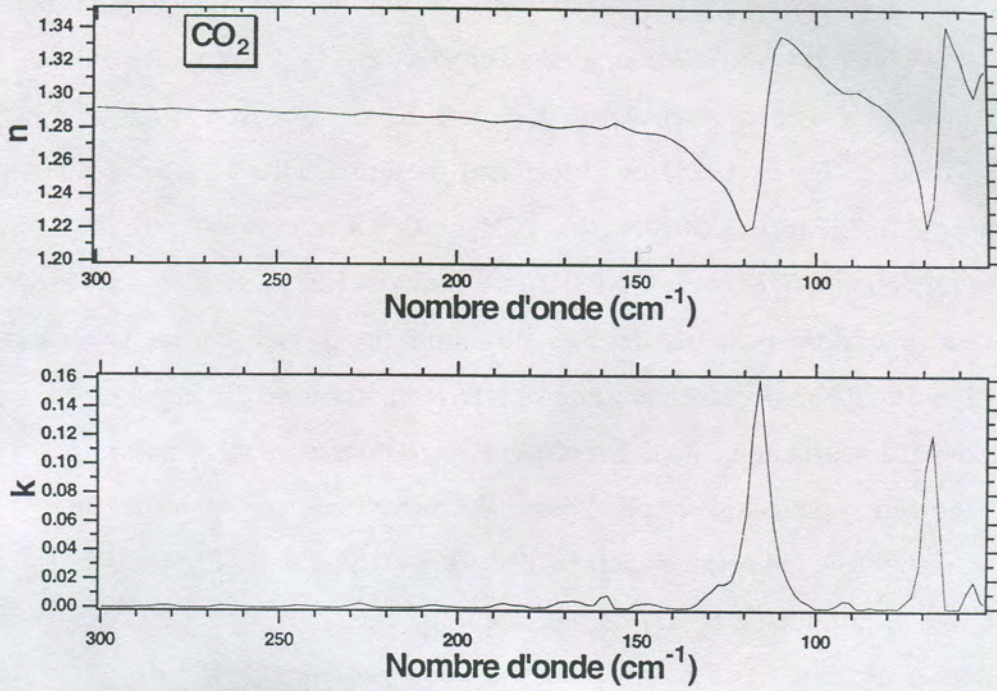
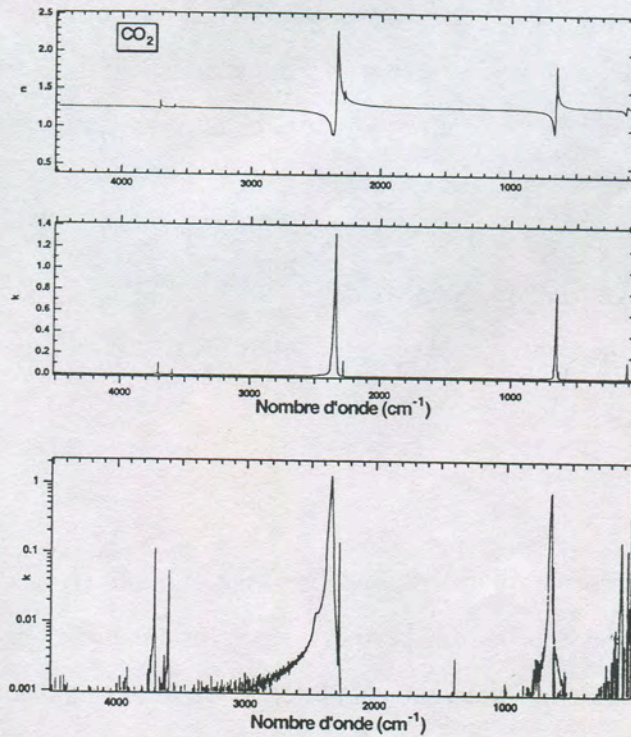


Fig V-23a : Détail de l'indice de réfraction du  $\text{CO}_2$  cristallin dans l'infrarouge lointain à 15K.



$n = 1.28$   
ou bien  $n = 1.43$  !

Fig. V-23b : Indice de réfraction du  $\text{CO}_2$  à 15K dans les deux gammes



de carbone solide a été mesuré par des méthodes interférométriques, dans le visible, par plusieurs auteurs (Templemeyer et Mills, 1968; Seiber et al., 1971; Wood et Smith, 1978). L'accord entre leurs mesures, réalisées entre 70K et 80K, est excellent:  $n(\nu_0=15800\text{cm}^{-1}) = 1.42 \pm 0.02$ . Wood et Smith (1978) ont également mesuré l'indice de réfraction pour un échantillon déposé à 20K ( $n(\nu_0=15800\text{cm}^{-1}) = 1.28 \pm 0.01$ ). Un tel écart entre leurs mesures de l'indice de réfraction à 77K ( $n=1.43 \pm 0.01$ ) et à 20K ( $n=1.28 \pm 0.01$ ) ne peut s'expliquer simplement par une différence de densité introduite par l'écart en température. Leur échantillon déposé à 20K a certainement une structure amorphe, ce qui est compatible avec la vitesse de dépôt importante qu'ils utilisent ( $1\mu\text{m}/\text{mn}$ ), nous ne pouvons donc pas utiliser cet indice de réfraction pour nos calculs. Pour nos échantillons, déposés et mesurés à 15K, nous avons donc utilisé un point d'ancrage  $n(\nu_0=15800\text{cm}^{-1}) = 1.43$ , cette valeur ayant certainement une incertitude de l'ordre de 5%, à 15K, à cause de la température de mesure de  $n(\nu_0)$ . Le détail des résultats dans les bandes  $\nu_2$  ( $660-654.5\text{cm}^{-1}$ ) et  $\nu_3$  ( $2344.5\text{cm}^{-1}$ ) est présenté sur la figure V-22, ainsi que des comparaisons avec les constantes optiques de Hudgins et al. (1993) et Warren (1986). Les écarts entre nos résultats et ceux de Hudgins et al. s'expliquent par les imperfections de modélisation du transfert optique dans leur système expérimental et par leur technique d'extraction des constantes optiques (voir chap. II). Les constantes optiques de Warren (1986) sont données pour une température comprise entre 65 et 80K dans l'infrarouge moyen, ce qui explique en partie les écarts constatés, l'autre partie étant probablement due également au modèle de transfert optique. Nous présentons également les résultats dans l'infrarouge lointain avec ses deux bandes à  $115.5$  et  $67.5\text{ cm}^{-1}$  (figure V-23). L'ensemble des constantes optiques de la glace de  $\text{CO}_2$  se trouve sur la figure V-23b.

#### V-3-4. Glace $\text{NH}_3$

L'ammoniaque ne présente qu'une phase cristalline cubique (Hewat et Riekkel, 1979). La condensation de film en dessous de 60K permet d'observer une phase amorphe et une autre phase métastable intermédiaire qui peuvent cohabiter selon les conditions de condensation (Anderson et Walmsley, 1965; Ferraro et al., 1980; voir également Chap. VI). A partir de ces



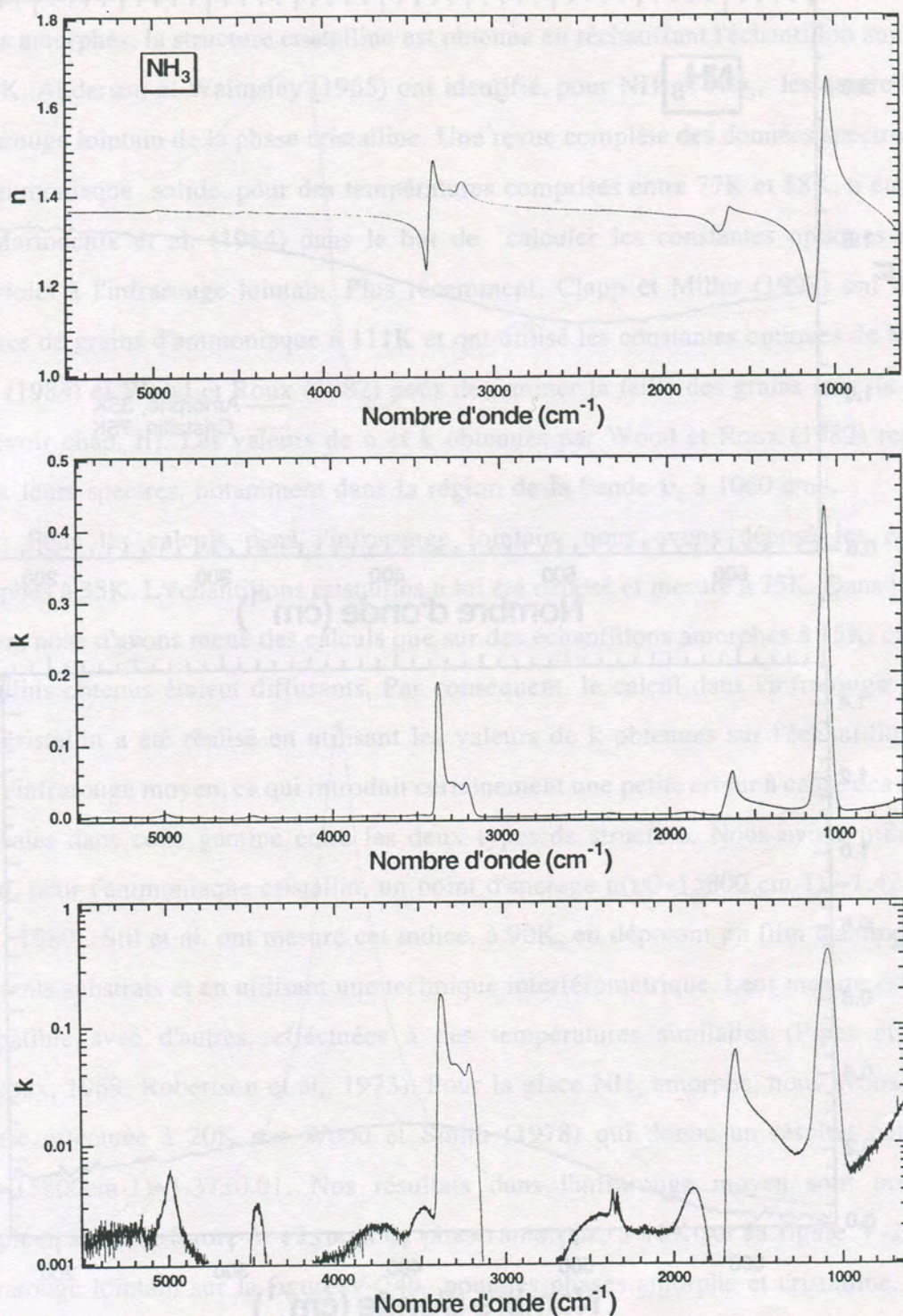


Fig. V-24a: Constantes optiques de  $\text{NH}_3$  amorphe à 15K dans l'infrarouge moyen. La courbe du bas représente la partie imaginaire sur une échelle logarithmique afin de mettre en évidence les bandes les plus faibles (nous rappelons que pour  $k$  l'incertitude absolue est de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-3}$  - voir §V-2)



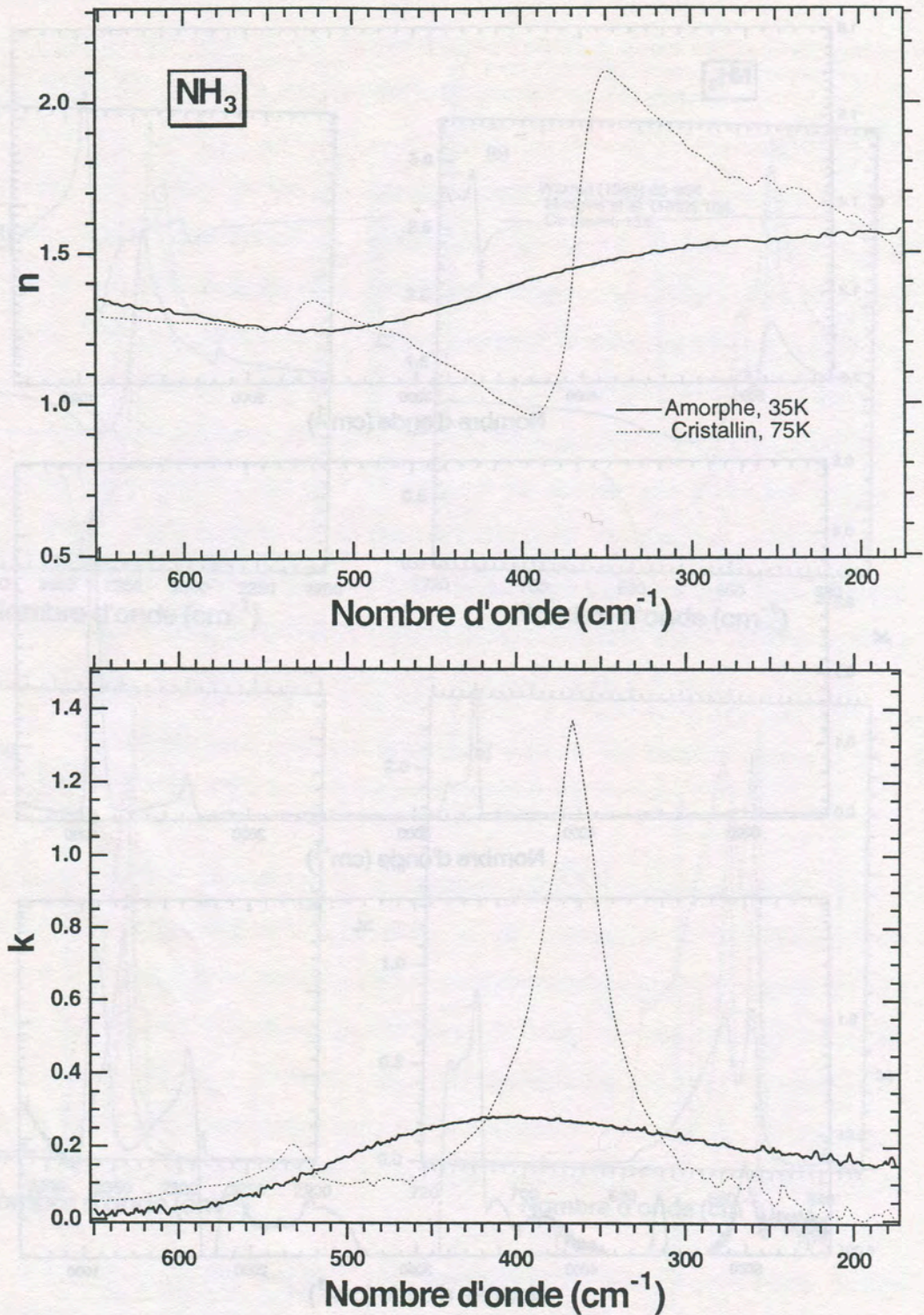


Fig V-24b Constantes optiques de  $\text{NH}_3$ , dans l'infrarouge lointain pour les phases amorphe et cristallines. L'échantillon amorphe a été déposé puis mesuré à 35K. L'échantillon cristallin est lui déposé et mesuré à 75K. Les perturbations, en dessous de 400  $\text{cm}^{-1}$ , sont dues à la vapeur d'eau.



phases amorphes, la structure cristalline est obtenue en réchauffant l'échantillon aux alentours de 60K. Anderson et Walmsley (1965) ont identifié, pour  $\text{NH}_3$  et  $\text{ND}_3$ , les quatre bandes de l'infrarouge lointain de la phase cristalline. Une revue complète des données spectroscopiques de l'ammoniaque solide, pour des températures comprises entre 77K et 88K, a été effectuée par Martonchik et al. (1984) dans le but de calculer les constantes optiques du proche ultraviolet à l'infrarouge lointain. Plus récemment, Clapp et Miller (1993) ont obtenu des spectres de grains d'ammoniaque à 111K et ont utilisé les constantes optiques de Martonchik et al. (1984) et Wood et Roux (1982) pour déterminer la taille des grains avec la théorie de Mie (voir chap. II). Les valeurs de  $n$  et  $k$  obtenues par Wood et Roux (1982) reproduisent mieux leurs spectres, notamment dans la région de la bande  $\nu_2$  à  $1060 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour les calculs dans l'infrarouge lointain, nous avons déposé les échantillons amorphes à 35K. L'échantillon cristallin a lui été déposé et mesuré à 75K. Dans l'infrarouge moyen, nous n'avons mené des calculs que sur des échantillons amorphes à 15K, car les films cristallins obtenus étaient diffusants. Par conséquent, le calcul dans l'infrarouge lointain de  $\text{NH}_3$  cristallin a été réalisé en utilisant les valeurs de  $k$  obtenues sur l'échantillon amorphe dans l'infrarouge moyen, ce qui introduit certainement une petite erreur à cause des différences spectrales dans cette gamme entre les deux types de structure. Nous avons utilisé dans le calcul, pour l'ammoniaque cristallin, un point d'ancrage  $n(\nu_0=15800 \text{ cm}^{-1})=1.42\pm 0.05$  (Sill et al., 1980). Sill et al. ont mesuré cet indice, à 90K, en déposant un film d'ammoniaque sur différents substrats et en utilisant une technique interférométrique. Leur mesure est tout à fait compatible avec d'autres, effectuées à des températures similaires (Pipes et al., 1978; Marcoux, 1969; Robertson et al., 1973). Pour la glace  $\text{NH}_3$  amorphe, nous avons utilisé une mesure effectuée à 20K par Wood et Smith (1978) qui donne un résultat peu différent,  $n(\nu_0=15800 \text{ cm}^{-1})=1.37\pm 0.01$ . Nos résultats dans l'infrarouge moyen sont présentés, en complément de la figure V-12, pour la phase amorphe, à 15K sur la figure V-24a, et dans l'infrarouge lointain sur la figure V-24b pour les phases amorphe et cristalline. Dans cette gamme, à titre de comparaison Martonchik et al. (1984) obtiennent, à 80K, une valeur maximale de  $k$  de  $3.1$  à  $363 \text{ cm}^{-1}$ , alors que nous calculons un maximum de  $k=1.39$  à la même fréquence. L'écart en fréquence des deux maxima montre clairement qu'il y a des variations spectrales importantes de l'ammoniaque dans l'infrarouge lointain. Néanmoins, les



valeurs de  $k$ , dans l'infrarouge lointain, utilisées dans la compilation de Martonchik et al. sont celles de Sill et al. (1980) qui n'ont pas calculé  $n$  et n'ont donc fait aucune correction des interférences et des réflexions.

### V-3-5. Glace $CH_4$

Le méthane solide présente deux phases cristallines: La phase cubique II, partiellement ordonnée, en dessous de 20.4K; et la phase cubique I orientationnellement désordonnée au dessus de cette température. Une phase semi-amorphe a été obtenue en réalisant un dépôt par impulsion de gaz à 10K (Khare et al., 1989). Les constantes optiques des phases I et II ont déjà été calculées de nombreuses fois dans l'infrarouge moyen (Roux et al., 1981; Pearl et al., 1991; Hudgins et al., 1993). Le spectre de la phase II, dans l'infrarouge lointain, présente deux bandes fines à 53 et 75  $cm^{-1}$ , et celui de la phase I une bande large centrée à 160  $cm^{-1}$  (Savoie et Fournier, 1970). Nous n'avons toutefois pas pu réaliser de spectres dans l'infrarouge lointain car ces bandes sont très faibles et n'apparaissent que pour des échantillons ayant une épaisseur de l'ordre du millimètre.

Les films de méthane ont été déposés à 15K à une vitesse de 1 $\mu$ m/h en phase II, le réchauffement de ces échantillons permettant d'obtenir la phase I. Les calculs ont été réalisés avec un point d'ancrage  $n(\nu_0=15800cm^{-1})=1.36\pm 0.01$  (Wood et Smith, 1978) obtenu à 20K par interférométrie. Des spectres en réflectance pris simultanément par Wood et Smith semblent indiquer que l'échantillon se trouve dans la phase I. Khare et al. (1989) ont également réalisé des mesures interférométriques sur le méthane solide mais sur des échantillons amorphes ( $n(\nu_0=15800cm^{-1})=1.302\pm 0.002$ ). Pour les deux phase, nous avons décidé d'utiliser l'indice mesuré par Wood et Smith (1978) à 20K. Les résultats dans l'infrarouge moyen sont présentés sur la figure V-25 pour les phases I, à 38K et II, à 15K. Sur la figure V-26 nous avons juxtaposé les constantes optiques de Pearl et al. (1991) et de Hudgins et al. (1993) pour les phases I et II, dans la zone du fondamental  $\nu_4$ . En phase I la différence de température (38K/30K) sur les valeurs de  $k$  contribue certainement à une partie de l'écart



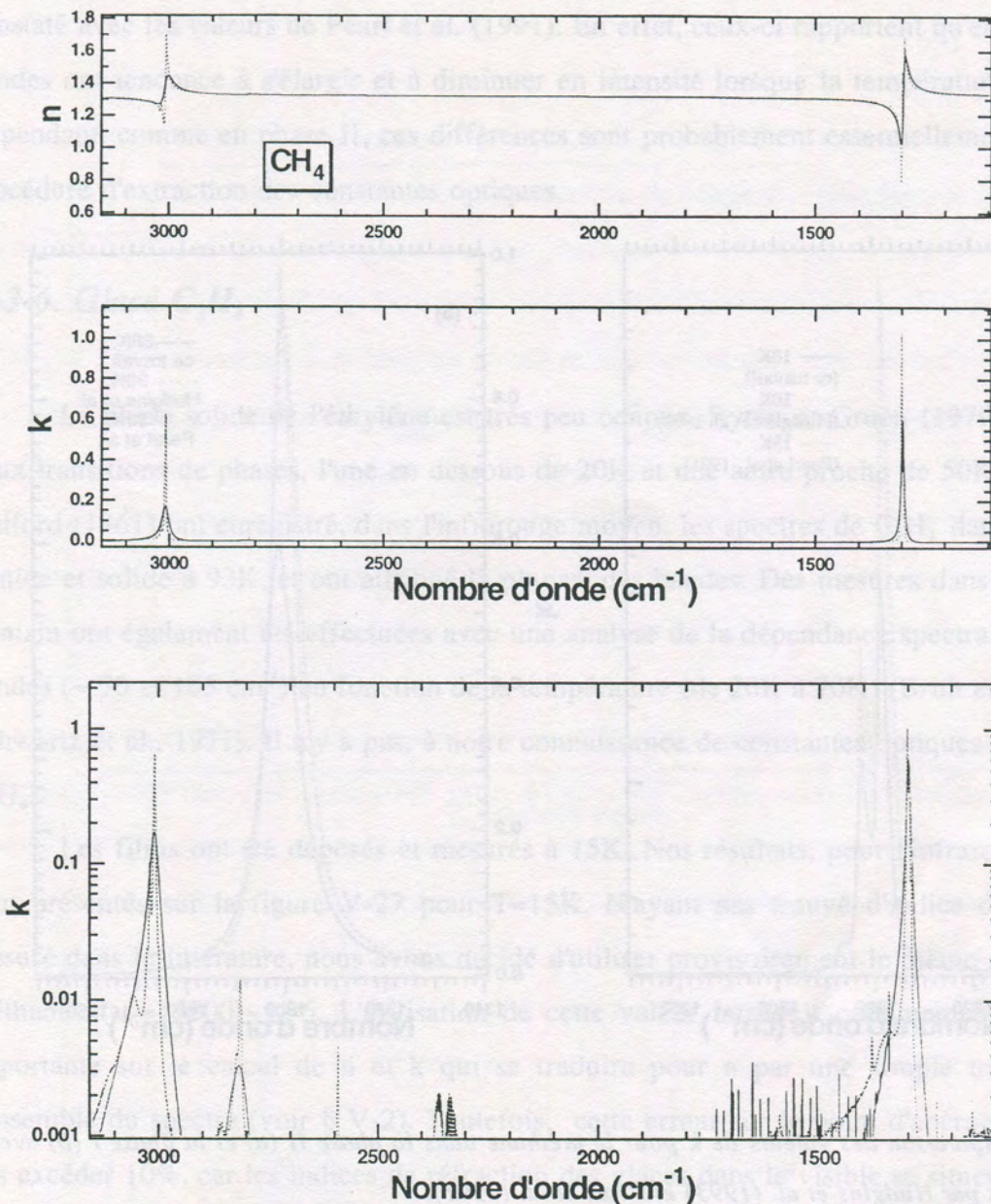


Fig V-25: Constantes optiques du méthane dans la phase II à 15K (pointillés) et dans la phase I à 38K (traits pleins). Les deux bandes vers 2350  $\text{cm}^{-1}$  sont due à des traces de  $\text{CO}_2$  atmosphérique ( $\nu_3$ ) dans le spectre de la phase I. Les raies entre 1400 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à des trace de  $\text{H}_2\text{O}$  atmosphérique ( $\nu_2$ ).



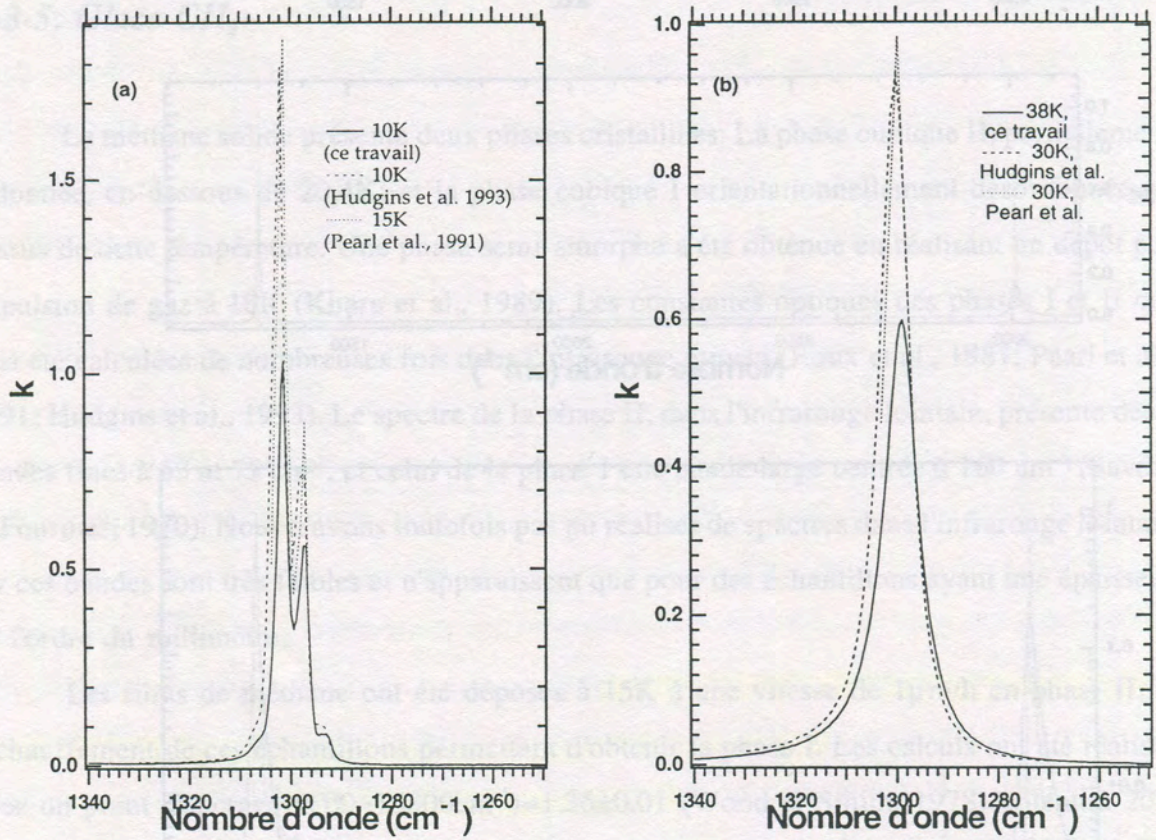


Fig V-26: Comparaison des valeurs de  $k$  pour le méthane dans la phase II (a) et la phase I (b) avec celles obtenues par Hudgins et al. (1993) et Pearl et al. (1991).



constaté avec les valeurs de Pearl et al. (1991). En effet, ceux-ci rapportent qu'en phase I les bandes ont tendance à s'élargir et à diminuer en intensité lorsque la température augmente. Cependant, comme en phase II, ces différences sont probablement essentiellement dues à la procédure d'extraction des constantes optiques.

### V-3-6. Glace $C_2H_4$

La phase solide de l'éthylène est très peu connue. Rytter et Gruen (1979) suspectent deux transitions de phases, l'une en dessous de 20K et une autre proche de 50K. Brecher et Halford (1961) ont enregistré, dans l'infrarouge moyen, les spectres de  $C_2H_4$  dans les phases liquide et solide à 93K, et ont attribué la plupart des bandes. Des mesures dans l'infrarouge lointain ont également été effectuées avec une analyse de la dépendance spectrale des deux bandes ( $\sim 70$  et  $105 \text{ cm}^{-1}$ ) en fonction de la température (de 20K à 70K) (Brith et Ron, 1969; Schwartz et al., 1971). Il n'y a pas, à notre connaissance de constantes optiques publiées sur  $C_2H_4$ .

Les films ont été déposés et mesurés à 15K. Nos résultats, pour l'infrarouge moyen, sont présentés sur la figure V-27 pour  $T=15K$ . N'ayant pas trouvé d'indice de réfraction mesuré dans la littérature, nous avons décidé d'utiliser provisoirement le même que celui du méthane  $n(\nu_0=15800)=1.36$ . L'utilisation de cette valeur introduit certainement une erreur importante sur le calcul de  $n$  et  $k$  qui se traduira pour  $n$  par une simple translation de l'ensemble du spectre (voir § V-2). Toutefois, cette erreur sur le point d'ancrage ne devrait pas excéder 10%, car les indices de réfraction des glaces dans le visible se situent tous entre 1.2 et 1.5. Comme dans le cas du méthane, nous n'avons pas réalisé de mesures dans l'infrarouge lointain car les bandes sont très faibles et ces mesures nécessitent des films ayant une épaisseur de l'ordre du millimètre.



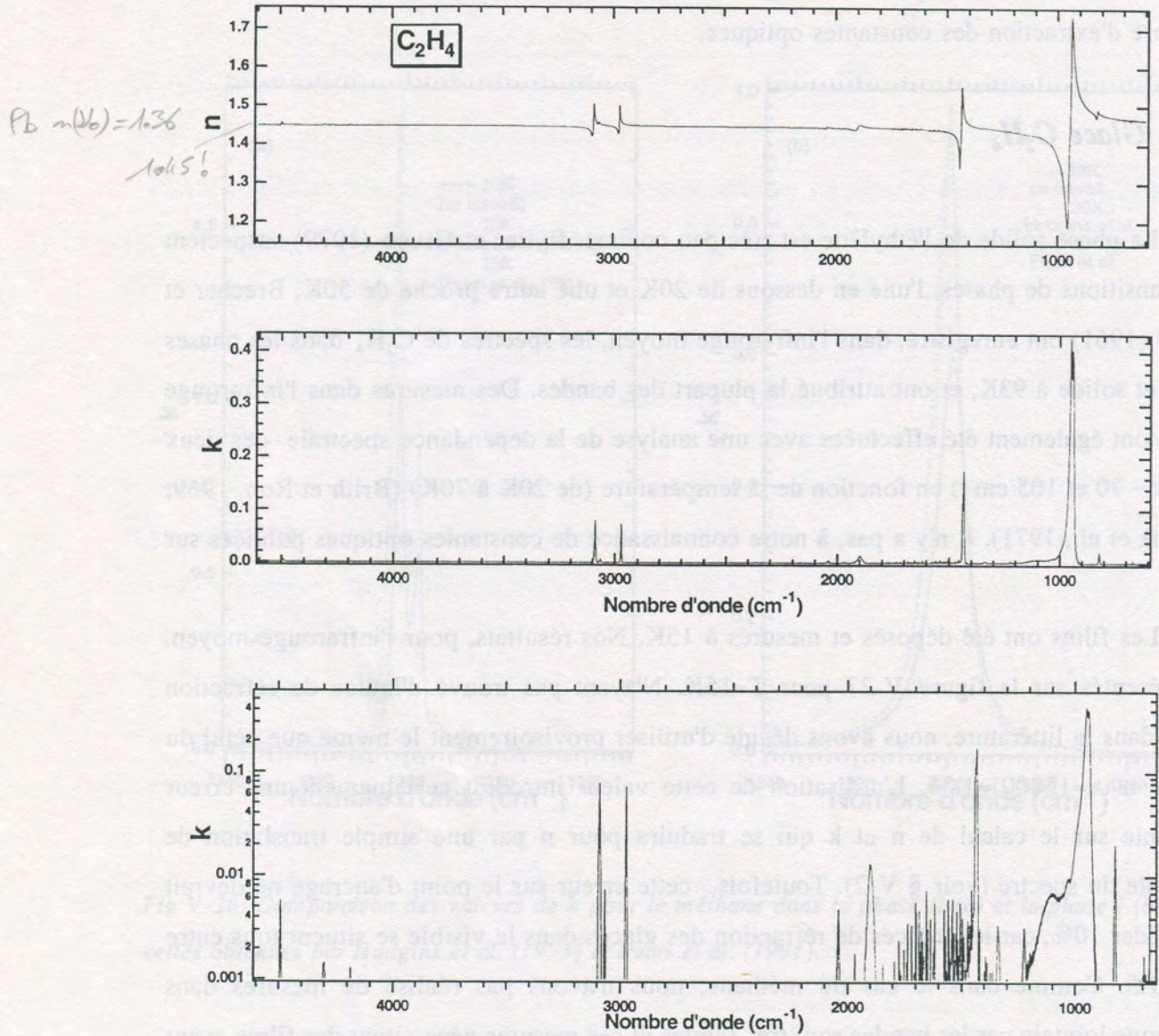


Fig. V-27: Constantes optiques de  $C_2H_4$  à 15K. Les fines bandes qui apparaissent sur le spectre en  $k$  logarithmique, entre 1400 et 1800  $cm^{-1}$  sont dues à une mauvaise correction de la vapeur d'eau atmosphérique.



### V-3-7. Glace $C_2H_6$

L'éthane à l'état solide présente deux phases au dessus de 89K (le point de fusion étant à 89.28K) la phase I est désordonnée et en dessous, la phase II monoclinique est ordonnée. Wisnosky et al. (1983) rapportent également l'existence d'une phase métastable. Pearl et al. (1991) ont mesuré et calculé les constantes optiques dans le proche et moyen infrarouge ( $450-6000\text{ cm}^{-1}$ ) pour la phase II à 30K. La forme et la position des deux bandes de l'infrarouge lointain ( $\sim 83$  et  $100\text{ cm}^{-1}$ ) ont été étudiées en fonction de la température entre 26K et 73K, sur des échantillons ayant une épaisseur de l'ordre du mm (Schwartz et al., 1971).

Les films ont été déposés et mesurés à 15K. Comme pour l'éthylène, en l'absence de données publiées, nous avons utilisé provisoirement dans le calcul un point d'ancrage équivalent à celui du méthane  $n(\nu_0=15800)=1.36$ . Pearl et al. (1991) citent une valeur de  $n$  de 1.45 d'après un résumé (Khare et al., 1990) mais nous n'avons pu retrouver cette valeur dans le résumé en question. Les conséquences sur le calcul de  $n$  et  $k$  seront donc certainement du même ordre que pour l'éthylène (voir §V-2). Sur la figure V-28 nous présentons nos résultats, à 15K, pour la phase II, que nous comparons avec les constantes optiques de Pearl et al. (1991), obtenues à 30K pour les bandes les plus fortes de la région correspondant aux elongations des liaisons C-H ( $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ ). Cette fois-ci, une partie des différences peut être attribuée au fait que Pearl et al. (1991) utilisent un point d'ancrage ( $n=1.45$ ) différent du nôtre ( $n=1.36$ ), à cela s'ajoutent la différence de température et la procédure d'extraction des constantes optiques.

### V-3-8. Glace $H_2S$

Le sulfure d'hydrogène présente deux transitions de phase, l'une à 104K et l'autre à 126K. En dessous de 104K, la phase III est cubique et désordonnée, entre 104K et 126K la structure de la phase II est tétragonale et désordonnée, et au delà de 126K la phase I est



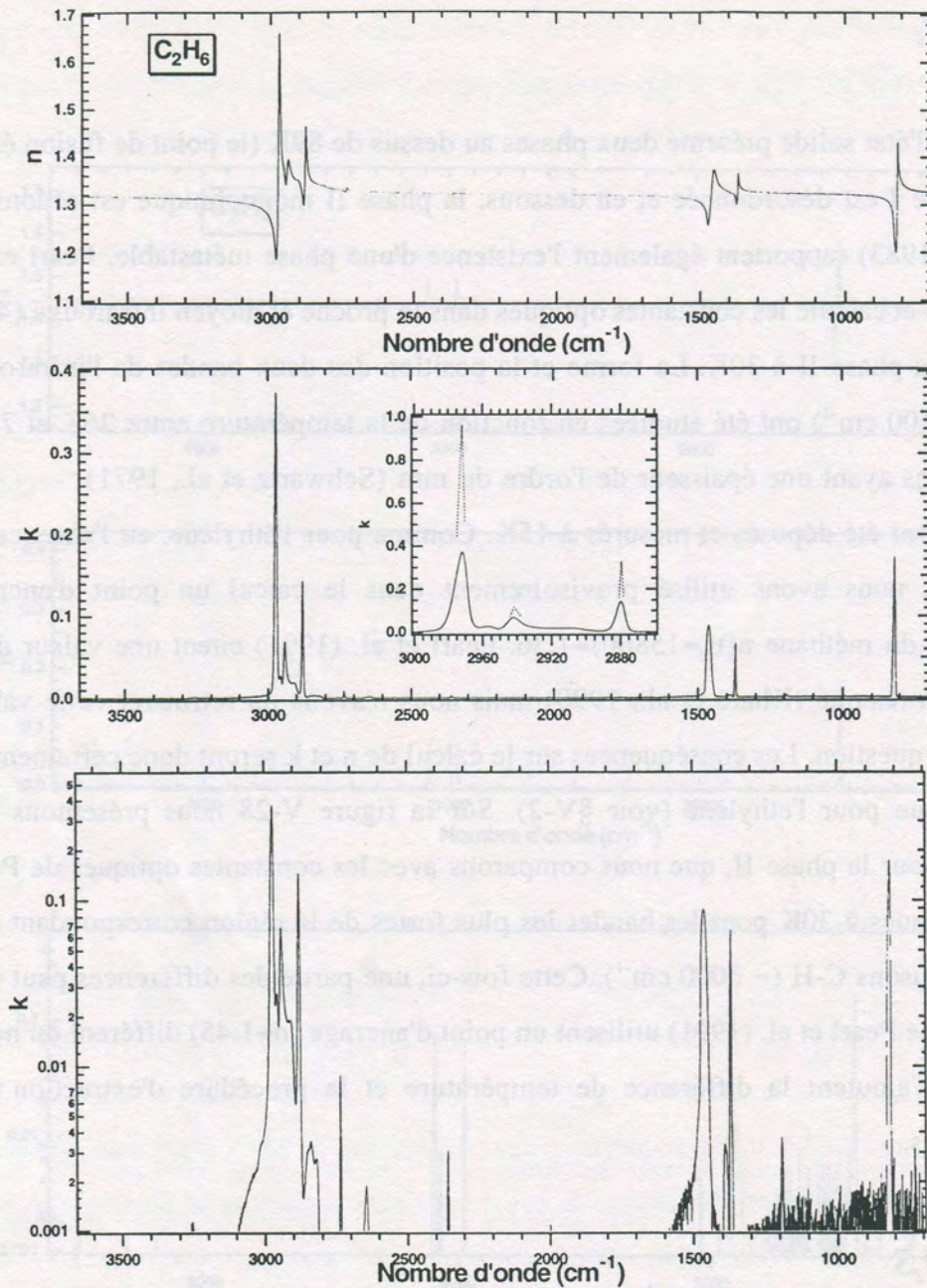


Fig V-28: Constantes optiques de  $C_2H_6$  à 15K En encart, pour la bande la plus forte, comparaison avec les constantes optiques de Pearl et al. (1991) à 30K (pointillés). La petite bande vers  $2350\text{ cm}^{-1}$  est probablement due à des traces de  $CO_2$  piégées dans  $C_2H_6$ .



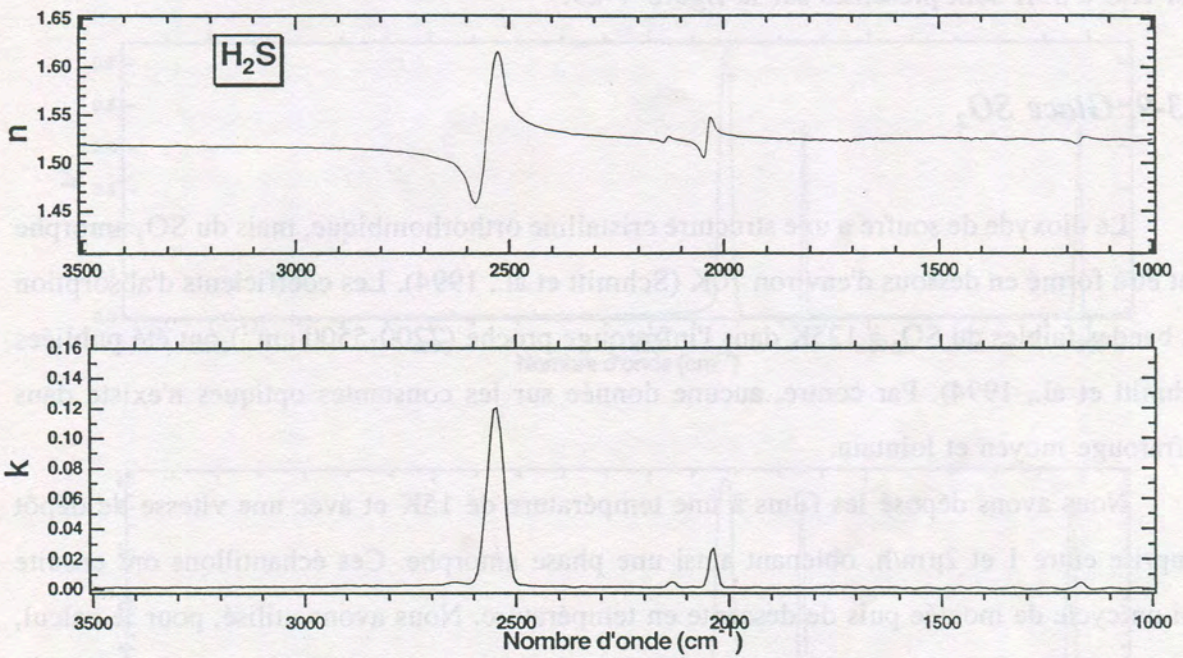


Fig. V-29: Constantes optiques de  $\text{H}_2\text{S}$  à 55K.



cubique et ordonnée (Ferraro et Fink, 1977). Le spectre dans l'infrarouge moyen de H<sub>2</sub>S a été étudié par Fink et Sill (1982). Anderson et Walmsley (1965) ont mesuré et attribué les six bandes de H<sub>2</sub>S dans l'infrarouge lointain à 65K.

Nous avons déposé les échantillons à 15K et réalisé des mesures à plusieurs températures. Pour le point d'ancrage,  $n(\nu_0=15800 \text{ cm}^{-1})=1.58$ , nous avons extrapolé, grâce à l'équation de Lorenz-Lorentz (voir Chap. II), l'indice mesuré ( $n=1.46$ ) sur du sulfure d'hydrogène liquide à 212K, par Wong et Anderson (1971) et Marcoux (1969). Les résultats pour H<sub>2</sub>S à 55K sont présentés sur la figure V-29.

### V-3-9. Glace SO<sub>2</sub>

Le dioxyde de soufre a une structure cristalline orthorhombique, mais du SO<sub>2</sub> amorphe peut être formé en dessous d'environ 70K (Schmitt et al., 1994). Les coefficients d'absorption des bandes faibles du SO<sub>2</sub> à 125K dans l'infrarouge proche (2200-5500 cm<sup>-1</sup>) ont été publiées (Schmitt et al., 1994). Par contre, aucune donnée sur les constantes optiques n'existe dans l'infrarouge moyen et lointain.

Nous avons déposé les films à une température de 15K et avec une vitesse de dépôt comprise entre 1 et 2 μm/h, obtenant ainsi une phase amorphe. Ces échantillons ont ensuite subi un cycle de montée puis de descente en température. Nous avons utilisé, pour le calcul, un point d'ancrage  $n(\nu_0=15800 \text{ cm}^{-1})=1.50$  déduit de la formule de Lorenz-Lorentz avec l'indice de réfraction du dioxyde de soufre liquide, et les densités à l'état liquide et solide (Wong et Anderson, 1971; Post et al., 1952) (Voir Chap. II). Les résultats obtenus pour SO<sub>2</sub> à 15K dans l'infrarouge moyen sont présentés sur la figure V-30.

### V-3-10. Glace CH<sub>3</sub>OH

Deux phases cristallines ont été observées pour le méthanol avec une transition de phase située à 157K : à basse température la phase α est orthorhombic, et au dessus de 157K



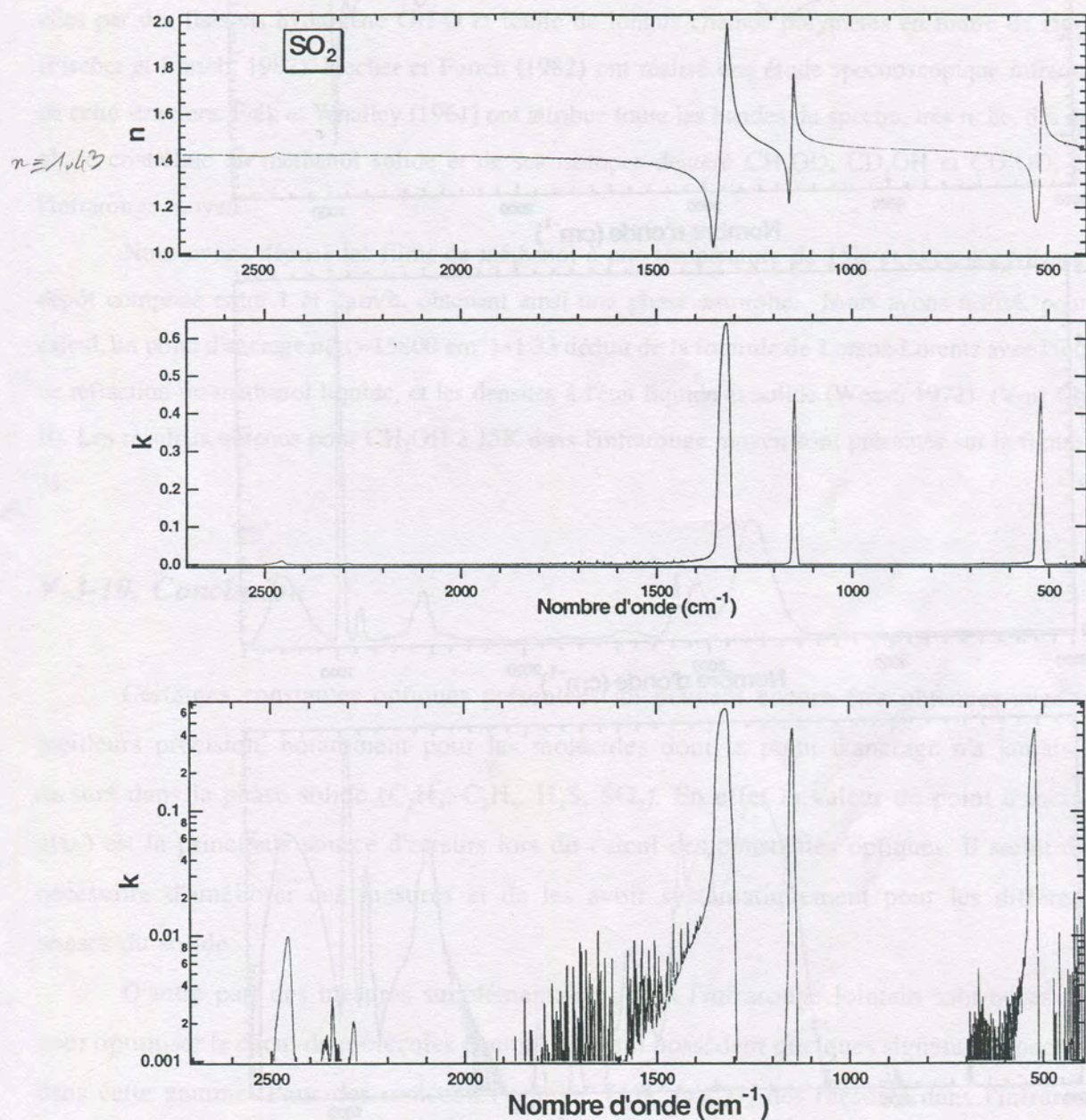


Fig V-30: Constantes optiques du SO<sub>2</sub> à 15K. Les fines bandes qui apparaissent sur le spectre en  $k$  logarithmique, entre 1400 et 1800 cm<sup>-1</sup> sont dues à une mauvaise correction de la vapeur d'eau atmosphérique. Les bandes faibles entre 2300 et 2400 cm<sup>-1</sup> sont dues à du CO<sub>2</sub> atmosphérique et à du CO<sub>2</sub> piégé dans SO<sub>2</sub>.



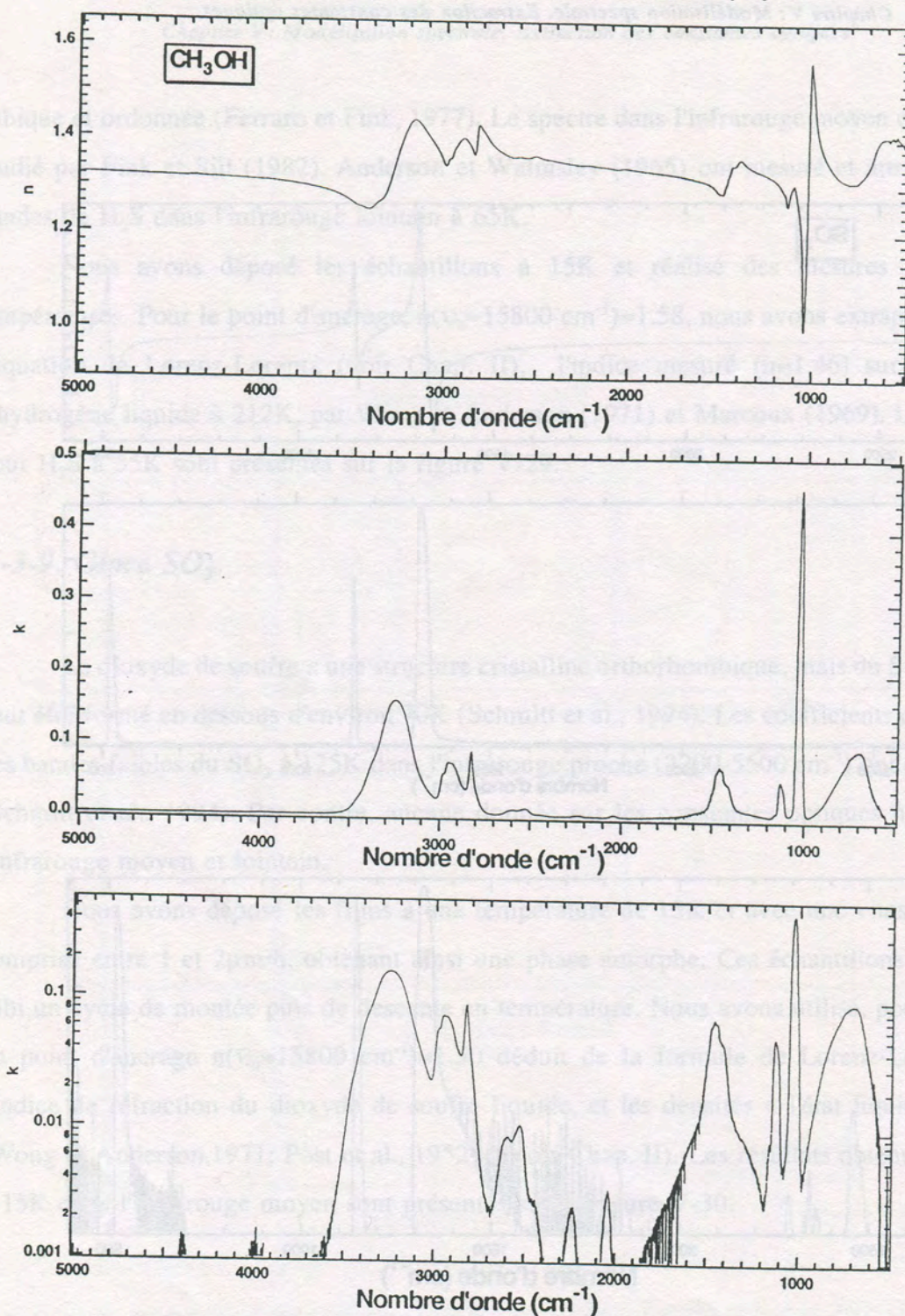


Fig V-31: Constantes optiques du CH<sub>3</sub>OH à 15K. Les fines bandes qui apparaissent sur le spectre en  $k$  logarithmique, entre 1400 et 1800 cm<sup>-1</sup> sont dues à une mauvaise correction de la vapeur d'eau atmosphérique.



la phase  $\beta$  est monoclinic (Tower et Lipscomb, 1952). Une phase amorphe a été observée pour des films minces déposés en deçà de 78K. Dans les deux phases cristallines les molécules sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène OH-O et forme de longues chaînes polymères en forme de zig-zag (Fischer et Furich, 1982). Fischer et Furich (1982) ont réalisé une étude spectroscopique infrarouge de cette structure. Falk et Whalley (1961) ont attribué toutes les bandes du spectre, très riche, des deux phases cristallines du méthanol solide et de ses isotopes deutérés  $\text{CH}_3\text{OD}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$  et  $\text{CD}_3\text{OD}$ , dans l'infrarouge moyen.

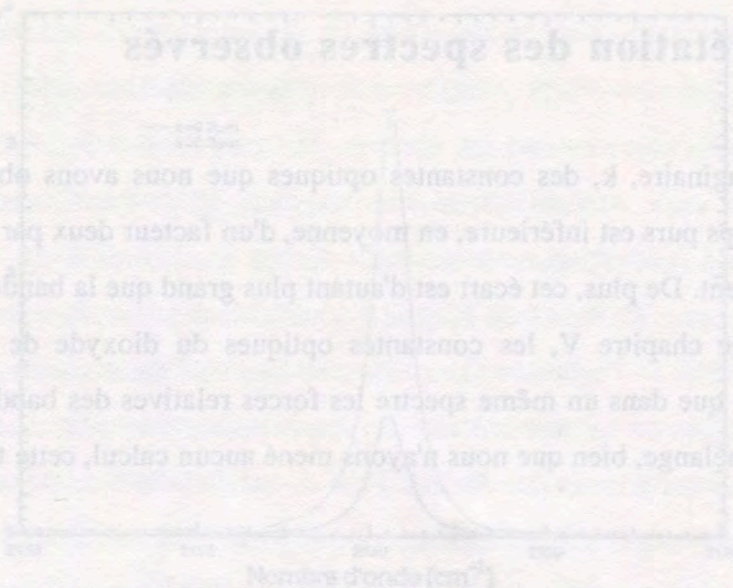
Nous avons déposé les films de méthanol à une température de 15K et avec une vitesse de dépôt comprise entre 1 et  $2\mu\text{m/h}$ , obtenant ainsi une phase amorphe. Nous avons utilisé, pour le calcul, un point d'ancrage  $n(\nu_0=15800\text{ cm}^{-1})=1.33$  déduit de la formule de Lorenz-Lorentz avec l'indice de réfraction du méthanol liquide, et les densités à l'état liquide et solide (Weast, 1972) (Voir Chap. II). Les résultats obtenus pour  $\text{CH}_3\text{OH}$  à 15K dans l'infrarouge moyen sont présentés sur la figure V-31.

### V-3-10. Conclusion

Certaines constantes optiques présentées ici peuvent encore être obtenues avec une meilleure précision, notamment pour les molécules dont le point d'ancrage n'a jamais été mesuré dans la phase solide ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ). En effet la valeur du point d'ancrage,  $n(\nu_0)$  est la principale source d'erreurs lors du calcul des constantes optiques. Il serait donc nécessaire d'améliorer ces mesures et de les avoir systématiquement pour les différentes phases du solide.

D'autre part des mesures supplémentaires, dans l'infrarouge lointain sont nécessaires pour optimiser le calcul de molécules comme  $\text{SO}_2$  qui possèdent quelques signatures spectrales dans cette gamme. Pour des molécules comme  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{CH}_4$  des mesures dans l'infrarouge lointain sur des échantillons obtenus en cellule épaisse (voir chap. III) seraient un complément souhaitable aux constantes optiques obtenues ici seulement pour l'infrarouge moyen.





## Chapitre VI

# Applications aux grains interstellaires et circumstellaires

Dans ce chapitre nous discuterons, en guise de conclusion, des conséquences que peuvent avoir nos résultats sur les quantités de glace observées et les abondances relatives des éléments dans les manteaux des grains des milieux interstellaires et circumstellaires (§ VI-1). Nous étudierons plus spécifiquement la forme des bandes de la glace  $H_2O$ , à  $3.1\mu m$ ,  $44$  et  $62\mu m$ , observées dans la Nébuleuse du Lion Givré (IRAS 09371+1212) (§VI-2). En partant des expériences que nous avons réalisées dans l'infrarouge lointain, très sensibles à la structure de la glace, nous discuterons également des conditions d'amorphisation et de cristallisation de la glace dans ces milieux (§VI-3).



## VI-1. Interprétation des spectres observés

La partie imaginaire,  $k$ , des constantes optiques que nous avons obtenues pour les bandes fortes des corps purs est inférieure, en moyenne, d'un facteur deux par rapport à celles publiées jusqu'à présent. De plus, cet écart est d'autant plus grand que la bande est forte (voir, par exemple, dans le chapitre V, les constantes optiques du dioxyde de carbone ou du méthane), ce qui fait que dans un même spectre les forces relatives des bandes sont souvent modifiées. Pour un mélange, bien que nous n'ayons mené aucun calcul, cette tendance devrait être confirmée.

Lors de l'analyse d'observations astronomiques à l'aide de spectres de laboratoire, deux méthodes sont utilisées pour obtenir la quantité de glace située dans la ligne de visée. Avec la première méthode, la plus simple et la plus couramment utilisée, les forces de bandes (absorbance intégrée par molécule), sont obtenues directement à partir des spectres en transmission de laboratoire convertis en absorbance ( $\log I/I_0$ ), en définissant visuellement une ligne de base soit manuellement soit à l'aide d'un logiciel. Ces forces de bandes sont ensuite appliquées aux bandes observées en absorption dans les spectres interstellaires, en déterminant leur profondeur optique et leur largeur à mi-hauteur. On obtient ainsi, approximativement, le nombre de molécules responsables de la bande d'absorption dans la ligne de visée,  $N$ , (voir par exemple: Tielens et al., 1984; d'Hendecourt, 1984; Sandford et al., 1993; Allamandola et al., 1992; Tegler et al., 1993), en utilisant une équation de la forme:

$$N = \int \frac{\tau(\nu) d\nu}{A} \sim \frac{\tau \Delta\nu}{A} \quad (1)$$

$\tau$  étant la profondeur optique au maximum de la bande observée ( $\log(I/I_0)$ ) dans le spectre astronomique,  $\Delta\nu$  sa largeur à mi-hauteur et  $A$  l'absorbance intégrée de la bande



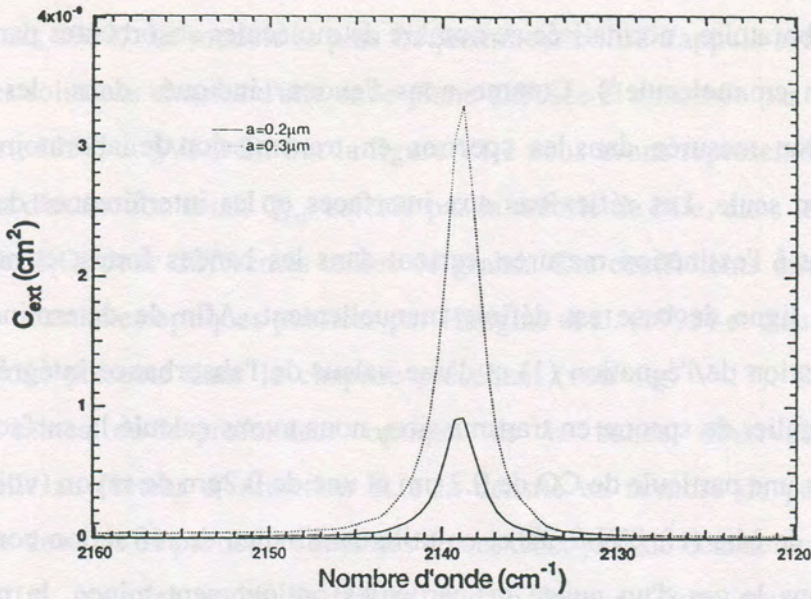


Fig. VI-1: Surface efficace d'extinction,  $C_{ext}$ , calculée dans le cas du CO avec les constantes optiques présentées sur la figure V-20, pour une particule de  $0.2 \mu\text{m}$  et une de  $0.3 \mu\text{m}$ .

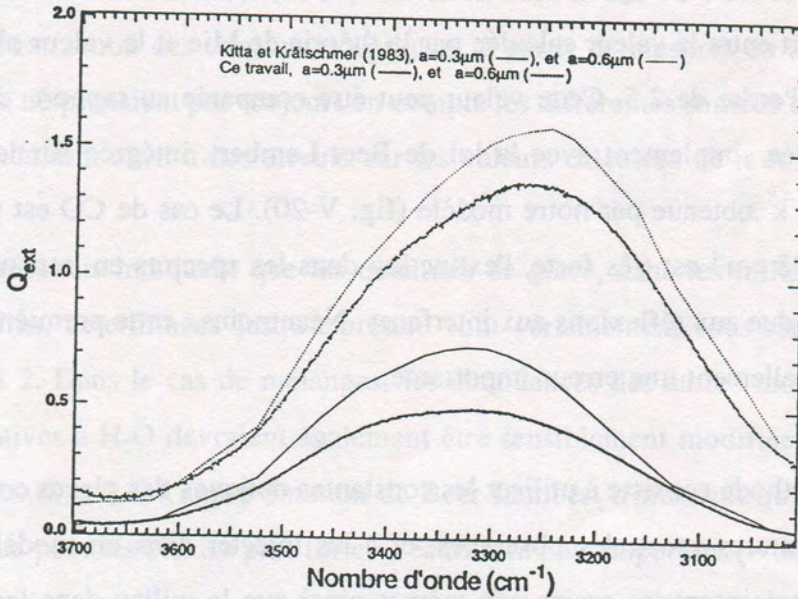


Fig. VI-2: Facteur d'extinction,  $Q_{ext}$ , calculé pour différentes tailles de grains dans la bande de  $\text{H}_2\text{O}$  à  $3200 \text{ cm}^{-1}$ . Les constantes optiques utilisées sont celles de Kitta et Krätschmer (1983) et les nôtres, toute deux présentées sur la figure V-17.



correspondante en laboratoire, normalisée au nombre de molécules absorbantes par  $\text{cm}^2$  dans le faisceau (e. g. en  $\text{cm.molécule}^{-1}$ ). Comme nous l'avons indiqué dans les chapitres précédents, l'extinction mesurée dans les spectres en transmission de laboratoire n'est pas le fait de l'absorption seule. Les réflexions aux interfaces et les interférences destructives participent également à l'extinction mesurée, surtout dans les bandes fortes, et ne sont pas corrigées lorsque la ligne de base est définie manuellement. Afin de déterminer l'erreur introduite par l'utilisation de l'équation (1) et d'une valeur de l'absorbance intégrée obtenue sans traitement particulier du spectre en transmission, nous avons calculé la surface efficace d'extinction  $C_{\text{ext}}$ , pour une particule de CO de  $0.3 \mu\text{m}$  et une de  $0.2 \mu\text{m}$  de rayon (voir la figure VI-1), par la théorie de Mie (cf. §VI-2-3), et en utilisant l'indice de réfraction complexe du CO (Fig. V-20). Dans le cas d'un nuage de particules optiquement mince, la profondeur optique observée sera proportionnelle à la surface efficace d'extinction<sup>1</sup>. La particule de rayon  $0.2 \mu\text{m}$  contient environ  $6.5 \cdot 10^8$  molécules, et celle de  $0.3 \mu\text{m} \sim 2.2 \cdot 10^9$  molécules. Si nous utilisons l'équation (1) pour déterminer le nombre de molécules dans ces grains, nous obtenons respectivement  $2.5 \cdot 10^8$  et  $9 \cdot 10^8$  molécules pour chacune des deux particules, en utilisant comme valeur de l'absorbance intégrée  $1.1 \cdot 10^{-17} \text{ cm.molécule}^{-1}$  (Sandford et al., 1988). Dans les deux cas, le rapport entre la valeur calculée par la théorie de Mie et la valeur obtenue par l'équation (1), est de l'ordre de 2.5. Cette valeur peut être comparée au rapport de 2, entre la valeur de  $k$ , calculée simplement avec la loi de Beer-Lambert, intégrée sur les nombre d'onde et la valeur de  $k$ , obtenue par notre modèle (fig. V-20). Le cas de CO est particulier car la bande  $\nu_1$  à  $2138 \text{ cm}^{-1}$  est très forte, l'extinction dans les spectres en transmission est donc en grande partie due aux réflexions aux interfaces. Néanmoins, cette première méthode introduit donc potentiellement une erreur importante.

La seconde méthode consiste à utiliser les constantes optiques des glaces considérées, responsables des signatures spectrales observées, et à les injecter dans un modèle plus ou moins sophistiqué représentant les grains eux-mêmes ainsi que le milieu dans lequel ils se trouvent (voir par exemple Greenberg, 1983; Wright, 1987; Mathis et Whiffen, 1989;

---

<sup>1</sup> L'atténuation le long d'une distance  $l$  est proportionnelle à  $\exp(-NC_{\text{ext}} l)$ , où  $N$  est la densité volumique en particule (van de Hulst, 1957).



Robinson et al., 1992). Le modèle le plus fréquemment utilisé s'appuie sur la théorie de Mie, qui donne les solutions exactes d'une onde plane diffusée et absorbée par un grain sphérique (van de Hulst, 1957; et §VI-2-2). Sur la figure VI-2 nous avons représenté, à titre d'exemple, le coefficient d'extinction total,  $Q_{\text{ext}}$ , calculé par la théorie de Mie, dans le cas de la bande à  $3200 \text{ cm}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , pour différentes tailles de grains. Ces coefficients ont été obtenus d'une part avec les constantes optiques publiées par Hudgins et al. (1993) et d'autre part avec celles que nous avons présenté dans le chapitre précédent (voir fig. V-17). Considérons un cas optiquement mince, où la profondeur optique de la bande observée est directement proportionnelle au facteur d'extinction et à la densité en nombre de particules du milieu diffusant. Les densités de particules déduites de ces deux jeux de constantes optiques diffèrent d'un facteur 1.5, pour les grains de  $0.3 \mu\text{m}$  et d'un facteur 1.2  $\mu\text{m}$  pour les particules plus grosses (à partir de  $0.5 \mu\text{m}$ ) pour lesquelles la diffusion commence à intervenir. On remarquera que pour les petit grains, l'écart relatif entre les facteurs d'extinction, calculés avec les deux jeux de constantes optiques, est identique à celui entre les partie imaginaire des indices de réfraction,  $k$ . Il ne s'agit là que d'une erreur provenant de la méthode de calcul des constantes optiques de Kitta et Krätschmer (1983). En effet, nous avons vu dans le chapitre V, que les techniques d'extraction des constantes optiques, à partir de mesures en transmission sur des films minces, ne prenaient pas toujours en compte les différentes sources d'extinction dans ces spectres, conduisant ainsi à des erreurs sur les valeurs calculées de  $n$  et  $k$ .

Ces résultats indiquent que les quantités de glace, dans les milieux interstellaires et circumstellaires, déterminées jusqu'à présent sont certainement sous-estimées d'environ un facteur 1.5 à 2. Dans le cas de mélanges, les abondances des autres molécules, comme CO ou  $\text{CO}_2$ , relatives à  $\text{H}_2\text{O}$  devraient également être sensiblement modifiées. En effet, dans les bandes faibles ( $k < 0.4$ ) l'approximation de Beer-Lambert n'introduit qu'une faible erreur ( $\sim 5\%$ ), alors que pour les bandes plus fortes, l'écart sera plus important ( $\sim 50\%$ ) (voir figure VI-3). En conclusion, quelle que soit la méthode utilisée pour obtenir la quantité de molécules absorbantes dans la ligne de visée astronomique, les spectres de laboratoire utilisés pour l'analyse quantitative doivent être traités de façon correcte afin d'en extraire la véritable absorption.



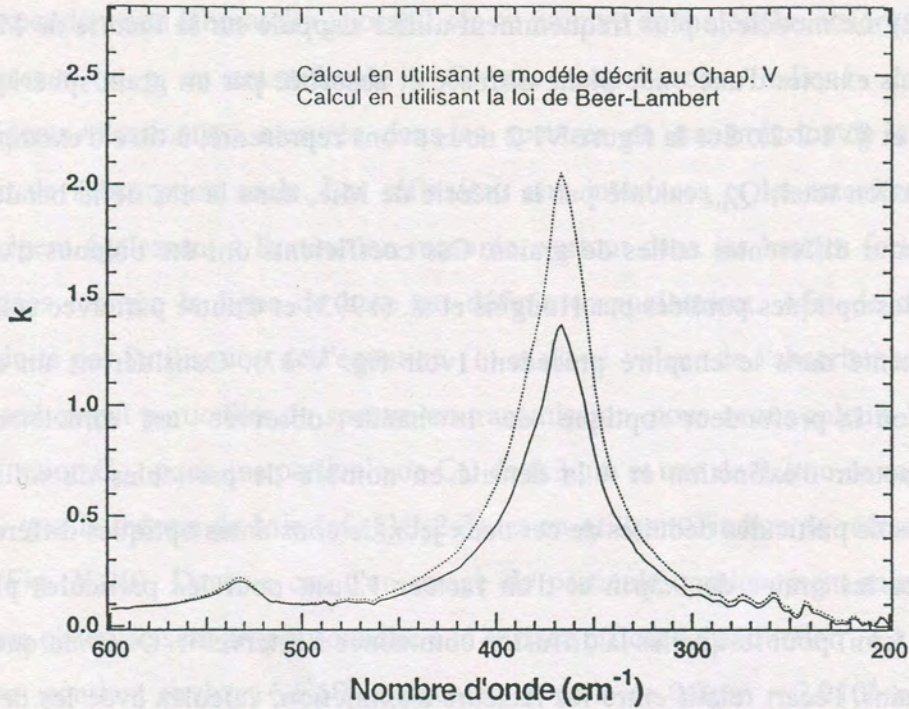


Fig. VI-3: Partie imaginaire  $k$  de l'ammoniac cristallin, calculée en utilisant la loi de Beer-Lambert (pointillé), et le modèle décrit dans le chap. V (trait plein). Au niveau de la petite bande à  $535\text{ cm}^{-1}$  l'écart relatif est de 5% au maximum, alors que pour la bande plus forte à  $370\text{ cm}^{-1}$ , l'écart est de 50%.

## VI-2. Le cas de la Nébuleuse du Lion Givré

### VI-2-1. Présentation de l'objet

Condon et Broderick (1986) ont tout d'abord interprété IRAS 09371+1212 comme étant une galaxie. Forveille et al. (1987) attribuent pour la première fois l'excès d'émission, proche de  $60\mu\text{m}$  ( $\sim 165\text{ cm}^{-1}$ ), dans le spectre de cet objet à de la glace d'eau en grande quantité. Parallèlement, une observation de la raie d'émission  $J=1\rightarrow 0$  du CO gazeux leur permet d'interpréter cet objet comme étant une étoile géante rouge ayant la structure d'une nébuleuse bipolaire. Compte tenu de sa localisation dans la constellation du lion et de



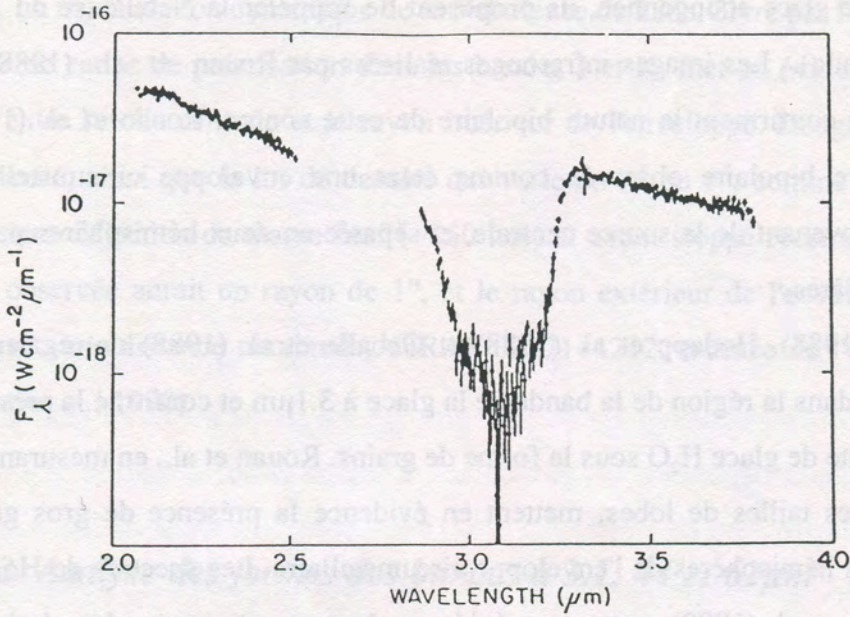


Fig. VI-4: Spectre de IRAS 09371+1212 dans la bande à 3.1  $\mu\text{m}$  de la glace  $\text{H}_2\text{O}$  (Geballe et al., 1988).

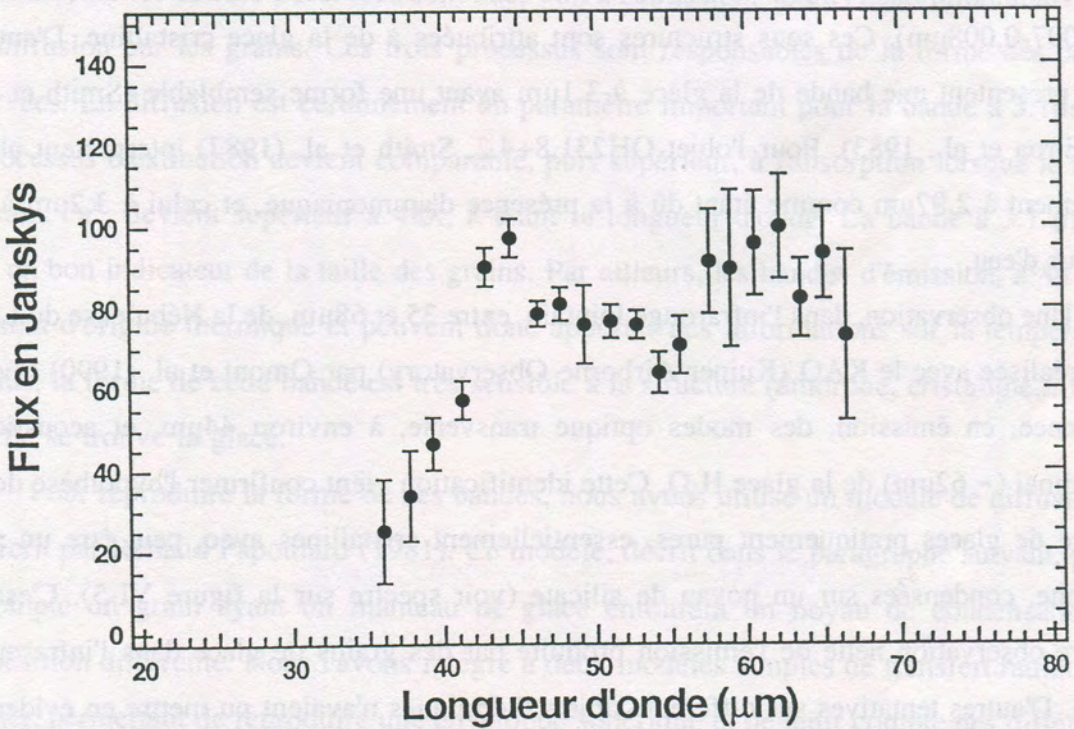


Fig. VI-5: Spectre de IRAS 09371+1212 dans l'infrarouge lointain (Omont et al., 1990). Les bandes à 44 et 62  $\mu\text{m}$  de la glace  $\text{H}_2\text{O}$  sont clairement observées.



l'importante quantité de glace soupçonnée, ils proposent de l'appeler la Nébuleuse du Lion Givré (Frosty Leo Nebula). Les images infrarouges réalisées par Rouan et al. (1988) et Hodapp et al. (1988) confirment la nature bipolaire de cette source. Rouan et al. (1988) interprètent la structure bipolaire observée comme étant une enveloppe circumstellaire, diffusant la lumière provenant de la source centrale, et séparée en deux hémisphères par un mince disque de poussières.

Rouan et al. (1988), Hodapp et al. (1988) et Geballe et al. (1988) ont également enregistré des spectres dans la région de la bande de la glace à  $3.1\mu\text{m}$  et confirmé la présence d'une quantité importante de glace  $\text{H}_2\text{O}$  sous la forme de grains. Rouan et al., en mesurant ces spectres pour différentes tailles de lobes, mettent en évidence la présence de gros grains (rayon  $\sim 1\mu\text{m}$ ) dans les hémisphères de l'enveloppe circumstellaire. Les spectres de Hodapp et al. (1988) et Geballe et al. (1988) mettent en évidence des sous-structures dans la bande de la glace. En effet, en plus du minimum situé à environ  $3.08\mu\text{m}$  ( $3247\text{ cm}^{-1}$ ), deux épaulements apparaissent à  $2.97\mu\text{m}$  ( $3367\text{ cm}^{-1}$ ) et  $3.2\mu\text{m}$  ( $3125\text{ cm}^{-1}$ ). Sur la figure VI-4 nous présentons le spectre de Geballe et al. (1988) obtenu avec la meilleure résolution spectrale ( $\Delta\lambda=0.007\text{-}0.008\mu\text{m}$ ). Ces sous structures sont attribuées à de la glace cristalline. D'autres objets présentent une bande de la glace à  $3.1\mu\text{m}$  ayant une forme semblable (Smith et al., 1987; Eiroa et al., 1983). Pour l'objet OH231.8+4.2, Smith et al. (1987) interprètent alors l'épaulement à  $2.97\mu\text{m}$  comme étant dû à la présence d'ammoniaque, et celui à  $3.2\mu\text{m}$  à de la vapeur d'eau.

Une observation, dans l'infrarouge lointain, entre  $35$  et  $68\mu\text{m}$ , de la Nébuleuse du Lion Givré, réalisée avec le KAO (Kuiper Airborne Observatory) par Omont et al. (1990) révèle la présence, en émission, des modes optique transverse, à environ  $44\mu\text{m}$ , et acoustique longitudinal ( $\sim 62\mu\text{m}$ ) de la glace  $\text{H}_2\text{O}$ . Cette identification vient confirmer l'hypothèse de la présence de glaces pratiquement pures, essentiellement cristallines avec, peut être un peu d'amorphe, condensées sur un noyau de silicate (voir spectre sur la figure VI-5). C'est la première observation nette de l'émission produite par des grains de glace dans l'infrarouge lointain. D'autres tentatives sur différents objets thermiques n'avaient pu mettre en évidence une telle émission (Erickson et al., 1981) sauf, peut être, une faible émission attribuée à de la glace amorphe dans la nébuleuse Kleinmann-Low (Papoular et al., 1978).



La modélisation dynamique de la Nébuleuse du Lion Givré par Dougados et al. (1990) à partir de cartes de polarisation dans les bandes J et K, met en évidence la présence d'une cavité entre l'étoile centrale et le rayon intérieur de l'enveloppe. Dougados et al. expliquent cette cavité, ainsi que la loi de densité qui varie en  $r^{-3}$  ou  $r^{-4}$ , comme étant le résultat d'un événement d'éjection de masse bref ( $\sim 250$  ans) et ayant stoppé récemment ( $\sim 100$  ans). La cavité observée aurait un rayon de  $1''$ , et le rayon extérieur de l'enveloppe serait d'environ  $2.3''$ , avec une distance maximale, d'IRAS 09371+1212, estimée de l'ordre de 1 kiloparsec (Omont et al., 1990).

### VI-2-2. Analyse des formes des bandes à 3.1, 44 et 62 $\mu\text{m}$

L'analyse des formes des bandes d'absorption, ou d'émission, observées dans le spectre d'un objet comme la Nébuleuse du Lion Givré, ne peut se faire qu'en utilisant un modèle particulier, car les bandes observées sont dues soit à l'émission, soit à l'absorption, mais aussi à la diffusion par les grains. Ces trois processus sont responsables de la forme des bandes observées. La diffusion est certainement un paramètre important pour la bande à  $3.1\mu\text{m}$  car ce processus d'extinction devient comparable, puis supérieur, à l'absorption lorsque le rayon du grain, "a", devient supérieur à  $4\pi\lambda$ ,  $\lambda$  étant la longueur d'onde. La bande à  $3.1\mu\text{m}$  est donc un bon indicateur de la taille des grains. Par ailleurs, les bandes d'émission, à 44 et 62  $\mu\text{m}$ , sont d'origine thermique et peuvent donc apporter des informations sur la température. De plus, la forme de cette bande est très sensible à la structure (amorphe, cristalline,...) dans laquelle se trouve la glace.

Pour reproduire la forme de ces bandes, nous avons utilisé un modèle de diffusion de Mie écrit par Renaud Papoulard (1981). Ce modèle, décrit dans le paragraphe suivant, prend en compte un grain ayant un manteau de glace entourant un noyau de condensation de composition différente. Nous l'avons intégré à deux modèles simples de transfert radiatif. Le premier, permettant de reproduire une enveloppe sphérique et de tenir compte des différentes contributions des angles de diffusion, est utilisé pour modéliser la bande à  $3.1\mu\text{m}$  observée par Geballe et al. (1988). Le second représente un ensemble de grains, dans un milieu sans



géométrie particulière, ayant une température uniforme et nous permet de reproduire les bandes d'émission à 44 $\mu$ m et 62 $\mu$ m observées par Omont et al. (1990).

a) Paramètres et équations de la théorie de Mie

Le transfert radiatif dans un milieu contenant des particules diffusantes, comme les grains interstellaires et circumstellaires, est un problème qui n'a pas de solutions générales et qui ne peut être traité que dans certains cas particuliers. Dans ce cadre, la théorie de Mie est la plus fréquemment utilisée (van de Hulst, 1957; Kerker, 1969). Elle traite de façon exacte l'interaction d'une onde électromagnétique plane avec une particule sphérique, permettant de déterminer ainsi, pour chaque direction, l'onde diffusée et la quantité d'énergie absorbée. Nous rappellerons ici les formules résultantes de cette théorie.

Les fonctions amplitude des deux états de polarisation de l'onde diffusée, émergeant du grain sphérique avec un angle  $\theta$  par rapport à l'onde plane incidente (voir fig. VI-6), s'expriment, pour la composante parallèle au plan de polarisation:

$$S_1(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \pi_n(\cos\theta) + b_n \tau_n(\cos\theta)]$$

et pour la composante perpendiculaire:

$$S_2(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [b_n \pi_n(\cos\theta) + a_n \tau_n(\cos\theta)]$$

Le plan de polarisation est défini ici par le plan qui contient le faisceau incident et le faisceau diffusé. Les fonctions  $\pi_n$  et  $\tau_n$  dépendent du polynôme de Legendre  $P_n^1(\cos\theta)$ , et les coefficients  $a_n$  et  $b_n$  sont appelés les coefficients de diffusion.



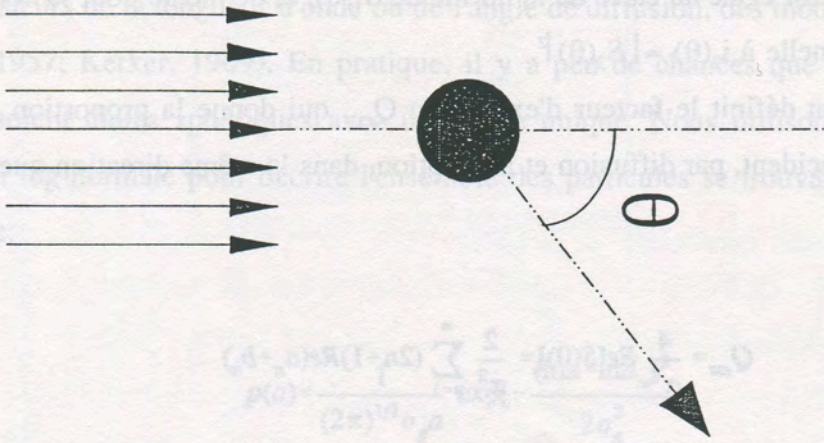


Fig VI-6: Géométrie de la diffusion d'une onde plane par un grain sphérique

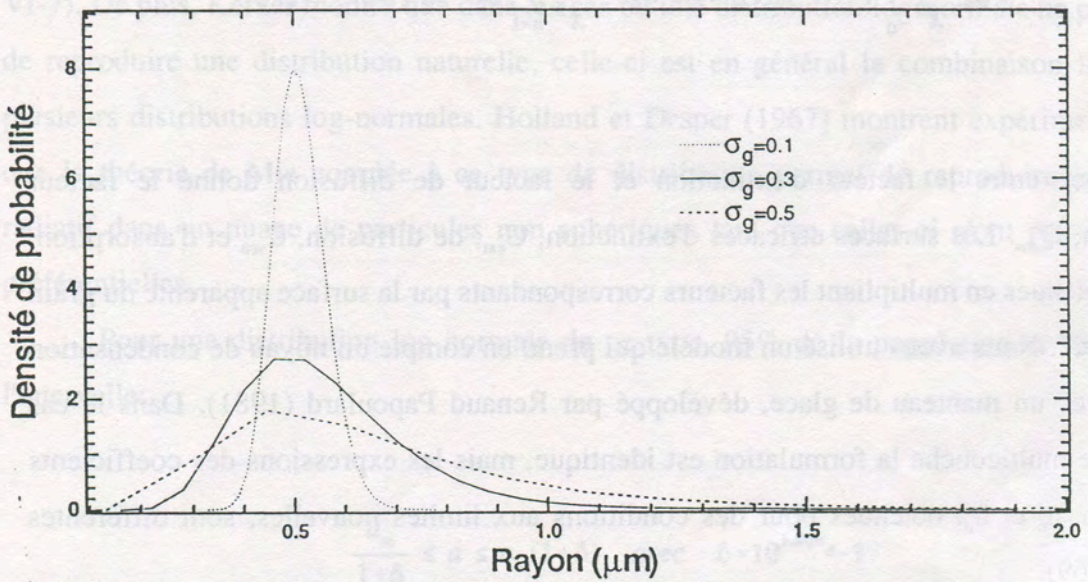


Fig VI-7: Distributions log-normales pour  $a_m = 0.5$ , et différentes valeurs de  $\sigma_g$ .



L'intensité de la composante perpendiculaire est proportionnelle à la fonction d'intensité,  $i_1(\theta)$ , qui est égale au carré de la norme de  $S_1(\theta)$ , et de même pour la composante parallèle, proportionnelle à  $i_2(\theta) = |S_2(\theta)|^2$ .

Pour  $\theta=0^\circ$ , on définit le facteur d'extinction  $Q_{ext}$ , qui donne la proportion d'énergie retirée du faisceau incident, par diffusion et absorption, dans la même direction que celui-ci:

$$Q_{ext} = \frac{4}{x^2} \text{Re}[S(0)] = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n)$$

avec  $x=2\pi a/\lambda$ ,  $\text{Re}[\ ]$  désignant la partie réelle. Le facteur de diffusion,  $Q_{sca}$ , qui représente la proportion d'extinction due à la diffusion, toujours pour  $\theta=0^\circ$ , est obtenu en intégrant dans toutes les directions les fonctions intensité:

$$Q_{sca} = \frac{1}{x^2} \int_0^\pi [i_1(\theta) + i_2(\theta)] \sin\theta \, d\theta = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [|a_n|^2 + |b_n|^2]$$

La différence entre le facteur d'extinction et le facteur de diffusion donne le facteur d'absorption,  $Q_{abs}$ . Les surfaces efficaces d'extinction,  $C_{ext}$ , de diffusion,  $C_{sca}$  et d'absorption,  $C_{abs}$ , sont obtenues en multipliant les facteurs correspondants par la surface apparente du grain sphérique,  $\pi a^2$ . Nous avons utilisé un modèle qui prend en compte un noyau de condensation (silicate) avec un manteau de glace, développé par Renaud Papoulard (1981). Dans le cas d'une sphère multicouche la formulation est identique, mais les expressions des coefficients de diffusion,  $a_n$  et  $b_n$ , obtenues pour des conditions aux limites nouvelles, sont différentes (Kerker, 1969).

Les coefficients décrits ci-dessus permettent d'exprimer le transfert radiatif au niveau d'une particule sphérique. Toutefois, il est préférable de ne pas utiliser une taille de particule



unique, car dans ce cas les facteurs d'extinction et de diffusion peuvent présenter, pour certaines valeurs de la longueur d'onde ou de l'angle de diffusion, des modes résonnants (van de Hulst, 1957; Kerker, 1969). En pratique, il y a peu de chances que les particules d'un ensemble soient toutes sphériques avec une taille unique. Nous utilisons donc une loi de distribution log-normale pour décrire l'ensemble des particules se trouvant dans un volume élémentaire:

$$p(a) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma_g a} \exp\left[-\frac{(\ln a - \ln a_m)^2}{2\sigma_g^2}\right]$$

$a_m$  est la valeur médiane (valeur moyenne de  $\ln(a)$ ) et  $\sigma_g$  est la déviation standard de  $\ln(a)$ . Ce type de loi présente plusieurs avantages: Elle n'accepte pas de valeurs négatives de  $a$ , elle possède une grande variété de formes en utilisant simplement deux paramètres ( $\sigma_g$  et  $a_m$ ), et sa dissymétrie fait qu'elle est souvent rencontrée dans les milieux naturels (Kerker, 1969) (fig. VI-7). De plus, Kerker montre que dans les cas où une distribution log-normale ne permet pas de reproduire une distribution naturelle, celle-ci est en général la combinaison linéaire de plusieurs distributions log-normales. Holland et Draper (1967) montrent expérimentalement que la théorie de Mie couplée à ce type de distribution permet de reproduire le transfert radiatif dans un nuage de particules non sphériques tant que celles-ci n'ont pas de formes préférentielles.

Pour une distribution log-normale de ce type, 95% de la population se trouve dans l'intervalle:

$$\frac{a_m}{1+\delta} \leq a \leq a_m(1+\delta) \quad \text{avec} \quad \delta = 10^{1.96\sigma_g} - 1$$

La probabilité d'avoir une particule ayant un rayon compris entre  $a$  et  $a+\Delta a$  étant donné par



$$P(a) = \int_a^{a+\Delta a} p(a) da$$

On a alors une expression de la section efficace moyenne d'extinction,  $\langle C_{\text{ext}} \rangle$ , pour la distribution en taille des particules, de la forme:

$$\langle C_{\text{ext}} \rangle = \int_0^{\infty} C_{\text{ext}}(a) p(a) da$$

et une expression similaire pour les deux autres sections efficaces,  $\langle C_{\text{sca}} \rangle$  et  $\langle C_{\text{abs}} \rangle$ . Dans la suite nous avons toujours considéré le rayon des noyaux de condensation en silicates comme étant proportionnel au rayon total des grains. La loi de distribution des rayons des noyaux de condensation est donc identique à celle des grains, sauf qu'elle est translatée d'une certaine valeur correspondant au logarithme du coefficient de proportionnalité si on trace  $p(a)$  en fonction de  $\ln(a)$  (voir par exemple figure VI-11).

#### b) Constantes optiques des silicates

Pour les noyaux de silicates, nous avons utilisé les constantes optiques calculées par Draine et Lee (1984). Ils ont en fait numériquement reconstitué un silicate hybride de  $0.1 \mu\text{m}$  à  $1000 \mu\text{m}$ . En effet, à cause de leur complexité en structure et en composition, aucun silicate synthétisé ne parvient à reproduire globalement les différentes parties de la courbe d'extinction observée dans le milieu interstellaire. Draine et Lee ont donc reconstitué les propriétés optiques d'un matériau permettant de reproduire différents aspects des observations en utilisant dans certaines gammes spectrales, des données de laboratoire, dans d'autres, un modèle d'oscillateurs de Lorentz, mais aussi des lois empiriques généralement bien adaptées à la



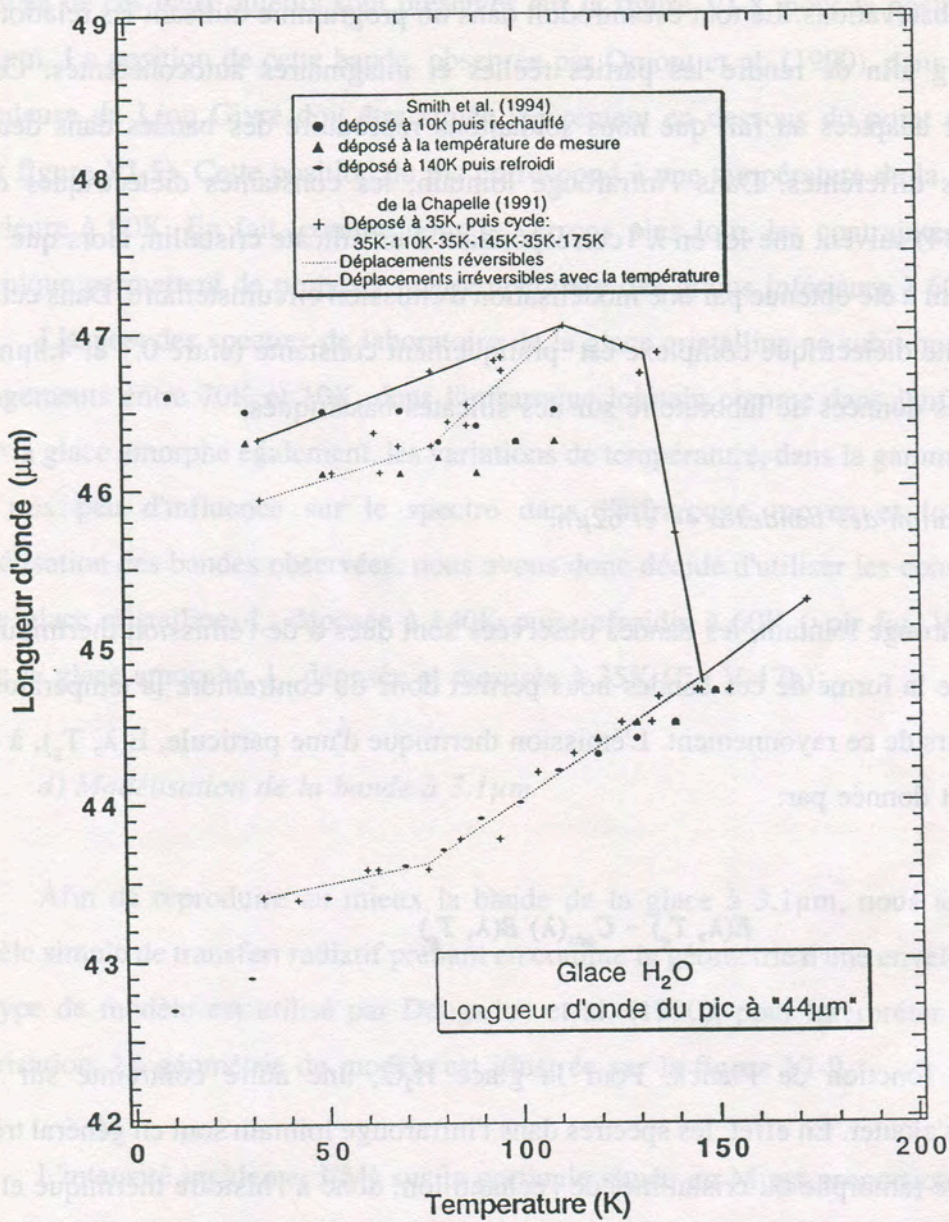


Fig VI-8: Evolution de la position du pic à "44 μm" de la glace H<sub>2</sub>O en fonction de la température (de la Chapelle, 1991; Smith et al., 1994). Les droites en trait plein indiquent les changements irréversibles produits par un réchauffement, et celles en pointillés les décalages réversibles du pic à 44μm. Les différences entre les deux séries de résultats, notamment pour la phase amorphe, sont discutées dans le § VI-3. Elles sont, entre autre, dues à la difficulté de définir la position du large pic de la phase amorphe.



reproduction des observations. Le tout est introduit dans un programme utilisant les relations de Kramers-Kronig afin de rendre les parties réelles et imaginaires autocohérentes. Ces données sont donc adaptées au fait que nous souhaitons reproduire des bandes dans deux gammes spectrales différentes. Dans l'infrarouge lointain, les constantes diélectriques de Draine et Lee (1984) suivent une loi en  $\lambda^{-2}$  correspondant à un silicate cristallin, alors que la partie autour de  $3\mu\text{m}$  a été obtenue par une modélisation d'émission circumstellaire. Dans cette gamme, la constante diélectrique complexe est pratiquement constante (entre  $0.7$  et  $4.8\mu\text{m}$ ) et correspond à des données de laboratoire sur des silicates basaltiques.

*c) Modélisation des bandes à  $44$  et  $62\mu\text{m}$*

Dans l'infrarouge lointain, les bandes observées sont dues à de l'émission thermique. La modélisation de la forme de ces bandes nous permet donc de contraindre la température des grains émetteurs de ce rayonnement. L'émission thermique d'une particule,  $E(\lambda, T_g)$ , à la température  $T_g$ , est donnée par:

$$E(\lambda, T_g) \sim C_{abs}(\lambda) B(\lambda, T_g)$$

$B(\lambda, T_g)$  étant la fonction de Planck. Pour la glace  $\text{H}_2\text{O}$ , une autre contrainte sur la température vient s'ajouter. En effet, les spectres dans l'infrarouge lointain sont en général très sensibles à la phase (amorphe ou cristalline) de l'échantillon, donc à l'histoire thermique et à la température. La mutation progressive de la structure amorphe ainsi que la cristallisation conduisent à des évolutions irréversibles de la forme et de la position des bandes. Pour  $\text{H}_2\text{O}$ , une très importante dépendance réversible avec la température a également lieu pour chaque phase: à toutes températures pour la phase cristalline, et en dessous de la température maximale de recuit pour les phases amorphes. Des expériences réalisées en 1991 par Sophie de la Chapelle, au laboratoire de glaciologie, ont permis de mettre en évidence les variations des positions des pics à  $44$  et  $62\mu\text{m}$ , et de leur absorbance intégrée, en fonction de la température. Une autre expérience similaire a été réalisée par Smith et al. (1994). Les



résultats de ces deux auteurs sont présentés sur la figure VI-8, pour la position de la bande à  $44\mu\text{m}$ . La position de cette bande, observée par Omont et al. (1990), dans le spectre de la Nébuleuse du Lion Givré doit être située légèrement en dessous du point mesuré à  $44\mu\text{m}$  (voir figure VI-5). Cette position du pic correspond à une température de la glace cristalline inférieure à 90K. En fait, comme nous le verrons plus loin, les contraintes sur l'émission thermique permettent de proposer une température des grains inférieure à 60K.

L'aspect des spectres de laboratoire de la glace cristalline ne subit que de très faibles changements entre 70K et 10K, dans l'infrarouge lointain comme dans l'infrarouge moyen. Pour la glace amorphe également, les variations de température, dans la gamme 15-70K, n'ont que très peu d'influence sur le spectre dans l'infrarouge moyen et lointain. Pour la modélisation des bandes observées, nous avons donc décidé d'utiliser les constantes optiques d'une glace cristalline,  $I_c$ , déposée à 140K puis refroidie à 60K (voir fig. V-17b), et celles d'une la glace amorphe,  $I_a$ , déposée et mesurée à 35K (fig V-17b).

#### d) Modélisation de la bande à $3.1\mu\text{m}$

Afin de reproduire au mieux la bande de la glace à  $3.1\mu\text{m}$ , nous avons réalisé un modèle simple de transfert radiatif prenant en compte la géométrie d'une enveloppe sphérique. Ce type de modèle est utilisé par Dougados et al. (1990), pour interpréter les données de polarisation. La géométrie du modèle est illustrée sur la figure VI-9.

L'intensité incidente,  $I(M)$  sur la particule située en M est proportionnelle à:

$$I(M) \propto \frac{1}{r^2} \exp\left(-\int_0^r C_{ext} n(r') dr'\right)$$

où  $r$  est la distance de la source centrale au point M, et  $n(r)$  la densité en nombre de particules en  $r$ . L'intensité diffusée par le grain en direction de la ligne de visée est alors donnée par:



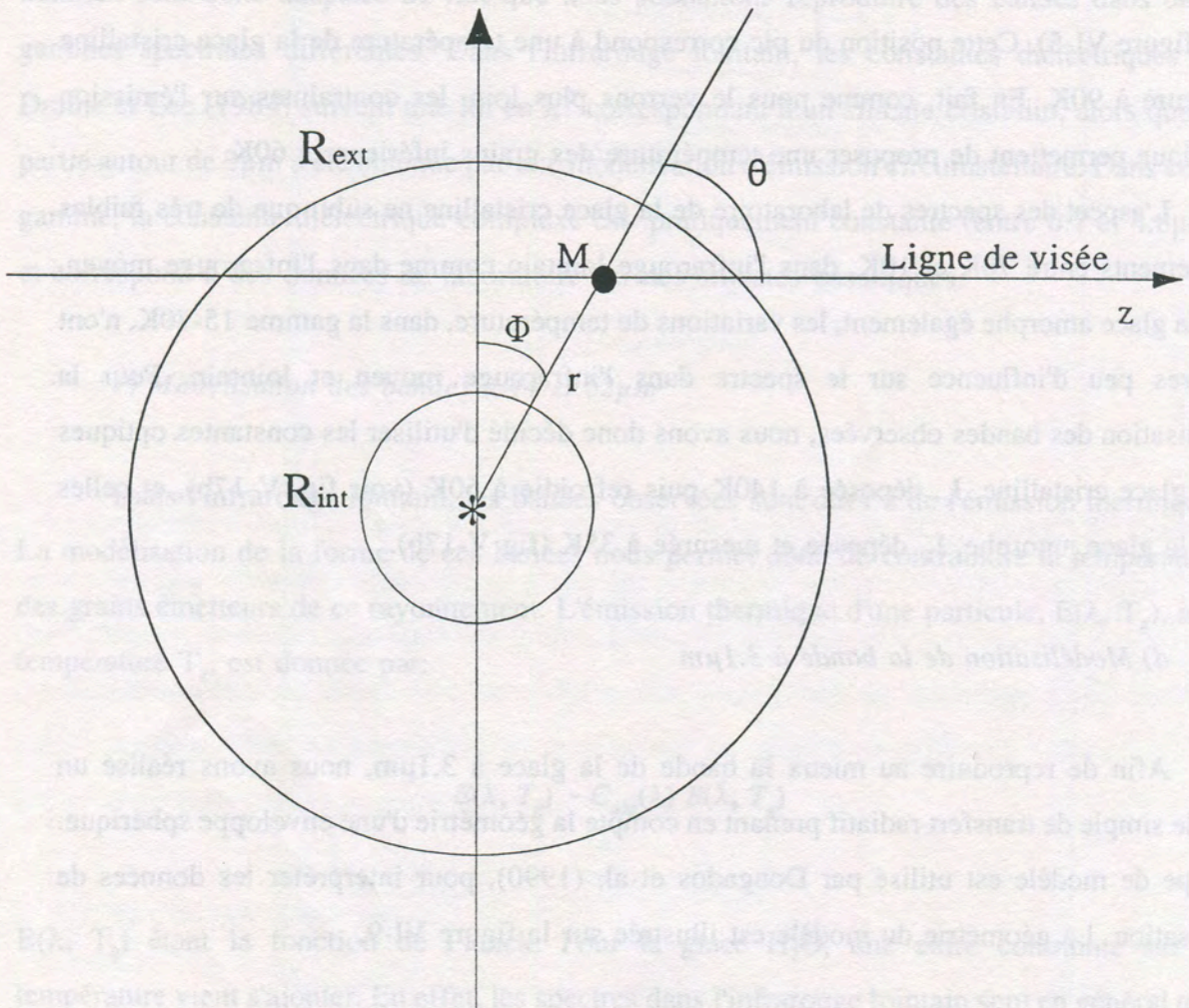


Fig VI-9: Géométrie utilisée, dans le cas de la bande à  $3.1\mu\text{m}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , pour modéliser le transfert radiatif dans l'enveloppe d'IRAS 09371+1212.



$$I_{\text{ext}} \propto I(M) \frac{1}{4\pi r^2} (i_1(\phi) + i_2(\phi)) n(r) \exp\left(-\int_{z(M)}^{z_{\text{ext}}} \tau(z) dz\right)$$

Avec  $\tau(z) = \langle C_{\text{ext}} \rangle n(z)$ . L'intensité totale émergeant de l'enveloppe dans l'axe de visée est alors obtenue en intégrant sur toute l'enveloppe (voir figure VI-9). Pour des raisons de simplicité, nous n'avons pas exploré les paramètres de l'enveloppe (l'intensité rayonnée par l'étoile,  $I_*$ , le rayon de l'étoile  $R_*$ , la densité en nombre de grains sur le rayon intérieur, ...), le but étant simplement de reproduire la forme de la bande à  $3.1\mu\text{m}$ . Nous avons suivi Dougados et al. (1990) pour ce qui est des paramètres principaux de l'enveloppe, c.a.d., pour les rayons intérieur et extérieur, et la loi de densité:

- $R_{\text{ext}} = 2.5 \cdot R_{\text{int}}$
- $n(r) \propto 1/r^3$

#### e) Résultats

En partant de la bande à  $3.1\mu\text{m}$  nous avons obtenu deux jeux de paramètres qui permettent de reproduire correctement les spectres observés par Geballe et al. (1988) à  $3.1\mu\text{m}$  (voir figure VI-4) et par Omont et al. (1990) dans l'infrarouge lointain (voir figure VI-4).

Dans un premier temps, nous avons cherché à reproduire ces spectres avec des paramètres,  $a_m$  et  $\sigma_g$ , identiques pour les grains amorphes et les grains cristallins. La position du maximum d'extinction du spectre de Geballe et al. (1988) est située vers  $3.08\mu\text{m}$  ( $3250 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous avons obtenu un accord correct (fig VI-10) pour des grains, amorphes et cristallins, ayant une taille moyenne d'environ  $0.3\mu\text{m}$  et une déviation standard de  $0.05\mu\text{m}$  (fig VI-11). La quantité de glace amorphe représente, en volume et en nombre de grains, 60% du total des grains de glace. Le rapport entre le volume de glace sur le volume de silicate est de 2.4, soit une contribution de la glace de 70% et de 30% pour les silicates. Néanmoins, un désaccord



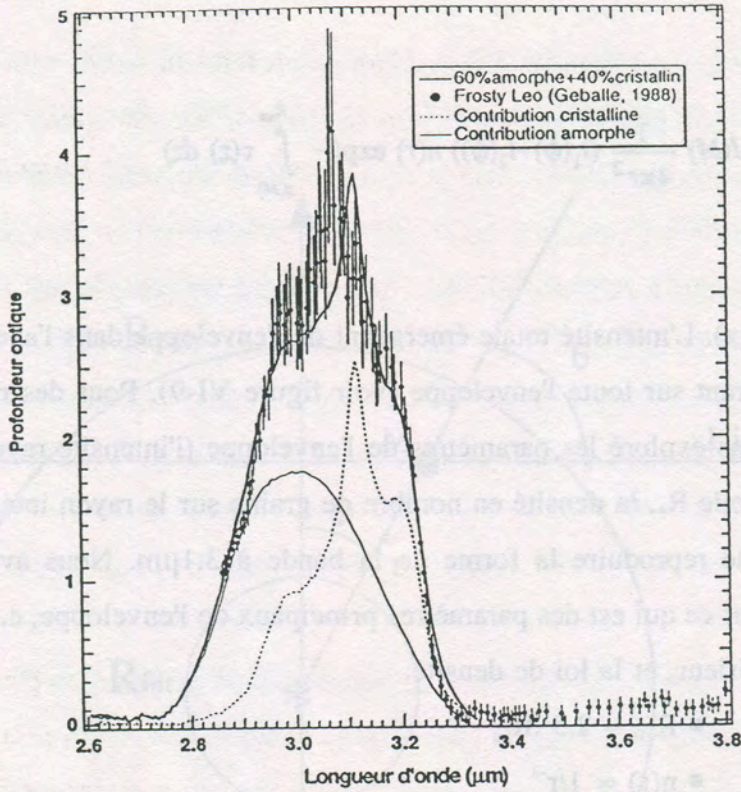


Fig. VI-10: Bande à 3.1 $\mu$ m de la glace H<sub>2</sub>O observée dans la Nébuleuse du Lion Givré (IRAs 09371+1212, Geballe et al., 1988). La bande modélisée a été obtenue avec des grains amorphes et cristallins ayant des distributions identiques ( $a_m=0.3\mu\text{m}$  et  $\sigma_g=0.05\mu\text{m}$ ) (voir fig. VI-12). La quantité de grains amorphes représente 60% du total. La bande est présentée en profondeur optique déduite par Geballe et al. (1988)

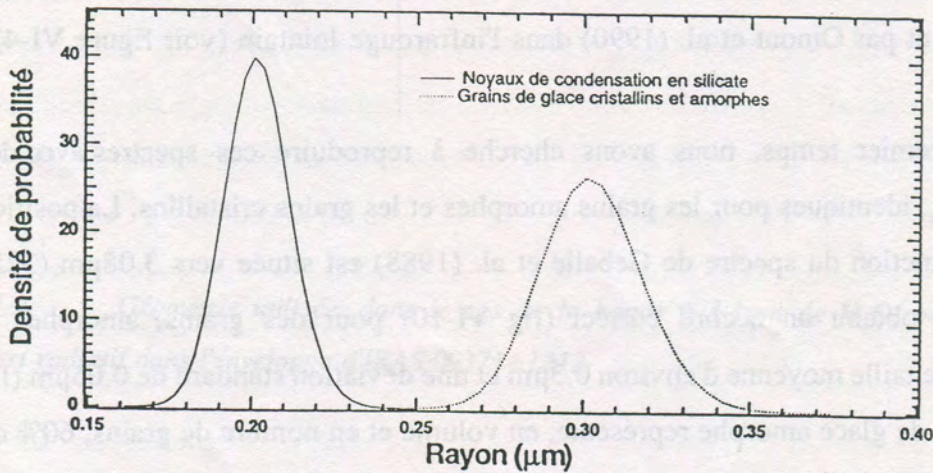


Fig VI-11: Distribution de taille des grains correspondant à la figure VI-10 ( $a_m=0.3\mu\text{m}$  et  $\sigma_g=0.05\mu\text{m}$ ). La distribution de taille correspondant aux noyaux de silicates est présentée en pointillés. ( $a_{\text{matériau}}/a_{\text{coeur}}=0.7$ ).



semble intervenir au niveau de la position du maximum de profondeur optique (décalage de  $\sim 0.03\mu\text{m}$ ). L'utilisation de grains cristallins plus gros ne permet pas d'améliorer la position du maximum, car la diffusion a plutôt tendance à déplacer ce pic vers les plus grandes longueurs d'ondes. Un autre moyen de déplacer la position du pic dans le bon sens consisterait à introduire des particules de glace cristalline à des températures supérieures à 100K. Toutefois, comme nous le verrons plus loin, cette hypothèse est en contradiction avec le spectre de Omont et al. (1990). En outre de telles températures sont peu compatibles avec la quantité de glace détectée dans cette enveloppe circumstellaire en expansion, car vers 110-115K, la vitesse de sublimation y devient comparable à celle de condensation (Jura et Morris, 1985). De plus, en améliorant l'accord au maximum de profondeur optique, l'utilisation de cette glace cristalline dégrade la modélisation de la bande au niveau des deux épaulements à  $2.97\mu\text{m}$  et  $3.2\mu\text{m}$ . Une autre solution, plus probable, consisterait à rajouter des particules en glace amorphe restreinte,  $I_a + I_c$ , qui possèdent un maximum d'absorption entre  $3.09$  et  $3.07\mu\text{m}$  (Léger et al., 1983), mais nous n'avons malheureusement pas pu calculer les constantes optiques de cette phase intermédiaire.

L'utilisation de ces paramètres, nous a également permis de reproduire les bandes à  $44\mu\text{m}$  et  $62\mu\text{m}$ . Nous avons dû toutefois utiliser une température différente pour les grains amorphes et les grains cristallins. Une excellente correspondance, avec le spectre de Omont et al. (1990), est obtenue en plaçant les grains amorphes à une température de 32K et les grains cristallins à 47K. Néanmoins, pour ces bandes, une contribution relative de 70% en nombre de grains et en volume a dû être utilisée pour la phase amorphe (figure VI-12). Cet écart par rapport à la quantité déterminée à partir de la bande à  $3.1\mu\text{m}$ , est cohérent avec les températures obtenues pour les deux types de grains. En effet, imaginons une enveloppe avec un gradient de température (de type  $r^{-n}$ ) et avec un gradient de phase de la glace, c.a.d. avec des grains plutôt amorphes vers les bords extérieurs de l'enveloppe et cristallins à l'intérieur. Si l'enveloppe n'est pas tout à fait optiquement mince, ses couches externes vont atténuer une partie du rayonnement thermique émis par les grains cristallins. En émission nous voyons donc surtout les couches externes; en revanche, en absorption ce sont les couches



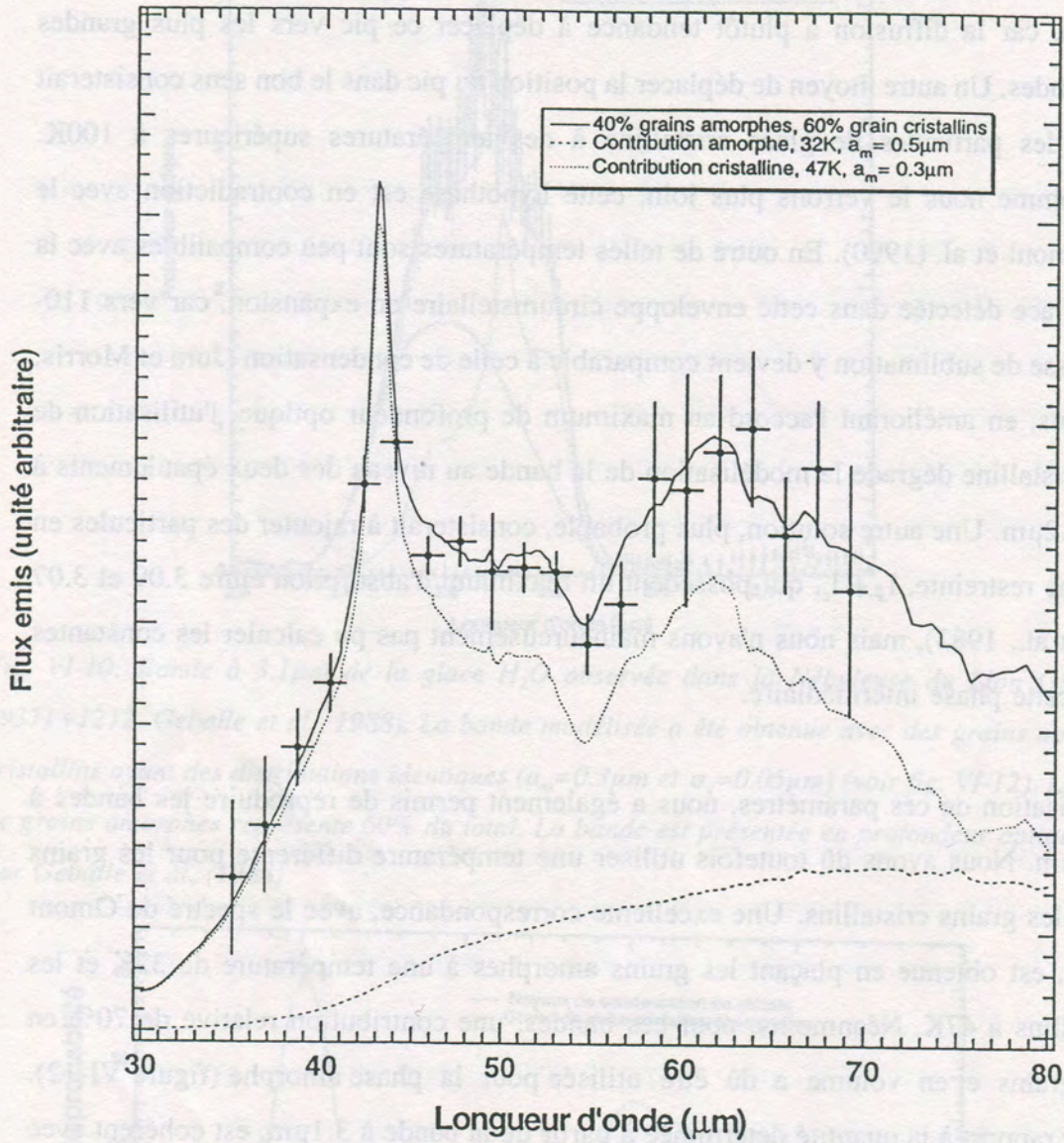


Fig VI-12: Modélisations des bandes à  $44\mu\text{m}$  et  $62\mu\text{m}$  de la glace  $\text{H}_2\text{O}$  (IRAS 09371+1212, Omont et al., 1990). Les distributions de tailles de grains sont les mêmes que pour la figure VI-10 ( $a_m=0.3\mu\text{m}$ ,  $\sigma_g=0.05$ ) mais la quantité de grains amorphes représente 70% du total. Les températures des grains amorphes et cristallins sont respectivement 32K et 47K.



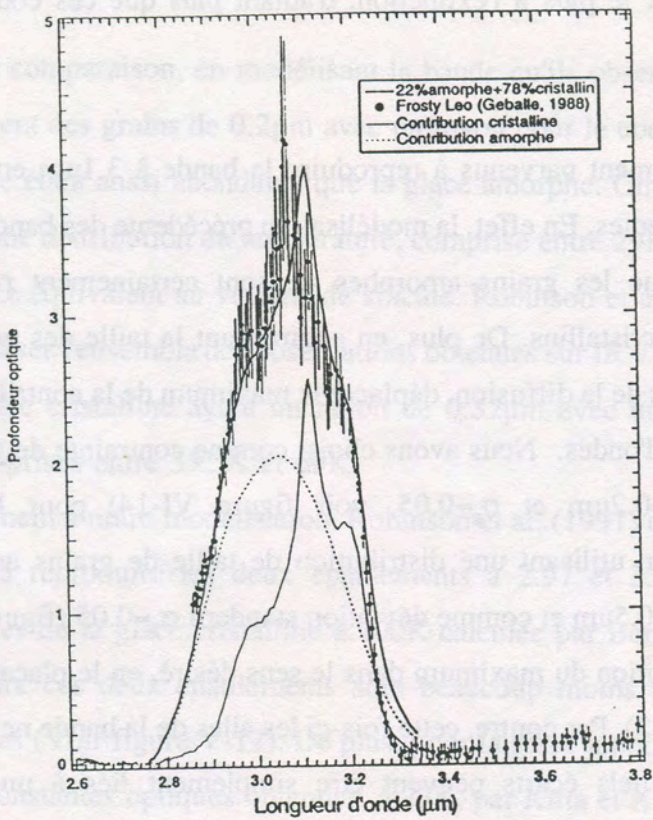


Fig. VI-13: Bande à  $3.1\mu\text{m}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (IRAS 09371+1212, Geballe et al., 1988) obtenue avec des grains amorphes ayant une distribution  $a_m=0.5\mu\text{m}$  et  $\sigma_g=0.05\mu\text{m}$ , et des grains cristallins avec  $a_m=0.3\mu\text{m}$  et  $\sigma_g=0.05\mu\text{m}$ . Pour ces deux populations de grains, les noyaux de silicates suivent la même loi de distribution. La quantité de grains amorphes représente: 22% en nombre et 63% en volume.

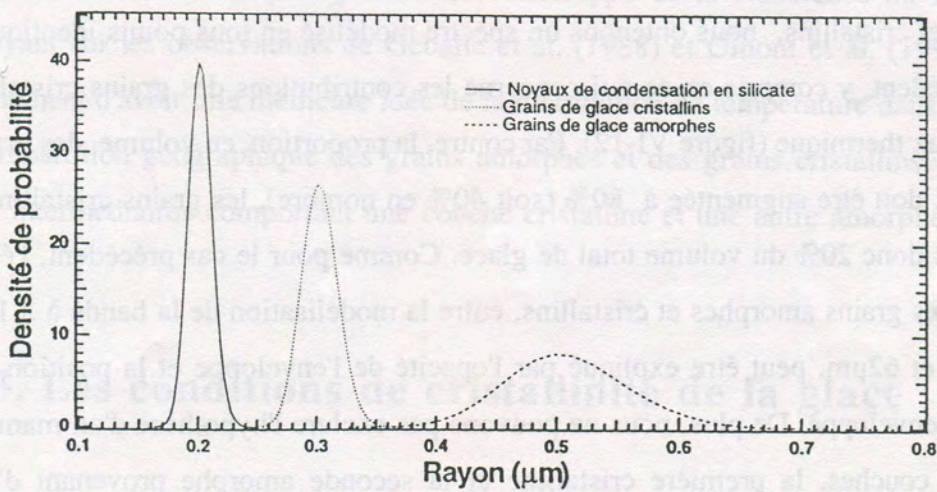


Fig. VI-14: Distributions de taille des grains correspondant à la figure VI-13.



internes qui vont contribuer le plus à l'extinction, d'autant plus que ces couches sont plus denses ( $n(r) \propto r^{-3}$ ).

Nous sommes également parvenus à reproduire la bande à  $3.1\mu\text{m}$  en utilisant deux populations de grains différentes. En effet, la modélisation précédente des bandes en émission à  $44$  et  $62\mu\text{m}$  montre que les grains amorphes ne sont certainement pas à la même température que les grains cristallins. De plus, en augmentant la taille des grains amorphes nous pouvons, par les effets de la diffusion, déplacer le maximum de la contribution amorphe vers les grandes longueurs d'ondes. Nous avons choisi comme contrainte de garder la même distribution de taille ( $a_m=0.2\mu\text{m}$  et  $\sigma_g=0.05$ , voir figure VI-14) pour les noyaux de condensation en silicate. En utilisant une distribution de taille de grains amorphes, ayant comme valeur médiane  $a_m=0.5\mu\text{m}$  et comme déviation standard  $\sigma_g=0.05$  (figure VI-14), nous parvenons à déplacer la position du maximum dans le sens désiré, en le plaçant ainsi dans la bande observée (figure VI-13). Par contre, cette fois-ci les ailes de la bande ne sont plus aussi bien reproduites. Mais de tels écarts peuvent être simplement liés à une modélisation imparfaite du transfert radiatif. Dans cette configuration, les grains de glace amorphe représentent 22% en nombre du total des grains de glace (63% en volume). Par rapport aux silicates, la totalité du volume de glace représente 83% du volume total de grains.

Pour les bandes en émission, en utilisant toujours  $32$  et  $47\text{K}$  comme températures des grains amorphes et cristallins, nous obtenons un spectre modélisé en tous points identique à celui du cas précédent, y compris en ce qui concerne les contributions des grains cristallins et amorphes en flux thermique (figure VI-12). Par contre, la proportion, en volume, des grains amorphes, à  $32\text{K}$ , doit être augmentée à 80% (soit 40% en nombre), les grains cristallins, à  $47\text{K}$ , représentent donc 20% du volume total de glace. Comme pour le cas précédent, l'écart des proportions des grains amorphes et cristallins, entre la modélisation de la bande à  $3.1\mu\text{m}$  et de celles à  $44$  et  $62\mu\text{m}$ , peut être expliqué par l'opacité de l'enveloppe et la position des grains dans cette enveloppe. De plus, nous ne pouvons pas exclure l'hypothèse d'un manteau de glace à deux couches, la première cristalline et la seconde amorphe provenant d'une condensation à des températures de plus en plus basses dans l'enveloppe en expansion.



A titre de comparaison, en modélisant la bande qu'ils observent à  $3.1\mu\text{m}$ , Geballe et al.(1988) obtiennent des grains de  $0.2\mu\text{m}$  avec un rayon pour le coeur en silicate de  $0.19\mu\text{m}$ , la glace cristalline étant aussi abondante que la glace amorphe. Omont et al. (1990) utilisent un modèle avec une distribution de température, comprise entre 29K et 53K, avec un volume de glace cristalline équivalent au volume de silicate. Robinson et al. (1992), quant à eux, en cherchant à modéliser l'ensemble des observations obtenues sur IRAS 09371+1212, obtiennent des grains de glace cristalline ayant un rayon de  $0.32\mu\text{m}$  avec un noyau de  $0.2\mu\text{m}$  et des températures comprises entre 35.5K et 69K.

Contrairement à notre modélisation, Robinson et al. (1991) et Geballe et al. (1988) ne parviennent pas à reproduire les deux épaulements à  $2.97$  et  $3.2\mu\text{m}$  car ils utilisent les constantes optiques de la glace cristalline à 100K calculée par Bertie et al. (1969). En effet à cette température ces deux épaulements sont beaucoup moins prononcés au niveau des constantes optiques (Voir figure V-17). De plus, pour la glace amorphe, Geballe et al. (1988) ont recours aux constantes optiques obtenues, à 23K, par Kitta et Krätschmer (1983) (fig. V-17). Pour les bandes à  $44$  et  $62\mu\text{m}$  Omont et al. (1990) utilisent également les constantes optiques de Bertie et al.(1969) pour la glace cristalline à 100K, mais les conséquences sont moins importantes sur la forme des bandes. Leur spectre modélisé est donc peu différent du nôtre.

Une modélisation plus précise de l'enveloppe de la Nébuleuse du Lion Givré, en s'appuyant sur les observations de Geballe et al. (1988) et Omont et al. (1990), permettrait certainement d'avoir une meilleure idée de la distribution de température dans l'enveloppe, et de la répartition géographique des grains amorphes et des grains cristallins, et peut être de grains intermédiaires comportant une couche cristalline et une autre amorphe.

### VI-3. Les conditions de cristallinité de la glace

Un point important mais rarement discuté, relatif à l'adéquation entre les expériences de laboratoire et les glaces des milieux interstellaires et circumstellaires, concerne les vitesses



de condensation expérimentales et astrophysiques. Olander et Rice (1972) préconisent pour  $H_2O$  l'utilisation d'une vitesse de dépôt, en laboratoire, inférieure à  $20 \mu m \cdot h^{-1}$  afin d'obtenir une glace complètement amorphe. En effet, aux fortes vitesses de condensation une cristallisation partielle de la glace peut être observée, à des températures inférieures à 100K car l'épaisseur de glace amorphe déjà déposée, très mauvaise conductrice de la chaleur, ne permet pas d'évacuer efficacement l'énergie apportée par la condensation des molécules à la surface. La condensation se fait donc à une température de surface effective plus élevée. D'un autre côté, Kouchi et al. (1994) exposent les conditions de condensation et de préservation de la glace amorphe ou cristalline en fonction de la vitesse de dépôt et de la température dans différents milieux d'intérêt astrophysique. Il apparaît, que si le temps de dépôt d'une monocouche de molécules,  $t_m$ , est inférieur au temps,  $t_c = a^2/D_s(T)^1$ , que mettent les molécules en surface pour se réorganiser en un réseau cristallin, alors la glace déposée sera cristalline. Ce processus est connu pour des molécules comme  $CO_2$  (Falk, 1987) ou  $CH_4$  (Khare et al., 1989b) pour lesquelles la phase amorphe ne peut être obtenue que pour des échantillons réalisés par impulsions de gaz, c'est à dire avec des vitesses de dépôt très importantes. A partir d'expérimentations réalisées entre 95K et 110K, Kouchi et al. (1994) ont déterminé les flux critiques pour lesquels la glace  $H_2O$  déposée, sur une couche de glace  $I_c$ , est un polycristal de structure cubique, la structure des échantillons étant obtenue par des mesures de diffraction. A l'aide de l'expression théorique du coefficient de diffusion surfacique, et de celle du temps caractéristique de cristallisation d'une glace amorphe à une certaine température, ils ont extrapolé ces mesures à des températures plus faibles afin d'explorer notamment les conditions de condensation dans les milieux interstellaires et circumstellaires et dans la nébuleuse pré-solaire (Figure VI-15).

Les spectres dans l'infrarouge lointain sont particulièrement sensibles à la structure des glaces déposées car les différentes bandes observées correspondent aux divers modes de vibration du réseau. Nous avons pu mettre en évidence les deux processus décrits ci-dessus,

---

<sup>1</sup>  $D_s(T)$  est le coefficient de diffusion de surface, en  $cm^2 \cdot s^{-1}$ , dépendant de la température, et  $a$  est le paramètre de la maille cristalline (dans un cas cubique).



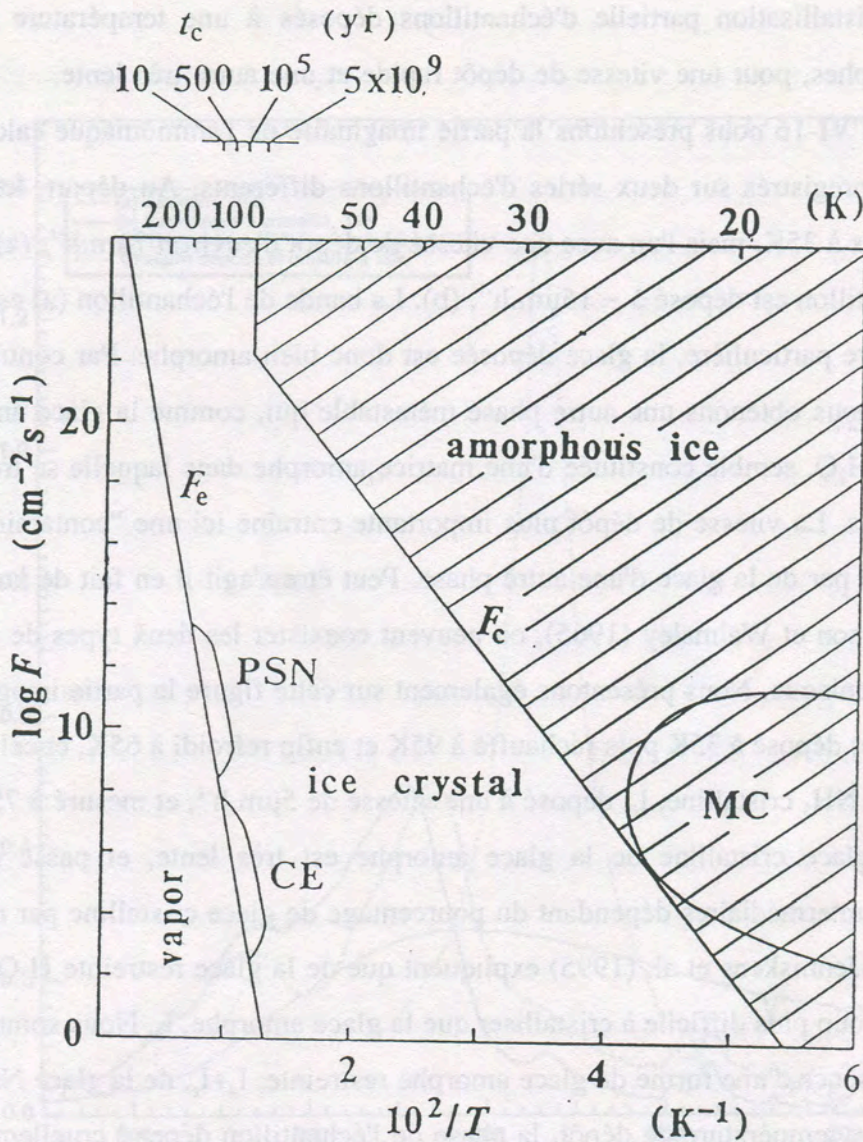


Fig. VI-15: Diagramme de phase de la glace en fonction de la vitesse de dépôt ( $F$  en molécule. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et de la température (Kouchi et al., 1994).  $F_e$  est le flux d'équilibre entre la phase vapeur et la glace  $I_c$ .  $F_c$  est le flux critique, au delà duquel on obtient de la glace amorphe. Ce diagramme tient également compte de la réorganisation des molécules dans le volume en fonction du temps. Le temps caractéristique,  $t_c$  est ici fixé à  $10^7$  ans. Un temps caractéristique plus court décalerait la frontière  $F_c$  vers les plus hautes températures. Les zones de ce diagramme correspondant aux différents milieux astrophysiques sont mentionnés : Nébuleuse présolaire (PSN), enveloppe circumstellaire (CE) et nuage moléculaire (MC).



c'est à dire une cristallisation partielle d'échantillons déposés à une température où ils devraient être amorphes, pour une vitesse de dépôt rapide et une autre très lente.

Sur la figure VI-16 nous présentons la partie imaginaire de l'ammoniaque calculée à partir de spectres enregistrés sur deux séries d'échantillons différents. Au départ, les deux films ont été déposés à 35K, mais l'un avec une vitesse de dépôt d'environ  $7\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ , (a), alors que le second échantillon est déposé à  $\sim 15\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ , (b). La bande de l'échantillon (a) est large et sans sous structure particulière, la glace déposée est donc bien amorphe. Par contre pour l'autre échantillon, nous obtenons une autre phase métastable qui, comme la glace amorphe restreinte,  $I_a+I_c$ , de  $\text{H}_2\text{O}$ , semble constituée d'une matrice amorphe dans laquelle se trouvent des zones cristallines. La vitesse de dépôt plus importante entraîne ici une "contamination" de la glace amorphe par de la glace d'une autre phase. Peut être s'agit-il en fait de la phase, rapportée par Anderson et Walmsley (1965), où peuvent coexister les deux types de phases amorphes de l'ammoniaque. Nous présentons également sur cette figure la partie imaginaire,  $k$ , de l'échantillon (b) déposé à 35K puis réchauffé à 95K et enfin refroidi à 65K, et celle d'un échantillon de glace  $\text{NH}_3$  cristalline,  $I_c$ , déposé à une vitesse de  $5\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ , et mesuré à 75K. La transformation en glace cristalline de la glace amorphe est très lente, et passe par de nombreuses phases intermédiaires dépendant du pourcentage de glace cristalline par rapport à la glace amorphe. Jenniskens et al. (1995) expliquent que de la glace restreinte  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $I_a+I_c$ , est en général beaucoup plus difficile à cristalliser que la glace amorphe,  $I_a$ . Nous sommes ici certainement en présence d'une forme de glace amorphe restreinte,  $I_a+I_c$ , de la glace  $\text{NH}_3$ . De plus, pour une même température de dépôt, la phase de l'échantillon dépend cruellement de la vitesse de dépôt. Quoiqu'il en soit, comme cela a été effectué pour la glace  $\text{H}_2\text{O}$  (Schmitt et al., 1988) des mesures du temps de cristallisation de la glace  $\text{NH}_3$  en fonction de la température, à partir des spectres de l'infrarouge lointain, ainsi que d'autres mesures systématiques en fonction de la vitesse de condensation seraient indispensables pour mieux comprendre ce processus.

Une autre expérience, ayant un intérêt astrophysique plus significatif nous a permis de modifier la structure de la glace  $\text{H}_2\text{O}$  en diminuant la vitesse de dépôt (figure VI-17). Sur



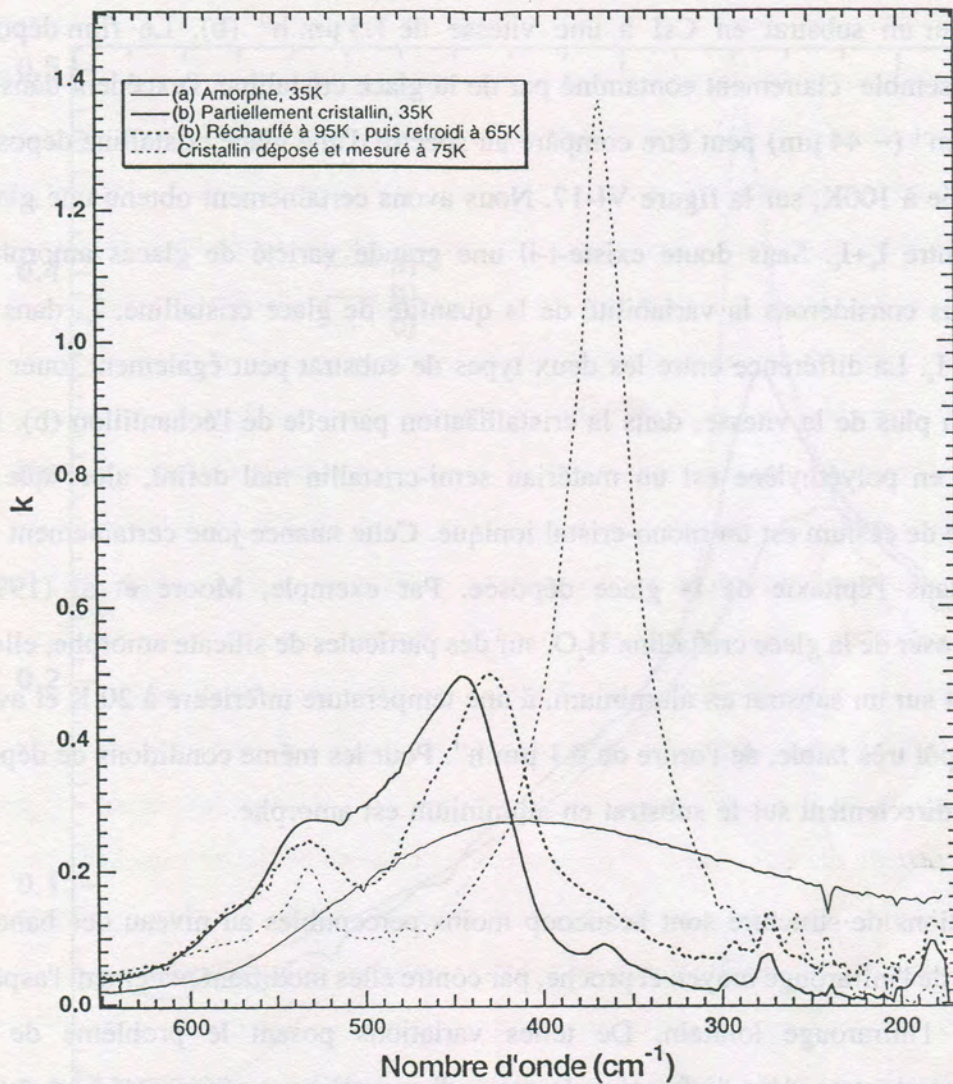


Fig. VI-16: Echantillon de glace  $\text{NH}_3$  condensée à 35K avec deux vitesses de dépôt différentes sur le même substrat en polyéthylène. L'échantillon (a) a été déposé avec une vitesse de  $7\mu\text{m h}^{-1}$  (trait plein fin) et le (b) à  $15\mu\text{m h}^{-1}$  et à la même température (trait plein épais). Cet échantillon a ensuite été réchauffé à 95K afin de provoquer la transition cristalline, puis refroidi à 65K (en trait pointillé fort). L'échantillon cristallin déposé et mesuré à 75K (traits pointillés fins), montre que la transition cristalline ne s'est pas effectuée de façon complète.



cette figure nous avons représenté l'indice imaginaire d'un échantillon de glace  $H_2O$  déposé à 35K avec une vitesse de  $15 \mu m.h^{-1}$  sur un substrat en polyéthylène (a), et d'un échantillon condensé à 15K sur un substrat en CsI à une vitesse de  $1.5 \mu m.h^{-1}$  (b). Le film déposé lentement à 15K semble clairement contaminé par de la glace cristalline, l'excédent dans la bande vers  $225 cm^{-1}$  ( $\sim 44 \mu m$ ) peut être comparé au spectre d'une glace cristalline déposée à 140K et refroidie à 100K, sur la figure VI-17. Nous avons certainement obtenu une glace amorphe restreinte  $I_a+I_c$ . Sans doute existe-t-il une grande variété de glaces amorphes restreintes, si nous considérons la variabilité de la quantité de glace cristalline,  $I_c$ , dans la matrice amorphe  $I_a$ . La différence entre les deux types de substrat peut également jouer un rôle important, en plus de la vitesse, dans la cristallisation partielle de l'échantillon (b). En effet, le substrat en polyéthylène est un matériau semi-cristallin mal défini, alors que le substrat en iodure de césium est un mono-cristal ionique. Cette nuance joue certainement un rôle important dans l'épithaxie de la glace déposée. Par exemple, Moore et al (1994) parviennent à déposer de la glace cristalline  $H_2O$ , sur des particules de silicate amorphe, elles-mêmes condensées sur un substrat en aluminium, à une température inférieure à 20 K et avec une vitesse de dépôt très faible, de l'ordre de  $0.1 \mu m.h^{-1}$ . Pour les mêmes conditions de dépôt, la glace déposée directement sur le substrat en aluminium est amorphe.

Ces variations de structure sont beaucoup moins perceptibles au niveau des bandes intramoléculaires de l'infrarouge moyen et proche, par contre elles modifient nettement l'aspect du spectre dans l'infrarouge lointain. De telles variations posent le problème de la reproductibilité des spectres dans l'infrarouge lointain, d'un système expérimental à un autre, notamment en ce qui concerne les phases métastables. Sur la figure VI-8, nous avons représenté une étude de la position de la bande à  $44 \mu m$  ( $\sim 220 cm^{-1}$ ) de la glace  $H_2O$  en fonction de la température et de l'histoire thermique, réalisée au Laboratoire de Glaciologie par Sophie de la Chapelle (1991) et par Smith et al. (1994). Pour les échantillons cristallins, en bas du graphique, la reproductibilité entre les deux expériences est indiscutable. Par contre, dans le haut du graphe les mesures sur les échantillons amorphes sont un peu plus dispersées. Les erreurs sur la détermination de la position d'une bande large, comme celle de la glace



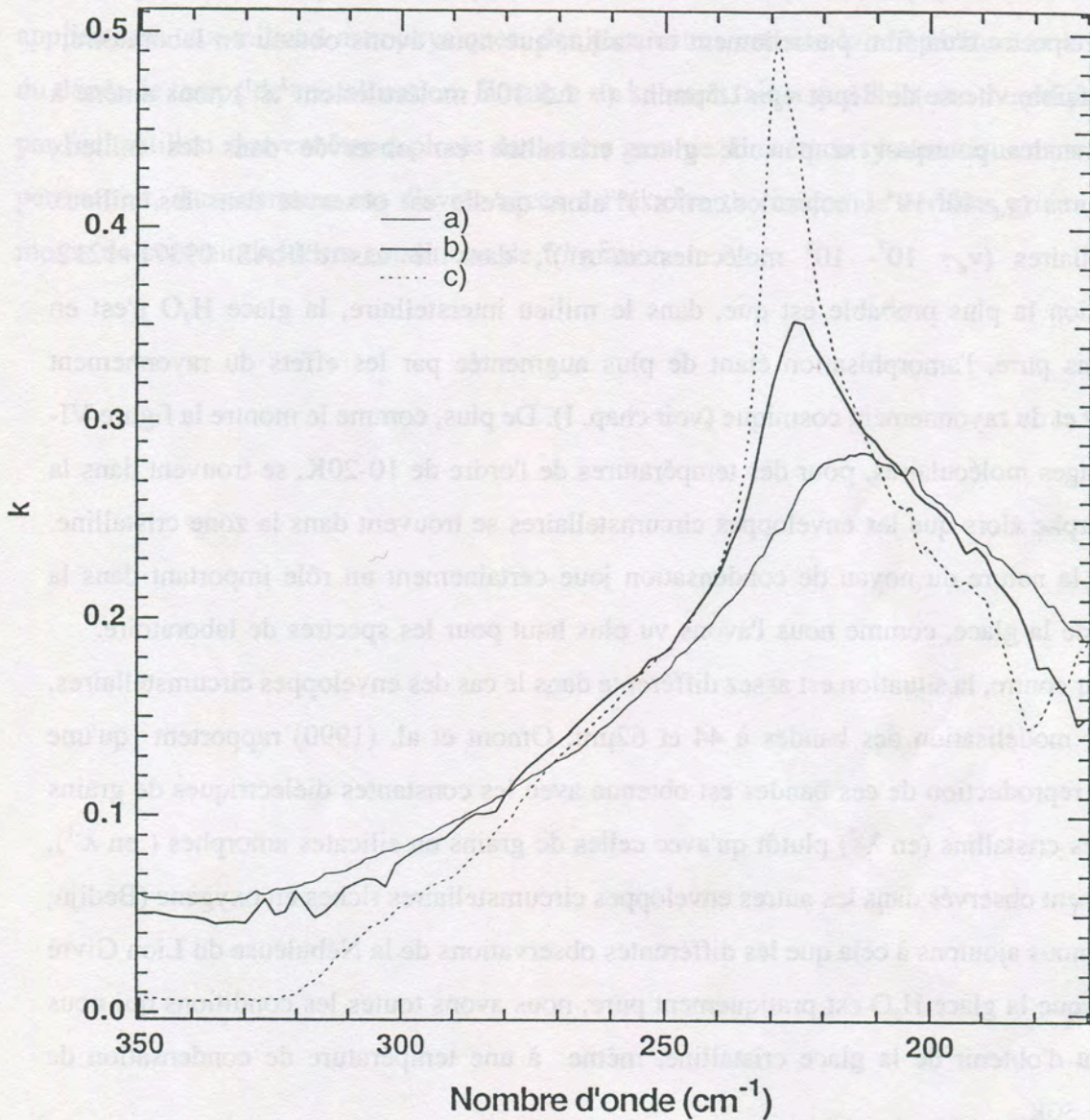


Fig VI-17: Echantillon de glace  $H_2O$  déposé à 35K sur un substrat de polyéthylène, à  $15\mu m h^{-1}$  (a) (trait plein fin), et film déposé à 15K sur un substrat en Csl à  $1.5\mu m h^{-1}$  (b)(trait plein fort). A titre indicatif, nous avons tracé en pointillé un échantillon de glace cristalline déposé à 140K puis refroidi à 100K (c).



amorphe, peuvent être importantes mais ne justifient pas à elles seules les écarts observés. Les vitesses de dépôt pour ces deux séries d'expériences étant comparables ( $\sim 5\text{-}10\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ), et les substrats étant identiques, ces écarts sont essentiellement dûs à la température du dépôt.

Le spectre d'un film partiellement cristallin, que nous avons obtenu en laboratoire, pour une faible vitesse de dépôt  $v_d \sim 1.5\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  ( $\sim 1.5 \cdot 10^{15}$  molécules. $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) nous amène à nous demander pourquoi si peu de glace cristalline est observée dans les milieux interstellaires ( $v_d \sim 10^3\text{-}10^4$  molécules. $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>a</sup> alors qu'elle est observée dans les milieux circumstellaires ( $v_d \sim 10^7\text{-}10^8$  molécules. $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>b</sup>, dans le cas d'IRAS 09371+1212. L'explication la plus probable est que, dans le milieu interstellaire, la glace  $\text{H}_2\text{O}$  n'est en général pas pure, l'amorphisation étant de plus augmentée par les effets du rayonnement ultraviolet et du rayonnement cosmique (voir chap. I). De plus, comme le montre la figure VI-15 les nuages moléculaires, pour des températures de l'ordre de 10-20K, se trouvent dans la zone amorphe alors que les enveloppes circumstellaires se trouvent dans la zone cristalline. En outre, la nature du noyau de condensation joue certainement un rôle important dans la structure de la glace, comme nous l'avons vu plus haut pour les spectres de laboratoire.

Par contre, la situation est assez différente dans le cas des enveloppes circumstellaires. Dans leur modélisation des bandes à 44 et 62 $\mu\text{m}$ , Omont et al. (1990) rapportent qu'une meilleure reproduction de ces bandes est obtenue avec les constantes diélectriques de grains en silicates cristallins (en  $\lambda^{-2}$ ) plutôt qu'avec celles de grains en silicates amorphes (en  $\lambda^{-1}$ ), généralement observés dans les autres enveloppes circumstellaires riches en oxygène (Bedijn, 1987). Si nous ajoutons à cela que les différentes observations de la Nébuleuse du Lion Givré indiquent que la glace  $\text{H}_2\text{O}$  est pratiquement pure, nous avons toutes les conditions qui nous permettent d'obtenir de la glace cristalline, même à une température de condensation de l'ordre de 50K.

---

<sup>a</sup> Pour un grain de  $0.1\mu\text{m}$  de rayon qui se forme sur une échelle de temps de  $10^6$  à  $10^7$  ans.

<sup>b</sup> Valeur calculée pour un grain de rayon  $0.3\mu\text{m}$ , sur un noyau de  $0.2\mu\text{m}$ , formé sur un temps caractéristique de 100 ans. Avec la densité,  $\rho=1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .



Pour les glaces possédant une ou plusieurs phases métastables, comme par exemple  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{SO}_2$ , les mesures dans l'infrarouge lointain, enregistrées sur des échantillons déposés en phase amorphe, doivent être effectuées avec beaucoup de précautions. Pour des applications aux milieux astrophysiques, des paramètres comme la température et la vitesse du dépôt, le temps de cristallisation, la nature du substrat, ainsi que l'histoire thermique subie par l'échantillon, doivent être explorés dans cette gamme. Une étude systématique dans ce sens permettrait, dans certains cas d'avoir accès à l'histoire thermique de certains grains, ou du moins de contraindre leurs conditions de formation.



## REFERENCES

- C. P. Abbiss, C. M. Knobler, R. K. Teague, and C. J. Pings.** Refractive index and Lorentz-Lorenz function for saturated Ar, CH<sub>4</sub> and CF<sub>4</sub>. *J. Chem. Phys.*, **42**, 4145, (1965).
- R. K. Ahrenkiel.** Modified Kramers-Kronig analysis of optical spectra. *J. Opt. Soc. Am.*, **61**, 1651, (1971).
- L. J. Allamandola.** Absorption and emission characteristic of interstellar dust. In : Galactic and extragalactic infrared spectroscopy, M. F. Kessler and J. P. Phillips (Eds.), Reidel Publishing Company, 5, (1984).
- L. J. Allamandola, S. A. Sandford, and A. G. G. M. Tielens, and T. M. Herbst.** Infrared spectroscopy of dense clouds in the C-H stretch region: CH<sub>3</sub>OH and "Diamonds". *Astrophys. J.*, **399**, 134, (1992).
- L. J. Allamandola, S. A. Sandford, and G. J. Valero.** Photochemical and thermal evolution of interstellar/precometary ice analogs. *Icarus*, **76**, 225, (1988).
- J. A. Alvarez, R. E. Jennings, and A. F. M. Moorwood.** Far infrared measurements of selected optical materials at 1.6K. *Infrared Physics*, **15**, 45, (1975).
- A. Anderson and S. H. Walmsley.** Far infrared spectra of molecular crystals. IV. NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S and their fully deuterated analogues. *Mol. Phys.*, **9**, 1, (1965).



- K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita, Y. Gotoh, and K. Takemura.** Crystal structure of the high-pressure phase of solid CO<sub>2</sub>. *Science*, **263**, 356, (1994).
- T. G. Arkatova, N. M. Gopshtein, E. G. Makarova, and B. A. Mikhailov.** Determining the optical constants of a material by means of the Kramers-Kronig relations. *Opt. Mekh. Promst.*, **48**, 44, (1981).
- J. Ashok, P. L. H. Varaprasad, and J. R. Birch.** Polyéthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>. In: Handbook of optical constants of solids II. Edited by E. D. Palik, Academic Press, Inc., 957, (1991).
- F. Baas, R. J. A. Grim, W. A. Schutte, T. R. Geballe, J. M. Greenberg.** The detection of solid methanol in W33A.(1988). In: Dust in the universe, eds. M. E. Bailey and D. A. Williams, Cambridge University Press, 55, (1988).
- G. A. Baratta, G. Leto, F. Spinella, G. Strazzulla, and G. Foti.** The 3.1 μm feature in ion-irradiated water ice. *Astron. Astrophys.*, **252**, 421, (1991).
- P. J. Bedijn.** Dust shell around Miras and OH/IR stars. Interpretation of IRAS and other infrared measurements. *Astron. Astrophys.*, **186**, 136, (1987).
- J. Bénit, W. L. Brown, and C. G. MacLennan.** Computer simulation of sputtering of oxygen and water molecules from thin films of water ice. In, Nuclear instruments and methods in physics research, Elsevier Science Pub. B. V. (North Holland), **B59/60**, 68, (1991).
- J. Bénit and W. L. Brown.** Electronic sputtering of oxygen and water molecules from thin films of water ice bombarded by MeV Ne<sup>+</sup> ions. In, Nuclear instruments and methods in physics research, Elsevier Science Pub. B. V. (North Holland), **B46**, 448, (1990).
- J. Bénit, J. P. Bibring, S. Della Negra, Y. Le Beyec, M. Mendenhall, F. Rocard, and K. Standing.** Erosion of ices by ion irradiation. In, Nuclear instruments and methods in physics research, Elsevier Science Pub. B. V. (North Holland), **B19/20**, 838, (1987).



**M. S. Bergren, D. Schuh, M. G. Sceats, and S. A. Rice.** The OH stretching region infrared spectra of low density amorphous solid water and polycrystalline ice Ih. *J. Chem. Phys.*, **69**, 3477, (1978).

**B. S. Berland, D. R. Haynes, K. L. Foster, M. A. Tolbert, S. M. George, and O. B. Toon.** Refractive indices of amorphous and crystalline HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O films representative of polar stratospheric clouds. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4358, (1994).

**J. E. Bertie, H. J. Labbé, and E. Whalley.** Absorptivity of ice I in the range 4000-30 cm<sup>-1</sup>. *J. Chem. Phys.*, **50**, 4501, (1969).

**J. E. Bertie and E. Whalley.** Optical spectra of orientationally disordered crystals. II. Infrared spectrum of ice Ih and ice Ic from 360 to 50 cm<sup>-1</sup>. *J. Chem. Phys.*, **46**, 1271, (1967).

**J. E. Bertie and E. Whalley.** Infrared spectra of ices Ih and Ic in the range 4000 to 350 cm<sup>-1</sup>. *J. Chem. Phys.*, **40**, 1637, (1964).

**J. R. Birch.** *Infrared physics*, **30**, 195, (1990).

**J. R. Birch and K. F. Ping.** An interferometer for the determination of the temperature variation of the complex refraction spectra of reasonably transparent solids at near-millimetre wavelengths. *Infrared Physics*, **24**, 309, (1984).

**A. J. Bosman and E. E. Havinga.** Temperature dependence of dielectric constants of cubic ionic compounds. *Phys. Review*, **129**, 1593, (1963).

**C. Brecher and R. S. Halford.** *J. Chem. Phys.*, **35**, 1109, (1961).

**M. Brith and A. Ron.** Far-infrared spectra of crystalline ethylene C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>. *J. Chem. Phys.*, **50**, 3053, (1969).



- V. Buch and Q. Zhang.** Sticking probability of H and D atoms on amorphous ice- A computational study. *Astrophys. J.*, **379**, 647, (1991).
- V. Buch and J. P. Devlin.** Interpretation of the 4141 inverse centimeters (2.415 microns) interstellar infrared absorption feature. *Astrophys. J.*, **431**, L135, (1994).
- T. Buffeteau and B. Desbat.** Thin-film optical constants determined from infrared reflectance and transmittance measurements. *Appl. Spectrosc.*, **43**, 1027 (1989).
- U. Buontempo.** Infrared spectra of amorphous ice. *Phys. Lett.*, **42A**, n°1, 17, (1972).
- R. W. Capps, F. C. Gillett, and R. F. Knacke.** Infrared observations of the OH source W33A. *Astrophys. J.*, **226**, 863, (1978).
- S. Califano, V. Schettino, N. Neto.** Lattice dynamics of molecular crystals. Springer Verlag, Berlin, (1981).
- M. Cardona.** Optical constants of insulators: Dispersion relations. In: *Optical properties of solids*. Ed: S. Nudelman and S. S. Mitra, Plenum, N. Y., Chap. 6, 137, (1969).
- C. Chapados and A. Cabana.** Infrared spectra and structure of solid CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub> in phase I and II. *Can. J. Chem.*, **50**, 3521, (1972).
- S. de la Chapelle.** Etude de l'évolution thermique des spectres infrarouge lointain de la glace H<sub>2</sub>O. Rapport de stage de maitrise, LGGE, Grenoble, (1991).
- J. E. Chiar.** Observation of CO ices in molecular clouds. In: *The Cosmic Dust Connection*, 3<sup>rd</sup> course. Edited by J. M. Greenberg and V. Pirronello, pub. Kluwer, Dordrecht (1995).
- J. E. Chiar, A. J. Adamson, T. H. Kerr, and D. C. B. Whittet.** Solid carbon monoxide in the Serpens dark cloud. *Astrophys. J.*, **426**, 240, (1994).



- M. L. Clapp, R. E. Miller, and D. R. Worsnop.** Frequency-dependent optical constants of water ice obtained directly from aerosol extinction spectra. *J. Phys. Chem.*, **99**, 6317, (1995).
- M. L. Clapp and R. E. Miller.** Shape effects in the infrared spectrum of  $\text{NH}_3$  aerosols. *Icarus*, **105**, 529, (1993).
- R. N. Clark, F. P. Fanal, and A. P. Zent.** Frost grain size metamorphism- Implications remote sensing of planetary surfaces. *Icarus*, **56**, 233, (1983).
- M. Cohen.** Deep ice absorption in a peculiar infrared source. *Astrophys. J.*, **203**, 169, (1976).
- J. J. Condon and J. J. Broderick.** *Astrophys. J.*, **92**, 94, (1987).
- P. Cox.** The line of sight towards AFGL 961: detection of the libration band of water ice at  $13.6 \mu\text{m}$ . *Astron. Astrophys.*, **225**, L1, (1989).
- E. R. Danielson, J. N. Woolf, J. E. Gaustad.** A search for interstellar ice absorption in the infrared spectrum of  $\mu$  Cep. *Astrophys. J.*, **141**, 116, (1965).
- G. C. DeFotis.** Magnetism of solid oxygen. *Phys. Rev. B*, **23**, 4714, (1981).
- R. E. Denton, R. D. Campbell, and S. G. Tomlin.** The determination of the optical constants of thin films from measurements of reflectance and transmittance at normal incidence. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **5**, 852, (1972).
- C. Dougados, D. Rouan, F. Lacombe, T. Forveille, and D. Tiphene.** Near-infrared polaroimaging of the "Frosty Leo nebula": clues for a recently ejected shell. *Astron. Astrophys.*, **227**, 437, (1990).
- D. A. Dows.** Infrared spectra of crystalline  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{C}_2\text{D}_4$ . *J. Chem. Phys.*, **36**, 2833, (1962).



- B. T. Draine and H. M. Lee.** Optical properties of interstellar graphite and silicate grains. *Astrophys. J.*, **285**, 89, (1984).
- W. W. Duley and D. A. Williams.** The formation of H<sub>2</sub> on interstellar dust. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **260**, 37, (1993).
- W. W. Duley and D. A. Williams.** The formation of interstellar H<sub>2</sub> on amorphous silicate grains. *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, **223**, 177, (1986).
- T. Dunder, M. L. Clapp, and R. E. Miller.** Infrared spectroscopy of homogeneously nucleated hydrazine aerosols: Disordered and crystalline phases. *J. Geophys. Resea. E*, **98**, 1213, (1993).
- T. Dunder and R. E. Miller.** Infrared spectroscopy and Mie scattering of acetylene aerosols formed in a low temperature diffusion cell. *J. Chem. Phys.*, **93**, 3693, (1990).
- P. Ehrenfreund, M. Burgdorf, L. d'Hendecourt, J. M. Greenberg.** On the possible detection of solid O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> interstellar grains with ISO. *Advances in Space Research*, **13**, 465, (1993).
- C. Eiroa and K. W. Hodapp.** Ice dust in the Serpens molecular cloud. *Astron. Astrophys.*, **210**, 345, (1989).
- C. Eiroa, H. Hefele and Q. Zhong-yu.** Ground-based infrared spectrophotometry of evolved objects and late-type stars. *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, **54**, 309, (1983).
- J. E. Eldridge.** Cesium iodide (CsI). In: *Handbook of optical constants of solids II*. Edited by E. D. Palik, Academic Press, Inc., 853, (1991).
- E. F. Erickson, R. F. Knacke, A. T. Tokunaga, and M. R. Haas.** The 45 micron H<sub>2</sub>O ice band in the Kleinmann-Low nebula. *Astrophys. J.*, **245**, 148, (1981).
- M. Falk.** Amorphous solid CO<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.*, **86**, 560, (1987).



- M. Falk and E. Whalley.** Infrared spectra of CH<sub>3</sub>OH and deuterated methanols in gas, liquid, and solid phases. *J. Chem. Phys.*, **34**, 1554, (1961).
- J. R. Ferraro and U. Fink.** Near infrared reflectance spectra and analysis of H<sub>2</sub>S frost as a function of temperature. *J. Chem. Phys.*, **67**, 409, (1977).
- U. Fink and G. T. Sill.** The infrared spectral properties of frozen volatiles. In *Comets*, L. L. Wilkenings, Ed., University of Arizona Press, Tucson, 1982, p164.
- F. Fischer and R. Furich.** IR Studies of crystalline CH<sub>3</sub>OH films with texture. *Z. Naturforsch.*, **38 a**, 31, (1983).
- T. Forveille, M. Morris, A. Omont, and L. Likkell.** IRAS 09371+1212: an icy evolved, mass-losing star with a unique IR spectrum. *Astron. Astrophys.*, **176**, L13, (1987).
- T. R. Geballe, Y. H. Kim, R. F. Knacke, and K. S. Noll.** The ice band in IRAS 09371+1212. *Astrophys. J.*, **326**, L65, (1988).
- T. R. Geballe.** Absorption by solid and gaseous CO towards obscured infrared objects. *Astron. Astrophys.*, **162**, 248, (1986).
- T. R. Geballe, F. Baas, J. M. Greenberg, and W. Schutte.** New infrared absorption features due to solid phase molecules containing sulfur in W33A. *Astron. Astrophys.*, **146**, L6, (1985).
- P. A. Gerakines, W. A. Schutte, J. M. Greenberg, and E. F. van Dishoek.** The infrared band strengths of H<sub>2</sub>O, CO and CO<sub>2</sub> in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures. *Astron. Astrophys.*, **296**, 810, (1995).
- F. C. Gillett and B. T. Soifer.** Infrared spectrophotometry of OH 231.8+4.2 (OH 0739-14). *Astrophys. J.*, **207**, 780, (1976).



- F. C. Gillett and W. J. Forrest.** Spectra of the Becklin-Neugebauer point source and the Kleinmann-Low nebula from 2.8 to 13.5  $\mu\text{m}$ . *Astrophys. J.*, **179**, 483, (1973)
- F. C. Gillett, W. A. Stein, and F. J. Low.** The spectrum of NML Cygnus from 2.8 to 5.6  $\mu\text{m}$ . *Astrophys. J.*, **153**, L185, (1968).
- R. J. Gould and E. E. Salpeter.** *Astrophys. J.*, **138**, 393 (1963).
- T. R. Govers, L. Mattered, and G. Scoles.** *J. Chem. Phys.*, **72**, 5446, (1980).
- J. M. Greenberg, C. X. Mendoza-Gomez, M. S. de Groot, and R. Breukers.** Laboratory dust studies and gas-grain chemistry. In: *Dust and chemistry in astronomy*. Edited by T. J. Millar and D. A. Williams. 271, (1993).
- J. M. Greenberg.** What are comets made of? A model based on interstellar dust. In: *Comets*, ed. L. L. Wilkening, University of Arizona Press, (1982).
- J. M. Greenberg, C. E. P. M. van de Bult, and L. J. Allamandola.** Ices in space. *J. Phys. Chem.*, **87**, 4243, (1983).
- P. R. Griffiths and J. A. de Haseth.** Fourier transform spectroscopy. eds. P. J. Elving, J. D. Winefordner, Wiley-Interscience Pub., **83**, (1986).
- R. J. A. Grim, F. Baas, J. M. Greenberg, and W. Schutte.** Detection of solid  $\text{CH}_3\text{OH}$  toward W33A. *Astron. Astrophys.*, **243**, 473, (1991).
- H. P. Gush, W. F. J. Hare, E. J. Allin, and H. L. Welsh.** The infrared fundamental band of liquid and solid hydrogen. *Can. J. Phys.*, **38**, 176, (1960).
- J. I. Hage and J. M. Greenberg.** A model for the optical properties of porous grains. *Astrophys. J.*, **361**, 251, (1990).



- W. Hagen, A. G. G. M. Tielens and J. M. Greenberg.** A laboratory study of the infrared spectra of interstellar ices. *Astron. Astrophys. sup. series*, **51**, 389, (1983).
- W. Hagen, A. G. G. M. Tielens.** The vibrational region in the spectrum of amorphous solid water and ice I<sub>c</sub> between 10 and 140 K. *Spectroc. Acta*, **38A**, n°10, pp.1089-1094, (1982).
- W. Hagen, A. G. G. M. Tielens and J. M. Greenberg.** The infrared spectra of amorphous solid water and ice I<sub>c</sub> between 10 and 140 K. *Chem. Phys.*, **56**, 367-379, (1981).
- W. Hagen, J. L. Allamandola and J. M. Greenberg.** Infra-red absorption lines by molecules in grain mantles. *Astron. Astrophys.*, **86**, L3, (1980).
- W. Hagen, J. L. Allamandola and J. M. Greenberg.** Interstellar molecule formation in grain mantles: The laboratory analog experiments, results and implications. *Astrop. Space Sc.* **65**, 215, (1979).
- B. Hapke.** Bidirectional reflectance spectroscopy. I theory. *J. Geophys. Res.*, **86**, 3039, (1981).
- B. Hapke.** Bidirectional reflectance spectroscopy. 4. The extinction coefficient and the opposition effect. *Icarus*, **67**, 264, (1986).
- A. H. Hardin and K. B. Harvey.** Temperature dependences of the ice I hydrogen bond spectral shifts\_I. The vitreous to cubic ice I phase transformation. *Spectroc. Acta*, **29A**, pp1139-1151, (1973).
- O. S. Heavens.** Optical properties of thin solid films. Butterworths Scientific Publications, London (1955).
- L. d'Hendecourt.** Role of grains in interstellar molecules formation: integration of laboratory and theoretical studies. Thesis. Leiden University, The Netherlands (1984).



- L. B. d'Hendecourt and M. Jourdain de Muizon.** The discovery of interstellar carbon dioxide. *Astron. Astrophys.*, **223**, L5, (1990).
- L. B. d'Hendecourt and M. Jourdain de Muizon.** The discovery of interstellar carbon dioxide. *Astron. Astrophys.*, **223**, L5, (1989).
- L. B. d'Hendecourt, L. J. Allamandola, and J. M. Greenberg.** Time dependent chemistry in dense molecular clouds. I Grain surface reactions and gas/grain interactions. *Astron. Astrophys.*, **152**, 130, (1985)
- L. B. d'Hendecourt, L. J. Allamandola, R. J. A. Grim, and J. M. Greenberg.** Time dependent chemistry in dense molecular clouds. II Ultraviolet photoprocessing and infrared spectroscopy of grain mantles. *Astron. Astrophys.*, **158**, 119, (1986).
- L. B. d'Hendecourt and L. J. Allamandola.** Time dependent chemistry in dense molecular clouds. III Infrared band cross sections of molecules in the solid state at 10K. *Astron. Astrophys. Sup. Series*, **64**, 453, (1986).
- L. B. d'Hendecourt and L. J. Allamandola.** Infrared cross sections of molecules in the solid state at 10K. *Astron. Astrophys. Sup. Series*, **64**, 453, (1985).
- L. B. d'Hendecourt and L. J. Allamandola, F. Baas, and J. M. Greenberg.** Interstellar grain explosion: Molecule cycling between gas and dust. *Astron. Astrophys.*, **109**, L12, (1982).
- R. P. Henry.** Cours de science et technique du vide. Ed. Société Française des ingénieurs et techniciens du vide, tome 2, (1971).
- G. Herzberg.** Molecular spectra and molecular structure II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. Princeton: Van Nostrand, (1945).
- G. Herzberg.** Molecular spectra and molecular structure I. Spectra of diatomic molecules. New York: Van Nostrand, (1952).



- M. Herzberger and C. D. Salzberg.** Refractive indices of infrared optical materials and color correction of infrared lenses. *J. Opt. Soc. Am.*, **52**, 420, (1962).
- K. W. Hodapp, K. Sellgren, and T. Nagata.** Infrared images and spectroscopy of the bipolar source IRAS 09371+1212. *Astrophys. J.*, **326**, L61, (1988).
- A. C. Holland and J. S. Draper.** Analytical and experimental investigation of light scattering from polydispersions of Mie particles. *Appl. Opt.*, **6**, 511, (1967).
- D. Hollenbach and E. E. Salpeter.** Surface adsorption of light gas atoms. *J. Chem. Phys.*, **53**, 79, (1970).
- R. T. Holm.** Convention confusions. In: *Handbook of optical constants of solids II*. Edited by E. D. Palik, Academic Press, Inc., Chap. 2, 21, (1991).
- D. M. Hudgins, S. A. Sandford, L. J. Allamandola, and A. G. G. M. Tielens.** Mid- and far-infrared spectroscopy of ices: optical constants and integrated absorbances. *Astrophys. J. Sup. Series*, **86**, 713, (1993).
- R. L. Hudson and M. H. Moore.** A far infrared study of irradiated amorphous ice: an unreported oscillation between amorphous and crystalline phases. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6500, (1992).
- R. Hulthén.** Kramers-Kronig relations generalized: on dispersion relations for finite frequency intervals. A spectrum-restoring filter. *J. Opt. Soc. Am.*, **72**, 794, (1982).
- W. R. Hunter.** Measurement of optical properties of materials in the vacuum ultraviolet spectral region. *Appl. Opt.*, **21**, 2103, (1982).
- W. M. Irvine and J. B. Pollack.** Infrared optical properties of water and ice spheres. *Icarus*, **8**, 324, (1968).



**A. P. J. Jansen and A. van der Avoird.** Magnetic coupling and dynamics in solid  $\alpha$  and  $\beta$ -O<sub>2</sub>. II. Prediction of magnetic field effects. *J. Chem. Phys.*, **86**, 3597, (1987).

**P. Jenniskens, D. F. Blake, and A. Kouchi.** Amorphous water ice. (Toulouse 1995). (à paraître).

**G. J. Jiang, W. B. Person, and K. G. Brown.** *J. Chem. Phys.*, **62**, 1201, (1975).

**H. L. Johnson.** The infrared spectrum of the NML cygnus object. *Astrophys. J.*, **154**, L125, (1968).

**R. R. Joyce and T. Simon.** Near-infrared spectrophotometry of polarized compact infrared sources. *Astrophys. J.*, **260**, 604, (1982).

**M. Jura and M. Morris.** Condensation onto grains in the outflows from mass-losing red giants. *Astrophys. J.*, **292**, 487, (1985).

**M. Kerker.** The scattering of light and other electromagnetic radiation. Academic Press, Inc., (1969).

**T. H. Kerr, A. J. Adamson, and D. C. B. Whittet.** Infrared spectroscopy of solid CO: the Rho Ophiuci molecular cloud. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **262**, 1047, (1993).

**R. K. Khanna, M. J. Ospina, and G. Zhao.** Infrared band extinctions and complex refractive indices of crystalline C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. *Icarus*, **73**, 527, (1988).

**B. N. Khare, W. R. Thompson, L. Cheng, C. Chyba, C. Sagan, and E. T. Arakawa, C. Meisse, and P. S. Tuminello.** Production and optical constants of ice Tholin from charged particle irradiation of (1:6) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O at 77 K. *Icarus*, **103**, 290-300, (1993).



- B. N. Khare, W. R. Thompson, B. G. J. P. T. Murray, C. F. Chyba, C. Sagan, and E. T. Arakawa.** Solid organic residues produced by irradiation of hydrocarbon-containing H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub> ices: infrared spectroscopy and astronomical implications. *Icarus*, 79, 350, (1989a).
- B. N. Khare, W. R. Thompson, C. Sagan, E. T. Arakawa, C. Bruel, J. P. Judish, R. K. Khanna, and J. B. Pollack.** Optical constants of solid CH<sub>4</sub>. NASA Proceeding, First International Conference on Laboratory Research for Planetary Atmospheres, (1989b).
- K. Kitta and W. Krätschmer.** Status of laboratory experiments on ice mixtures and on the 12 μm H<sub>2</sub>O ice feature. *Astron. Astrophys.*, 122, 105, (1983).
- R. F. Knacke, S. McCorkle, R. C. Pueter, E. F. Erickson, and W. Krätschmer.** Observation of interstellar ammonia ice. *Astrophys. J.*, 260, 141, (1982).
- R. F. Knacke, D. D. Cudaback, and J. E. Gaustad.** Infrared spectra of highly reddened stars: a search for interstellar ice grains. *Astrophys. J.*, 158, 151, (1969).
- A. Kouchi.** Evaporation of H<sub>2</sub>O-CO ice and its astrophysical implications. *J. Crystal Growth*, 99, 1220, (1990).
- A. Kouchi and T. Kuroda.** *Nature*, 344, 134, (1990).
- A. Kouchi, T. Yamamoto, T. Kozasa, T. Kuroda, and J. M. Greenberg.** Conditions for condensation and preservation of amorphous ice and crystallinity of astrophysical ices. ISAS RN 545, (1994).
- T. Kozasa, J. Blum, and T. Mukai.** Optical properties of dust aggregates. I. Wavelength dependence. *Astron. Astrophys.*, 263, 423, (1992).
- H. A. M. Kramers.** La diffusion de la lumière par les atomes. In: *Atti del Congresso Internazionale dei Fisici*. Ed: N. Zanichelli, Bologna, Italy, 545, (1928).



- W. Krätschmer, N. Sorg.** Measurement of the extinction of water ice particles. In: *Ices in the solar system*, pp 149, J. Klinger et al (eds).
- R. de L. Kronig.** On the theory of dispersion of x-rays. *J. Opt. Soc. Am.*, **12**, 547, (1926).
- J. H. Lacy, F. Baas, L. J. Allamandola, S. E. Persson, P. J. McGregor, C. J. Lonsdale, T. R. Geballe, and C. E. P. van de Bult.** 4.6  $\mu\text{m}$  absorption features due to solid phase CO and cyano group molecules toward compact infrared sources. *Astrophys. J.*, **276**, 533, (1984).
- J. H. Lacy, J. S. Carr, N. J. Evans II, F. Baas, J. M. Achtermann, and J. F. Arens.** Discovery of interstellar  $\text{CH}_4$ : observations of gaseous and solid  $\text{CH}_4$  absorption toward young stars in molecular clouds. *Astrophys. J.*, **376**, 556, (1991).
- A. Léger, J. Klein, S. de Cheveigne, C. Guinet, D. Defouneau, and M. Belin.** The 3.1  $\mu\text{m}$  absorption in molecular clouds is probably due to amorphous  $\text{H}_2\text{O}$  ice. *Astron. Astrophys.*, **79**, 256, (1979).
- A. Léger, M. Jura, and A. Omont.** Desorption from interstellar grains. *Astron. Astrophys.*, **144**, 147, (1985).
- A. Léger, S. Gauthier, D. Défourneau, and D. Rouan.** Properties of amorphous  $\text{H}_2\text{O}$  ice and origin of the 3.1  $\mu\text{m}$  absorption. *Astron. Astrophys.*, **117**, 164, (1983).
- M. A. Leitch-Devlin and D. A. Williams.** The mobility of species adsorbed on the surfaces of interstellar grains: consequences for the formation of interstellar molecules. *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, **210**, 577, (1984).
- H. H. Li.** *J. Phys. Chem. Refer. Data*, **5**, 329, (1976)
- B. Lindblad.** *Nature (London)*, **111**, 375, (1935).



**H. W. Löwen, K. D. Bier, and H. J. Jödl.** Vibron-phonon excitations in the molecular crystals  $N_2$ ,  $O_2$  and  $CO$  by Fourier transform infrared and raman studies. *J. Chem. Phys.*, **93**, 8565, (1990).

**R. C. McPhedran, L. C. Botten, D. R. McKenzie, and R. P. Netterfield.** Unambiguous determination of optical constants of absorbing films by reflectance and transmittance measurements. *Appl. Opt.*, **23**, 1197, (1984).

**J. V. Martonchik, G. S. Orton, and J. F. Appleby.** Optical properties of  $NH_3$  ice from the far infrared to the near ultraviolet. *Appl. Opt.*, **23**, 541, (1984).

**C. M. Masterson and R. K. Khanna.** Absorption intensities and complex refractive indices of crystalline  $HCN$ ,  $HC_3N$  and  $C_4N_2$  in the infrared region. *Icarus*, **83**, 83, (1990).

**J. S. Mathis and G. Whiffen.** Composite interstellar grains. *Astrophys. J.*, **341**, 808, (1989).

**E. Mayer.** Infrared spectrum of vitrified liquid water. A comparison with the vapor deposited amorphous form. *J. Phys. Chem.*, **89**, 3474-3477, (1985).

**E. Mayer and R. Pletzer.** The bandwidth of the decoupled O-D oscillator in amorphous solid water and its dependence on deposition conditions and temperature. *J. Chem. Phys.*, **83**, (12), 6536, (1985).

**K. M. Merrill, R. W. Russel, and B. T. Soifer.** Infrared observations of ices and silicates in molecular clouds. *Astrophys. J.*, **207**, 763, (1976).

**K. M. Merrill and W. A. Stein.** 2-14 $\mu m$  stellar spectrophotometry III. AFCRL sky survey objects. *Pub. Astron. Soc. of the Pacific*, **88**, 874, (1976).

**S. S. Mitra.** Optical properties of nonmetallic solids for photon energies below the fundamental band gap. In: *Handbook of optical constants of solids*. Edited by E. D. Palik, Academic Press, Inc., Chap 11, 213, (1985).



- T. Mooney and R. F. Knacke.** Optical constants of Chlorite and serpentine between 2.5 and 50  $\mu\text{m}$ . *Icarus*, **64**, 493, (1985).
- M. Moore and R. L. Hudson,** Far-infrared spectral studies of phase change in water ice induced by proton irradiation. *Astrophys. J.*, **401**, 353, (1992).
- M. H. Moore, R. F. Ferrante, R. L. Hudson, J. A. Nuth III, and B. Donn.** Infrared spectra of crystalline phase ices condensed on silicate smokes at  $T < 20\text{K}$ . *Astrophys. J.*, **428**, L81, (1994).
- M. de Muizon, L. B. d'Hendecourt, and C. Perrier.** Evidence for a 12 micron water-ice absorption band in the IRAS LRS spectra of protostars and late type stars. Ed: F. P. Israel, *Light on Dark Matter*. D. Reidel Pub. Company. 221, (1986).
- A. M. Nejad and D. A. Williams.** Cyclic models of molecular clouds: ice retention and the C : O ratio. *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, **255**, 441, (1992).
- N. Ockman.** The infrared and raman spectra of ice. *Advances in Physics*, **7**, 199, 1958.
- A. Omont, S. H. Moseley, T. Forveille, W. J. Glaccum, P. M. Harvey, L. Likkell, R. F. Loewenstein, and C. M. Lisse.** Observations of 40-70 micron bands of ice in IRAS 09371+1212 and other stars. *Astrophys. J. Letters*, **355**, L27, (1990).
- W. E. Osberg and D. F. Hornig.** The vibrational spectra of molecules and complex ions in crystals. VI.  $\text{CO}_2$ . *J. Chem. Phys.*, **20**, 1345, (1952).
- D. Olander, and S. A. Rice.** *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **69**, 98, (1972).
- M. Ospina, G. Zhao, and R. K. Khanna.** Absolute intensities and optical constants of crystalline  $\text{C}_2\text{N}_2$  in the infrared region. *Spectrochim. Acta*, (1987)



- M. E. Palumbo, A. G. G. M. Tielens, and A. Tokunaga.** Solid Carbonyl Sulphide (OCS) in W33A. *Astrophys. J.*, 449, 674, (1995).
- M. E. Palumbo and G. Strazzulla.** The 2140  $\text{cm}^{-1}$  band of frozen CO in ion-irradiated and unirradiated mixtures with  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . *Astron. Astrophys.*, **259**, L12, (1992).
- R. Papouard.** On the ice content of KL Nebula in Orion. *Astron. Astrophys.*, **104**, L1, (1981).
- R. Papouard, P. Léna, A. Marten, D. Rouan, and J. Wijnbergen.** Possible identification of the 45- $\mu\text{m}$  ice signature in Orion. *Nature*, **276**, 593, (1978).
- J. Pearl, M. Ngoh, M. Ospina, and R. Khanna.** Optical constants of solid  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_6$  from 10000 to 450  $\text{cm}^{-1}$ . *Journal of Geophys. Research*, **96**, 17, 477, (1991).
- E. Pelletier.** Methods for determining optical parameters of thin films. In: *Handbook of optical constants of solids II*. Edited by E. D. Palik, Academic Press, Inc., Chap 3, 57, (1991).
- J. G. Pipes, J. A. Roux, A. M. Smith, and H. E. Scott.** Infrared transmission of contaminated cryocooled optical windows. *AIAA Journal*, **16**, 984, (1978).
- V. Pirronello.** Irradiation of molecular ices. In: *Dust and chemistry in astronomy*, eds. T. J. Millar and D. A. Williams, Chap. 14, 297, (1993).
- S. K. Pope, M. G. Tomasko, M. S. Williams, M. L. Perry, L. R. Doose, and P. H. Smith.** Clouds of  $\text{NH}_3$  ice: laboratory measurements of the single-scattering properties. *Icarus*, **100**, 203, (1992).
- B. Post, R. S. Scharztz, and I. Fankuchen.** The crystal structure of sulfur dioxide. *Acta Cryst.*, **5**, 372, (1952).
- E. Quirico.** Etudes spectroscopiques infrarouges de solides moléculaires. Application à l'étude des surfaces glacées de Triton et Pluton. Thèse, Université Grenoble I, (1995).



- G. K. Ribbegard and R. N. Jones.** The measurement of the optical constants of thin solid films in the infrared. *Appl. Spectrosc.*, **34**, 638, (1980).
- C. W. Robertson, H. D. Downing, B. Curnutte, and D. Williams.** Optical constants of solid  $\text{NH}_3$  in the infrared. *J. Opt. Soc. Am.*, **65**, 432, (1975).
- G. Robinson, R. G. Smith, and A. R. Hyland.** A model for IRAS 09371+1212. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **256**, 437, (1992).
- F. Rocard, J. Bénit, J. P. Bibring, D. Ledu, and R. Meunier.** Erosion of ices: Physical and astrophysical discussion. *Radiation Effects*, Gordon and Breach Science Pub. Inc., **99**, 97, (1986).
- P. F. Roche, and D. K. Aitken.** OH 32.8-0.3. A second source with absorption features of pure water ice. *Mon. Not. R. astr. Soc.*, **209**, *Short Communication*, 33P, (1984).
- W. S. Rodney.** Optical properties of cesium iodide (CsI). *J. Opt. Soc. Am.*, **45**, 987, (1955).
- D. Rouan, A. Omont, F. Lacombe, and T. Forveille.** Direct observation of a disk in a very icy circumstellar envelope: IRAS 09371+1212 the "Frosty Leo nebula". *Astron. Astrophys.*, **189**, L3, (1988).
- J. A. Roux and B. E. Wood.** IR optical properties of thin  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  and Ar cryofilms. AIAA-83-0244, (1983).
- J. A. Roux, B. E. Wood, A. M. Smith, and R. R. Plyler.** Tech. Rep. AEDC-TR-79-816, Arnold Eng. Dev. Cent., Arnold Air Force Station (1980).
- E. Rytter and D. M. Gruen.** Infrared spectra of matrix isolated and solid ethylene. Formation of ethylene dimers. *Spectrochimica Acta*, **35A**, 199, (1979).



- B. Salzgberg.** A note on the significance of power reflection. *Amer. Journ. Phys.*, **16**, 444, (1948).
- S. A. Sandford and L. J. Allamandola.** H<sub>2</sub> in interstellar and extragalactic ices: infrared characteristics, ultraviolet production, and implications. *Astrophys. J.*, **409**, L65, (1993a).
- S. A. Sandford and L. J. Allamandola.** Condensation and vaporization studies of CH<sub>3</sub>OH and NH<sub>3</sub> ices: major implications for astrochemistry. *Astrophys. J.*, **417**, 815, (1993b).
- S. A. Sandford and L. J. Allamandola.** The physical and infrared spectral properties of CO<sub>2</sub> in astrophysical ice analogs. *Astrophys. J.*, **355**, 357, (1990a).
- S. A. Sandford and L. J. Allamandola.** The volume and surface-binding of ice systems containing CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *Icarus*, **87**, 188, (1990b).
- S. A. Sandford and L. J. Allamandola.** The condensation and vaporization behavior of H<sub>2</sub>O:CO ices and implications for interstellar grains and cometary activity. *Icarus*, **76**, 201, (1988).
- S. A. Sandford, L. J. Allamandola, and T. R. Geballe.** Spectroscopic detection of molecular hydrogen frozen in interstellar ices. *Science*, **262**, 400, (1993).
- S. A. Sandford, L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, K. Sellgren, M. Tapia, and Y. Pendleton.** The interstellar C-H stretching band near 3.4 microns: constraints on the composition of organic material in the diffuse interstellar medium. *Astrophys. J.*, **371**, 607, (1991).
- S. A. Sandford, L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, and G. J. Valero.** Laboratory studies of the infrared spectral properties of CO in astrophysical ices. *Astrophys. J.*, **329**, 498, (1988).
- R. Savoie and R. P. Fournier.** Far-infrared spectra of condensed methane and methane-d<sub>4</sub>. *Chem. Phys. Lett.*, **7**, 1, p 1, (1970).



**J. W. Schaaf and D. Williams.** Optical constants of ice in the infrared. *J. Opt. Soc. Amer.*, **63**, 726, (1973).

**V. Schettino and S. Califano.** Infrared and raman spectra of crystals. In: *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Ch. 4, **10**, 219, (1983).

**B. Schmitt.** La surface de la glace: Structure, dynamique et interactions. Implications astrophysiques. Thèse, Université Grenoble I, (1986).

**B. Schmitt.** Physical and chemical processes in icy grain mantle. In: *Molecules and Grains in Space* (E. Nenner Ed.), American Institute of Physics Ed., AIP Conference Proceeding Series, **312**, 735, (1994).

**B. Schmitt, S. Espinasse, R. J. A. Grim, J. M. Greenberg, and J. Klinger.** Laboratory studies of cometary ice analogues. Proc. of an International Workshop on Physics and Mechanics of Cometary Materials, Münster, ESA SP-302, 65, (1989a).

**B. Schmitt, J. M. Greenberg, and R. J. A. Grim.** The temperature dependence of the CO infrared band strength in CO:H<sub>2</sub>O ices. *Astrophys. J.*; **340**, L33, (1989b).

**B. Schmitt, R. Grim, and J. M. Greenberg.** Spectroscopy and physico-chemistry of CO:H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O ices. Proc. 22<sup>nd</sup> Eslab Symposium on Infrared Spectroscopy in Astronomy, Salamanca, Spain, ESA SP-290, 213, (1989c).

**B. Schmitt, E. Quirico, and E. Lelouch.** Near infrared spectra of potential solids at the surface of Titan. Proceeding Symposium on Titan, Toulouse, France, (1991).

**B. Schmitt, C. de Bergh, E. Lelouch, J. P. Maillard, A. Barbe, and Sylvain Douté.** Identification of three absorption bands in the 2- $\mu$ m spectrum of Io. *Icarus*, **111**, 79, (1994).



- B. Schmitt, E. Quirico, F. Trotta, W. Grundy, and R. Khanna.** The optical properties of ices from the UV to the infrared. Conference proceeding Solar System Ices, Toulouse (1995) (à paraître). 1999
- W. A. Schutte.** The evolution of interstellar organic grain mantles. Ph. D. Thesis University of Leiden, The Netherlands. (1988).
- W. A. Schutte P. A. Gerakines, E. F. van Dishoeck, and J. M. Greenberg.** Possible detection of solid formaldehyde towards the embedded source GL 2136. In: *Molecules and Grains in Space* (E. Nenner Ed.), American Institute of Physics Ed., AIP Conference Proceeding Series, **312**, 73, (1994).
- W. A. Schutte and J. M. Greenberg.** Explosive desorption of icy grain mantles in dense clouds. *Astron. Astrophys.*, **244**, 190, (1991).
- W. A. Schutte, A. G. G. M. Tielens, and S. A. Sandford.** 10 micron spectra of protostars and the solid methanol abundance. *Astrophys. J.* **382**, 523, (1991).
- Y. A. Schwartz, A. Ron, and S. Kimel.** Far-infrared spectra of ethane, ethylene, and acetylene. *J. Chem. Phys.*, **54**, 99, (1971).
- B. A. Seiber, A. M. Smith, B. E. Wood, and P. R. Müller.** Refractive indices and densities of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> films condensed on cryogenic surfaces. *Appl. Opt.*, **10**, 2086, (1971).
- A. Selvarajan, J. L. Swedberg, A. G. DeBell, and W. L. Wolfe.** Cryogenic temperature IR refractive indices of cesium bromide (CsBr) and cesium iodide (CsI). *Appl. Opt.*, **18**, 3116, (1979).
- M. Sharnoff.** Validity conditions for the Kramers-Kronig relations. *Am. J. Phys.*, **32**, 1, (1964).



- G. S. Sill, U. Fink, and J. R. Ferraro.** Absorption coefficients of solid  $\text{NH}_3$  from 50 to 7000  $\text{cm}^{-1}$ . *J. Opt. Soc. Am.*, **70**, 724, (1980).
- C. J. Skinner, A. G. G. M. Tielens, M. J. Barlow, and K. Justtanont.** Methanol ice in the protostar GL 2136. *Astrophys. J.*, **399**, L79, (1992).
- R. G. Smith, G. Robinson, A. R. Hyland, and G. L. Carpenter.** Molecules ices as temperature indicators for interstellar dust: the 44 and 62  $\mu\text{m}$  lattice features of  $\text{H}_2\text{O}$  ice. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **271**, 481, (1994).
- R. G. Smith, K. Sellgren, and A. T. Tokunaga.** Absorption features in the 3 micron spectra of protostars. *Astrophys. J.*, **344**, (1989).
- R. G. Smith, K. Sellgren, and A. T. Tokunaga.** A study of  $\text{H}_2\text{O}$  ice in the 3 micron spectrum of OH 231.8+4.2 (OH 0739-14). *Astrophys. J.*, **334**, 209, (1988).
- D. Y. Smith.** Dispersion theory, sum rules, and their application to the analysis of optical data. In: *Handbook of optical constants of solids*. Edited by E. D. Palik, Academic Press, Inc., Chap 3, 35, (1985).
- B. T. Soifer, S. P. Willner, R. W. Capps, and R. J. Rudy.** 4-8 micron spectrophotometry of OH 0739-14. *Astrophys. J.*, **250**, 631, (1981).
- B. T. Soifer, R. C. Puetter, R. W. Russell, S. P. Willner, P. M. Harvey, F. C. Gillett.** The 4-8 micron spectrum of the infrared source WSSA, *Astrophys. J.*, **287**, 697, (1979).
- E. Spiller.** *Appl. Opt.*, **23**, 3036, (1984).
- P. Stüzel, H. D. Tegmeier, and M. Tacke.** The FIR refractive index of polymers determined by the Abbe technique. *Infrared Physics*, **28**, 67, (1988).



- M. Tanaka, T. Nagata, S. Sato, and T. Yamamoto.** The nature of CO and H<sub>2</sub>O ices in the Corona Australis molecular cloud. *Astrophys. J.*, **430**, 779, (1994).
- S. B. Tejada and D. F. Eggers, Jr.** Infrared spectra of ordered crystalline ethane and ethane\_d<sub>6</sub>. *Spectrochem. Acta*, **32A**, 1557, (1976).
- S. C. Tegler, D. A. Weintraub, L. J. Allamandola, S. A. Sandford, T. W. Rettig, and H. Campins.** Detection of the 2165 inverse centimeter (4.619 micron) XCN band in the spectrum of L1551 IRS 5. *Astrophys. J.*, **411**, 260, (1993).
- K. E. Tempelmeyer and D. W. Mills, Jr.** Refractive index of CO<sub>2</sub> cryodeposit. *Communications*, 2968, (1968).
- M. E. Thomas.** Temperature dependence of the complex index of refraction. In: *Handbook of optical constants of solids II*. Edited by E. D. Palik, Academic Press, Inc., Chap 8, 177, (1991).
- S. B. Thompson.** Optical properties of cryodeposits on low scatter mirrors. *Thermophysics and Spacecraft Thermal Control, Progress in Astronautics and Aeronautics*, **35**, 229, (The MIT Press, Cambridge, Ma. 1974).
- A. G. G. M. Tielens, L. J. Allamandola,** Evolution of interstellar dust, to appear in physical processes in interstellar clouds, eds. G. Morfill and M. Scoles, (1987).
- A. G. G. M. Tielens, A. T. Tokunaga, T. R. Geballe, and F. Baas.** Interstellar solid CO: polar and nonpolar interstellar ices. *Astrophys. J.*, **381**, 181, (1991).
- A. G. G. M. Tielens, M. Werner, and R. Capps.** Infrared studies of the bipolar nebula OH0739. Ed: M. Morris and B. Zuckerman, *Mass Loss from Red Giants*. D. Reidel Pub. Company. 305, (1985).



- A. G. G. M. Tielens,, L. J. Allamandola, J. Bergman, J. Goebel, L. B. d'Hendecourt and F.C. Witteford**, Absorption features in the 5-8 micron spectra of protostars, *Astrophys. J.*, **287**, 697, (1984).
- J. S. Toll**. Causality and the dispersion relation: logical foundations. *Phys. Review*, **104**, 1760, (1956).
- S. G. Tomlin**. Optical reflection and transmission formulae for thin films. *Brit. J. Phys. (J. Phys. D)*, **1**, ser. 2, 1667, (1968).
- O. B. Toon and M. A. Tolbert, B. G. Koehler, M. Middlebrook, J. Jordan**. Infrared optical constants of H<sub>2</sub>O ice, amorphous nitric acid solutions, and nitric acid hydrates. *J. Geophys. Resea.*, **99**, n°D12, p 25,631-25,654, (1994).
- F. Trotta et B. Schmitt**. Determination of the optical constants of solids in the mid and far infrared. In: *Molecules and Grains in Space* (E. Nenner Ed.), American Institute of Physics Ed., AIP Conference Proceeding Series, **312**, 759, (1994).
- F. Trotta et B. Schmitt**. Determination of the optical constants of solids in the mid infrared. In: *The Cosmic Dust Connection*, 3<sup>rd</sup> course. Edited by J. M. Greenberg and V. Pirronello, pub. Kluwer, Dordrecht (1995).
- F. Trotta et B. Schmitt**. Determination of the optical constants of solids in the mid and far infrared, from transmission measurements, (en préparation), (1996)
- H. C. van de Hulst**. Light scattering by small particles. Dover Publications, Inc, New York. (1957).
- A. Vasicek**. Optics of thin films. North-Holland Publishing company, Amsterdam, (1960).
- L. Ward**. The optical constants of bulk materials and films. In: *The Adam Hilger series on optics and optoelectronics*, Ed: E. R. Pike and W. T. Welford. (1988).



- S. G. Warren.** Optical constants of CO<sub>2</sub>. *Appl. Opt.*, **25**, 2650, (1986).
- S. G. Warren.** Optical constants of ices from the ultraviolet to the microwave. *Appl. Opt.*, **23**, 1206, (1984).
- R. C. Weast** (editor-in chief). *Handbook of chemistry and physics*, 53rd edition, Chemical Rubber Co., Cleveland, p E-207.
- R. A. West, G. S. Orton, B. T. Draine, and E. A. Hubbell.** Infrared absorption features for tetrahedral NH<sub>3</sub> ice crystals. *Icarus*, **80**, 220, (1989).
- D. C. B. Whittet,** In: *The cosmic dust connection*, ed. J. M. Greenberg and V. Pirronello, Erice, (1996), (a paraître).
- D. C. B. Whittet.** Observations of molecular ices. In: *Dust and chemistry in astronomy*. Edited by T. J. Millar and D. A. Williams. **9**, (1993).
- D. C. B. Whittet, A. J. Adamson, W. W. Geballe, and A. D. McFadzean,** Infrared spectroscopy of dust in the Taurus dark clouds: Solid carbon monoxide. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **241**, 707, (1989).
- D. C. B. Whittet, M. F. Bode, A. J. Longmore, A. J. Adamson, A. D. McFadzean, D. K. Aitken, and P. F. Roche.** Infrared spectroscopy of dust in the Taurus dark clouds: ice and silicates. *Mon. Soc. R. Astron.*, **233**, 321, (1988).
- D. C. B. Whittet, M. F. Bode, A. J. Longmore, D. W. T. Baines, and A. Evans.** Interstellar ice grains in the Taurus molecular clouds. *Nature*, **309**, (1983).
- N. C. Wickramasinghe.** In: *Interstellar grains*. eds. Chapman and al., London (1967).
- D. A. Williams.** Physical and chemical processes on dust. In: *Dust and chemistry in astronomy*. Edited by T. J. Millar and D. A. Williams. **143**, (1993).



**S. P. Willner, F. C. Gillet, T. L. Herter, B. Jones, J. Krassner, K. M. Merrill, J. P. Pipher, R. C. Puetter, R. J. Rudy, R. W. Russell, and B. T. Soifer.** Infrared spectra of protostars: composition of the dust shells. *Astrophys. J.*, **253**, 174, (1982).

**S. P. Willner, R. W. Russell, and R. C. Puetter.** The 4 to 8 micron spectrum of the galactic center. *Astrophys. J.* **229**, L65-L68, (1979).

**M. G. Wisnowsky and D. F. Eggers.** The vibrational spectra of solid II ethane and ethane-d<sub>6</sub>. *J. Chem. Phys.*, **79**, 3505, (1983).

**L. Y. Wong and A. Anderson.** Refractive-index measurements of some low-temperature liquids. *J. Opt. Soc. Am.*, **62**, n°2, 219, (1972).

**B. E. Wood and J. A. Roux.** Infrared optical properties of thin CO, NO, CH<sub>4</sub>, HCl, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and Ar cryofilms. *Spacecraft contamination: Sources and prevention*, edited J. A. Roux and T. D. McCay, *Progress in Astronautics and Aeronautics*, **91**, 139, (1984).

**B. E. Wood and J. A. Roux.** Infrared optical properties of thin H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, and CO<sub>2</sub> cryofilms. *J. Opt. Soc. Am.*, **72**, 720, (1982).

**B. E. Wood and A. M. Smith.** Infrared reflectance and refractive index of condensed gas films on cryogenic mirrors. *Thermophysics and Spacecraft Thermal Control*, *Progress in Astronautics and Aeronautics*, **65**, 22, (1978).

**E. L. Wright.** Long-wavelength absorption by fractal dust grains. *Astrophys. J.*, **320**, 818, (1987).

**T. Yamamoto.** Formation environment of cometary nuclei in the primordial solar nebula. *Astron. Astrophys.*, **142**, 31, (1985).

**J. Zirke and M. Meissner.** Far-infrared absorption and thermal properties of polyethylene. *Infrared Physics*, **18**, 871, (1978).